



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102014020136-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102014020136-0

(22) Data do Depósito: 14/08/2014

(43) Data da Publicação Nacional: 16/02/2016

(51) Classificação Internacional: G01N 33/28; G01N 1/31.

(54) Título: DISPOSITIVO E PROCESSO PARA MONITORAMENTO DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES. CGC/CPF: 32479123000143. Endereço: AV. FERNANDO FERRARI, 514,, VITÓRIA, ES, BRASIL(BR), 29075-910; PETROLEO BRASILEIRO S. A. - PETROBRAS. CGC/CPF: 33000167000101. Endereço: Av. República do Chile, 65, Centro, Rio de Janeiro, RJ, BRASIL(BR), 29052-010

(72) Inventor: ROBERTA QUINTINO FRINHANI CHIMIN; FLORA GOMES MACHADO; MAJORIE MARA MALACARNE; TAMIRES ALIPRANDI LIMA; ALEXANDRE DE OLIVEIRA GOMES; REGINA CELIA LOURENÇO GUIMARÃES; EUSTÁQUIO VINÍCIUS RIBEIRO DE CASTRO; SÍLVIA RIBEIRO DE SOUZA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 14/08/2014, observadas as condições legais

Expedida em: 06/07/2021

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo

"DISPOSITIVO E PROCESSO PARA MONITORAMENTO DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS"

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção encontra seu campo de aplicação entre os dispositivos e processos para o monitoramento da presença de produtos ácidos durante o fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, especialmente petróleo. Preferencialmente, o dispositivo e processo propostos são utilizados durante os processos que envolvam o tratamento e processamento de petróleos, suas frações e derivados, na presença de compostos capazes de monitorar e reduzir os problemas de corrosão advindos da presença de ácidos nas referidas misturas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] A presença de impurezas no petróleo traz muitos desafios, uma vez que problemas de corrosão nos ambientes de refino são muito comuns. Em uma refinaria existem vários pontos e tipos de corrosão, sendo crítica e economicamente importante a corrosão em sistemas de topo de colunas de destilação atmosférica (GONÇALVES, J. C. *Estudo de corrosão em sistemas de topo de unidades de destilação de petróleo-avaliação em laboratório de inibidor de corrosão comercial e agentes neutralizantes*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007).

[003] A dessalgação nos campos de produção caracteriza-se como uma das etapas iniciais do tratamento

do óleo cru para refino. Entretanto, o tratamento nos campos de produção não é suficiente para o processamento do óleo na torre de destilação, sendo necessário o processo de dessalgação na refinaria.

[004] A destilação do óleo cru em uma torre de destilação atmosférica é a principal etapa do refino do óleo e, portanto, estas unidades são mais comprometidas por situações de corrosão. A destilação consiste no fracionamento do óleo cru, já previamente tratado nos campos de produção para a redução dos teores de água, sais e sedimentos, originando determinados produtos de acordo com a pressão de vapor e o ponto de ebulição de cada um deles.

[005] Nas refinarias, as misturas contendo os variados tipos de petróleos brasileiros estão sendo tratadas com atenção, pois os mesmos têm provocado alterações de pH no topo das torres de destilação em virtude da presença de ácidos provenientes da hidrólise de cloretos, e de ácidos carboxílicos de cadeia curta provenientes de evaporação ou degradação de ácidos de alta massa molar.

[006] A redução dos sais no petróleo é fundamental para evitar a presença de cloretos nos sistema de topo das torres de destilação de refinarias. Os cloretos, principalmente de cálcio e magnésio, sofrem hidrólise em presença de água e temperaturas entre 150 e 350 °C (GRAY, M. R.; EATON, P. E.; LE, T. *Kinetics of hydrolysis of chloride salts in model crude oil. Pet Sci Technol*, 26, 1924-1933, 2008). Os ácidos carboxílicos , como os naftênicos comumente presentes no petróleo, podem

catalisar este processo. Estas condições são comuns nos ambientes de refino e o resultado deste processo de hidrólise é a formação do ácido clorídrico que tende a se acumular na água que se encontra presente no topo das torres do refino. Se não forem tomadas medidas mitigadoras, como por exemplo, o uso de produtos básicos e neutralizadores, o acúmulo do ácido clorídrico na água vai reduzindo o pH, iniciando o processo corrosivo.

[007] É sabido que a utilização desses neutralizadores no refinamento do petróleo demandam grandes gastos, se comparado a petróleos que não necessitem da utilização dos mesmos.

[008] Adicionalmente, nas refinarias, o petróleo com excesso de sal (que gera compostos ácidos) afeta a carga das unidades, ocasionando a sua redução do volume a ser processado, diminui o tempo de campanha (período compreendido entre a partida e a parada de uma unidade para limpeza, inspeção e reparos), aumenta excessivamente o tempo de parada e acarretando substituição mais frequente de equipamentos, devido à corrosão provocada pelos ácidos formados. (Abdul-Wahab, S.; Elkamel A.; MadhuranThakan, C. R.; Al-Otaibi M. B.; **Chemical Enginheering and Processing** 2006, 45, 568).

[009] A patente brasileira PI0403556-9 apresenta um "Processo para a redução de acidez de misturas de hidrocarbonetos" por intermédio do tratamento térmico de correntes de hidrocarbonetos, tais como petróleos, frações e seus derivados na presença de catalisador gasto de hidrorrefino, ou seja, que já tenha sido utilizado em unidades de hidrotreatamento de uma refinaria.

[010] A patente citada apresenta um método para reduzir, porém não eliminar, compostos ácidos de misturas de hidrocarbonetos. É sabido que nenhum processo utilizado nas unidades de refino consegue extinguir os compostos ácidos presentes nestas misturas. E mesmo misturas que apontem baixos teores de compostos ácidos estão susceptíveis a causarem corrosão.

[011] Logo, a vantagem da patente aqui proposta é possibilitar à simulação de um processo semelhante à realidade da refinaria, favorecendo uma antecipação das ações preventivas necessárias para a diminuição dos custos em geral associados ao problema como, por exemplo, o período além do qual os equipamentos deverão ser avaliados com maior cuidado ou, por quanto tempo e sob quais condições os equipamentos funcionarão, ou no caso de operações muito críticas, simplesmente a substituição.

[012] A patente WO200188063-A "Vapor Phase Neutralization in Integrated Solvent Deasphalting and Gasification" apresenta um processo para tratamento de óleo pesado envolvendo o aquecimento do óleo que contém os sais de cálcio e de magnésio. Especificamente, a invenção refere-se à conversão dos sais a óxidos não corrosivos e, em seguida, opcionalmente, a remoção desses óxidos do óleo pesado durante desasfaltação. O processo integra processos de gaseificação, desasfaltação com solvente, e a neutralização da fase de vapor para melhorar a economia, para remover os sais e obter frações úteis, que de outro modo seriam desperdiçados. Entretanto, conforme salientado anteriormente, nenhum processo utilizado nas unidades de refino consegue extinguir os compostos ácidos presentes

nestas misturas, e mesmo a mínima quantidade restante destes compostos é capaz de levar a prejuízos financeiros ocasionados pela corrosão. A patente WO200188063-A faz uso também de neutralizantes para controlar a corrosão. Atualmente são utilizados diversos métodos para prevenir a corrosão, quase todos baseados em ações práticas corretivas, como o controle do pH dos topos das torres de destilação. Além disso, o uso de neutralizantes para evitar os prejuízos causados pela corrosão podem também levar a formação de depósitos em pontos próximos ao permutador de calor, na linha de vapor e no condensador do topo, sendo mais um agravante.

[013] Dessa forma, a invenção aqui proposta utiliza um dispositivo e método para prevenir danos e perdas causados pela corrosão nas refinarias, reduzindo os impactos desse problema na economia. O método e dispositivo propostos podem simular e prever com clareza às estimativas e riscos de corrosão de quaisquer misturas de hidrocarbonetos durante o processo de fracionamento.

[014] A solução encontrada para a problemática da geração de compostos ácidos nos sistemas de fracionamento de petróleo baseia-se no monitoramento e avaliação da evolução de ácidos gerados durante a destilação de petróleos. O dispositivo e processo aqui propostos caracterizam-se pela coleta, identificação e quantificação de vapores ácidos no topo da unidade de fracionamento de petróleo.

[015] Em laboratório, o petróleo é fracionado pela destilação, sendo realizada de acordo com as normas ASTM D2892 e D5236 (que aqui são incorporadas como

referência), que permitem obter a curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), que é uma das características que ditarão o valor de mercado do óleo em análise. Esse procedimento padronizado visa relacionar a proporção percentual de cada derivado do petróleo em relação a sua carga original, a partir da separação de grupos de componentes por temperatura de ebulição. Contudo, produtos ácidos comumente são gerados durante o processo de destilação e podem alcançar o topo das unidades destiladoras sem, no entanto, serem avaliados ou identificados. Dessa forma, o dispositivo e o processo aqui propostos caracterizam-se por um sistema de captura no topo da coluna de destilação, possibilitando o monitoramento da presença de produtos ácidos de forma a não comprometer a destilação e consequente obtenção da curva PEV para os petróleos estudados.

