

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
Desenvolvimento de Processos Químicos

**ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA DA
SEPARAÇÃO DE ASFALTENOS E ÓLEOS LUBRIFICANTES
PROVENIENTES DO RESÍDUO DE PETRÓLEO POR DESASFALTAÇÃO
SUPERCRÍTICA**

Autor: MSc. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

Campinas - São Paulo

Dezembro de 2010.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
Desenvolvimento de Processos Químicos

**ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEPARAÇÃO
DE ASFALTENOS E ÓLEOS LUBRIFICANTES PROVENIENTES DO RESÍDUO
DE PETRÓLEO POR DESASFALTAÇÃO SUPERCRÍTICA**

Autor: MSc. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Dezembro de 2010.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

C178e Cárdenas Concha, Viktor Oswaldo
Estudo experimental e modelagem matemática da
separação de asfaltenos e óleos lubrificantes
provenientes do resíduo de petróleo por desasfaltação
supercrítica / Viktor Oswaldo Cárdenas Concha. --
Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Extração supercrítica. 2. Simulação. 3. Petróleo.
4. Resíduo. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.

Título em Inglês: Experimental and mathematical modeling study of the
separation of asphaltens and lube oil from the residuum
of petroleum for supercritical desasphalting

Palavras-chave em Inglês: Supercritical extraction, Simulation, Petroleum,
Residue

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Paula Sbaite Duarte dos Santos, Wagner dos Santos
Oliveira, Gilvan Anderson Gadioli Fischer, José
Carlos Rodrigues Silva

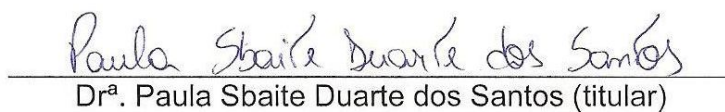
Data da defesa: 07/12/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

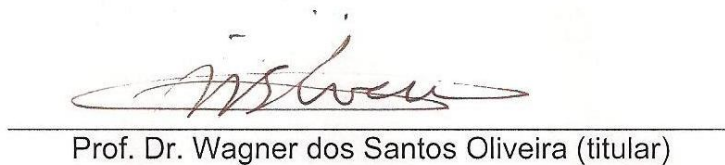
Tese de Doutorado defendida por Viktor Oswaldo Cárdenas Concha e aprovada em 07 de dezembro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



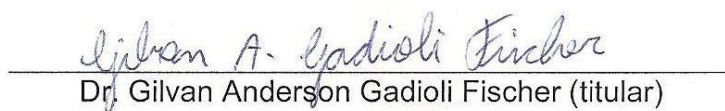
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho- Orientador



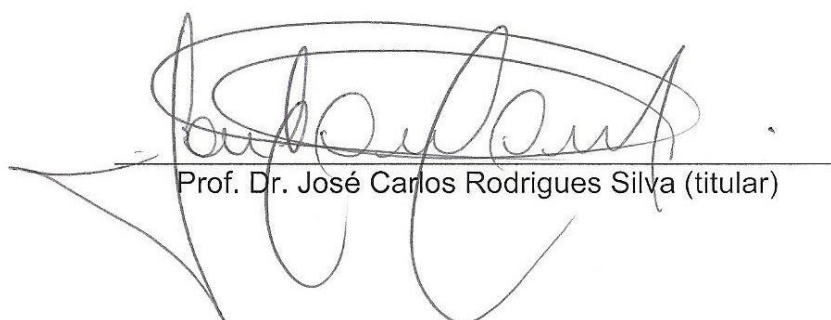
Dr^a. Paula Sbaite Duarte dos Santos (titular)



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira (titular)

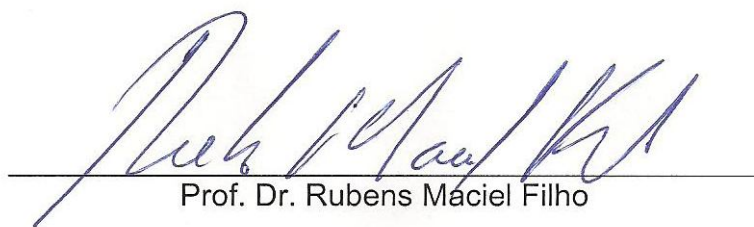


Dr. Gilvan Anderson Gadioli Fischer (titular)



Prof. Dr. José Carlos Rodrigues Silva (titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Orientador

*A minha esposa Cibelem por fazer
parte de minha nova família, meus
pais e família pelo apoio.*

Agradecimentos

A Deus por estar sempre me guiando pelo caminho certo.

Um agradecimento muito especial aos meus pais Victor e Dina, meus irmãos Jeff e Sheyla, pelo apoio incondicional em todas as decisões tomadas e por estarem sempre ao meu lado.

Um agradecimento especial a meu primo Juan pelo apoio e amizade desde minha chegada no Brasil e sempre estar-me orientando, obrigado, assim como a meus sobrinhos Júlia e Gabriel.

Ao Prof. Rubens Maciel Filho, e a Prof^a. Maria Regina Maciel Filho, pela confiança e a oportunidade de desenvolver e fazer parte deste projeto.

Um agradecimento especial a senhora Elizamar por estar sempre se lembrando de mim e minha esposa nas suas orações.

Aos amigos de muitos anos Leandro, Sandra, Gilvan, Mariana, Reinaldo e o Mumú, obrigado pela amizade brindada e que também fazem parte de minha família aqui no Brasil.

Aos grandes amigos que fiz nos últimos anos, Evandro, Melina, Roniel, Simone e aos colegas Filipe, Érika, Rodrigo, Mylena, Paula, Laura, Sérgio, Alessandra, Ana Paula e todos em geral, pelos ótimos momentos vividos nesses anos de estudo.

A FAPESP pelo apoio financeiro (Processo 2007/00031-2).

E por fim, um agradecimento muito especial a minha esposa Cibelem, com quem dei início a minha nova família aqui no Brasil, obrigado pelo companheirismo, apoio, pelo amor e pelos belos momentos que passamos e ainda vamos passar muito obrigado, te amo muito.

"Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele
conduz somente até onde os outros foram"

Alexandre Graham Bell

RESUMO

Atualmente, o Brasil tem uma grande demanda do consumo de asfalto, devido à reconstrução e à construção de novas estradas. O investimento em tecnologia para garantir esta demanda, não somente no aspecto quantitativo, mas também no aspecto qualitativo do asfalto é imprescindível. Este projeto tem por objetivo geral o estudo em escala piloto, do processo de desasfaltação supercrítica de resíduos pesados e ultrapesados do petróleo obtidos por destilação a vácuo convencional e por destilação molecular. O trabalho visa a substituição do processo de extração líquido-líquido hoje utilizado para desasfaltação a nível de laboratório, procurando introduzir ganhos operacionais, tais como redução de tempo de processamento e aumento da quantidade dos materiais obtidos, ou seja, otimização do processo. Uma modelagem computacional do processo de desasfaltação supercrítica, também foi realizada, validada com dados experimentais, estudando o efeito das propriedades termodinâmicas e operacionais do processo, com o objetivo de obter ganhos operacionais. Além disto, foram realizados: um estudo sobre a extração supercrítica ou quase-crítica de asfaltenos e resinas de resíduos de petróleo, experimentos e obtenção dos dados em uma unidade de separação supercrítica; mapeamento das regiões de operação ótima do processo utilizando o planejamento de experimentos acoplado com o modelo matemático, e por fim, comparação dos resultados obtidos através de desasfaltação supercrítica, com os resultados obtidos pela via tradicional (extração líquido-líquido) no laboratório de Valoração do CENPES.

Palavras-chave: supercrítico, desasfaltação, simulação, resíduos, petróleo.

ABSTRACT

Nowadays, Brazil has a great demand for asphalt due to the reconstruction and construction of the new roads. The investment in technology to guarantee this demand is necessary in the qualitative and quantitative aspects. This work has as general aim the study in pilot scale of the supercritical deasphalting process using heavy and ultra heavy residues produced from conventional and molecular distillation. The work intends the replacement of the liquid liquid extraction process used for deasphalting in laboratory, aiming to introduce operational gain, such as processing time reduction and the increase of the material quantity obtained, that is to say, the process optimization. A computational modeling of the supercritical deasphalting process was done and it was validated with experimental data. The effect of the thermodynamics and operational properties of the process was studied with the aim to obtain operational gain. Furthermore, the supercritical and near critical extraction of the asphaltenes and resins were studied, experiments were carried out in the equipment and the data were obtained in the supercritical separation unit. The mapping of the regions of the process optimal operation using experimental design united with mathematical model was realized. The comparison of the results obtained in supercritical deasphalting unit with the results obtained with the conventional process (liquid liquid extraction) in CENPES Valorization Laboratory were done to conclude this work.

Keywords: supercritical, deasphalting, simulation, residue, petroleum.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xix
LISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE QUADROS	xxv
NOMENCLATURA	xxvii
I. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	31
II. OBJETIVOS	33
2.1. Objetivo Geral	33
2.2. Objetivos Específicos.....	33
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
3.1. Petróleo.....	35
3.1.1. Composição dos Petróleos Crus e dos Produtos Derivados.....	36
3.1.2. <i>Refino do Petróleo</i>	42
3.2. Fluidos Supercríticos.....	49
3.2.1. Propriedades Físicas dos Fluidos Supercríticos	51
3.2.2. Fluidos Supercríticos VS. Solventes Líquidos Tradicionais	53
3.2.3. Solubilidade em gases densos	54
3.2.4. Co-solventes ou Entrainers.....	57
3.2.5. Aplicações de Fluidos Supercríticos	58
3.2.6. Aspectos Econômicos do Uso de FSCs na Indústria.....	59
3.3. Equilíbrio de Fase a Alta Pressão	60
3.3.1. Diagramas de Fase de Misturas Solute - Fluido Supercrítico	61
3.3.2. Classificação de Sistemas Binários	64
3.3.3. Diagramas de Fases de Misturas Ternárias	68
3.4. Modelagem do Equilíbrio Supercrítico entre Fases.....	70
3.5. Processos de Extração a Propano.....	78
3.5.1. Processo Solexol	80
3.5.2. Processo Rose.....	80
3.6. Condensação Retrógrada.....	87
IV. ESTUDO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS MODELOS TERMODINÂMICOS	93
4.1. Avaliação do Equilíbrio de Fases no Processo de Desasfaltação.....	93
4.1.1. Definição dos Componentes de Mistura	94
4.1.2. Diagramas Ternários	97
4.2. Simulações do Processo de Desasfaltação	104
4.2.1. Variáveis Importantes no Processo de Desasfaltação a Propano .	104
4.2.2. Simulação da Desasfaltação de um Petróleo Pesado Boscan com Propano	109
4.2.3. Simulações do Processo de Desasfaltação com Resíduo Brasileiro	137
4.3. Processo de Desasfaltação a Propano	146
4.3.1. Condição 1: Desasfaltação Convencional.....	146
4.3.2. Condição 2: Desasfaltação nas condições críticas do solvente.....	150
4.3.3. Condição 3: Desasfaltação em condições de pressão supercrítica e temperatura moderada.....	153

4.3.4.	Condição 4: Desasfaltação em condições de temperatura supercrítica e pressão moderada.....	156
4.3.5.	Condição 5: Desasfaltação em condições Supercríticas (pressão e temperatura).....	158
4.4.	Planejamento Experimental da Simulação.....	162
4.4.1.	Resultados do Planejamento	164
V.	DESENVOLVIMENTO DA PLANTA PILOTO	171
5.1.	Projeto Inicial da Planta Piloto.....	171
5.1.1.	Sessão I: Entrada	172
5.1.2.	Sessão II: Extração.....	173
5.1.3.	Sessão III: Saída.....	173
5.1.4.	Sessão IV: Recuperação de solvente	174
5.2.	Alterações na Planta Piloto	175
5.2.1.	Sessão I: Entrada	175
5.2.2.	Sessão II: Extração.....	177
5.2.3.	Sessão III: Saída.....	178
5.2.4.	Sessão IV: Recuperação do solvente	181
5.3.	Testes Operacionais após as Alterações na Planta.....	186
VI.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS PRELIMINARES DA PLANTA DE DESASFALTAÇÃO	187
6.1.	Procedimento Experimental	187
6.2.	Resultados Parciais dos Experimentos.....	190
VII.	CONCLUSÕES.....	201
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	203
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	205
	ANEXOS	213

