

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

CENG /Centro de Engenharias

Engenharia de Petróleo



Trabalho de Conclusão de Curso

**O parâmetro de solubilidade de Hildebrand do propano aplicado as operações
de desasfaltação no refino de petróleo**

Marcelo Levien Corrêa Gomes

Pelotas, 2022

Marcelo Levien Corrêa Gomes

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand do propano aplicado as operações de desasfaltação no refino do petróleo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Ramos

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

G633p Gomes, Marcelo Levien Corrêa

O parâmetro de solubilidade de hildebrand do propano aplicado as operações de desasfaltação no refino do petróleo / Marcelo Levien Corrêa Gomes ; Antônio Carlos da Silva Ramos, orientador. – Pelotas, 2022.

49 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Refino de petróleo. 2. Desasfaltação. 3. Propano. 4. Parâmetro de solubilidade de hildebrand. I. Ramos, Antônio Carlos da Silva, orient. II. Título.

CDD : 622

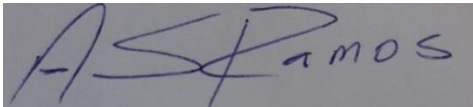
Marcelo Levien Corrêa Gomes

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand do propano aplicado as operações de desasfaltação no refino do petróleo

Trabalho de Conclusão de Curso aguardando aprovação, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Petróleo, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas.


Data da Defesa: 29 de dezembro de 2022.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Ramos (Orientador)

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas

Documento assinado digitalmente
 CAMILA OTTONELLI CALGARO
Data: 30/12/2022 01:13:39-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dra. Camila Ottonelli Calgaro (Membro Externo)

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Me. Rosberguer de Almeida Camargo (Membro Externo)

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a minha família, em especial aos meus pais Horacio e Mariana, por sempre serem e fornecerem a minha base de sustentação para a vida.

Ao meu orientador, professor Antônio Carlos, por toda ajuda e colaboração tanto para a construção deste trabalho quanto em todo período acadêmico.

Aos amigos que, de alguma forma, sempre se mantiveram presente na minha vida me acompanhando durante toda essa jornada.

A Associação Atlética Acadêmica das Engenharias da UFPel – Centauro – por ter sido uma válvula de escape durante grande parte da minha formação, sendo assim um dos principais motivos desta minha etapa ter sido verdadeiramente proveitosa para o meu crescimento pessoal.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação, desde o ensino fundamental até a formação acadêmica por todo conhecimento passado até a minha formação como engenheiro de petróleo.

RESUMO

GOMES, Marcelo Levien Corrêa. **O parâmetro de solubilidade de Hildebrand do propano aplicado as operações de desasfaltação no refino do petróleo.** 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia de Petróleo), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

Desde o início do século XX o petróleo vem sendo uma das principais fontes de energia utilizadas no mundo. A partir de então passou a se explorar as diversas possibilidades que essa matéria-prima pode oferecer. Assim, evoluiu-se para que a exploração de petróleo possa ser feita através da segurança de cada um dos seus processos, desde o encontro e identificação nas formações rochosas até o refino de petróleo. Dessa forma, cada processo dentro do refino de petróleo passou a ser estudado objetivando uma melhor compreensão do fenômeno e a obtenção de produtos conferindo qualidade e redução de custos. A desasfaltação faz parte desses processos, e consiste na separação do asfalto, um resíduo pesado com diversas aplicações como a pavimentação. Nas refinarias, a unidade de desasfaltação consiste numa operação de extração com n-propano a uma determinada pressão e temperatura. De forma a contribuir com essa operação no presente trabalho realizou-se uma estimativa do parâmetro de solubilidade de Hildebrand do propano numa ampla faixa de temperaturas e pressões. A estimativa do parâmetro de solubilidade foi realizada a partir de um desenvolvimento termodinâmico com uso das equações de estado de Van der Waals e SRK. Foi possível calcular o parâmetro de solubilidade do n-propano nas condições de líquido estável, gás estável e no equilíbrio L-V, obtendo uma relação de maior solubilidade do propano com altas pressões e em baixas temperaturas para assim, mapear um conjunto de condições de forma a contribuir com as operações de desasfaltação nas refinarias.

Palavras-chave: refino de petróleo; desasfaltação; propano; parâmetro de solubilidade de Hildebrand; equação de estado; Van der Waals; Soave Redlich-Kwong; .

ABSTRACT

GOMES, Marcelo Levien Corrêa. **The Hildebrand solubility parameter of propane applied to deasphalting operations in petroleum refining.** 49 f. Completion of Course Work (Petroleum Engineering Course), Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

Since the beginning of the 20th century, oil has been one of the main sources of energy used in the world. From then on, the various possibilities that this raw material can offer began to be explored. Thus, it has evolved so that oil exploration can be done through the safety of each of its processes, from finding and identifying rock formations to oil refining. In this way, each process within oil refining began to be studied with the aim of better understanding the phenomenon and obtaining products that offer quality and cost reduction. Deasphalting is part of these processes, and consists of separating asphalt, a heavy residue with several applications such as paving. In refineries, the deasphalting unit consists of an extraction operation with n-propane at a certain pressure and temperature. In order to contribute to this operation in the present work, an estimate of the Hildebrand solubility parameter of propane was carried out in a wide range of temperatures and pressures. The estimation of the solubility parameter was carried out from a thermodynamic development using the Van der Waals and SRK equations of state. It was possible to calculate the n-propane solubility parameter under conditions of stable liquid, stable gas and L-V equilibrium and, thus, map a set of conditions in order to contribute to deasphalting operations in refineries.

Keywords: oil refining; deasphalting; propane; Hildebrand solubility parameter; equation of state; Van der Waals; Soave Redlich-Kwong.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de uma refinaria.....	20
Figura 2 - Diagrama esquemático da desasfaltação a propano.....	23
Figura 3 - Interface do software “Patrick Barrie’s” para solução de equações de cúbicas de estado.....	29
Figura 4 - Equações de estado a serem selecionadas através do <i>software</i>	29
Figura 5 - <i>Layout</i> dos parâmetros críticos a serem selecionados.....	29
Figura 6 - Interface para adição das condições em T e P desejadas.....	30
Figura 7 - Resultados da EOS no <i>software</i>	30
Figura 8 - Interface do software “Patrick Barrie’s” para solução de equações de cúbicas de estado.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frações típicas do petróleo.....	17
Tabela 2 - Classificação dos processos de refino.....	19
Tabela 3 - Volume molar dada para a relação entre Temperatura e Pressão utilizando a equação de Van der Waals.....	33
Tabela 4 - Parâmetro de Solubilidade em relação a T e P em bar ^{1/2}	33
Tabela 5 - Parâmetro de Solubilidade em relação a T e P em MPa ^{1/2}	34
Tabela 6 - Tabela do Parâmetro de Solubilidade com destaque nos valores apresentados em estado líquido.....	36
Tabela 7 - Tabela do Parâmetro de Solubilidade tendo como destaque o melhor valor obtido a ser otimizado.....	37
Tabela 8 - Volume molar dada para a relação entre Temperatura e Pressão utilizando a equação de Soave-Redlich-kwong.....	38
Tabela 9 - Resultado das constantes a serem aplicadas no cálculo do Parâmetro de Solubilidade para a equação de SRK.....	38
Tabela 10 - Parâmetro de Solubilidade SRK em relação a T e P em Pa ^{1/2}	39
Tabela 11 - Parâmetro de Solubilidade SRK em relação a T e P em MPa ^{1/2}	39
Tabela 12 - Tabela do Parâmetro de Solubilidade com destaque nos valores apresentados em estado líquido.....	40

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Gráfico de análise da variação dos valores do Parâmetro de Solubilidade da Temperatura em relação a Pressão.....	35
Gráfico 2 - Gráfico de análise da variação do valor do Parâmetro de Solubilidade da Pressão em relação a Temperatura.....	35
Gráfico 3 - Gráfico de análise da variação dos valores do Parâmetro de Solubilidade em SRK da Temperatura em relação a Pressão.....	41
Gráfico 4 - Gráfico de análise da variação do valor do Parâmetro de Solubilidade em SRK da Pressão em relação a Temperatura.....	41
Gráfico 5 - Correlação do Parâmetro de Solubilidade para os resultados obtidos nas mesmas condições de T e P.....	42

SUMÁRIO

1. Introdução.....	13
2. Objetivos.....	15
3. Revisão Bibliográfica.....	16
3.1 Petróleo e seu derivados.....	16
3.2 Fração Asfáltica do Petróleo.....	17
3.3 Resíduo Atmosférico e de Vácuo.....	18
3.4 Refino de Petróleo: sua planta e principais operações.....	18
3.5 Propano e suas propriedades.....	21
3.6 Desasfaltação a Propano.....	22
3.7 Parâmetro de Solubilidade.....	22
3.8 Equação de Van der Waals.....	24
3.9 Parâmetro de solubilidade de Hildebrand em função da T e P aplicando a EOS de Van der Waals.....	25
3.10 Parâmetro de solubilidade de Hildebrand em função da T e P aplicando a EOS de Soave-Redlich-Kwong (SRK).....	26
4. Metodologia.....	26
4.1 Determinação do volume molar através de software.....	26
4.2 Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand para EOS de Van der Waals.....	29
4.3 Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand para a Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong.....	29
5. Resultados e Discussão.....	30

5.1 Determinação do volume molar do propano para diferentes T e P.....	30
5.2 Parâmetro de Solubilidade em relação a T e P.....	31
5.3 Comprovação dos resultados obtidos do Parâmetro de Solubilidade do Propano utilizando outra EOS.....	35
6. Conclusão.....	39
7. Referências.....	40

1. Introdução

Os processos de separação física são muito comuns numa planta de refino de petróleo, e entres esses se destacam a destilação e a extração por solvente como os mais empregados na obtenção de um grande número de frações de petróleos. Dentre as operações de extração por solvente se verifica a desasfaltação, sendo comum a muitas plantas de refino e consiste na separação dos componentes pesados (poliaromáticos) dos fluidos de petróleo. A desasfaltação geralmente é aplicada nos resíduos atmosféricos ou mais comumente no resíduo de vácuo através do contato com propano. É bem conhecido que nas condições de operação do extrator os hidrocarbonetos leves são solúveis no propano enquanto as frações pesadas, tipicamente as frações asfálticas, precipitam no meio saturado com propano. O propano é então recuperado da fase rica designada de extrato que após sua separação é denominada de maltenos, enquanto a outra fase concentrada em frações pesadas após remoção do propano constitui matéria prima para produção de asfalto comercial.