[016] Desta forma, o monitoramento de ácidos gerados durante a destilação de misturas de hidrocarbonetos, especificamente petróleos, apresenta resultados eficientes, sendo que o dispositivo e método propostos possibilita uma análise individual dos petróleos para avaliar o comportamento de cada petróleo considerando as condições de processamento e a composição química. Adicionalmente, o método proposto fornece informações importantes sobre a evolução de ácidos durante a destilação, auxiliando no entendimento de possíveis causas de corrosão e permitindo ações de controle e prevenção dos efeitos deste fenômeno.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[017] De um modo amplo, a presente invenção trata de um dispositivo e processo para monitoramento da presença de produtos ácidos durante fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, preferencialmente petróleos. O dispositivo em questão caracteriza-se por compreender dispositivo coletor (101) composto por unidades coletoras (102) preenchidas com pérolas de vidro, preferencialmente impregnadas com carbonato de sódio ou outros carbonatos de metais alcalinos. As unidades coletoras em questão são fabricadas preferencialmente em vidro e formato cilíndrico oco. O processo caracteriza-se por compreender coleta, identificação e quantificação de vapores ácidos no topo da unidade de fracionamento de mistura de hidrocarbonetos, especialmente petróleo, com a utilização do dispositivo (101) aqui proposto.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS/DESENHOS

[018] A estrutura e operação da invenção, juntamente com vantagens adicionais da mesma podem ser melhor explanadas e compreendidas mediante referência aos desenhos em anexo e a seguinte descrição:

[019] A **Figura 1** anexa mostra todas as partes relevantes do sistema de destilação à pressão atmosférica incluindo o dispositivo para o monitoramento da presença de produtos ácidos durante o fracionamento de misturas de hidrocarbonetos. (101) Dispositivo coletor para monitoramento da presença de produtos ácidos durante

fracionamento de misturas de hidrocarbonetos; (102) Unidade coletora.

[020] A Figura 2 anexa mostra o aspecto interno de uma unidade coletora de produtos ácidos (102) detalhadamente em cortes A) longitudinal e B) transversal.

[021] A Figura 3 anexa mostra em detalhe todas as partes relevantes do dispositivo para o monitoramento de um sistema de destilação à pressão reduzida incluindo o dispositivo para o monitoramento da presença de produtos ácidos durante o fracionamento de mistura de hidrocarbonetos. (101) Dispositivo de captura para monitoramento da presença de produtos ácidos durante fracionamento de misturas de hidrocarbonetos; (102) unidade coletora; (301) *cold trap*; (302) Sensor de pressão; (303) Controlador de pressão; (304) Bomba de vácuo.

[022] A Figura 4 anexa apresenta as partes referentes à unidade coletora, como comprimento total (401); comprimento interno, exceto as bordas (402); e as partes referente à unidade coletora e seu respectivo adaptador, como diâmetros internos dos bocais (403 e 404) espessura dos bocais (405).

[023] A Figura 5 anexa apresenta micrografias das pérolas antes da extração (A) e após a extração (B) de cloretos.

[024] A Figura 6 anexa demonstra difratogramas das pérolas antes da extração (A) e após a extração (B) de cloretos.

[025] A Figura 7 anexa demonstra (A) Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação e (B) Análise quantitativa de ácidos de cadeia

curta por etapa de destilação. As siglas são: C1 = ácido fórmico, C2 = ácido acético, C3 = ácido propiônico, C4 = ácido butírico.

[026] A Figura 8 anexa demonstra os ácidos gerados nas duplicatas de destilação.

[027] A Figura 9 anexa demonstra (A) Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta e (B) Análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação.

[028] A Figura 10 anexa demonstra a comparação entre as quantidades de ácidos geradas no processo de destilação de petróleo.

[029] A Figura 11 anexa demonstra análise quantitativa de ácidos de cadeia curta por etapa de destilação de petróleo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[030] A invenção contempla um dispositivo e um processo para o monitoramento da presença de produtos ácidos durante o fracionamento de mistura de hidrocarbonetos, especialmente petróleo.

[031] O dispositivo e processo aqui propostos baseiam-se no monitoramento e avaliação da evolução de ácidos gerados durante a destilação de misturas de hidrocarbonetos. A invenção caracteriza-se pela coleta, identificação e quantificação de vapores ácidos no topo da unidade de fracionamento de mistura de hidrocarbonetos, especialmente petróleo.

- Dispositivo para o monitoramento da presença de produtos ácidos durante o fracionamento de mistura de hidrocarbonetos.

[032] A invenção trata-se de dispositivo específico (sistema de captura) adaptáveis ao topo da coluna de uma unidade de destilação (de dimensões variadas) de mistura de hidrocarbonetos para coleta de vapores ácidos (principalmente ácido clorídrico e ácidos carboxílicos leves de um a quatro átomos de carbono) (Figura 1).

[033] Para a montagem do dispositivo de captura (101) de vapores ácidos no topo da unidade de destilação são utilizadas unidades coletoras (102), cada uma fabricada em vidro borossilicato temperado, individuais, ocas em formato cilíndrico, preferencialmente em número maior que 3. Este sistema é composto por um conjunto de unidades coletoras recheadas com pérolas de vidro impregnadas com carbonato de sódio ou outros carbonatos de metais alcalinos (Figura 2).

[034] A impregnação consiste, primeiramente, em manter as pérolas de vidro espalhadas e em repouso por $24,0 \pm 0,5$ h em solução de carbonato de sódio a $2,0 \pm 0,1$ % (m/v). Após este período, as pérolas submersas na solução são levadas à estufa com circulação de ar a 60 ± 5 °C até a secagem completa. As pérolas de vidro impregnadas são então utilizadas para o preenchimento total da(s) unidades coletor(as).

[035] Cada unidade coletora (102) é interligada a outra por meio de garras e o'rings lubrificadas a fim de se evitarem vazamentos. Os frascos e garras são confeccionados sob medida para adaptação ao

sistema descrito.

[036] A fixação do dispositivo coletor na unidade de destilação ocorre da seguinte maneira: a primeira unidade coletora é unida a um adaptador (uma vidraria de saída) que é ligado a uma mangueira, que, por sua vez, está ligada ao topo da coluna de destilação (saída do condensador superior). A última unidade coletora é conectada a um adaptador (igual ao da primeira unidade coletora) para evitar o vazamento das pérolas de vidro quando a destilação ocorre sob pressão atmosférica (760 mmHg), que também está conectado a uma mangueira.

[037] Durante as etapas de destilação que ocorrem sob pressões reduzidas (100 ou 2 mmHg), a última unidade coletora do conjunto é conectada a uma mangueira, com o auxílio de garras e *o'rings*, e posteriormente a um frasco (*cold trap*) (301) resfriado com nitrogênio líquido para evitar eventuais perdas de produtos para a bomba de vácuo (304). Entre o *cold trap* e a bomba de vácuo existem o sensor de pressão (302) e o controlador de pressão (303). Na sequência, este frasco é por fim conectado a bomba de vácuo (304) com o auxílio de uma mangueira. A cada etapa de destilação, todo o sistema de captura no topo da unidade destiladora é substituído (Figura 3).

- Processo para o monitoramento da presença de produtos ácidos durante o fracionamento de misturas de hidrocarbonetos.

[038] O processo objeto da presente invenção é utilizado durante os processos que envolvem o tratamento e processamento de misturas de hidrocarbonetos, em especial

petróleos, suas frações e derivados. Tal processo contempla o monitoramento da presença de produtos ácidos durante o fracionamento de petróleos, suas frações e derivados, utilizando o dispositivo aqui proposto para tal fim. Tal processo é realizado durante o fracionamento da mistura de hidrocarbonetos por meio de um processo de destilação incrementado.

[039] Para que o processo em questão seja realizado de modo adequado, para a montagem do dispositivo de captura de vapores ácidos no topo da unidade de destilação são utilizadas unidades coletoras preenchidas por pérolas de vidro impregnadas com carbonato de sódio, unidas por garras e o'rings lubrificados a fim de se evitar vazamentos. Posteriormente, o sistema de coletores é fixado no topo da coluna de destilação (saída do condensador superior) e a cada nova etapa de destilação um novo sistema de captura, constituído por quatro frascos, é introduzido na unidade.

[040] As etapas para o fracionamento, estabelecidas pela norma ASTM D 2892, consistem em destilar o petróleo a pressão atmosférica (Figura 1) e pressões reduzidas de 100 e 2 mmHg (Figura 3). A destilação procede-se a pressões reduzidas para evitar o craqueamento térmico do óleo, uma vez que outros cortes em temperaturas mais elevadas são necessários.