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais produtos petrolíferos, intervalos de temperatura de ebulição e de número de átomos de carbono	37
Figura 2. Procedimento de separação de frações pesadas.....	39
Figura 3. Diagrama ternário mostrando a classificação bruta de petróleos.....	42
Figura 4. Esquema simplificado de uma Refinaria de Petróleo.....	43
Figura 5. Superfície PVT de uma substância pura	49
Figura 6. Diagrama de fases para um componente puro (ESPINOZA, 2010)	51
Figura 7. Curvas características de solubilidade em gases densos.....	55
Figura 8. Diagramas de fase de uma mistura binária A + B	62
Figura 9. Classificação de diagramas de fase P-T de misturas binárias	66
Figura 10. Diagramas ternários: a) Tipo I, b) Tipo II.....	69
Figura 11. Diagrama esquemático do processo Solexol –.....	80
Figura 12. Diagrama Esquemático do Processo Rose usando Fluido Supercrítico.....	82
Figura 13. Diagrama Esquemático do Processo de Refino de Óleo Lubrificante por Propano	83
Figura 14. Comportamento de fases ternário para a mistura asfalto-óleo-propano em três diferentes temperaturas.....	83
Figura 15. Diagrama de fases de gás condensado retrógrado	88
Figura 16. Diagrama P-T para condensação retrógrada do gás.....	89
Figura 17. Porção do diagrama P-T na região crítica.....	90
Figura 18. Diagrama P-T para a mistura propano/óleo	92
Figura 19. Estrutura química molecular representando os grupos funcionais de uma molécula de asfaleno de massa molecular média.....	95
Figura 20. Estrutura química molecular de um asfaleno proveniente de um resíduo pesado canadense com massa molar elevada.....	96
Figura 21. Gráfico pseudo-ternário para o sistema propano-asfaleno-óleo, 48 bar.....	99
Figura 22. Gráfico pseudo-ternário para o sistema butano-asfaleno-óleo, 40 bar.....	100
Figura 23. Gráfico pseudo-ternário para o sistema pentano-asfaleno-óleo, 25 bar.....	101
Figura 24. Diagramas ternários para a mistura asfalenos-óleo-propano (resíduo pesado canadense) em três diferentes condições de operação: A) subcrítico; B) quase-crítico; C) supercrítico	102
Figura 25. Efeito da temperatura na viscosidade do óleo desasfaltado, mantendo a dosagem do solvente constante.	106
Figura 26. Efeito da temperatura no rendimento do óleo desasfaltado, mantendo a dosagem do solvente constante.	106
Figura 27. Efeito da dosagem do solvente no rendimento do óleo desasfaltado, à temperatura constante.	107

Figura 28. Seletividade de hidrocarbonetos.....	108
Figura 29. Esquema do Processo de Desasfaltação.....	110
Figura 30. Curva PEV do Óleo Boscan.....	111
Figura 31. Fluxograma do processo de desasfaltação arquitetada no simulados Aspen Plus®	116
Figura 32. Fração de Asfaltenos no Extrato em função da RSO	123
Figura 33. Fração de Asfaltenos na corrente de PESADOS em função da RSO	123
Figura 34. API da corrente de ODES (DAO) em função da RSO	124
Figura 35. API da corrente de Asfalto em função da RSO	124
Figura 36. Viscosidade do ODES em função da RSO.....	125
Figura 37. Massa molar média do ODES em função da RSO	125
Figura 38. Teor de enxofre no ODES em função da RSO.....	126
Figura 39. Fração de asfaltenos na corrente de Extrato em função da temperatura do solvente (pressão = 45bar).....	127
Figura 40. °API do ODES obtido em função da temperatura do solvente	128
Figura 41. °API do Asfalto obtido em função da temperatura do solvente	128
Figura 42. Viscosidade do ODES obtido em função da temperatura do solvente	129
Figura 43. Massa molecular média do ODES obtido em função da temperatura do solvente.	129
Figura 44. Teor de enxofre no ODES em função da temperatura do solvente.....	130
Figura 45. Fração de asfaltenos na corrente de Extrato em função da pressão do extrator (T = 90°C).	130
Figura 46. Grau API do ODES obtido em função da pressão do extrator (T = 90°C).	131
Figura 47. Grau API do Asfalto obtido em função da pressão do extrator (T = 90°C).	131
Figura 48. Viscosidade do ODES obtido em função da pressão do extrator.....	132
Figura 49. Massa molar média do ODES obtido em função da pressão do extrator	132
Figura 50. Teor de enxofre (%) na corrente de ODES em função da pressão do extrator.....	133
Figura 51. Fração de asfaltenos na corrente de RASF em função do número de estágios ideais na coluna extratora	134
Figura 52. Fração de asfaltenos na corrente de PESADOS em função do número de estágios ideais na coluna extratora	134
Figura 53. Vazão mássica de propano recuperado no SEP1 em função da temperatura	135
Figura 54. Porcentagem de propano recuperado no SEP1 em função da temperatura do vaso. ...	136
Figura 55. Fração molar de propano na corrente SOLVREC em função da temperatura no vaso de separação.....	136
Figura 56. Curva PEV do RV Guarani (Petróleo Brasileiro fornecido pelo CENPES/PETROBRAS).	139
Figura 57. Propriedades físicas do RV Guarani – Grau API x % Destilado mássico.	140
Figura 58. Propriedades físicas do RV Guarani– fração mássica de enxofre, fração mássica de aromáticos e fração mássica de asfaltenos x % Destilado mássico.	141