Recentemente surgiu o interesse industrial em avaliar as quantidades relativas de propano e resíduo de vácuo, necessárias para uma adequada operação de desasfaltação. Esse aspecto se deve ao fato de que geralmente são aplicados excessos do solvente a fim de garantir a precipitação de toda fração pesada e, no entanto, se pode ocorrer de se adicionar mais propano do que o realmente necessário. O excedente de propano implica no aumento de custos de operação.

A aplicação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand da mistura (propano e resíduo asfáltico) é uma alternativa viável para o planejamento das quantidades relativas e otimização da operação de desasfaltação. Contudo, nem o parâmetro de solubilidade do resíduo de vácuo e nem do propano são propriedades de fácil determinação experimental.

Nesse trabalho, o parâmetro de solubilidade do propano será estimado para as condições PVT de uma planta de desasfaltação empregando um

desenvolvimento termodinâmico baseado na aplicação de uma equação de estado, a equação de Van der Waals. Uma simulação gráfica da mistura do solvente com um resíduo será apresentada a fim de se exemplificar a determinação das quantidades ótimas no extrator.

Espera-se dessa forma, contribuir com a indústria do petróleo através da determinação de propriedades de interesse nas diferentes condições PVT que abrange as operações de desasfaltação e na análise gráfica para otimização das quantidades de solvente por carga de resíduo.

2. Objetivo

A fim de contribuir com as operações de desasfaltação a propano esse trabalho tem como objetivo estimar o parâmetro de solubilidade de Hildebrand do propano em diferentes condições de pressão e temperatura de forma a abranger as condições de operação numa planta industrial de refino de petróleo e assim avaliar parâmetros otimizados das quantidades relativas de propano e petróleo.

Os parâmetros de solubilidade de Hildebrand serão estimados através de um desenvolvimento termodinâmico com aplicação da equação de estado de Van der Waals.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Petróleo e seus derivados

Petróleo é uma substância oleosa, inflamável, de cheiro característico de coloração variada entre o preto e castanho escuro. Em sua definição básica se tem como a mistura de hidrocarbonetos e componentes orgânicos como água, sais minerais e sedimentos. Onde hidrocarbonetos são substância que compõe-se de átomos de carbono e oxigênio podendo formar diversos tipos de moléculas.

Conforme apresentado por Quirino (2009), os hidrocarbonetos que constituem o petróleo podem ser divididos em três grupos majoritários:

- Parafinas (alcanos): hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares ou ramificadas, mas sem estruturas cíclicas.
- Naftenos: hidrocarbonetos saturados contendo uma ou mais estruturas cíclicas, podendo ter ramificações de cadeias parafínicas laterais.
- Aromáticos: hidrocarbonetos que contém um ou mais núcleos aromáticos, tais como benzeno, podendo ter ramificações de cadeias parafínicas ou naftênicas laterais através de substituição de anéis.

Além desses três tipos de hidrocarbonetos apresentados, o petróleo pode ainda conter olefinas que são hidrocarbonetos insaturados. Entretanto, sua presença é extremamente rara e incomum.

Assim, os derivados de petróleo são normalmente resultados da separação do próprio óleo em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. Com isso, conforme apresentado por Santestevan (2008), a tabela abaixo apresenta as frações típicas que são obtidas pelo petróleo, de acordo com sua temperatura de ebulição, em °C, com sua composição aproximada e seu principal uso.

<i>Fração</i>	<i>Temperatura de ebulição (°C)</i>	<i>Composição aproximada</i>	<i>Uso</i>
Gás residual	-	C ₁ -C ₂	gás combustível.
Gás liquefeito de petróleo-GLP	Até 40	C ₃ -C ₄	gás combustível engarrafado, uso doméstico e Industrial.
Gasolina	40 - 175	C ₅ -C ₁₀	combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175 - 235	C ₁₁ -C ₁₂	iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235 - 305	C ₁₃ -C ₁₇	diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305 - 400	C ₁₈ -C ₂₅	combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificante	400 - 510	C ₂₆ -C ₃₀	óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C ₃₀₊	asfalto, piche, impermeabilizante.

Tabela 1 - Frações típicas do petróleo (SANTESTEVEAN, 2008)

3.2 Fração Asfáltica do Petróleo

A fração asfáltica do petróleo, também chamado de ligante asfáltico de petróleo são materiais constituídos por misturas complexas de hidrocarbonetos de elevada massa molar, cujos componentes principais são o carbono e o hidrogênio, contendo também outros elementos como o oxigênio, enxofre e alguns metais. São obtidos por evaporação natural de depósitos localizados na superfície da terra (asfaltos naturais), ou por destilação em unidades industriais especialmente projetadas (refinarias de petróleo). (FERNANDES, 2007)

Conforme apresentado por Fernandes (2007), os ligantes asfálticos produzidos pelo refino do petróleo atendem satisfatoriamente à maioria das situações às quais os pavimentos são submetidos. Contudo, nos últimos anos, as rodovias de alto volume de tráfego apresentam aumento no VMD (número de veículos médio diário), maior peso nos caminhões, aumento da carga por eixo e aumento da pressão dos pneus requerendo revestimentos asfálticos que apresentem melhor desempenho e técnicas construtivas mais modernas.

3.3 Resíduo Atmosférico e de Vácuo

Os resíduos gerados na destilação do petróleo são extraídos do fundo da torre de destilação e podem ser resíduo atmosférico – oriundo da torre de destilação atmosférica – ou resíduo de vácuo – advindo da unidade de destilação à vácuo. São constituídos de moléculas que não volatizam facilmente, logo suas temperaturas finais de ebulição são muito elevadas. Um resíduo atmosférico possui componentes com número de carbonos superiores a 25 (C25+) e °API menor do que 20, enquanto o resíduo de vácuo apresenta componentes com número de carbonos maiores de 40 e massa molar superior a 800 g/mol. (MORAIS, 2019)

O resíduo de vácuo é um subproduto obtido do processo de destilação. Geralmente, contém elevado teor de contaminantes, como metais, enxofre, asfaltenos e compostos com alto peso molecular. A concentração de metais neste tipo de resíduo é variável porque depende da origem do petróleo, mas para elementos como Al, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Na, Si e Zn a concentração, geralmente, é na faixa de 1 a 10 mg kg⁻¹, com exceção de Ni e V, onde a concentração pode chegar a 1000 mg kg⁻¹. Dentre as principais alternativas para o destino final deste produto pode-se citar seu emprego como carga em unidades de conversão ou como asfalto. (PEREIRA, 2007)

3.4 Refino de Petróleo: sua planta e principais operações

O refino de petróleo compreende uma série de operações físicas e químicas cuja função é separar as várias frações do petróleo e processá-las, gerando produtos de grande utilidade para o consumo. (MORAIS, 2019)

Assim, o refino se constitui de quatro tipos de processo: separação, conversão, tratamento e processos auxiliares. A tabela abaixo apresenta as principais operações dentro de cada um desses processos.

Tipo de processo	Processos
Separação	Destilação atmosférica, destilação a vácuo, desasfaltação, extração de aromáticos, desparafinização, desoleificação, adsorção.
Conversão	Craqueamento térmico, coqueamento retardado, pirólise, craqueamento catalítico, hidrocrackeamento catalítico, alquilação catalítica, reforma catalítica.
Tratamento	Tratamento com aminas, tratamento cáustico, hidrotreatamento.
Auxiliar	Geração de hidrogênio, recuperação de enxofre, tratamento de água ácida.

Fonte: Brasil; Araújo; Sousa, 2012.

Tabela 2 - Classificação dos processos de refino (MORAIS, 2019)

A Figura 1 abaixo mostra o diagrama de uma refinaria utilizando os principais processos adotados no refino. O petróleo bruto primeiramente passa por uma dessalinização, a fim de reduzir sais dissolvidos, especialmente os cloretos de sódio, magnésio, cálcio e detritos resultantes do transporte. Posteriormente o óleo é submetido aos processos de separação. (MORAIS, 2019)

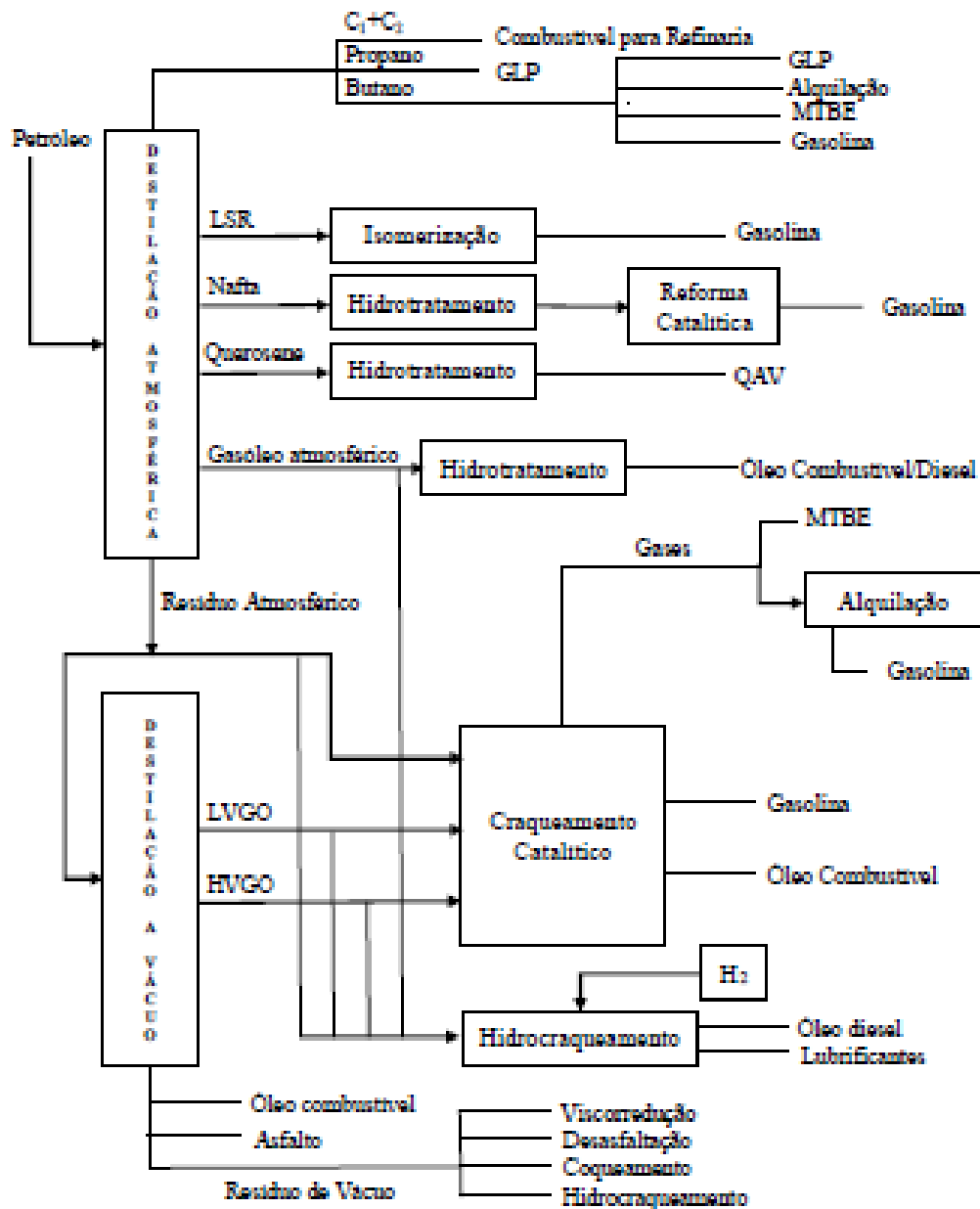


Figura 1 - Fluxograma de uma refinaria (MORAIS, 2019)