[041] O balão de destilação e os anéis de Raschig de vidro ou similares, limpos e secos, são pesados e suas massas registradas para posterior fechamento de balanço de massa. Após a obtenção de uma amostragem homogênea da amostra, a mesma é colocada no balão de

destilação, em que a carga máxima varie de $\frac{1}{2}$ (meio) a $\frac{3}{4}$ (três quartos) da capacidade total do balão. A massa da amostra da amostra é registrada.

[042] O balão é fixado na parte inferior da coluna de destilação e após este procedimento, os anéis de Raschig previamente pesados e o termopar interno para controle do aquecimento do petróleo são inseridos no mesmo. Outro termopar é inserido entre a manta inferior e o balão para acompanhamento da temperatura da interface e finalmente cobre-se o balão com a manta superior. Ligam-se os aquecedores, dispositivos de controle e instrumentos para iniciar a operação.

[043] As destilações das misturas de hidrocarbonetos são efetuadas em batelada, em três diferentes níveis de pressão: 760 mmHg, 100 mmHg e 2 mmHg. Estas diferentes etapas são necessárias para a obtenção do ponto final de corte de $400.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ AET (Atmospheric Equivalent Temperature). Apesar das diferenças entre a metodologia de laboratório e o processo industrial, a metodologia ASTM D 2892 é utilizada como meio para a obtenção da curva de Pontos de Ebulição Verdadeira (PEV), amplamente empregada na avaliação de petróleos para previsão de rendimentos de derivados durante o processo de refino.

[044] A coluna de fracionamento utilizada deve ser, preferencialmente, uma coluna de pratos perfurados do tipo "Oldershaw" ou similar, atendendo a norma no número de estágios teóricos, 14 a 18 da ASTM.

[045] À pressão atmosférica, o banho responsável pela refrigeração do condensador principal

inicia a operação a -20.0 ± 0.1 °C e o banho do receptor dos cortes é mantido a 10.0 ± 0.1 °C.

[046] Na etapa a 100 mmHg, mantem-se as temperaturas dos banhos a 25.0 ± 0.1 °C, enquanto que a 2 mmHg os banhos são mantidos a 30.0 ± 0.1 °C para evitar a cristalização da cera dos cortes mais pesados. O aquecimento da amostra na pressão planejada é iniciado regulando-se a quantidade de calor fornecida à manta do balão de forma a manter uma taxa de ebulição constante.

[047] Liga-se a manta de aquecimento da coluna e mantem-se a temperatura desta em aproximadamente 40.0 ± 0.1 °C abaixo da temperatura do petróleo no balão. No momento em que se observa o início efetivo da destilação, evidenciado pelo aparecimento de vapor no topo, o aquecimento da manta da coluna deve ser ajustado para manter-se 5 ± 1 °C abaixo da temperatura do vapor.

[048] Em todas as destilações, a diminuição da pressão do sistema deve ser realizada por etapas, ou seja, para cada pressão, ao ser atingida a temperatura de ebulição de 310.0 ± 0.1 °C na amostra, a válvula de refluxo e o aquecimento do sistema são desligados, interrompendo com isso a retirada de produtos. Este procedimento é necessário a fim de se evitar o craqueamento da amostra. Somente após o resfriamento da carga é que há a redução da pressão do sistema. Para cada etapa sub-atmosférica, inicialmente liga-se o controlador de pressão e a bomba de vácuo e programa-se o controlador de acordo com a pressão desejada. Utiliza-se uma razão de refluxo de 5:1 na etapa a pressão atmosférica e 100 mmHg e uma razão de refluxo de 2:1 na etapa a 2 mmHg. Na etapa de destilação atmosférica, ocorre

refluxo total durante 30 minutos quando a temperatura de topo atinge 100 °C.

[049] Com o resfriamento da carga após as etapas atmosférica e 100 mmHg, na sequência, liga-se a bomba de vácuo e mantém-se o sistema sob pressão reduzida a 2 mmHg, sem aquecimento, durante 6 ± 1 h. Este procedimento é necessário para favorecer a condução dos gases possivelmente gerados até o sistema de captura no topo da unidade. O produto gasoso proveniente das reações de sais inorgânicos no petróleo chega ao topo da unidade, no entanto não percorre espontaneamente o trajeto necessário para alcançar as pérolas de vidro em virtude das muitas conexões necessárias para a adaptação do sistema de captura. Sendo assim foi indispensável esta etapa intermediária. Não foi necessário realizar este procedimento após a etapa de destilação a 2 mmHg uma vez que o sistema já foi mantido sob esta pressão durante esta fase.

[050] Os cortes podem ser retirados por temperatura ou volume estipulados. Atingindo-se a meta estabelecida, o tubo direcionador é girado fazendo com que cada corte seja recolhido em frascos diferentes.

[051] Depois de finalizada cada etapa da destilação, o aquecimento é desligado e a manta superior do balão é retirada para resfriamento do resíduo. A pressão do sistema é mantida até que o óleo atinja uma temperatura de 150 ± 1 °C. Neste momento, realiza-se um aumento gradativo da pressão interna do sistema até a atmosférica, quando o balão de destilação pode ser removido do sistema e pesado. Determina-se a massa do resíduo.

[052] Os frascos contendo os cortes são retirados do sistema, pesados e separados para posterior determinação da salinidade.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1 - Dimensionamento de dispositivo para o monitoramento da presença de produtos ácidos durante o fracionamento de petróleos para um sistema de destilação manual

[053] Um dos modos de composição do presente dispositivo aqui proposto é fabricado de vidro borossilicato temperado, composto de 4 unidades coletoras em formato cilíndrico, unidos por o'rings lubrificados e interligados por garras. Cada unidade coletora é oca e apresenta as seguintes especificações de medida, conforme Figura 4 (A):

[054] - 16,2 cm de comprimento total (401);

[055] - 14 cm de comprimento interno - excetuando-se as bordas (402);

[056] - 2,3 cm de diâmetro interno ao longo do corpo do cilindro (403);

[057] - 2,7 cm de diâmetro interno dos bocais (404);

[058] - 1,1 cm de espessura dos bocais (405).

[059] Para a conexão da primeira unidade coletora à unidade destiladora utilizou-se um adaptador fabricado em vidro borossilicato, com bocais em uma das extremidades nas mesmas dimensões dos coletores individuais

e na outra extremidade uma conexão com diâmetro adaptável a uma mangueira qualquer (Figura 4 (B)).

[060] As pérolas de vidro que são utilizadas para preencher cada unidade coletora são fabricadas em vidro borossilicato com diâmetros variados de 2 a 5 mm. Para a impregnação das pérolas de vidro com carbonato de cálcio, adotou-se um volume de 300 mL de solução de carbonato de sódio para cada 5 medidas da unidade coletora preenchidas com pérolas limpas.

[061] É importante destacar que os tamanhos das partes da unidade coletora poderão variar de acordo com a unidade destiladora disponível, sendo proporcional à vidraria destiladora.

EXEMPLO 2 - Teste de Eficiência de Captura dos Vapores pelas Pérolas de Vidro

[062] Testes de eficiência do dispositivo para captura de ácido clorídrico pelas pérolas foram realizados a fim de avaliar a eficiência da metodologia proposta e validação para o monitoramento da presença de produtos ácidos durante o fracionamento de petróleos.

[063] Após impregnação das pérolas de vidro, as mesmas foram submetidas a um sistema de evolução de cloreto de pequeno porte para os testes de eficiência. Primeiramente, promoveu-se a reação de uma massa conhecida de NaCl(s) com H_2SO_4 concentrado, gerando-se o HCl(g) . Durante a reação, o NaCl(s) presente no Schlenk foi mantido sob aquecimento em banho-maria a 60 °C. A ascendência do gás produzido foi favorecida por um fluxo de argônio. Além disso, utilizou-se um frasco lavador de gás contendo água, localizado após o sistema de captura, para avaliar se os

quatro coletores contendo as pérolas seriam suficientes para a coleta do ácido produzido. Este teste foi verificado com papel indicador de pH, que acusaria a acidez na água caso o ácido ultrapassasse o sistema. Após 2 horas nesse sistema, as pérolas de cada coletor foram extraídas e quantificadas separadamente.

[064] Ao final da destilação foram gerados quatro coletores de pérolas de vidro, totalizando doze amostras para análise. As pérolas de cada coletor foram extraídas e analisadas separadamente.

[065] O procedimento para extração consistiu em adicionar 100 mL de água ultrapura às pérolas de vidro, e, logo em seguida as mesmas foram mantidas sob agitação constante por trinta minutos com o auxílio de um agitador magnético. Decorrido esse tempo as mesmas foram separadas do seu extrato aquoso utilizando um funil de Büchner, e lavadas com mais 100 mL de água ultrapura com o objetivo de transferir quantitativamente todo o sal remanescente.