Figura 59. Pseudo-componentes gerados a partir da caracterização inicial do RV em função do ponto de ebulição (°C) dos cortes.....	143
Figura 60. Pseudo-componentes gerados a partir da caracterização inicial do RV em função do Grau API dos cortes.....	143
Figura 61. Pseudo-componentes gerados a partir da caracterização inicial do RV em função da massa molar média dos cortes (g/gmol).	144
Figura 62. Massa molar dos pseudo-componentes em função do Grau API dos mesmos.....	145
Figura 63. Ponto de ebulição (°C) dos pseudo-componentes em função do Grau API dos mesmos.	145
Figura 64. Distribuição dos pseudo-componentes nas correntes de ODES e PESADOS, para a condição 1. – valor das propriedades = porcentagem de material para cada temperatura.....	150
Figura 65. Distribuição dos pseudo-componentes nas correntes de ODES e PESADOS, para condição 2.– valor das propriedades = porcentagem de material para cada temperatura.....	153
Figura 66. Distribuição dos pseudo-componentes nas correntes de ODES e PESADOS, para condição 3.– valor das propriedades = porcentagem de material para cada temperatura.....	155
Figura 67. Distribuição dos pseudo-componentes nas correntes de ODES e PESADOS, para condição 4.– valor das propriedades = porcentagem de material para cada temperatura.....	158
Figura 68. Distribuição dos pseudo-componentes nas correntes de ODES e PESADOS, para condição 5.– valor das propriedades = porcentagem de material para cada temperatura.....	161
Figura 69. Gráfico de Pareto para o rendimento de ODES	166
Figura 70. Superfície de resposta que relaciona a pressão e temperatura do extrator com o rendimento de ODES	168
Figura 71. Curva de Contorno que relaciona a pressão e temperatura do extrator com o rendimento de ODES	169
Figura 72. Curva de Contorno que relaciona a pressão e temperatura do extrator com a MM do ODES obtido.....	169
Figura 73. Curva de Contorno que relaciona a pressão e temperatura do extrator com o grau API do ODES obtido.....	170
Figura 74. Protótipo do equipamento de extração.....	172
Figura 75. Booster projetado e sistema de resfriamento da linha de propano.....	176
Figura 76. Sistema de aquecimento extrator e separador, aquecedores de cerâmica.	178
Figura 77. Diminuição da linha, saída do extrator – entrada vaso separador.....	179
Figura 78. Incorporação das válvulas de bloqueio e micrométrica num só sistema.	180
Figura 79. Redução no comprimento do vaso separador.	180
Figura 80. Redução nas linhas de coleta de amostra.....	181
Figura 81. Modificação do sistema de exaustão. Módulo fechado, abaixando a campana e fechando as entradas laterais do equipamento.....	182
Figura 82. Redução no sistema de válvulas, facilitando a operação do equipamento.....	183

Figura 83. Fotos das amostras de: (a) ODES e (b) RASF extraídas na planta piloto	192
Figura 84. Análise de varredura óptica – carga proveniente do petróleo Colorado ($\Delta T = 16\%$, $\Delta BS = -1,8\%$, $NS = 9,34$).	193
Figura 85. Análise de varredura óptica – RASF proveniente do petróleo colorado. ($\Delta T = 15,1\%$, $\Delta BS = -1,28\%$, $NS = 8,18$).....	193
Figura 86. Análise de varredura óptica – ODES proveniente do petróleo colorado. ($NS = 0,18$)...	194
Figura 87. Análise de varredura óptica – RASF proveniente do petróleo Saci. ($\Delta T = 3,9\%$, $\Delta BS = -2,3\%$, $NS = 1,15$).....	197
Figura 88. Análise de varredura óptica – RASF proveniente do petróleo Saci. ($\Delta T = 15,1\%$, $\Delta BS = -1,28\%$, $NS = 8,18$).....	197
Figura 89. Análise de varredura óptica – ODES proveniente do petróleo Saci. ($NS = 0,14$).....	198
Figura 90. Rota para a determinação do modelo termodinâmico	217
Figura 91. Rota para a determinação do modelo termodinâmico	218
Figura 92. Esquema da célula de medida de um osmômetro de pressão de vapor.	220
Figura 93. Viscosímetro rotacional	222
Figura 94. Esquema de caracterização de petróleo através do método SARA.....	224

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem em massa dos elementos químicos presentes no petróleo	38
Tabela 2. Propriedades críticas de espécies puras selecionadas.....	50
Tabela 3. Propriedades físicas medias de gases, fluidos supercríticos e líquidos.....	51
Tabela 4. Geometria de diagramas de fase para sistemas de 1 e 2 componentes.	65
Tabela 5. Resultados para diferentes razões de solvente/óleo	86
Tabela 6. Propriedades físicas calculadas para as duas moléculas de asfalto	97
Tabela 7. Propriedades e rendimentos do produto da desasfaltação de alguns óleos de alimentação.	105
Tabela 8. Dados básicos do Boscan	110
Tabela 9. Grau API para diferentes frações de óleo Boscan	111
Tabela 10. Quantidade de enxofre no óleo Boscan em função da fração de destilado	111
Tabela 11. Teor de parafinas no óleo Boscan em função da porcentagem de destilado.....	112
Tabela 12. Ponto de fluidez do óleo Boscan em função da porcentagem de destilado	112
Tabela 13. Pseudo-componentes gerados para o Boscan	113
Tabela 14. Porcentagem dos pseudo-componentes e leves no óleo Boscan	114
Tabela 15. Principais parâmetros operacionais da coluna de desasfaltação	116
Tabela 16. Parâmetros operacionais do vaso separador de asfalto e do vaso separador de ODES	117
Tabela 17. Caracterização das correntes principais de processo (petróleo + produtos)	118
Tabela 18. Balanço de pseudo-componentes e <i>light ends</i>	119
Tabela 19. Caracterização das correntes de entrada e saída do SEP1	120
Tabela 20. Caracterização das correntes de entrada e saída do SEP2.....	121
Tabela 21. Rendimentos finais do processo	121
Tabela 22. Propriedades Físicas do resíduo Guarani 400 °C+	139
Tabela 23. Caracterização do óleo pesado Guarani.	142
Tabela 24. Parâmetros de Desasfaltação Convencional.....	147
Tabela 25. Variáveis das Correntes de Alimentação.....	147
Tabela 26. Resultados das principais correntes de saída na desasfaltação convencional.....	148
Tabela 27. Parâmetros de Desasfaltação nas condições críticas do propano.	150
Tabela 28. Resultados das principais correntes de saída na desasfaltação em condições críticas do solvente.	151
Tabela 29. Parâmetros de Desasfaltação sob pressões supercríticas e temperaturas moderadas.	153
Tabela 30. Resultados das principais correntes de saída na desasfaltação	154
Tabela 31. Parâmetros de Desasfaltação nas condições de temperaturas supercríticas e pressões moderadas.....	156