Conforme é apresentado na figura 1, vemos que uma refinaria possui determinados processos a serem procedidos para a obtenção dos produtos derivados do petróleo. Dentro desse tópico, apresentaremos uma breve definição sobre cada um desses processos.

Inicialmente vemos dois processos de destilação do petróleo, o inicial tido como Destilação Atmosférica e, posteriormente, o de Destilação a Vácuo. A Destilação é um processo de separação dos componentes de uma mistura de líquidos miscíveis, baseado na diferença das temperaturas de ebulição de seus componentes individuais.

Como processos de conversão têm-se o Craqueamento Catalítico e o Hidrocraqueamento Catalítico. Os processos de conversão são de natureza química visando a transformação de uma fração em outra ou alterar profundamente a sua constituição molecular visando a melhoria da sua qualidade, ou seja, valorizando-a.

Assim, conforme apresentado na apostila da Petrobras (2002), o Craqueamento Catalítico é um processo de quebra molecular. Sua carga é uma mistura de gásóleo de vácuo e óleo desasfaltado, que, submetida a condições bastante severas em presença do catalisador, é transformada em várias outras frações mais leves, produzindo gás combustível, gás liquefeito, nafta, gásóleo leve (diesel de craqueamento) e gásóleo pesado de craqueamento (óleo combustível).

Já o Hidrocraqueamento Catalítico, é um processo que consiste na quebra de moléculas existentes na carga de gásóleo por ação conjugada do catalisador, altas temperaturas e pressões, e presença de grandes volumes de hidrogênio. Ao mesmo tempo em que ocorrem as quebras, simultaneamente acontecem reações de hidrogenação do material produzido. (PETROBRAS, 2002)

3.5 Propano e suas propriedades

Propano (C_3H_8) é um hidrocarboneto que pode existir tanto como líquido, quanto como gasoso, sendo o terceiro da série de parafinas na qual pertencem o etano e o metano. Esse composto químico se enquadra nos alcanos pois dispõem-se de átomos de hidrogênio e carbono que se ligam através de elos simples.

Derivado do petróleo, inodoro e incolor. O propano foi descoberto em 1910 como parte das substâncias voláteis presentes na gasolina. Após isso, cientistas começaram a buscar processos para liquidificar o gás e transformá-lo em um combustível útil, a fim de ser comercializado. Seu ponto de fusão e de ebulição é igualitário a -190°C e -42°C , respectivamente, e atualmente é obtido como subproduto nas refinarias de petróleo e na produção do coque (no qual é obtido através da coqueificação).

Também conhecido como Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), essa mistura é constituída por uma mistura do propano com menores quantidades de propileno, butano e de butileno. No GLP há também o acréscimo de etanotiol a fim de evitar que o odor do propano se faça presente em vazamentos, por exemplo. Esse gás é utilizado como combustível e também em fogões de vários tipos.

O propano pode ser obtido a partir de diferentes procedimentos petroquímicos ou mesmo a partir do gás natural. O propano é explosivo em certas condições e em contacto com determinadas substâncias, pelo que a sua produção, comercialização e uso devem realizar-se com muita cautela.

Ao ser utilizado como combustível, o propano deve gerar uma chama azul. Se ela demonstrar coloração diferente, de cores amareladas ou avermelhadas, pode ser causa de uma combustão deficiente e, conseqüentemente, perigosa. Essa substância é perigosa, no qual a sua inalação pode provocar desde supor até a perda de consciência ou, em estado líquido, pode provocar congelação na pele.

3.6 Desasfaltação a Propano

Na desasfaltação, a matéria-prima é misturada com solvente de diluição do acumulador de solvente. Em seguida, é resfriado até a temperatura desejada antes de entrar na torre de extração. Devido à sua alta viscosidade, o óleo de carga não pode ser resfriado facilmente até a temperatura necessária nem se misturará facilmente com o solvente. Ao adicionar uma porção relativamente pequena de solvente a montante do resfriador de carga, uma quantidade mínima para evitar a separação de fases, o problema de viscosidade é evitado. Assim, é adicionado o propano que serve como o solvente para interromper a dispersão dos componentes e fazer com que os constituintes polares precipitem. Posteriormente, a desasfaltação a propano é busca o craqueamento de frações pesadas desse óleo.

Hoje em dia, esse tipo é muito bem visto dentro da indústria devido ao seu alto poder de catalisação dessas frações de petróleo comparada a outros processos utilizados para a mesma finalidade.

O processo de desasfaltação a propano tem por objetivo extrair por ação de um solvente, no caso propano líquido a alta pressão, frações lubrificantes de alta viscosidade e de grande valor comercial contidas no resíduo da etapa de destilação a vácuo. A produção desse gasóleo, que seria impossível de obter por meio de destilação, torna-se viável por meio da utilização de um solvente apropriado que é o propano. Esse é usado devido às suas propriedades únicas como solvente, pois, a baixas temperaturas (38 - 60°C; 100°F – 140°F), as parafinas são muito solúveis em propano, mas em temperaturas maiores (em torno de 93°C) os hidrocarbonetos têm baixa solubilidade em propano. (LODI, 2013)

Na refinação, este processo é dividido em três etapas: a extração, recuperação de extrato e recuperação de refinado. Esses processos são representados pelo esquema apresentado a baixo, no qual detalha na indústria todo o processo de desasfaltação.

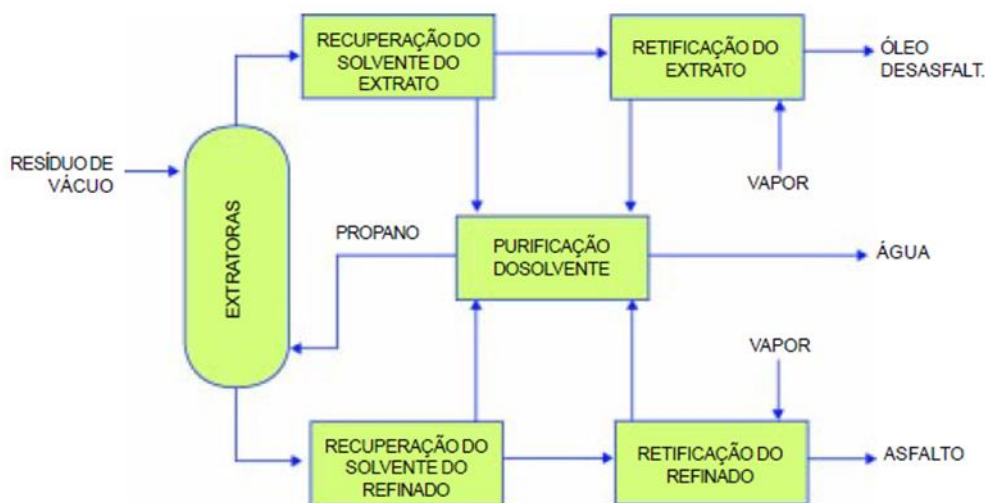


Figura 2 - Diagrama esquemático da desasfaltação a propano. (ABDIE, 2002)

Simplificando os processos, a etapa de extração é a que consiste no primeiro contato do propano com o óleo a ser desasfaltado. Normalmente, essa relação de propano/óleo costuma variar entre 4 e 8, na quantidade de propano, para 1 de óleo dentro do volume total. Já na fase de recuperação de extrato, o óleo desasfaltado é enviado para a parte de cima das torres extratoras onde é jogado para torres de “flashes” com o objetivo de vaporizar o propano misturado a esse óleo. Na parte de baixo das torres extratoras é onde acontece

a recuperação de refinado. O asfaltado constituído com propano é enviado para torres de vaporização de média pressão onde quase todo propano é vaporizado.

3.7 Parâmetro de Solubilidade

Segundo Sousa (2013), matematicamente o parâmetro de solubilidade do polímero, δ , é igual à raiz quadrada da razão entre, E_v , energia de vaporização do composto, pelo volume molar do polímero, V_m . Sendo que, a densidade da energia coesiva (ced) pode ser calculada pela divisão entre a energia latente de vaporização e o volume molar de um líquido, como mostra a equação abaixo.

$$\delta = (ced)^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_v}{V} \right)^{1/2}$$

Equação 1 - Equação do Parâmetro de Solubilidade

Sabendo que a variação da energia latente de vaporização pode ser encontrada de acordo com a Equação 2 apresentada abaixo, na qual mostra que essa variação é resultante do valor de calor de latente de vaporização de uma substância, subtraindo-se pela razão entre a constante universal dos gases (R) e a temperatura absoluta (T).

$$\Delta E_v = \Delta H_v - RT$$

Equação 2 – Equação da energia latente

Assim, pode-se apresentar a equação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand da seguinte forma:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Equação 3 – Equação do Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand

A unidade mais empregada é (cal/cm³) e a unidade do SI para o parâmetro de solubilidade é (MPa). (Hansen, 2004)

O parâmetro de solubilidade de um sistema polidisperso pode ser mensurável, porém para o petróleo existem algumas substâncias não voláteis, como os asfaltenos, cujo valor não pode ser determinado pela equação. Assim, conforme Castro (2009), o parâmetro de solubilidade do petróleo se situa entre 15,95 (MPa) e 18,20 (MPa).