[066] Para a eliminação de interferentes, principalmente do carbonato que encontrava-se aderido as pérolas, acrescentaram-se 20 mL de HNO_3 5 mol.L⁻¹ ao extrato, o qual foi fervido por cerca de dez minutos até a total eliminação dos mesmos.

[067] Após o resfriamento da solução, a quantificação dos sais foi realizada por potenciometria através de alíquotas retiradas do extrato aquoso. O volume do extrato aquoso final obtido consistiu em aproximadamente 210 mL.

[068] Os quatro testes de captura realizados com as pérolas de vidro impregnadas com carbonato de sódio

2 % (m/v) no sistema de pequeno porte mostraram resultados satisfatórios, conforme apresentados na Tabela a 1. A captura do ácido clorídrico foi muito eficiente, visto que o rendimento de todos os testes foi superior a 90 %. Esta pequena perda pode estar relacionada ao sal remanescente que ficou aderido nas paredes e no fundo do Schlenk após a reação e que não foi quantificado.

Tabela 1. Dados dos testes de eficiência de captura de HCl.

Teste de captura	Eficiência (%)
1	94,2
2	92,5
3	92,8
4	90,7

EXEMPLO 3 - Teste de eficiência de extração dos sais das pérolas de vidro

[069] Testes foram realizados com o intuito de avaliar a eficácia do procedimento adotado para a extração dos sais aderidos às pérolas. Estes testes foram efetuados nas mesmas pérolas utilizadas no sistema de captura de pequeno porte mostrado anteriormente.

[070] Tomou-se uma amostra representativa das pérolas com cloretos e outra amostra de pérolas após o processo de extração dos mesmos. As pérolas foram maceradas e analisadas separadamente por Microscopia Eletrônica de Varredura no equipamento JEOL 6360LV, do LUCAR/CCS/UFES, e por Difractometria de Raios-X no difratômetro XRD-6000, fabricante SHIMADZU, do DFIS/CCE/UFES. Estas análises foram realizadas com o intuito de observar a presença dos

sais após a captura e avaliar a total remoção dos mesmos das pérolas após a extração.

[071] A Figura 5 mostra as fotomicrografias obtidas pelas medidas de MEV das pérolas maceradas, antes e após a extração. Os resultados mostraram a notável presença dos sais de cloreto aderidos às pérolas antes da extração (A), assim como a total remoção destes sais após o procedimento de extração adotado (B).

[072] Os resultados observados nas micrografias foram confirmados pelos difratogramas obtidos, conforme Figura 6. Os resultados mostraram a presença dos sais aderidos às pérolas logo após o teste de captura, anteriormente a extração. Além disso, comprovou-se a eficiência da metodologia para a extração das pérolas, uma vez que se verificou a total isenção de sais nas mesmas após este processo. O difratograma(B) mostra a presença exclusiva do SiO_2 , composição básica do vidro.

EXEMPLO 4 - Evolução de ácido clorídrico

[073] Para avaliar a evolução de cloretos durante o processo de destilação utilizando o dispositivo foi realizado um balanço mássico da salinidade após as destilações. Espera-se que a somatória total dos teores de sais encontrados em todos os produtos provenientes da destilação seja aproximadamente igual aos teores iniciais encontrados no óleo cru.

[074] A partir das massas de sais obtidas foi possível calcular o percentual de evolução de cloretos correspondente à diferença entre os sais quantificados inicialmente no petróleo e os sais quantificados no resíduo após a destilação. Também foi calculada a perda dos sais

após a destilação. Esta perda corresponde à diferença entre os sais inicialmente presentes no petróleo e os sais quantificados no sistema de captura adaptado no topo e nos diferentes produtos oriundos da destilação.

[075] Os percentuais de evolução de cloretos e as perdas de cada destilação dos petróleos A, B, C, D, E e F foram determinados, e esses podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 1. Percentuais de evolução de cloretos e perdas das destilações dos petróleos

Amostra	Evolução de cloretos (%)	Perda (%)
Petróleo A1	16,0	6,9
Petróleo A2	12,5	3,1
Petróleo B1	6,1	3,2
Petróleo B2	5,7	2,7
Petróleo C1	59,6	2,0
Petróleo C2	63,0	6,5
Petróleo D1	38,0	2,5
Petróleo D2	34,4	2,5
Petróleo E1	66,7	2,6
Petróleo E2	61,1	2,8
Petróleo F1	60,7	2,7
Petróleo F2	56,1	2,4

[076] Os dados necessários para a obtenção dos balanços mássicos da salinidade dos petróleos estudados serão apresentados detalhadamente na sequência.

EXEMPLO 5 - Caracterização dos Petróleos Destilados

[077] Seis petróleos da costa brasileira foram estudados. Para tal foram selecionados dois petróleos de alta concentração salina, denominados Petróleos A e B, dois petróleos de baixa concentração salina, denominados petróleos D e F, e dois petróleos dessalgados (salinidade dentro dos padrões da refinaria), denominados petróleos C e E.

[078] As caracterizações desses óleos crus quanto a seu °API, NAT e teor de água referente as amostras podem ser observadas na Tabela 3. Os resultados estão apresentados com os respectivos desvios-padrão das medidas, com exceção do °API.

Tabela 3. Caracterização das amostras de petróleo.

Amostra	°API	NAT (mg KOH.g ⁻¹)	Teor de água (%)
Petróleo A1	25,9	1,13±0,02	0,9±0,0(1)
Petróleo A2	25,9	1,15±0,01	0,9±0,0(1)
Petróleo B1	25,7	0,75±0,00(3)	1,8±0,0(1)
Petróleo B2	25,7	0,74±0,00(1)	1,8±0,0(1)
Petróleo C1	28,2	0,23±0,01	0,035±0,003
Petróleo C2	28,2	0,23±0,01	0,038±0,001
Petróleo D1	25,2	0,41±0,00(4)	0,2±0,0(01)
Petróleo D2	25,2	0,40±0,01	0,2±0,0(01)
Petróleo E1	29,6	0,28±0,00(2)	0,04±0,0(01)
Petróleo E2	29,6	0,28±0,00(2)	0,04±0,0(01)
Petróleo F1	24,1	0,22±0,00(3)	0,1±0,0(01)
Petróleo F2	24,1	0,22±0,00(1)	0,1±0,0(01)

[079] Os seis óleos selecionados, nomeados de petróleos A, B, C, D, E e F, foram destilados em duplicata para fins comparativos.

[080] Para avaliar a evolução de cloretos durante o processo de destilação foi realizado um balanço mássico da salinidade após as destilações. Espera-se que a somatória total dos teores de sais encontrados em todos os produtos provenientes da destilação seja aproximadamente igual aos teores iniciais encontrados no óleo cru.

[081] A partir das massas de sais obtidas foi possível calcular o percentual de evolução de cloretos e a perda dos sais resultantes após cada destilação.

Petróleo A

[082] Os balanços mássicos da salinidade de ambas as destilações do petróleo A encontram-se na Tabela 4:

Tabela 4. Balanços de massa da salinidade do Petróleo A

Identificação	Destilação de A1		Destilação de A2		
	m_{am} (g)	C_{sal} ($mg \cdot kg^{-1}$) *	m_{sal} (g)	m_{am} (g)	C_{sal} ($mg \cdot kg^{-1}$) * m_{sal} (g)
Amostra	2172,7	$2342,6 \pm 2,7$	5,0898	2238,4	$2209,5 \pm 6,9$ 4,9457
Resíduo	1178,7	$3634,9 \pm 11,3$	4,2743	1327,5	$3260,3 \pm 24,2$ 4,3280
Corte nafta	147,2	<LD	-	157,7	<LD -
Corte querosene	284,9	<LD	-	302,5	<LD -
Corte diesel	525,0	$65,0 \pm 0,2$	0,0341	420,2	$75,9 \pm 0,2$ 0,0319
Coletores 760 mmHg	2172,7	$53,5 \pm 0,2$	0,1160	2238,4	$49,3 \pm 0,0(1)$ 0,1104
Coletores 100 mmHg	2172,7	$33,2 \pm 0,0(1)$	0,0721	2238,4	$38,9 \pm 0,2$ 0,0871
Coletores 2 mmHg	2172,7	$54,8 \pm 0,2$	0,1191	2238,4	$50,5 \pm 0,1$ 0,1129
H ₂ O livre (nafta)	15,7	$4805,7 \pm 3,1$	0,0755	16,3	$5033,1 \pm 3,6$ 0,0820
H ₂ O livre (querosene)	1,0	$37989,8 \pm 127,6$	0,0380	0,9	$35070,7 \pm 75,2$ 0,0316
Hold up	425,9	$21,5 \pm 0,0(4)$	0,0092	396,9	$20,7 \pm 0,3$ 0,0082
Trap	11,5	$34,7 \pm 1,1$	0,0004	4,0238	$83,4 \pm 0,8$ 0,0003

[083] Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

[084] Entre as destilações do petróleo A não há diferença suficientemente significativa em relação às perdas. Houve similaridade entre os percentuais de evolução de cloretos uma vez que estes valores se encontram na mesma ordem de grandeza.