Tabela 32. Resultados das principais correntes de saída na desasfaltação em condições críticas do solvente.	157
Tabela 33. Parâmetros de Desasfaltação nas condições supercríticas do propano.....	158
Tabela 34. Resultados das principais correntes de saída na desasfaltação em condições supercríticas do solvente.....	159
Tabela 35. Comparação das 5 condições estudadas.....	161
Tabela 36. Fatores e níveis estudados no planejamento experimental completo (2^2 com um ponto central)	163
Tabela 37. Matriz experimental do planejamento fatorial completo (2^2 com um ponto central) com as variáveis reais e codificadas, e resultados da análise das correntes de desasfaltação	163
Tabela 38. Efeitos dos fatores estudados no planejamento fatorial completo (2^2) no rendimento em ODES.	165
Tabela 39. Análise de Variância (ANOVA) do modelo obtido no planejamento experimental.....	167
Tabela 40. Condições operacionais utilizadas no processo de extração.	190
Tabela 41. Resultados obtidos para a carga e produtos provenientes do petróleo Colorado, na planta de desasfaltação piloto.	191
Tabela 42. Resultados obtidos para a carga e produtos provenientes do petróleo Saci, na planta de desasfaltação piloto.	196
Tabela 43. Comparação das análises realizadas entre as amostras obtidas na planta piloto e as amostras obtidas na PETROBRAS.	199
Tabela 44. Análise do Propano (Fornecido pela Liquigás Distribuidora S/A)	226

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Processos de conversão utilizados no refino do petróleo	48
Quadro 2. Limitações de UNIFAC e suas modificações.....	76
Quadro 3. Modelos EOS/GE	78
Quadro 4. Efeito da razão solvente / óleo e temperatura na desasfaltação.	105
Quadro 5. Descrição dos equipamentos da planta virtual	115
Quadro 6. Correntes de entrada no processo	115
Quadro 7. Correntes de saída do processo	116

NOMENCLATURA

Letras Latinas

° API	Grau API
°C	Graus Celsius
°F	Graus Fahrenheit
a	Parâmetro de componente puro
A^E	Energia de excesso de Helmholtz
C	Carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
DAO	Óleo Desasfaltado (Deasphalted Oil)
f	Fugacidade
g_0^E	Energia de excesso de Gibbs
H	Hidrogênio
H ₂ S	Gás sulfídrico
k_{ij}	Parâmetro de interação binária
k_w	Fator de caracterização de Watson
L-L	Líquido-Líquido
L-L-V	Líquido-Líquido-Vapor
L-SFC	Líquido-Fluido Supercrítico
L-V	Líquido-Vapor
MW	Massa molar (kg/kmol)
N	Nitrogênio
n	Número de moles
Ni	Níquel
O	Oxigênio
ODES	Óleo desasfaltado
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
R	Constante universal dos gases
RASF	Resíduo asfáltico

RSO	Razão solvente/óleo
S	Enxofre
SFC	Fluido Supercrítico (Supercritical Fluid)
SFE	Extração Supercrítica (Supercritical Fluid Extraction)
SG	Gravidade Específica em relação à água (15°C)
T	Temperatura
T _B	Temperatura de ebulição
T _C	Temperatura crítica
T _R	Temperatura reduzida
T _{SAT}	Temperatura de saturação
T _{SEP}	Temperatura no vaso de separador de ODES
V	Vanádio
V _C	Volume crítico
x	Concentração
y	Fração molar de vapor
z	Fator de compressibilidade

Letras gregas

ΔP	Diferencial de pressão
Λ	Parâmetro da regra de mistura de Holderbaum-Gmehling
δ	Parâmetro de interação ajustável
ϕ	Coeficiente de fugacidade
η	Parâmetro de tamanho ajustável
λ	Parâmetro de equação de estado cúbica
v	Volume molar
ω	Fator acêntrico

Siglas

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials

CENPES	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello
CG/DS	Cromatografia Gasosa/Destilação Simulada
CSP	Pressão de Solução Crítica
CST	Temperatura de Solução Crítica
EIA	United States Energy Information Administration
EOS	Equação de Estado
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FW	Foster-Wheeler
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
LCEP	Ponto Crítico Final Inferior
LCST	Temperatura Inferior da Solução Crítica
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
MCR	Resíduo de Microcarbono
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong
PVT	Pressão- Volume – Temperatura
RLAM	Refinaria Landulpho Alves
ROSE	Residuum Oil Supercritical Extraction
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TAE	Temperatura Atmosférica Equivalente (°C)
UCEP	Ponto Crítico Final Superior
UCST	Temperatura Superior da Solução Crítica
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UOP	Universal Oil Products

VOC Compostos Orgânicos Volátil

Abreviaturas

PC Pseudocomponentes

PET. Petróleo

SOLV Solvente

vol. Volume

Max. Máximo

Subscrito

i Componente i da mistura

j Componente j da mistura

m Mistura

I. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Atualmente, o Brasil encontra-se com uma grande demanda de asfalto, devido à reconstrução e à construção de novas estradas. O investimento em tecnologia para garantir este consumo, não somente no aspecto quantitativo, mas também visando melhorar a qualidade do asfalto é imprescindível. Isto pode ser feito ajustando seus processos de produção, avaliando cada vez melhor as cargas mais adequadas e estudando aditivos mais eficazes (BERNUCCI *et al.*, 2010 e LEÓN *et al.*, 2010).

Paralelamente, tem sido objetivo constante garantir a produção de lubrificante tipo I, através da Rota Solvente, o que implica na identificação de novas cargas para alimentação das unidades existentes, já que o petróleo Baiano, principal fonte de lubrificante nacional, está com seu ciclo de produção em franco declínio. Os enfoques atualmente são os óleos pesados e ultrapesados quanto para a produção de Óleo Lubrificante e Asfalto, valorando estes óleos (detecção de potencial intrínseco). A sequência convencional de avaliação é a destilação do petróleo, seguida por uma rota de extração a solvente do resíduo e do gasóleo obtidos na destilação, envolvendo processos de separação líquido-líquido, adsorção e cristalização.

Assim, como fatores motivadores para esse projeto, podem ser citados: Valoração do Asfalto, Valoração do Petróleo (melhoria na etapa do processo de caracterização do óleo lubrificante e “up-grade”) e Nacionalização de Tecnologia. O uso do propano no estado sub-crítico e supercrítico pode diminuir os custos de energia e aumentar a produtividade, assim através do modelo matemático foram exploradas diferentes políticas operacionais para avaliação do impacto no desempenho do processo. Após a identificação das estratégias mais promissoras, estas foram implantadas na planta piloto e verificadas experimentalmente.