Conforme apresentado por Villa (2011), alguns trabalhos têm destacado a eficácia da utilização dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand na previsão da eficiência de soluções extratoras para extração de hidrocarbonetos presentes em óleo diesel. Isso mostra a flexibilização que o parâmetro de solubilidade apresenta para mais diversas condições a serem abordadas. O que justifica a abordagem a ser trabalhada dentro desse trabalho visando a utilização desse parâmetro para a desasfaltação a propano, processo essencial para o refino de petróleo.

3.8 Equação de Van der Waals

De acordo com Segundo (2005), Van der Waals propôs a modificação da equação de estado dos gases com a introdução incluindo dois termos para essa correção. A equação de estado de um gás, para uma pressão P, uma temperatura T, contendo n átomos e um volume V, passou a ter então uma correção com termos em P e V:

$$PV = nRT \implies \left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT.$$

Equação 4 - Equação de Estado de Van der Waals

A equação de van der Waals tem como vantagem a simplicidade matemática, entretanto, é mais utilizada para estimativas rápidas, sem grande precisão. (TARDIOLI, 2013)

Conforme apresentado por Silva (2018), de uma forma generalizada, desde a introdução da equação de Van der Waals até os dias atuais foram propostas diversas adaptações de equações cúbicas. Todas são derivadas da equação abaixo:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2+kV+\lambda)}$$

Equação 5 – Equação de Estado de Van der Waals Original

Onde, b , θ , k , λ e η são parâmetros os quais em geral dependem da temperatura e composição. Apesar desta equação apresentar grandes flexibilidades, ela tem algumas limitações por causa da forma cúbica. A equação de estado cúbica pode ser reduzida para a equação de Van der Waals, quando $\eta = b$, $\theta = a$ e $k = \lambda = 0$. (SILVA, 2018)

3.9 Parâmetro de solubilidade de Hildebrand em função da T e P aplicando a EOS de Van der Waals

O desenvolvimento termodinâmico para estimativa do parâmetro de solubilidade de Hildebrand através da equação de Van der Waals segue o obtido nos trabalhos de Stedille (2018).

Segundo Stedille (2018), as equações abaixo referem-se ao cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand em função da derivação da equação de Van der Waals.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

$$\delta = \sqrt{T\left(\frac{R}{v-b}\right) - P}$$

$$\delta = \frac{\sqrt{a}}{v}$$

Equação 6 - Parâmetro de solubilidade em função da derivada da equação de Van der Waals. (STEDILE, 2018)

Conforme apresentado acima, a equação de Van der Waals possibilita reduzir o parâmetro de solubilidade até uma condição mais simples, mas o seu cálculo ainda depende das mesmas variáveis da função mais elaborada da derivada da equação de VDW. O volume molar precisa ser calculado com a equação de VDW e depende das condições de T e P e da própria substância estudada (seus parâmetros críticos). (STEDILE, 2018)

Stedile (2018) reforça que a equação de VDW se comporta como a do gás ideal em condições de temperatura elevada e volume molar muito grande, então a Equação deve produzir resultados que se afastam do real conforme essas condições são atendidas.

3.10 Parâmetro de solubilidade de Hildebrand em função da T e P aplicando a EOS de Soave Redilich-Kwong (SRK)

A equação de Soave Redilich Kwong consiste na EOS de Redlich Kwong aprimorada por Soave (1972).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)}$$

$$a = \frac{0,42748 R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0,08664 RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2$$

$$m = 0,48508 + 1,55171w - 0,15613w^2$$

Equação 7 - Equação de Estado de Soave-Redilich-Kwong (STEDILE, 2018)

Assim, afim de calcular o parâmetro de solubilidade, Stedile (2018) utilizou a equação de estado de SRK para equacionar esse parâmetro. Para isso, inicialmente teve que derivar essa EOS.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a\alpha'}{v(v+b)}$$

$$\alpha' = -\frac{m}{(TT_c)^{\frac{1}{2}}} \left[1 + m \left(1 - \frac{1}{T_c^{\frac{1}{2}}} \right) \right]$$

Equação 8 - Derivada da equação de Soave-Redilich-Kwong (STEDILE, 2018)

Substituindo então na equação do Parâmetro de Solubilidade se obtém o seguinte resultado:

$$\delta = \sqrt{T \left(\frac{R}{v-b} + \frac{a \frac{m}{(TT_c)^{\frac{1}{2}}} \left[1 + m \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right]}{v(v+b)} \right) - P}$$

Equação 9 - Equação do Parâmetro de solubilidade em função da derivada da equação de Soave-Redlich-Kwong

4. Metodologia

Neste trabalho propõem-se a execução do cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand considerando as equações de estado para simular as condições de operação na desasfaltação dentro de um processo de refino de petróleo.

Assim, neste capítulo é apresentado cada passo da execução do tópico proposto até se chegar nos resultados de parâmetro de solubilidade.

4.1 Determinação do volume molar através de *software*

Ao iniciar este processo propõem-se que se obtenha o volume molar do propano para as condições de temperatura e pressão desejadas. Para determinar o volume molar, utiliza-se as equações de estado conforme citado na Revisão Bibliográfica. Neste trabalho, foi aplicado inicialmente a equação de estado de Van der Waals.

Para a obtenção do VM através da EOS de VDW foi utilizado o *software* "Patrick Barrie's program for solving cubic equations of state" através de um navegador de internet, como é apresentado abaixo:

Patrick Barrie's program for solving cubic equations of state

<p>Select cubic equation of state:</p> <p><input type="radio"/> Van der Waals info</p> <p><input type="radio"/> Redlich-Kwong info</p> <p><input type="radio"/> Soave-Redlich-Kwong info</p> <p><input checked="" type="radio"/> Peng-Robinson info</p> <p><input type="radio"/> Peng-Robinson-Gasem info</p>	<p>Specify critical parameters or select chemical from list: info</p> <p>specify critical parameters ▼</p> <p>$T_c =$ <input type="text"/> K</p> <p>$P_c =$ <input type="text"/> bar</p> <p>$\omega =$ <input type="text"/> (acentric factor)</p>
<p>Select conditions of interest:</p> <p>$T =$ <input type="text"/> K</p> <p>$P =$ <input type="text"/> bar</p> <p>Click this button to calculate: <input type="button" value="Calculate"/></p> <p>Click this button to reset form: <input type="button" value="Reset"/></p>	<p>Solutions to the cubic equation are: info</p> <p>$Z =$ <input type="text"/> state = <input type="text"/> $V =$ <input type="text"/> m³/mol</p> <p>$Z =$ <input type="text"/> state = <input type="text"/> $V =$ <input type="text"/> m³/mol</p> <p>$Z =$ <input type="text"/> state = <input type="text"/></p>
	<p>Advanced calculations: info</p> <p>$\phi =$ <input type="text"/> $h^{dep} =$ <input type="text"/> $S^{dep} =$ <input type="text"/> (1st root)</p> <p>$\phi =$ <input type="text"/> $h^{dep} =$ <input type="text"/> $S^{dep} =$ <input type="text"/> (2nd root)</p> <p style="text-align: center;"><small>J/mol J/mol.K</small></p>

Figura 3 - Interface do software “Patrick Barrie’s” para solução de equações de cúbicas de estado

Neste *software* podemos selecionar qual a equação cúbica de estado pode ser aplicada para a execução deste cálculo, além de determinar os parâmetros críticos da propriedade química desejada.

Select cubic equation of state:

Van der Waals [info](#)

Redlich-Kwong [info](#)

Soave-Redlich-Kwong [info](#)

Peng-Robinson [info](#)

Peng-Robinson-Gasem [info](#)

Figura 4 - Equações de estado a serem selecionadas através do *software*

Specify critical parameters or select chemical from list:

specify critical parameters ▼

$T_c =$ K

$P_c =$ bar

$\omega =$ (acentric factor)

Figura 5 - *Layout* dos parâmetros críticos a serem selecionados

Dessa forma, após selecionar a equação e propriedade química desejada, é determinada as condições em T e P para assim calcular e se obter os resultados desejados.

Select conditions of interest:

$T =$ K

$P =$ bar

Click this button to calculate:

Figura 6 - Interface para adição das condições em T e P desejadas

Ao inserir as condições de interesse, chega-se então aos resultados a serem obtidos apresentando-se em vapor e em líquido como pode ser visto na figura 7.

Solutions to the cubic equation are: [info](#)

$Z =$ state = $V =$ m³/mol

$Z =$ state = $V =$ m³/mol

$Z =$ state =

Figura 7 - Resultados da EOS no *software*

Nota-se que na figura 7 se obtém dois tipos de resultado em volume molar, um em estado gasoso (vapor) e outro em estado líquido. Para isso, selecionou-se os valores no qual o estado do propano se manteve estável.

Assim, ao se encerrar esse procedimento adicionou-se esses resultados numa tabela a ser apresentada no próximo capítulo.

4.2 Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand para EOS de Van der Waals

Após a obtenção do volume molar, é possível então se calcular o parâmetro de solubilidade de Hildebrand para a equação de estado de Van der Waals. Assim, se utilizou a equação apresentada no tópico 3.8 da Revisão Bibliográfica referente a derivação feita do PS para VDW.

Para se aplicar esta equação, utilizou-se o *software Microsoft Excel* afim de inserir a equação como é visto na figura apresentada abaixo.

Através deste cálculo pode-se então obter os resultados do PS para Van der Waals em $bar^{1/2}$. Dentro dos resultados desejados, necessitou-se da conversão de unidade para Mega Pascal^{1/2}. Para se chegar nessa unidade desejada, foi aplicada a seguinte fórmula.

4.3 Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand para a Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong

Similar ao processo anterior necessita-se do cálculo do volume molar para a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong para, assim, ser possível calcular o parâmetro de solubilidade.

Após processar os parâmetros desejados dentro do *software*, aplica-se a fórmula derivada do parâmetro de solubilidade para a equação de SRK como é apresentado na Revisão Bibliográfica no tópico 3.9.

Para a aplicação desta equação, precisa-se então obter-se alguns resultados de constantes para posteriormente chegar-se aos resultados do PS. Essas constantes são representativas a constante a , b e m dentro da equação. Como é visto nas figuras abaixo, utilizou-se novamente o *software Microsoft Excel* para a efetuação dos cálculos destas constantes quanto, posteriormente, para o parâmetro de solubilidade.