Petróleo B

[085] Os balanços mássicos da salinidade das destilações do petróleo B constam-se na Tabela 5:

Tabela 5. Balanços de massa da salinidade do Petróleo B.

Identificação	Destilação de B1		Destilação de B2			
	m_{am} (g)	C_{sal} ($mg \cdot kg^{-1}$) *	m_{sal} (g)	m_{am} (g)	C_{sal} ($mg \cdot kg^{-1}$) *	m_{sal} (g)
Amostra	2070,8	$3400,0 \pm 5,7$	7,0410	2014,7	$3303,4 \pm 2,1$	6,6553
Resíduo	1159,2	$5705,5 \pm 3,9$	6,6139	1076,2	$5844,7 \pm 7,1$	6,2901
Corte nafta	194,9	<LD	-	150,6	<LD	-
Corte querosene	267,5	<LD	-	277,4	<LD	-
Corte diesel	399,3	$27,7 \pm 0,2$	0,0110	448,5	$24,9 \pm 0,3$	0,0112
Coletores 760 mmHg	2070,8	$14,3 \pm 0,0(2)$	$\pm 0,0296$	2014,7	$14,6 \pm 0,0(1)$	0,0294
Coletores 100 mmHg	2070,8	$31,7 \pm 0,0(4)$	$\pm 0,0656$	2014,7	$32,6 \pm 0,0(1)$	0,0656
Coletores 2 mmHg	2070,8	$17,4 \pm 0,0(2)$	$\pm 0,0360$	2014,7	$14,4 \pm 0,0(1)$	0,0290
H ₂ O livre (nafta)	27,3	$1314,4 \pm 5,0$	0,0359	27,4	$1416,1 \pm 3,9$	0,0388
H ₂ O livre (querosene)	1,2	$9669,6 \pm 0,8$	0,0116	-	-	-
Hold up	409,5	$21,3 \pm 0,1$	0,0087	494,9	$19,5 \pm 0,4$	0,0096
Trap	3,9	$103,8 \pm 0,1$	0,0004	5,4	$105,2 \pm 2,5$	0,0006

[086] Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

[087] As duplicatas das destilações do petróleo B não mostraram diferença significativa em relação às perdas e houve boa similaridade entre os percentuais de evolução de cloretos. Embora os percentuais de evolução tenham sido pouco expressivos neste petróleo visto que os resultados obtidos para B1 e B2 foram, respectivamente, 6,1% e 5,7%, as perdas de sais nas duas destilações foram muito baixas indicando que a metodologia aplicada está se mostrando eficiente.

Petróleo C

[088] Os balanços mássicos da salinidade de ambas as destilações do petróleo encontram-se na Tabela 6:

Tabela 6. Balanços de massa da salinidade do Petróleo C.

Identificação	Destilação de C1			Destilação de C2		
	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹) *	m_{sal} (g)	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹) *	m_{sal} (g)
Amostra	2600,4	1,9	0,0049	2422,3	2,0	0,0048
Resíduo	1394,8	1,4	0,0020	1377,7	1,3	0,0018
Corte nafta	225,9	-	-	215,0	-	-
Corte querosene	364,0	-	-	344,1	-	-
Corte diesel	597,3	1,0	0,0006	471,6	2,2	0,0010
Coletores 760 mmHg	2600,4	0,2	0,0005	2422,3	0,2	0,0006
Coletores 100 mmHg	2600,4	0,1	0,0003	2422,3	0,03	0,0001
Coletores 2 mmHg	2600,4	0,04	0,0001	2422,3	0,08	0,0002
Hold up	511,6	2,7	0,0014	395,2	2,2	0,0009

[089] Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

[090] Os resultados das duplicatas do petróleo C estão na mesma ordem de grandeza em relação às perdas e houve grande semelhança entre os resultados dos percentuais de evolução de cloretos.

Petróleo D

[091] Os balanços mássicos da salinidade das destilações do petróleo D constam na Tabela 7.

Tabela 7. Balanços de massa da salinidade do Petróleo D.

Identificação	Destilação de D1		Destilação de D2			
	m_{am} (g)	C_{sal} ($mg \cdot kg^{-1}$) *	m_{sal} (g)	m_{am} (g)	C_{sal} ($mg \cdot kg^{-1}$) *	m_{sal} (g)
Amostra	2747,2	135,9 $\pm$ 1,0	0,3733	2639,6	141,2 $\pm$ 0,3	0,3727
Resíduo	1647,5	140,6 $\pm$ 0,3	0,2316	1497,0	163,3 $\pm$ 0,3	0,2445
Corte nafta	212,9	<LD	-	229,3	<LD	-
Corte querosene	322,0	<LD	-	296,5	<LD	-
Corte diesel	518,9	43,6 $\pm$ 0,2	0,0226	588,8	41,3 $\pm$ 0,1	0,0243
Coletores 760 mmHg	2,2	2744,7 $\pm$ 14,4	0,0060	3,1	3444,8 $\pm$ 8,0	0,0107
Coletores 100 mmHg	2747,2	20,5 $\pm$ 0,0(1)	0,0563	2639,6	19,3 $\pm$ 0,1	0,0509
Coletores 2 mmHg	2747,2	6,9 $\pm$ 0,1	0,0190	2639,6	4,5 $\pm$ 0,0(1)	0,0119
H ₂ O livre (nafta)	2747,2	7,7 $\pm$ 0,0(1)	0,0212	2639,6	5,4 $\pm$ 0,0(2)	0,0143
Hold up	525,2	13,9 $\pm$ 0,0(2)	0,0073	437,0	16,1 $\pm$ 0,4	0,0070

[092] Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

[093] As duplicatas do petróleo D foram idênticas em relação às perdas. Além disso, os percentuais de evolução de cloretos encontrados estão na mesma ordem de grandeza.

[094] No petróleo D ocorreu uma evolução de cloretos consideravelmente relevante, entretanto, a mesma não foi tão intensa quanto no petróleo C.

Petróleo E

[095] O petróleo E é um óleo dessalgado, similar a um petróleo de refino, e somente uma destilação foi efetuada no mesmo devido ao seu volume restrito. O balanço mássico da salinidade consta na Tabela 8.

Tabela 8. Balanços de massa da salinidade do Petróleo E.

Destilação de E1			Destilação de E2			
Identificação	m _{am} (g)	C _{sal}	m _{sal} (g)	m _{am} (g)	C _{sal} 1) *	m _{sal} (g)
		(mg.kg ⁻¹) *				
Amostra	2465,1	1,6±0,1	0,0039	2035,9	1,8±0,1	0,0036
Resíduo	1255,3	1,0±0,1	0,0013	1028,5	1,4±0,1	0,0014
Corte nafta	275,9	-	-	210,5	-	-
Corte querosene	232,9	-	-	277,7	-	-
Corte diesel	584,0	2,3±0,1	0,0013	507,8	1,9±0,1	0,0010
Coletores 760 mmHg	2465,1	0,213±0,003	0,0005	2035,9	0,282±0,003	0,0006
Coletores 100 mmHg	2465,1	0,015±0,001	0,00004	2035,9	0,050±0,001	0,0001
Coletores 2 mmHg	2465,1	0,014±0,001	0,00003	2035,9	0,050±0,001	0,000
Hold up	468,2	1,3±0,1	0,0006	439,5	0,7±0,1	0,0003

[096] Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

Petróleo F

[097] Os balanços mássicos da salinidade das destilações do petróleo F constam na Tabela 9.

Tabela 9. Balanços de massa da salinidade do Petróleo F.

Identificação	Destilação de F1			Destilação de F2		
	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹) *	m_{sal} (g)	m_{am} (g)	C_{sal} (mg.kg ⁻¹) *	m_{sal} (g)
Amostra	2074,7	82,1±0,5	0,1703	2533,6	84,8±1,1	0,2148
Resíduo	1303,7	51,4±0,8	0,0670	1802,1	52,3±1,6	0,0942
Porte nafta	167,7	<LD	-	177,1	<LD	-
Porte querosene	212,5	<LD	-	273,3	<LD	-
Porte diesel	354,4	66,8±0,3	0,0237	225,9	26,1±0,7	0,0059
Coletores 760 mmHg	2074,7	26,7±0,1	0,0554	2533,6	25,0±0,0(3)	0,0633
Coletores 100 mmHg	2074,7	4,3±0,0(1)	0,0088	2533,6	6,9±0,0(3)	0,0175
Coletores 2 mmHg	2074,7	3,7±0,0(1)	0,0076	2533,6	6,1±0,0(3)	0,0155
H ₂ O livre (nafta)	0,3	2606,1±1,1	0,0008	0,2	1720,4±1,0	0,0003
Total up	181,1	13,3±0,2	0,0024	414,0	31,5±0,2	0,0130

[098] Os resultados representam a média e o desvio padrão de duas determinações.