Organização da Tese

O capítulo 2 apresenta a descrição do objetivo geral do projeto assim como os objetivos específicos a serem desenvolvidos.

No capítulo 3 apresenta-se uma revisão bibliográfica dos principais processos que envolvem o refino de petróleo, assim como conceitos básicos sobre fluidos supercríticos utilizados nos processos de extração. Também, se faz um estudo detalhado dos principais modelos termodinâmicos encontrados na literatura aplicados a processos de separação a elevadas pressões e temperaturas.

No capítulo 4 consta o estudo computacional do processo de desasfaltação, incluindo o comportamento de fases e as simulações do processo, utilizando-se para isto, a base de dados de um simulador comercial (Aspen Plus[®]) e uma amostra de petróleo brasileiro.

No capítulo 5 descreve detalhadamente a montagem e todas alterações realizadas no equipamento, a fim de que a planta piloto pudesse ser operada nas condições de operação com segurança e eficiência. Os experimentos na planta de desasfaltação estão descritos no capítulo 6, onde foram testadas 2 amostras de resíduo de petróleo (400°C+ e 500°C+). Por fim, o capítulo 7, contém as principais conclusões relacionadas a este projeto.

II. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O principal objetivo é estudar a desasfaltação usando o propano em condições sub-críticas e supercríticas e compará-lo ao processo convencional (extração líquido-líquido), através de resultados experimentais e simulações de processo.

2.2. Objetivos Específicos

- A)** Revisão da literatura no que se refere à extração supercrítica ou quase crítica de resinas e asfalteno de resíduos de petróleo, em escalas laboratorial, piloto e de refino, incluindo caracterização de sistemas de petróleo, otimização e, principalmente, inovações neste processo;
- B)** Caracterização dos resíduos pesados para identificação da mistura a ser utilizada no extrator supercrítico aplicado aos resíduos obtidos na destilação a vácuo e de resíduos ultrapesados obtidos a partir da destilação molecular;
- C)** Avaliação do equilíbrio de fases para cálculo de solubilidade nas condições supercríticas e quase críticas para estas misturas complexas, (que contém, basicamente, óleo lubrificante, asfaltenos, parafinas, aromáticos, resinas, etc), sendo construídos diagramas de fases pressão versus temperatura da mistura propano-óleo e de fases ternários asfaltenos-óleo-propano;
- D)** Realização de experimentos e obtenção de dados em uma unidade de separação supercrítica, levando-se em conta as misturas compostas por resíduos pesados e ultrapesados de petróleo. O objetivo da desasfaltação é obter uma corrente de extrato rica em óleo lubrificante, minimizando, ainda, parafinas e aromáticos e de refinado rica em asfaltenos e resinas;

- E)** Otimização do processo utilizando o planejamento de experimentos através da realização dos experimentos nas condições estabelecidas por este procedimento estatístico, com a finalidade de identificar as regiões ótimas de operação (*Software STATISCA 7.0[®]*);
- F)** Comparação dos resultados obtidos através desta metodologia, usando extração supercrítica com planejamento fatorial, com os resultados obtidos pela via tradicional (extração líquido-líquido) no laboratório de Valoração do CENPES e, com os resultados de simulação com modelagem desenvolvida neste projeto;
- G)** Desenvolvimento do modelo matemático para o processo de extração supercrítica e validação com dados experimentais;
- H)** Avaliação de estratégias operacionais que propiciem um melhor desempenho operacional da planta através de análise de sensibilidade de parâmetros;
- I)** Implantação das estratégias mais promissoras, identificadas no item anterior, na planta piloto para verificação experimental.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Petróleo

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) define o petróleo como: “Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser extraída em estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modificam a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo”.

O petróleo não é uma mistura homogênea de hidrocarbonetos, e tão pouco uma mistura uniforme. Do ponto de vista de origem, a composição de um petróleo varia com a idade do reservatório e da profundidade de onde ele é extraído. Do ponto de vista químico, os óleos crus (petróleo bruto) (WAUQUIER, 2005) são compostos por um grande número de hidrocarbonetos, que vão desde os gases, compostos em sua maioria com até quatro carbonos, a compostos de até 70 carbonos, em várias conformações. Além de hidrocarbonetos, moléculas compostas de carbono e hidrogênio, tem-se a presença de compostos orgânicos com outros elementos, tais como, enxofre, nitrogênio, oxigênio, e metais (vanádio, ferro e cobre).

A caracterização e o estudo da química do petróleo tornam-se complexos devido à existência de inúmeros hidrocarbonetos e compostos orgânicos e inorgânicos. O isolamento de um componente puro é extremamente difícil devido à existência de outros componentes cujas propriedades praticamente são semelhantes, principalmente o ponto de ebulição, tornando-se a separação por destilação inviável. Além disto, o estudo do petróleo, em termos de estrutura e propriedades é extremamente importante, pois o processamento do petróleo em qualquer refinaria não somente requer o conhecimento do processo em si, mas,

agregado a este, o conhecimento das estruturas químicas, propriedades físicas e químicas de seus componentes nas condições de operação.

Espera-se que as operações físicas de processamento do petróleo sejam governadas pelas propriedades físicas-químicas dos hidrocarbonetos, já que estes constituem grande parte do petróleo. Entretanto, sais e outros compostos organometálicos podem influenciar no processamento do petróleo. Pois, mesmo presentes no petróleo em pequenas quantidades, seu efeito no processamento é significativo, já que a presença de sais pode provocar problemas de corrosão dos equipamentos, por sua vez compostos contendo enxofre causam mau cheiro e são corrosivos. Além do mais, compostos orgânico-metálicos são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores utilizados no processo de refino.

3.1.1. Composição dos Petróleos Crus e dos Produtos Derivados

Os petróleos crus apresentam características físicas e químicas muito variáveis de um campo de produção a outro, inclusive dentro da mesma jazida. A classificação mais simples, mas não menos importante, quanto aos resultados econômicos, é a classificação em crus pesados e leves. Ao se encontrar composto por moléculas de hidrocarbonetos, a densidade de um cru será tanto menor quanto maior seja a relação atômica H/C. A densidade dos crus pode oscilar entre 0,7 e 1,0, sendo expressa freqüentemente em graus API (*American Petroleum Institute*) cujo valor varia entre 70 e 5 que são calculados pela equação 1. No entanto cabe ressaltar que esta variação da densidade é consequência de composições de famílias químicas muito diferentes.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{Densidade\ relativa\ estandar\ \frac{60^{\circ}F}{60^{\circ}F}} - 131,5 \quad (1)$$

A Figura 1 ilustra produtos extraídos do petróleo classificados em função do seu intervalo de destilação e do número médio de átomos de carbono que os

compõem. De um cru a outro, as proporções das diferentes frações obtidas são muito variáveis. Além disso, pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais são encontrados nessa mistura coloidal. A Tabela 1 exibe a composição elementar média do petróleo.