5. Resultados e Discussão

Para determinação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand do propano foram considerados, provisoriamente, as seguintes faixas de pressão e temperatura: 1 a 30 bar e de 10 a 150°C.

Essas condições foram escolhidas de forma a abranger as operações típicas de desasfaltação em uma refinaria utilizando como base trabalhos anteriores que levou em conta esse processo.

Considerando-se assim, o propano puro, ou seja, o n-propano com grau de pureza elevado. Estes resultados ainda serão discutidos fisicamente com relação ao estado físico do propano.

5.1 Determinação do volume molar do propano para diferentes T e P

Para a determinação do volume molar do propano em diferentes condições de temperatura e pressão inicialmente leva-se em conta as equações de Van der Waals derivada, como apresentado no tópico 3.8 da Fundamentação Teórica deste trabalho.

Assim, conforme apresentado na figura abaixo, para a otimização desse cálculo, utilizou-se o *software* “Patrick Barrier’s program for solving cubic equations of state” que estipula e soluciona equações cúbicas de estado de acordo com as informações dadas.

Patrick Barrie's program for solving cubic equations of state	
<p>Select cubic equation of state:</p> <p><input type="radio"/> Van der Waals info</p> <p><input type="radio"/> Redlich-Kwong info</p> <p><input type="radio"/> Soave-Redlich-Kwong info</p> <p><input checked="" type="radio"/> Peng-Robinson info</p> <p><input type="radio"/> Peng-Robinson-Gasem info</p>	<p>Specify critical parameters or select chemical from list: info</p> <p>specify critical parameters ▼</p> <p>$T_c =$ <input type="text"/> K</p> <p>$P_c =$ <input type="text"/> bar</p> <p>$\omega =$ <input type="text"/> (acentric factor)</p>
<p>Select conditions of interest:</p> <p>$T =$ <input type="text"/> K</p> <p>$P =$ <input type="text"/> bar</p> <p>Click this button to calculate: <input type="button" value="Calculate"/></p> <p>Click this button to reset form: <input type="button" value="Reset"/></p>	<p>Solutions to the cubic equation are: info</p> <p>$Z =$ <input type="text"/> state = <input type="text"/> $V =$ <input type="text"/> m³/mol</p> <p>$Z =$ <input type="text"/> state = <input type="text"/> $V =$ <input type="text"/> m³/mol</p> <p>$Z =$ <input type="text"/> state = <input type="text"/></p>
	<p>Advanced calculations: info</p> <p>$\phi =$ <input type="text"/> $H^{dep} =$ <input type="text"/> $S^{dep} =$ <input type="text"/> (1st root)</p> <p>$\phi =$ <input type="text"/> $H^{dep} =$ <input type="text"/> $S^{dep} =$ <input type="text"/> (2nd root)</p> <p style="text-align: center;">J/mol J/mol.K</p>

Figura 8 - Interface do software “Patrick Barrie’s” para solução de equações de cúbicas de estado

Aplicando então as condições de temperatura e pressão citadas anteriormente, chegou ao resultado apresentado na figura 8 do volume molar para condição apresentada dentro dessa relação.

Volume Molar do Propano VDW (m ³ /mol)							
T / P	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar	25 bar	30 bar
10 °C	0.02322	0.004376	0.001994	0.000135	0.000134	0.000133	0.000132
20 °C	0.02406	0.004559	0.002099	0.00125	0.000138	0.000137	0.000135
30 °C	0.02491	0.004741	0.002201	0.001332	0.000143	0.000141	0.00014
40 °C	0.02575	0.004921	0.002301	0.00141	0.000941	0.000147	0.000145
50 °C	0.02659	0.0051	0.0024	0.001485	0.00101	0.000155	0.000152
60 °C	0.02744	0.005278	0.002497	0.001558	0.001075	0.000765	0.000161
70 °C	0.02828	0.005456	0.002593	0.001629	0.001136	0.000827	0.000595
80 °C	0.02912	0.005633	0.002688	0.001698	0.001195	0.000883	0.000659
90 °C	0.02996	0.005809	0.002782	0.001766	0.001252	0.000935	0.000714
100 °C	0.0308	0.005984	0.002876	0.001834	0.001307	0.000985	0.000763
110 °C	0.03164	0.006159	0.002968	0.0019	0.001361	0.001032	0.000808
120 °C	0.03248	0.006333	0.00306	0.001965	0.001413	0.001079	0.000851
130 °C	0.03332	0.006507	0.003152	0.00203	0.001465	0.001123	0.000892
140 °C	0.03416	0.006681	0.003334	0.002094	0.001516	0.001167	0.000932
150 °C	0.03499	0.006854	0.003424	0.002157	0.001567	0.00121	0.00097

Tabela 3 - Volume molar dada para a relação entre Temperatura e Pressão utilizando a equação de Van der Waals

5.2 Parâmetro de Solubilidade em relação a T e P

Utilizando como base a equação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand e os resultados de volume molar propostos no último tópico, calculou-se os resultados de parâmetros de solubilidade para cada correlação em temperatura e pressão. Assim, temos os resultados apresentados na figura abaixo.

Parâmetro de Solubilidade (bar ^{1/2})							
T / P	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar	25 bar	30 bar
10 °C	131.9335	700.0674	1536.356	22759.99	22947.53	23120.71	23278.84
20 °C	127.3273	671.9664	1459.502	2450.796	22215.34	22426.76	22625.52
30 °C	122.9825	646.1706	1391.865	2299.921	21408.07	21665.45	21897.75
40 °C	118.9707	622.535	1331.375	2172.691	3256.266	20783.55	21083.93
50 °C	115.2123	600.6852	1276.456	2062.959	3033.163	19739.01	20154.57
60 °C	111.6434	580.4272	1226.87	1966.3	2849.763	4002.475	18992.53
70 °C	108.3273	561.491	1181.448	1880.598	2696.738	3705.243	5145.272
80 °C	105.2024	543.8478	1139.693	1804.178	2563.594	3470.596	4645.882
90 °C	102.2528	527.3704	1101.184	1734.708	2446.881	3276.465	4292.412
100 °C	99.46411	511.9476	1065.193	1670.39	2343.913	3111.094	4017.171
110 °C	96.82347	497.4013	1032.175	1612.366	2250.915	2968.503	3790.985
120 °C	94.31942	483.7352	1001.142	1559.03	2168.078	2839.198	3599.453
130 °C	91.94162	470.7999	971.9209	1509.111	2091.123	2727.956	3433.256
140 °C	89.68076	458.5384	918.8646	1462.987	2020.775	2625.103	3287.364
150 °C	87.55344	446.9645	894.7122	1420.257	1955.006	2531.814	3156.94

Tabela 4 - Parâmetro de Solubilidade em relação a T e P em bar^{1/2}

Os resultados chegados dessa forma foram obtidos na unidade de $bar^{1/2}$, assim para chegarmos na unidade principal, precisa-se transforma-los em $Mpa^{1/2}$. Obtendo os valores resultados na figura abaixo.

Parâmetro de Solubilidade ($Mpa^{1/2}$)							
T / P	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar	25 bar	30 bar
10 °C	0.04172	0.221375	0.485827	7.197164	7.256467	7.311232	7.361233
20 °C	0.0402634	0.212489	0.461524	0.774991	7.024933	7.091788	7.15464
30 °C	0.0388895	0.204332	0.440136	0.727281	6.76966	6.851049	6.924505
40 °C	0.0376209	0.196858	0.421008	0.687048	1.029696	6.572173	6.66716
50 °C	0.0364324	0.189949	0.403641	0.652349	0.959147	6.241871	6.373278
60 °C	0.0353039	0.183543	0.387961	0.621783	0.901152	1.265663	6.005817
70 °C	0.0342552	0.177555	0.373597	0.594683	0.852763	1.171672	1.627038
80 °C	0.0332671	0.171976	0.360394	0.570517	0.81066	1.097472	1.469121
90 °C	0.0323344	0.166765	0.348217	0.548549	0.773753	1.036084	1.357347
100 °C	0.0314525	0.161888	0.336835	0.528211	0.741192	0.98379	1.27031
110 °C	0.0306175	0.157288	0.326394	0.509862	0.711784	0.9387	1.198785
120 °C	0.0298257	0.152967	0.316581	0.492997	0.68559	0.897811	1.138219
130 °C	0.0290738	0.148876	0.307341	0.477211	0.661255	0.862634	1.085664
140 °C	0.0283588	0.144999	0.290563	0.462626	0.639009	0.83011	1.03953
150 °C	0.0276861	0.141339	0.282926	0.449114	0.618212	0.80061	0.998288

Tabela 5 - Parâmetro de Solubilidade em relação a T e P em MPa^{1/2}

Chegando assim nesses resultados, foi proposta a revisão do valor do parâmetro de solubilidade obtido através dos respectivos valores apresentados na literatura. Assim, o valor apresentado por MARCUS (2016) do parâmetro de solubilidade foi de 14,9 $Mpa^{1/2}$, para o propano líquido nas condições atmosféricas de temperatura e pressão.

Os valores obtidos no presente trabalho retratam duas condições termodinâmicas, isto é, o propano como gás estável o propano como líquido. Verifica-se que os valores de parâmetro de solubilidade de Hildebrand para o propano líquido são maiores que os apresentados para fase gasosa, fato que reflete as interações intermoleculares. Percebe-se ainda nas condições avaliadas (T_p) o propano se apresenta frequentemente como gás.

No caso em que propano ocorre como líquido estável o parâmetro de solubilidade atingiu numericamente o valor em torno de 7 $MPa^{1/2}$, valor esse

menor que o relatado nos trabalhos de (MARCUS, 2016), contudo em condições distintas.

Para uma melhor interpretação do parâmetro de solubilidade de Hildebrand do propano nas condições avaliadas foram feitos gráficos em função da temperatura e pressão.