[099] Com relação às perdas, as duas destilações do petróleo F foram muito semelhantes. Os percentuais de evolução de cloretos encontrados foram próximos. (Se compararmos a presença de cloretos nos destilados, as destilações foram diferentes).

EXEMPLO 6 - Ensaios para verificação da evolução de ácidos orgânicos de cadeia curta

[0100] Foram realizados ensaios em três petróleos diferentes para verificar a evolução e captura de ácidos orgânicos de cadeia curta (fórmico, acético, propiônico e butírico) durante o processo de destilação.

Petróleo G

[0101] O petróleo G possui 29,5 °API, teor de água de 0,0447% e NAT de 0,41 mgKOH/g de amostra. Realizou-se a destilação desse óleo em duplicata. Foi realizada a qualificação e quantificação dos ácidos capturados no topo através da técnica de cromatografia de íons. Os resultados serão apresentados na forma da massa capturada de cada ácido por etapa de destilação (Erro! Fonte de referência não encontrada.10, Figura 7 A e B).

Tabela 10. Análise quantitativa dos ácidos de cadeia curta

Replicata	Etapas	C1 (μg)	C2 (μg)	C3 (μg)	C4 (μg)
1*	760	56,41	11015,26	123,83	<LD
	100	10,89	6481,44	66,30	<LD
	2	115,79	10742,18	588,63	215,60
2*	760	29,79	6395,97	180,86	<LD
	100	7,19	6325,87	77,55	<LD
	2	158,43	11076,08	752,88	139,41

[0102] Os ácidos capturados no topo podem ser provenientes de simples evaporação durante o processo de destilação, quando são constituintes do óleo, ou podem ser formados por degradação dos ácidos naftênicos pesados. Como esses ácidos apresentam baixo ponto de ebulição, a evaporação deve acontecer na primeira etapa (760 mmHg), de maneira que sua presença nas demais etapas da destilação sugere que os mesmos foram formados no meio (degradação térmica).

[0103] A Figura 8 apresenta um comparativo entre a quantidade de cada ácido gerado nas destilações realizadas em duplicata.

Petróleo H

[0104] O óleo H possui 27,0 °API e número de acidez total de 0,21 mgKOH/g de amostra. Foi realizada destilação em duplicata. A fim de estudos comparativos, o processo de aquecimento pelo qual cada alíquota do óleo foi submetida foi diferente em cada replicata, de modo que a 1ª destilação foi mais lenta até se atingir cerca de 150 °C na carga.

[0105] Os valores em massa dos ácidos de cadeia curta capturados por destilação do petróleo H são

apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**11. A Figura 9 (A) e (B) condensa esses resultados.

Tabela 11. Análise quantitativa dos ácidos capturados no topo

Replicata	Etapa	C1 (μg)	C2 (μg)	C3 (μg)	C4 (μg)
1 ^a	760	22,53	15570,52	901,11	95,75
	100	14,88	10805,67	613,42	59,58
	2	84,42	10416,25	563,71	60,89
2 ^a	760	123,74	11054,48	934,81	367,00
	100	13,25	8468,55	135,21	<LD
	2	13,07	12425,61	664,16	245,36

[0106] Semelhante ao que ocorreu com o óleo G, observa-se a presença de ácidos de cadeia curta em todas as etapas de destilação. Um comparativo entre a quantidade de cada ácido gerado nas destilações do petróleo H é apresentado na Figura 10.

[0107] A 1^a destilação apresentou um maior percentual de captura de ácidos. Isso pode ter ocorrido devido ao maior tempo de aquecimento, sugerindo que o tempo de exposição ao calor é um fator importante para determinar o grau ou extensão da possível degradação térmica.

Petróleo I

[0108] Por fim, amostra de petróleo denominada I possui as seguintes propriedades: 13,6 °API, teor de água de 0,301% e número de acidez total de 1,15 mgKOH/g de amostra.

[0109] As análises dos ácidos capturados no topo encontram-se dispostos na Tabela 12 e também podem ser visualizados na Figura 11.

Tabela 12. Análise quantitativa dos ácidos capturados no topo

P _{destilação} (mmHg)	C1 (µg)	C2 (µg)	C3 (µg)	C4 (µg)
760	39,31	18675,90	301,75	284,03
100	18,81	24534,93	7387,02	578,01
2	<LD	28749,09	3512,72	259,16

[0110] Na destilação desse petróleo, foram encontrados os maiores teores de ácidos no topo da coluna, fato condizente com o esperado já que esse óleo possui maior valor de NAT. A acidez relativa aos ácidos capturados corresponde ao valor de 0,03 mgKOH/g (2,5%). Corroborando com os dados obtidos para os demais petróleos, observaram-se grandes quantidades de ácido acético no topo, seguido, de ácido propiônico.

REIVINDICAÇÕES

“DISPOSITIVO E PROCESSO PARA MONITORAMENTO DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS”

1. Dispositivo para monitoramento de misturas de hidrocarbonetos caracterizado pelo monitoramento da presença de produtos ácidos durante fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, preferencialmente petróleo; Por compreender dispositivo coletor (101) composto por unidade coletoras (102); Por compreender unidades coletoras (102) preenchidas com pérolas de vidro;
2. Dispositivo, conforme reivindicação 1, caracterizado por cada um das unidades coletoras (102) serem fabricadas preferencialmente em vidro e formato cilíndrico oco;
3. Dispositivo, conforme reivindicação 2, caracterizado pelas pérolas de vidro serem preferencialmente impregnadas com carbonato de sódio ou outros carbonatos de metais alcalinos;
4. Dispositivo, conforme reivindicação 3, caracterizado por utilizar, para sua montagem, unidades coletoras preenchidas por pérolas de vidro, unidas por garras e “o’rings” e posterior fixação no sistema de destilação;
5. Dispositivo, conforme reivindicação 1, caracterizado por a fixação do dispositivo coletor (101) à primeira unidade coletora ocorrer pela união a um adaptador que é ligado a uma mangueira, que, por sua vez, está ligada ao topo da coluna de destilação (saída do condensador superior); e a última unidade coletora é conectada a um adaptador, que também é conectado a uma mangueira;
6. Processo para monitoramento de misturas de hidrocarbonetos, conforme reivindicação 1 caracterizado por compreender coleta, identificação e quantificação de vapores ácidos orgânicos e/ou inorgânicos no topo da unidade de fracionamento de mistura de hidrocarbonetos, especialmente petróleo; E, por compreender as seguintes etapas:
 - i) Impregnação de pérolas de vidro absorventes de vapores ácidos e montagem do dispositivo coletor de vapores no topo da coluna de destilação;

- ii) Destilação da carga de petróleo sob pressão atmosférica até temperatura de fundo de 310 °C ou temperatura de topo de 210 °C; refluxo total durante 30 minutos quando a temperatura de topo atinge 100 °C na etapa de destilação atmosférica;
 - iii) Resfriamento da carga até temperatura ambiente; manutenção do sistema de destilação sob pressão reduzida de 2 Torr (sem aquecimento) durante 6 ± 1 h;
 - iv) Troca do sistema coletor de vapores ácidos, seguido do início da segunda etapa de destilação sob pressão de 100 Torr, até a temperatura de fundo atingir 310 °C ou a temperatura de topo alcançar 210 °C;
 - v) Resfriamento da carga até temperatura ambiente; manutenção do sistema de destilação sob pressão reduzida de 2 Torr (sem aquecimento) durante 6 ± 1 h;
 - vi) Nova troca do sistema de coletores de vapores ácidos e última etapa da destilação, com pressão de 2 Torr;
 - vii) Extração aquosa das pérolas de vidro para quantificação dos ácidos capturados: clorídrico, metanóico, etanóico, propanóico e butanóico, por cromatografia de íons;
 - viii) Quantificação da salinidade (em termos de PPM de NaCl) no óleo bruto e nos produtos de destilação: resíduo e cortes (nafta, querosene e diesel);
 - ix) Quantificação do número de acidez total, NAT, no óleo bruto e nos produtos de destilação: resíduo e cortes;
 - x) Balanço de massa de salinidade e NAT para verificação do grau de hidrólise e degradação térmica.
7. Processo, conforme reivindicação 6, caracterizado pelo monitoramento ser da presença de produtos ácidos em misturas de hidrocarbonetos, especialmente petróleo;
8. Processo, conforme reivindicação 7, caracterizado por ser realizado como incremento durante fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, com a utilização de dispositivo coletor (101);
9. Uso de dispositivo e processo para monitoramento de misturas de hidrocarbonetos caracterizado por ser para monitoramento da presença de produtos ácido durante fracionamento de misturas de hidrocarbonetos.