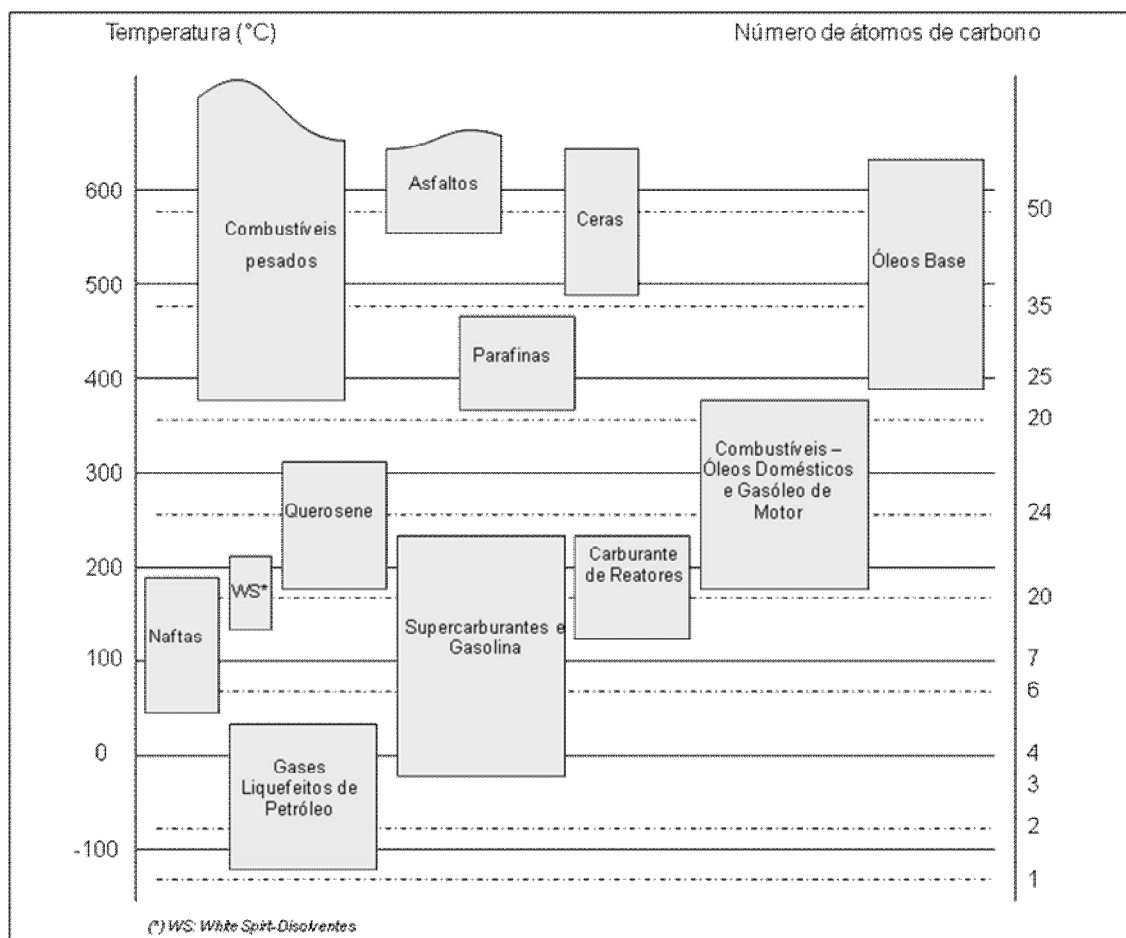


Figura 1. Principais produtos petrolíferos, intervalos de temperatura de ebulição e de número de átomos de carbono

Fonte: ENSPM-F1-2005

Tabela 1. Porcentagem em massa dos elementos químicos presentes no petróleo

Elementos	% em massa
C	83 – 87
H	10 – 14
N	0,1 – 2
O	0,05 – 1,5
S	0,05 – 6
Metais (Ni e V)	<1000 ppm

Fonte: WAUQUIER (2005)

Por apresentar uma composição extremamente complexa, caracterizar individualmente um componente torna-se inviável. Geralmente, o petróleo é caracterizado segundo um conjunto de propriedades de interesse. De acordo com SPEIGHT (1999), são comuns as seguintes classificações:

- Segundo a família predominante dos hidrocarbonetos (parafinicos, naftênicos e aromáticos);
- Pelo rendimento em derivados (curva de ponto de ebulição verdadeiro – PEV);
- Densidade em escala API;
- Ponto de fluidez (superiores ou inferiores à temperatura ambiente);
- Valor de acidez naftênica (acima ou abaixo de 0,5 mg KOH/g de petróleo necessário para neutralização de acidez);
- Teor de enxofre total (menores ou maiores que 1% p/p);
- Fator de caracterização de Watson (diagrama de Watson de densidade versus ponto de ebulição);
- Índice de Huang (baseado no índice de refração);
- Análise SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos).

Das caracterizações acima citadas, a classificação SARA é uma das mais usadas e é baseada na polaridade e solubilidade relativa de grupos de hidrocarbonetos em diferentes solventes e diferentes condições. A Figura 2 apresenta um esquema de separação das frações do petróleo.