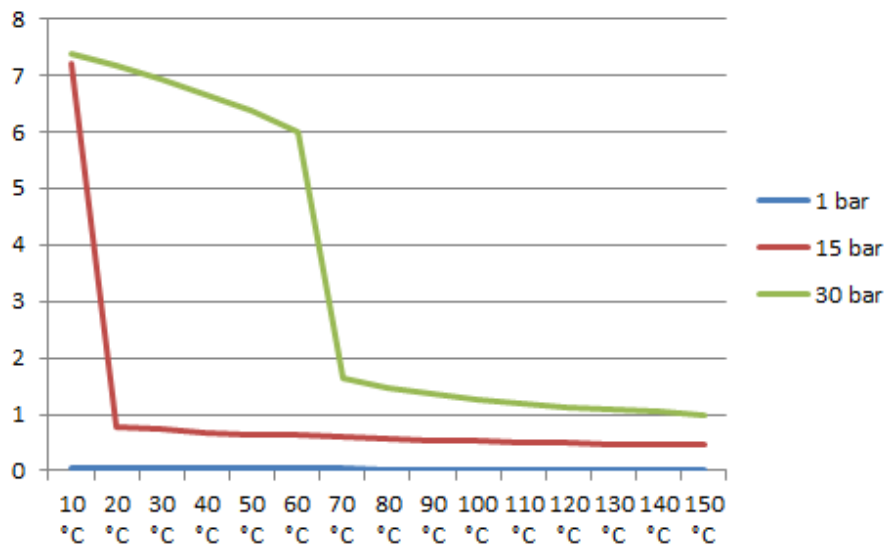


Gráfico 1 - Gráfico de análise da variação dos valores do Parâmetro de Solubilidade da Temperatura em relação a Pressão

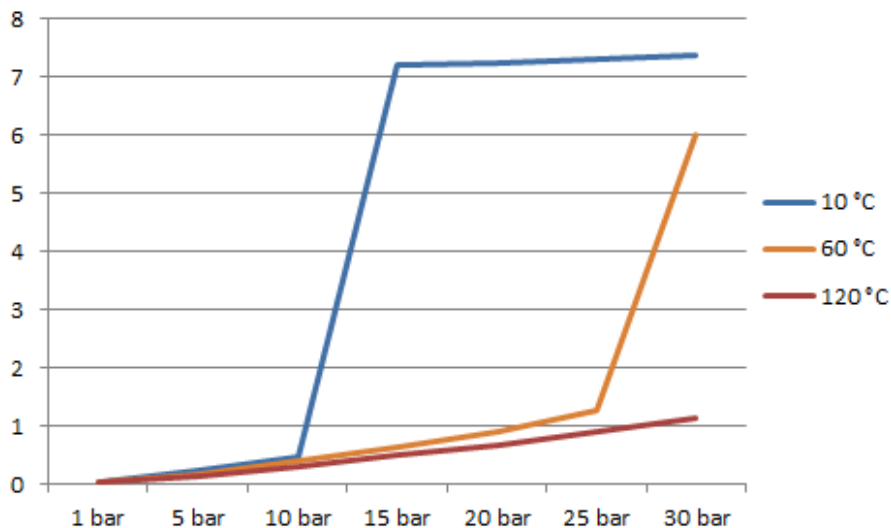


Gráfico 2 - Gráfico de análise da variação do valor do Parâmetro de Solubilidade da Pressão em relação a Temperatura

Tendo em vista os resultados apresentados nos Gráficos 1 e 2 de Parâmetro de Solubilidade e analisando o comportamento dos gráficos

apresentado, podemos ver uma mudança brusca no comportamento do gráfico no qual representa a mudança de estado do propano líquido, quando está com os valores próximos a zero, para gasoso, com valores próximos a oito.

Observando assim o comportamento do parâmetro apresentado nos gráficos e sabendo que melhores resultados esperados são com o propano em estado gasoso, podemos então observar e destacar os valores desejados afim de otimiza-los para um valor ideal dentro dos apresentados na Tabela 6 apresentada abaixo.

Parâmetro de Solubilidade (Mpa ^{1/2})							
T / P	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar	25 bar	30 bar
10 °C	0.04172	0.221375	0.485827	7.197164	7.256467	7.311232	7.361233
20 °C	0.0402634	0.212489	0.461524	0.774991	7.024933	7.091788	7.15464
30 °C	0.0388895	0.204332	0.440136	0.727281	6.76966	6.851049	6.924505
40 °C	0.0376209	0.196858	0.421008	0.687048	1.029696	6.572173	6.66716
50 °C	0.0364324	0.189949	0.403641	0.652349	0.959147	6.241871	6.373278
60 °C	0.0353039	0.183543	0.387961	0.621783	0.901152	1.265663	6.005817
70 °C	0.0342552	0.177555	0.373597	0.594683	0.852763	1.171672	1.627038
80 °C	0.0332671	0.171976	0.360394	0.570517	0.81066	1.097472	1.469121
90 °C	0.0323344	0.166765	0.348217	0.548549	0.773753	1.036084	1.357347
100 °C	0.0314525	0.161888	0.336835	0.528211	0.741192	0.98379	1.27031
110 °C	0.0306175	0.157288	0.326394	0.509862	0.711784	0.9387	1.198785
120 °C	0.0298257	0.152967	0.316581	0.492997	0.68559	0.897811	1.138219
130 °C	0.0290738	0.148876	0.307341	0.477211	0.661255	0.862634	1.085664
140 °C	0.0283588	0.144999	0.290563	0.462626	0.639009	0.83011	1.03953
150 °C	0.0276861	0.141339	0.282926	0.449114	0.618212	0.80061	0.998288

Tabela 6 - Tabela do Parâmetro de Solubilidade com destaque nos valores apresentados em estado líquido

Assim, tendo em vista os resultados apresentados através destes resultados apresentados, o melhor valor a ser escolhido e otimizado dessa forma é o de 6.005817 MPa^{1/2}, obtido em 60°C e em 30 *bar*, como está destacado na Tabela 7 abaixo:

Parâmetro de Solubilidade (Mpa ^{1/2})							
T / P	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar	25 bar	30 bar
10 °C	0.04172	0.221375	0.485827	7.197164	7.256467	7.311232	7.361233
20 °C	0.0402634	0.212489	0.461524	0.774991	7.024933	7.091788	7.15464
30 °C	0.0388895	0.204332	0.440136	0.727281	6.76966	6.851049	6.924505
40 °C	0.0376209	0.196858	0.421008	0.687048	1.029696	6.572173	6.66716
50 °C	0.0364324	0.189949	0.403641	0.652349	0.959147	6.241871	6.373278
60 °C	0.0353039	0.183543	0.387961	0.621783	0.901152	1.265663	6.005817
70 °C	0.0342552	0.177555	0.373597	0.594683	0.852763	1.171672	1.627038
80 °C	0.0332671	0.171976	0.360394	0.570517	0.81066	1.097472	1.469121
90 °C	0.0323344	0.166765	0.348217	0.548549	0.773753	1.036084	1.357347
100 °C	0.0314525	0.161888	0.336835	0.528211	0.741192	0.98379	1.27031
110 °C	0.0306175	0.157288	0.326394	0.509862	0.711784	0.9387	1.198785
120 °C	0.0298257	0.152967	0.316581	0.492997	0.68559	0.897811	1.138219
130 °C	0.0290738	0.148876	0.307341	0.477211	0.661255	0.862634	1.085664
140 °C	0.0283588	0.144999	0.290563	0.462626	0.639009	0.83011	1.03953
150 °C	0.0276861	0.141339	0.282926	0.449114	0.618212	0.80061	0.998288

Tabela 7 - Tabela do Parâmetro de Solubilidade tendo como destaque o melhor valor obtido a ser otimizado

5.3 Comprovação dos resultados obtidos do Parâmetro de Solubilidade do Propano utilizando outra EOS

A fim de comprovar os resultados obtidos anteriormente do Parâmetro de Solubilidade foi proposto que repetisse o mesmo procedimento feito anteriormente para comprovar que os valores obtidos realmente procedem.

Para isso, foi necessário utilizar uma equação mais complexa e descreve melhor o equilíbrio L-V com relação à equação de Van der Waals. Assim, optou-se pela equação de *Soave- Redlich-Kwong* para executar esse cálculo.

Então, precisaram-se descobrir novamente os valores do volume molar através do *software* "Patrick Barrier's program for solving cubic equations of state". Obtendo-se assim os seguintes resultados:

Volume Molar do Propano SRK (m ³ /mol)							
T / P	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar	25 bar	30 bar
10 °C	0.02311	0.004253	9.2E-05	9.16E-05	9.13E-05	9.09E-05	9.06E-05
20 °C	0.02396	0.004452	9.55E-05	9.5E-05	9.46E-05	9.42E-05	9.38E-05
30 °C	0.02482	0.004647	0.002094	9.92E-05	9.86E-05	9.8E-05	9.75E-05
40 °C	0.02568	0.004839	0.002211	0.000104	0.000104	0.000103	0.000102
50 °C	0.02653	0.00503	0.002323	0.001399	0.00011	0.000109	0.000108
60 °C	0.02738	0.005218	0.002432	0.001488	0.000994	0.000117	0.000115
70 °C	0.02823	0.005404	0.002539	0.001571	0.001073	0.000753	0.000125
80 °C	0.02908	0.005589	0.002643	0.001652	0.001146	0.000829	0.000596
90 °C	0.02992	0.005772	0.002746	0.001729	0.001214	0.000896	0.000673
100 °C	0.03077	0.005954	0.002846	0.001804	0.001278	0.000957	0.000735
110 °C	0.03162	0.006135	0.002945	0.001878	0.00134	0.001013	0.000791
120 °C	0.03246	0.006316	0.003044	0.001949	0.001399	0.001066	0.000842
130 °C	0.0333	0.006495	0.00314	0.00202	0.001457	0.001118	0.000889
140 °C	0.03415	0.006673	0.003236	0.002089	0.001513	0.001167	0.000934
150 °C	0.03499	0.006851	0.003331	0.002157	0.001568	0.001214	0.000977

Tabela 8 - Volume molar dada para a relação entre Temperatura e Pressão utilizando a equação de Soave-Redlich-kwong

Ao obter os resultados de volume molar, para calcular o parâmetro de solubilidade através de SRK aplicou-se a equação Y apresentada no tópico 3.9. Para executar este cálculo, foi necessário calcular as constantes a , b e m . Obtendo os seguintes valores na Tabela 9.