FIG. 1

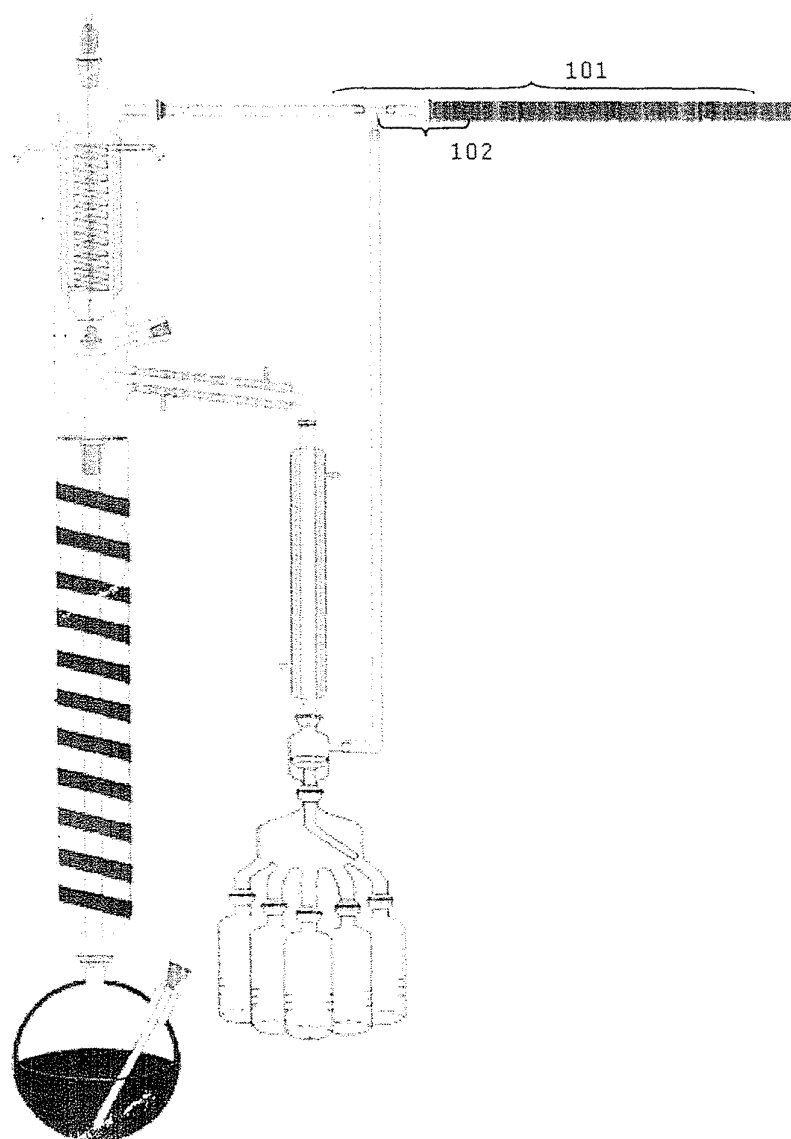
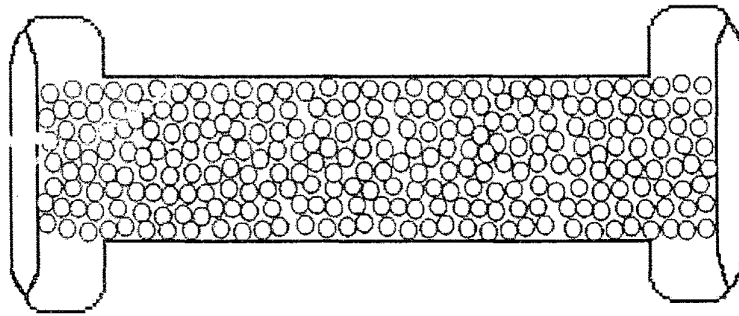


FIG. 2

A



B

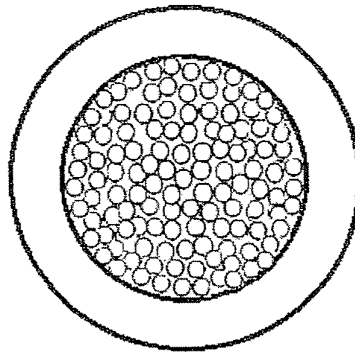


FIG. 3

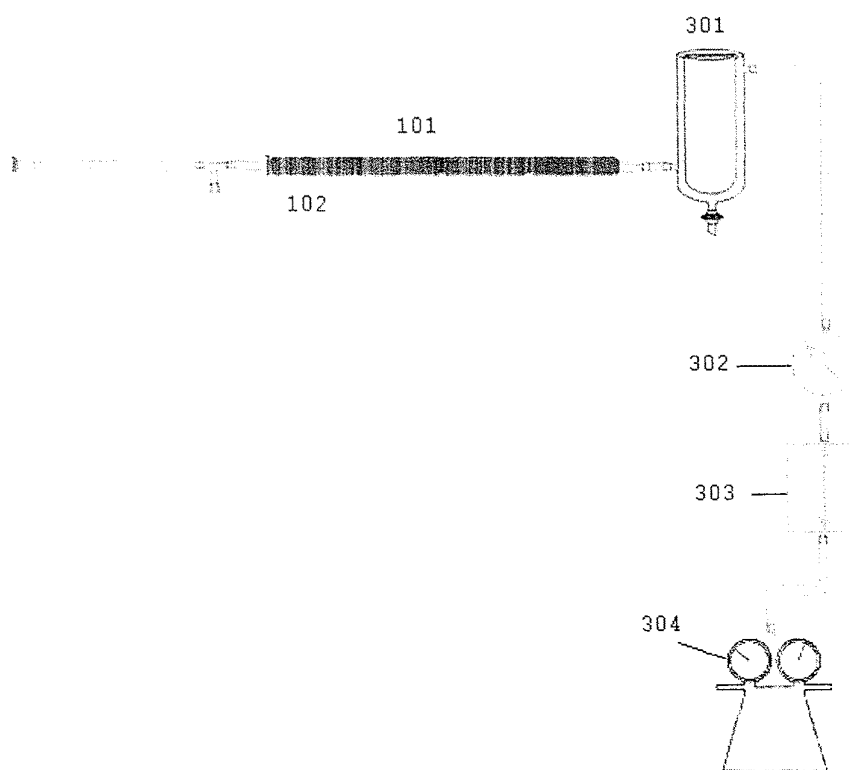
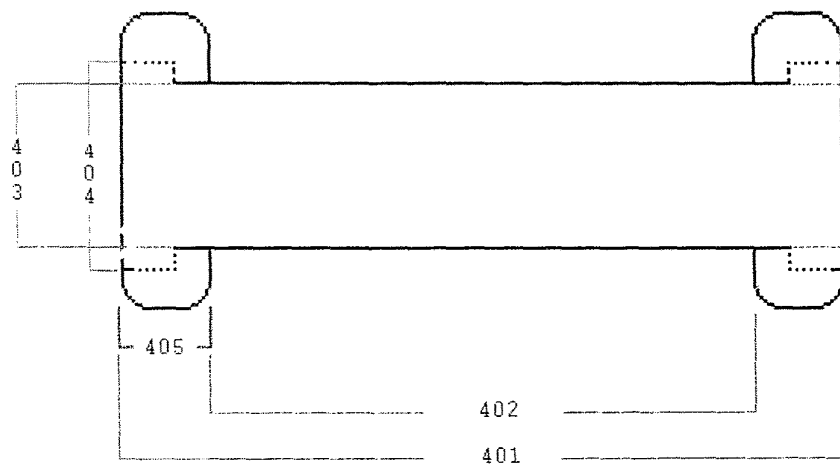


FIG. 4

A



B

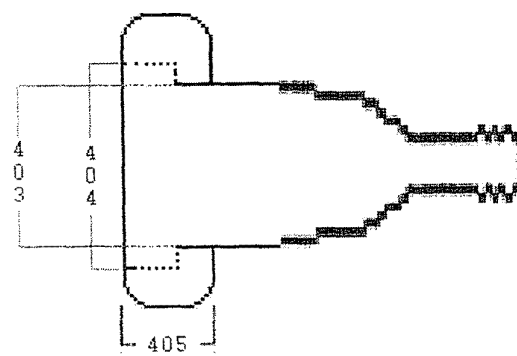


FIG. 5

(A)

(B)



FIG. 6

(A)

(B)

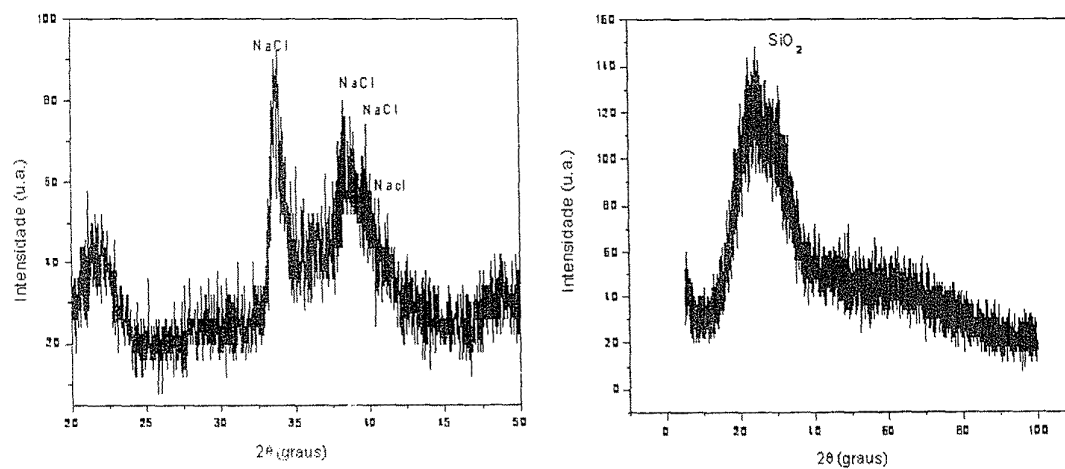


FIG. 7

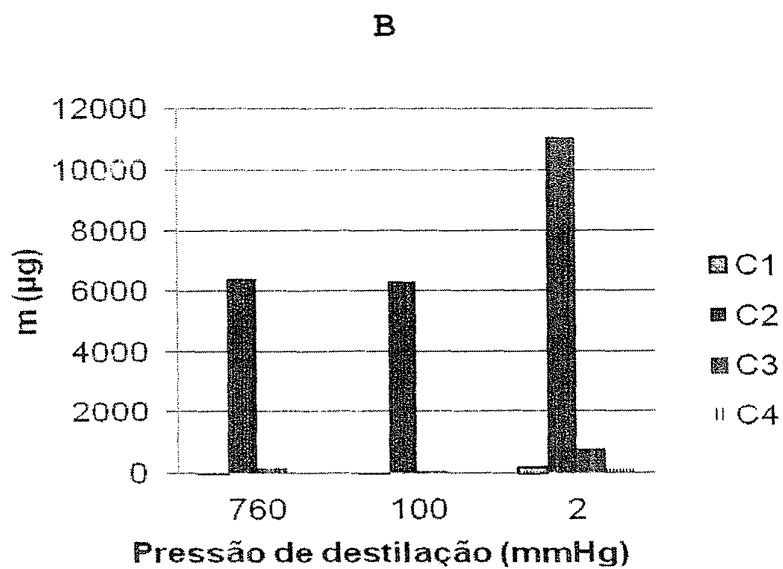
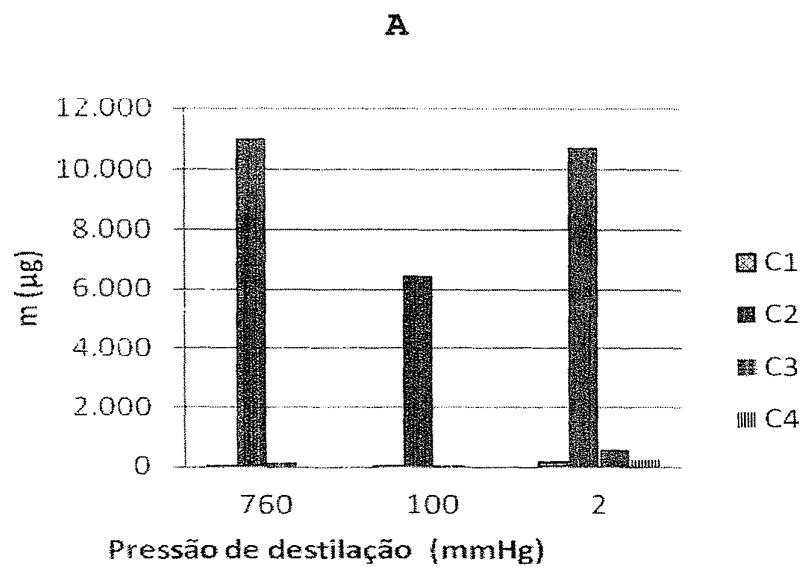


FIG. 8

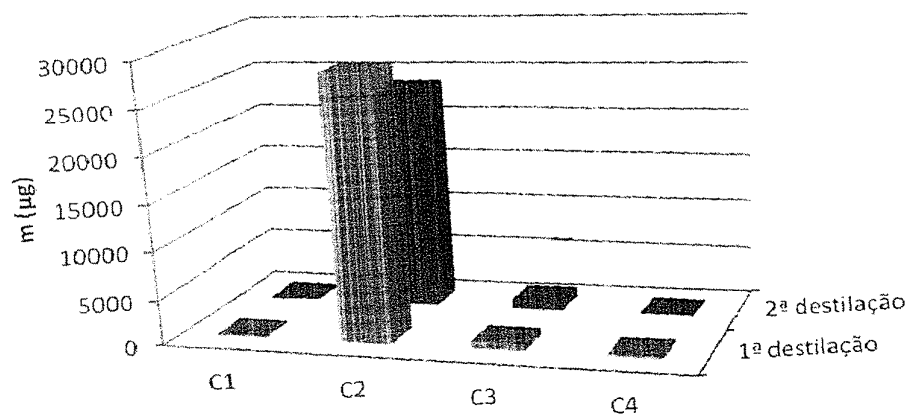
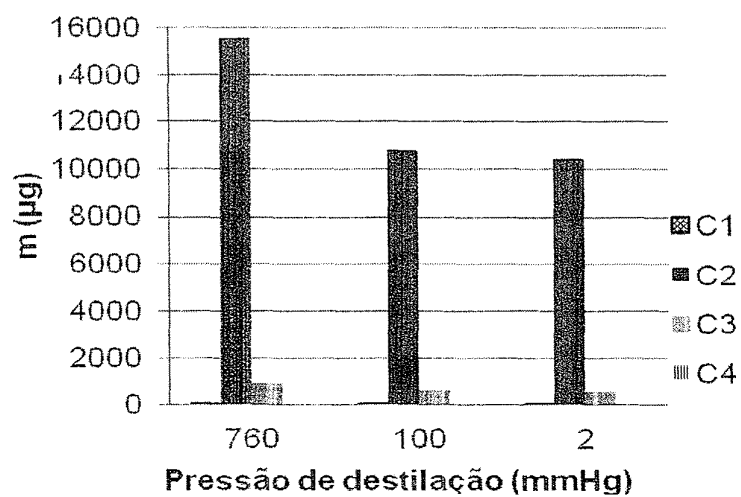


FIG. 9

A



B

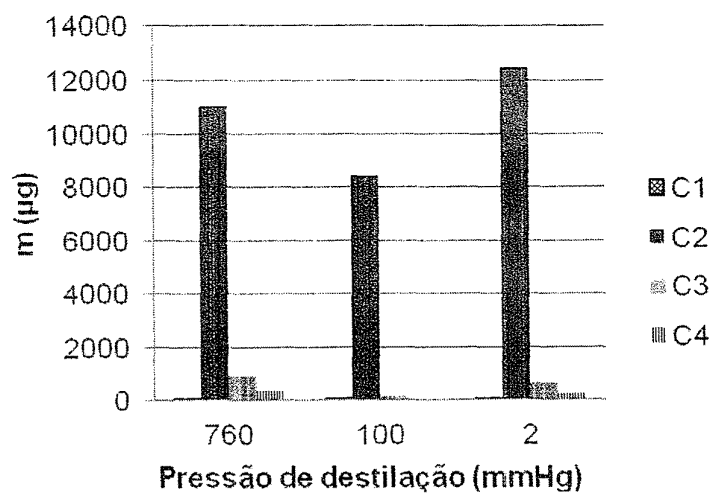


FIG. 10

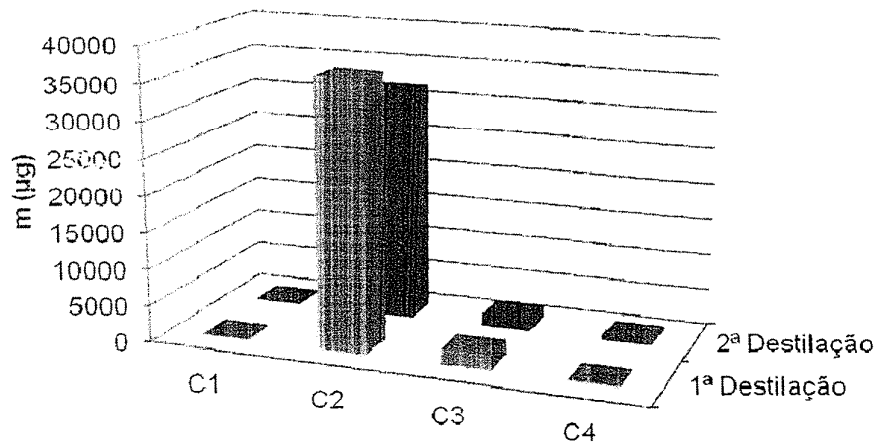


FIG. 11