Constantes	
A	0.951491282
B	6.27148E-05
m	0.717783952
R	8.314462
Tc	369.83

Tabela 9 - Resultado das constantes a serem aplicadas no cálculo do Parâmetro de Solubilidade para a equação de SRK

Obtendo os valores das constantes na tabela acima, podemos então calcular o PS utilizando a equação de estado de SRK. Resultando assim nos seguintes resultados:

Parâmetro de Solubilidade SRK ($\text{Pa}^{1/2}$)							
T / P	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar	25 bar	30 bar
10 °C	58.00247	311.9489	11189.82	11226.63	11259.71	11292.17	11323.94
20 °C	55.98023	296.5422	10802.58	10846.7	10886.59	10926.36	10965.98
30 °C	53.65456	282.8269	622.1502	10428.17	10480.16	10530.25	10576.94
40 °C	51.40527	270.4414	586.6437	9962.671	10023.11	10086.09	10151.71
50 °C	49.61821	258.8277	556.1442	915.1347	9504.963	9590.431	9670.401
60 °C	47.89414	248.3731	529.0136	857.1028	1270.262	9010.067	9118.746
70 °C	46.22698	238.7833	504.3704	809.1395	1173.945	1653.034	8434.366
80 °C	44.61124	229.7802	482.5034	766.1512	1095.535	1498.846	2056.836
90 °C	43.43923	221.5478	462.1468	729.3407	1030.592	1384.365	1824.299
100 °C	41.91403	213.8245	444.1954	696.2864	975.7179	1293.115	1666.804
110 °C	40.42672	206.5805	427.4795	665.7417	926.9324	1217.419	1546.66
120 °C	39.37577	199.5671	411.4027	639.1719	884.8055	1153.398	1449.628
130 °C	38.35864	193.2081	397.3997	613.7536	846.128	1095.201	1368.019
140 °C	36.97044	187.2605	383.8902	591.0237	811.7829	1045.546	1297.879
150 °C	36.0135	181.4853	371.3209	569.9881	780.1894	1001.856	1236.566

Tabela 10 - Parâmetro de Solubilidade SRK em relação a T e P em $\text{Pa}^{1/2}$

Nesta equação foi necessário aplicar o S.I. para efetuar o cálculo da maneira correta. Dessa forma para obter os resultados desejados precisamos transformar a unidade do Parâmetro de Solubilidade para $\text{MPa}^{1/2}$, conforme é apresentado na tabela abaixo:

Parâmetro de Solubilidade SRK ($\text{MPa}^{1/2}$)							
T / P	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar	25 bar	30 bar
10 °C	0.058002	0.311949	11.18982	11.22663	11.25971	11.29217	11.32394
20 °C	0.05598	0.296542	10.80258	10.8467	10.88659	10.92636	10.96598
30 °C	0.053655	0.282827	0.62215	10.42817	10.48016	10.53025	10.57694
40 °C	0.051405	0.270441	0.586644	9.962671	10.02311	10.08609	10.15171
50 °C	0.049618	0.258828	0.556144	0.915135	9.504963	9.590431	9.670401
60 °C	0.047894	0.248373	0.529014	0.857103	1.270262	9.010067	9.118746
70 °C	0.046227	0.238783	0.50437	0.80914	1.173945	1.653034	8.434366
80 °C	0.044611	0.22978	0.482503	0.766151	1.095535	1.498846	2.056836
90 °C	0.043439	0.221548	0.462147	0.729341	1.030592	1.384365	1.824299
100 °C	0.041914	0.213824	0.444195	0.696286	0.975718	1.293115	1.666804
110 °C	0.040427	0.20658	0.42748	0.665742	0.926932	1.217419	1.54666
120 °C	0.039376	0.199567	0.411403	0.639172	0.884806	1.153398	1.449628
130 °C	0.038359	0.193208	0.3974	0.613754	0.846128	1.095201	1.368019
140 °C	0.03697	0.18726	0.38389	0.591024	0.811783	1.045546	1.297879
150 °C	0.036013	0.181485	0.371321	0.569988	0.780189	1.001856	1.236566

Tabela 11 - Parâmetro de Solubilidade SRK em relação a T e P em $\text{MPa}^{1/2}$

Chegando aos resultados apresentados, foi possível então comparar os resultados obtidos a fim de comprovar os que foram obtidos anteriormente

através da equação do Parâmetro de Solubilidade aplicado à EOS de Van der Waals.

Nesta comparação, além de comprovar os resultados obtidos para cada condição, pode ser visto que através da equação de SRK se obtém outros valores em estado líquido comparados aos que foram calculados por VDW. Contudo, os melhores resultados permanecem de maneira similar aos que foram obtidos anteriormente. Conforme é apresentado na tabela 12, abaixo:

Parâmetro de Solubilidade SRK (MPa ^{1/3})							
T / P	1 bar	5 bar	10 bar	15 bar	20 bar	25 bar	30 bar
10 °C	0.058002	0.311949	11.18982	11.22663	11.25971	11.29217	11.32394
20 °C	0.05598	0.296542	10.80258	10.8467	10.88659	10.92636	10.96598
30 °C	0.053655	0.282827	0.62215	10.42817	10.48016	10.53025	10.57694
40 °C	0.051405	0.270441	0.586644	9.962671	10.02311	10.08609	10.15171
50 °C	0.049618	0.258828	0.556144	0.915135	9.504963	9.590431	9.670401
60 °C	0.047894	0.248373	0.529014	0.857103	1.270262	9.010067	9.118746
70 °C	0.046227	0.238783	0.50437	0.80914	1.173945	1.653034	8.434366
80 °C	0.044611	0.22978	0.482503	0.766151	1.095535	1.498846	2.056836
90 °C	0.043439	0.221548	0.462147	0.729341	1.030592	1.384365	1.824299
100 °C	0.041914	0.213824	0.444195	0.696286	0.975718	1.293115	1.666804
110 °C	0.040427	0.20658	0.42748	0.665742	0.926932	1.217419	1.54666
120 °C	0.039376	0.199567	0.411403	0.639172	0.884806	1.153398	1.449628
130 °C	0.038359	0.193208	0.3974	0.613754	0.846128	1.095201	1.368019
140 °C	0.03697	0.18726	0.38389	0.591024	0.811783	1.045546	1.297879
150 °C	0.036013	0.181485	0.371321	0.569988	0.780189	1.001856	1.236566

Tabela 12 - Tabela do Parâmetro de Solubilidade com destaque nos valores apresentados em estado líquido

É possível também comparar a relação dos resultados obtidos através do gráfico correlacionando temperatura e pressão. Assim foi gerado os gráficos para a equação de SRK, como é possível ser visto abaixo nos Gráficos 3 e 4.

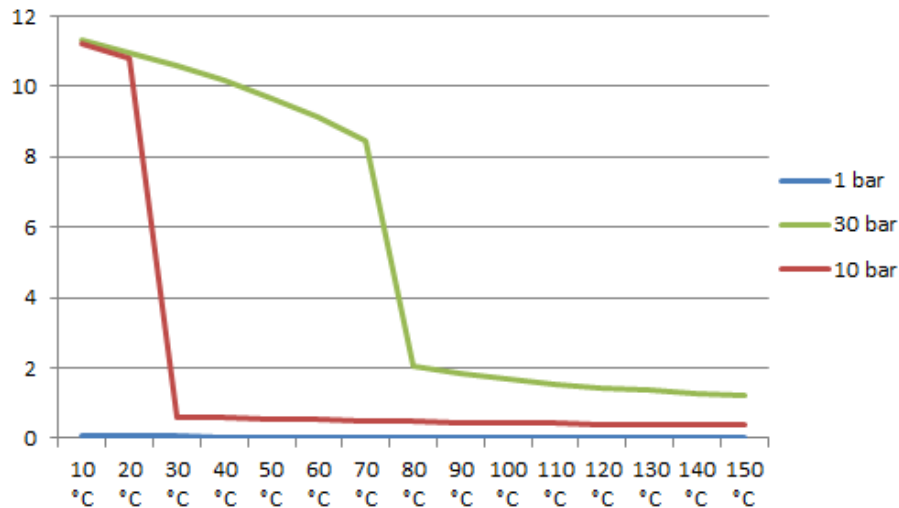


Gráfico 3 - Gráfico de análise da variação dos valores do Parâmetro de Solubilidade em SRK da Temperatura em relação a Pressão

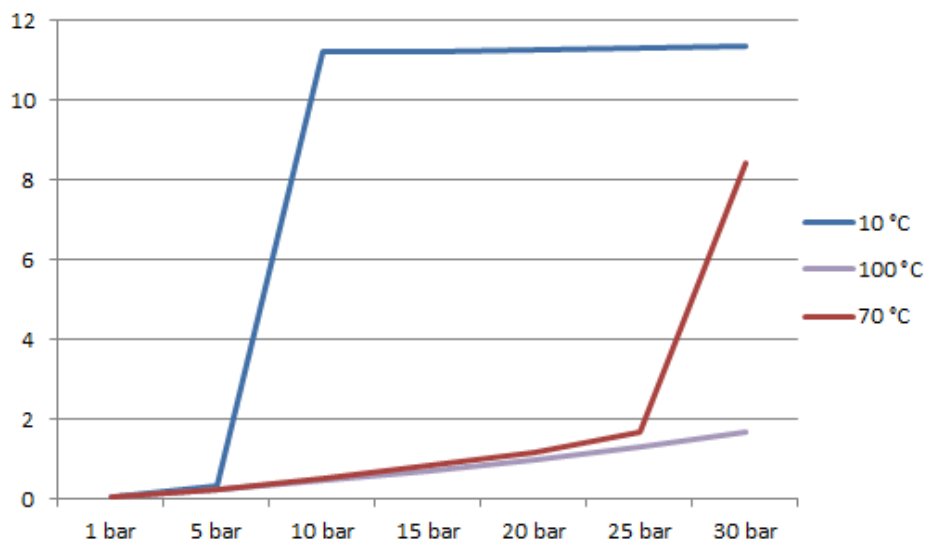


Gráfico 4 - Gráfico de análise da variação do valor do Parâmetro de Solubilidade em SRK da Pressão em relação a Temperatura

Tendo em base os Gráficos 1 e 2, ao analisar os gráficos 3 e 4 pode-se avaliar que comportamento geral produzido pelas equações de VDW e SRK foi semelhante, contudo percebeu-se que para as condições de pressão e temperatura aplicadas ocorreram mais valores de parâmetro de solubilidade que representa a fase líquida.

Conforme apresentado na figura abaixo, ao relacionar os resultados obtidos para cada um dos parâmetros de solubilidade nas mesmas condições de T e P, também é possível comprovar a correlação entre cada equação.

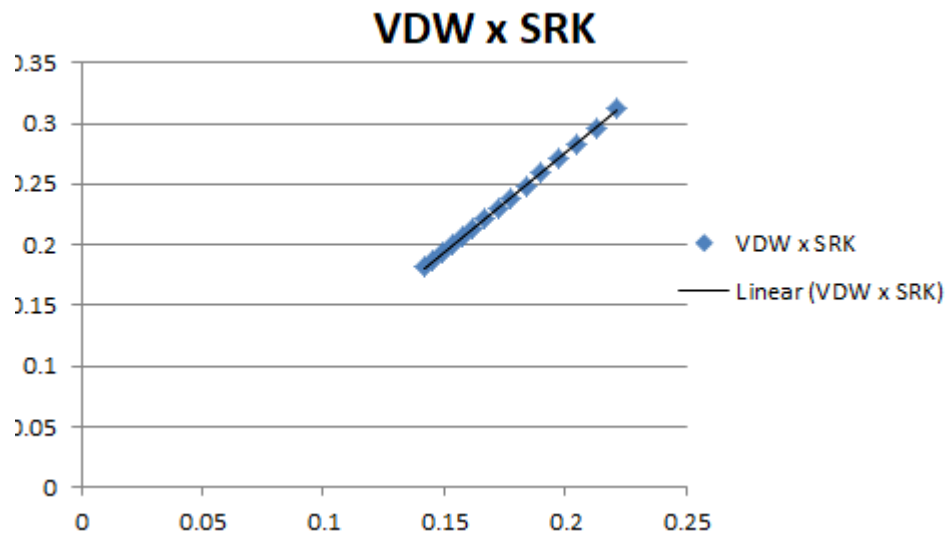


Gráfico 5 - Correlação do Parâmetro de Solubilidade para os resultados obtidos nas mesmas condições de T e P

6. Conclusão

Nesse trabalho foi possível estimar o parâmetro de solubilidade de Hildebrand para o propano numa faixa de condições de pressão e temperatura que englobam as operações de desasfaltação dentro do refino de petróleo. Para tanto foram aplicadas duas equações de estado, a equação de Van der Waals e a equação SRK, como base para a obtenção dos resultados visados.

Tendo em vista os resultados obtidos através das duas equações de estado, pode ser visto a clareza dos resultados obtidos através dela e como eles se comportam em cada condição. Em princípio os resultados obtidos pela equação SRK são mais confiáveis, porém isso não pode ser avaliado em função da ausência de dados de equilíbrio do parâmetro de solubilidade do propano.

Os resultados obtidos exibem o parâmetro de solubilidade do propano tanto na fase líquida quanto gasosa, a depender da temperatura e pressão, podendo ser utilizados como referência para o tipo de contato entre o propano e os resíduos líquidos a serem processados dentro da desasfaltização.

Além disso, os resultados representam um mapa que pode contribuir para adoção de estratégias operacionais a fim de melhorar a separação da fração asfáltica dos resíduos de petróleos com maior eficácia e redução de custos.

7. Referências

- ABADIE, E. **Processos de Refino**. PETROBRAS. Curitiba, 2002.
- ALVES, R.M.B. **Equações de Estado Não Cúbicas – Aplicação em Cálculos de Processo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2008.
- ANTES, F.G. **Decomposição de Coque, Resíduo de Vácuo e Petróleo Extrapesado por Piroidrólise para a Determinação de Cloro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Maria. UFSM – PPGQ. Santa Maria, 2007.
- ARRUDA, G.M.; et al. **Determinação das propriedades volumétricas do propano a partir de diferentes equações de estado**. In: Brazilian Journal of Development, Curitiba, v.5, n.12, p.28756-28769, 2019.
- BEHROUZ, M. e AGHAJANI, M. **Solubility of Methane, Ethane and Propane in Pure Water Using New Binary Interaction Parameters**. In: Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 4, No. 3, pp. 51-59, Irã, 2015.
- Britannica. **Propane**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/propane>>. Acesso em 20 de Agosto de 2022.
- BOTELHO, D.N. et al.; **Simulação do Processo de Hidrocraqueamento de Frações Pesadas de Petróleo**. Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro, 2017.
- CARNEIRO NETO, H.; et al. **Modelagem do Equilíbrio Químico de Fases Entre Propano e Hidrocarbonetos Pesados**. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Recife, 2008.
- CASTRO, A.K. **Parâmetros de Solubilidade de Hildebrand dos Petróleos e da Mistura Petróleo-Heptano no Limiar da Precipitação dos Asfaltenos empregando Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Maranhão. São Luís, 2009.

Conceito . de. **Conceito de Propano**. Disponível em: <<https://conceito.de/propano>>. Acesso em: 20 de Agosto de 2022.

DA SILVA, L.D.F. **Aplicação da Técnica FT-NIR no Estudo do Comportamento de Frações Pesadas do Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Maranhão. São Luís, 2011.

DA SILVA, T.G.D. **Análise da Precipitação de Asfaltenos em Amostras de Petróleo Alagoano utilizando a Equação de Estado CPA-EOS**. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Petróleo). Centro Universitário Tiradentes. Maceió, 2018.

DE CASTRO, K.K.V. **Degradação térmica e catalítica do resíduo atmosférico do petróleo (RAT), utilizando materiais nanoestruturados do tipo SBA-15**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. UFRN – PPGQ. Natal, 2013.

DE CASTRO, K.K.V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. UFRN – PPGQ. Natal, 2009.

FERNANDES, P.R.N. **Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2007.

FERNANDES, P.R.N; et al. **Estudo Comparativo das Propriedades Químicas do Resíduo Borra Oleosa Asfáltica e do Ligante Asfáltico de Petróleo**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2013.

FERRARI, A.C.G. **Análise do Cenário de Inibição dos Hidratos de Gás Natural com Ênfase na Modelagem de Inibidores Termodinâmicos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Francisco Beltrão, 2018.

GENNESSEAUX, M.M.L. **Avaliação da durabilidade de misturas asfálticas a quente e mornas contendo material asfáltico fresado**. Tese (Doutorado em

Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

GOMES, D.A.A. **Aplicação de Microemulsões na Solubilização de Frações Pesadas de Petróleo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. UFRN – PPGQ. Natal, 2009.

GOMES, H.A.R; BRITO, A.B.N. **Fluídos Supercríticos na Indústria Química: O Processo de Desasfaltação a Propano.** In: XX Congresso Brasileiro de Química, Florianópolis, 2014.

GOMES, J.A.C.M. **Análise da atual unidade da desasfaltação pelo Propano para o tratamento de crudes não parafínicos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto Superior de Engenharia do Porto. Porto - PT, 2014.

HANSEN, C.M. **50 Years with solubility parameters – past and future.** In: Progress in Organic Coatings, pp 77 – 84, Dinamarca, 2004.

LIMA, E.S.C; CARAUTA, N.M.; PEREIRA, M.H.G. **Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo Oriundas do Craqueamento Catalítico por Extrografia e Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas.** In: Revista Souza Marques, V. 1, N. 34, pp 47-77. Santa Maria, RS.

LODI, L. **Estudo do Processo de Desasfaltação em condições normais e supercríticas utilizando diferentes solventes de extração.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2013.

MARCUS, Y. **Solubility Parameters of Permanent Gases.** In: Hindawi Publishing Corporation, Journal of Chemistry, Vol. 2016, 18 p., Israel, 2016.

MORAIS, C.G.D.P. **Beneficiamento de Resíduo Atmosférico de Petróleo por Destilação Catalítica.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. UFRN – PPGCEP. Natal, 2019.

PARISOTTO, G. **Determinação do Número de Acidez Total em Resíduo de Destilação Atmosférica e de Vácuo do Petróleo Empregando a Espectroscopia no Infravermelho (ATR-FTIR) e Calibração Multivariada.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria. UFSM – PPGQ. Santa Maria, 2007.

PATRICK BARRIE'S PROGRAM FOR SOLVING CUBIC EQUATIONS OF STATE. Disponível em: <<http://people.ds.cam.ac.uk/pjb10/thermo/pure.html>>. Acesso em: 15 de Setembro de 2022.

PEREIRA, J.S.F. **Determinação de Cloreto por Cromatografia de Íons em Petróleo Extrapesado, Coque e Resíduo de Vácuo após Decomposição em Sistema Fechado por Combustão Iniciada por Microondas.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria. UFSM – PPGQ. Santa Maria, 2007.

QUINTERO, L.C.Q. **Fracionamento e Análise de Asfaltenos Extraídos de Petróleos Brasileiros.** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro. UFRJ – PPGTPQB. Rio de Janeiro, 2009.

QUIRINO, F.A.B. **Simulação do Processo de Desasfaltação de Petróleo Pesado para obtenção de Asfaltenos e Óleo Lubrificante.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.

SANTESTEVAN, V.A. **Caracterização de Frações de Petróleo Brasileiro por Cromatografia Gasosa.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

SEGUNDO, P.C.S. **Átomos próximos à superfície: interação de Van der Waals e Diodo laser acoplado à transição atômica: realimentação incoerente.** Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal da Paraíba. UFP – CCEP. João Pessoa, 2005.

SOUZA, F.L.N.; et al. **Solubilidade de Polímeros: Uma Revisão Prática dos Parâmetros Termodinâmicos.** In: XIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão, UFRPE, Recife, 2013.

SOUZA, R.A.; OLIVEIRA, A.A.; CARDENAS, V.O. **Simulação do Processo de Desasfaltação a Propano**. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Unicamp, Campinas, 2015.

STEDILE, F. A. **Aplicação de equações de estado para estimativa do parâmetro de solubilidade do petróleo e de sua mistura com o CO₂ em condição de reservatório**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Petróleo). Universidade Federal de Pelotas. UFPel – CEng. Pelotas, 2018.

TARDIOLI, P.W. **Termodinâmica para Engenharia**. 1. ed. São Carlos: UFSCar, 2011.

TRAVALLONI, L. **Desenvolvimento de Equação de Estado para Fluidos Confinados**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS. Divisão de Bibliotecas. **Manual para normalização de trabalhos científicos: dissertações, teses e trabalhos acadêmicos**. Disponível em: <
http://sisbi.ufpel.edu.br/arquivos/PDF/Manual_Normas_UFPel_trabalhos_acad%C3%AAmicos.pdf >. Acesso em: 01 jul. 2021.

WILSON, R.E.; KEITH, P.C.; HAYLETT, R.E. **Liquid Propane: Use in Dewaxing, Deasphalting and Refining Heavy Oils**. In: Chemical Engineering Congress of the World Power Conference, London, 1936.

WINTER, A. **Caracterização de Frações Ultra Pesada de Petróleo Nacional por Meio do Processo de Destilação Molecular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