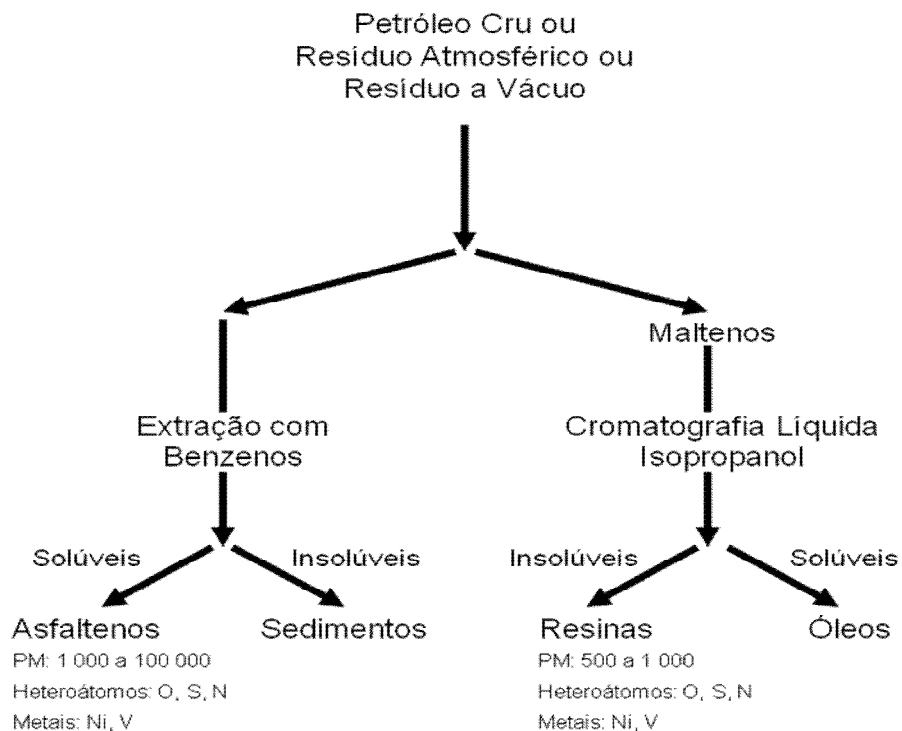


Figura 2. Procedimento de separação de frações pesadas.

Fonte: WAUQUIER (2005)

- **Análise SARA:** É principal técnica para caracterizar óleos pesados. Neste método o óleo é fracionado por precipitação seletiva (para os asfaltenos) e/ou técnicas cromatográficas em quatro classes de componentes: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. Das quatro classes de compostos identificados, somente saturados são distinguíveis do resto dos componentes na mistura. A ausência de ligações π nos constituintes dessa classe os permite ser facilmente diferenciados. O que sobra no óleo pesado é composto por aromáticos e componentes heteroatômicos de vários graus de condensação, substituição alquílica e funcionalização. As resinas são mais ricas em heteroátomos e tem uma concentração maior de carbonos aromáticos enquanto que os asfaltenos são as frações de maior massa molar e contém a maioria dos compostos polares.

A composição do petróleo é geralmente descrita em termos da proporção de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e não-hidrocarbonetos.

- Os hidrocarbonetos saturados, compostos de C e H unidos por ligações simples, incluem os alcanos normais (parafinas normais ou n-alcanos), os iso-alcanos (isoparafinas ou alcanos ramificados) e os cicloalcanos (alcanos cíclicos ou naftenos). Os n-alcanos com menos de 5 átomos de carbono (metano, etano, propano e butano) ocorrem sob a forma de gás em condições normais de pressão e temperatura, enquanto aqueles de 5 a 15 átomos de carbono são líquidos e os com mais de 15 átomos de carbono variam de líquidos viscosos a sólidos, sendo que a maior parte dos alcanos normais presentes no petróleo possuem até 40 átomos de carbono. Os iso-alcanos estão presentes principalmente com compostos de até 10 átomos de carbono, embora ocorram com até 25 átomos, já os cicloalcanos podem apresentar até 6 anéis de carbono, cada qual com 5 ou 6 átomos de carbono, assim iso e cicloalcanos ocorrem principalmente no estado líquido;
- Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos que apresentam anel aromático (benzeno) e ocorrem sempre no estado líquido. Podem apresentar mais de um anel aromático, como os naftalenos (2 anéis) e os fenantrenos (3 anéis). O tolueno, com apenas um núcleo benzênico, é o composto aromático mais comum no petróleo, seguido pelo xileno e o benzeno;
- Finalmente, os não-hidrocarbonetos são compostos que contêm outros elementos, além do carbono e hidrogênio, denominados de heteroátomos. Os elementos nitrogênio, enxofre e oxigênio são os heteroátomos mais comuns, esses compostos são geralmente conhecidos como NSO. Também é comum a ocorrência de metais (especialmente níquel e vanádio) associados à matéria orgânica em compostos denominados organometálicos. As resinas e asfaltenos são compostos NSO de alta massa molar, pouco solúveis em solventes orgânicos. Sua estrutura básica consiste em “camadas” de compostos poliaromáticos condensados, empilhadas sob a forma de agregados. A proporção de resinas e, principalmente, de asfaltenos no petróleo é diretamente proporcional a sua viscosidade.

Existem basicamente dois tipos de classificações de óleos: (1) aquelas propostas por engenheiros que baseiam-se na composição e propriedades físico-químicas do óleo (densidade, viscosidade, etc) e são voltadas para as áreas de produção e refino; (2) as classificações propostas por geólogos que dão ênfase à composição, sendo voltadas para a origem e evolução do petróleo. Dentre as classificações de caráter geológico, uma das mais usadas é a proposta por TISSOT & WELTE (1984) que divide os óleos em seis tipos: parafínicos, parafínico-naftênicos, naftênicos, aromáticos intermediários, aromático asfálticos e aromático-naftênicos. A composição de cada tipo reflete a origem, o grau de evolução térmica e os processos de alteração a que o petróleo foi submetido. Os óleos também são comumente chamados de leves ou pesados quando suas densidades são, respectivamente, menores ou maiores do que a de água.

A Figura 3 mostra um diagrama ternário com a composição bruta de óleos em termos de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas + asfaltenos obtido a partir da análise de 636 petróleos realizada por TISSOT & WELTE (1984). O gráfico dá uma visão de como a composição química do petróleo pode ser variada em termos de componentes.

Os gases naturais, por sua vez, são classificados como gás seco ou úmido. O gás seco é composto essencialmente por metano, enquanto no gás úmido estão presentes também etano, propano e butano em proporções variáveis. Além dos hidrocarbonetos, outros compostos gasosos podem estar associados, como o dióxido de carbono (CO_2), gás sulfídrico (H_2S), e mais raramente, hélio (He) e hidrogênio (H). O gás não-associado é aquele que ocorre sozinho no reservatório, e o gás associado ocorre junto com o óleo.

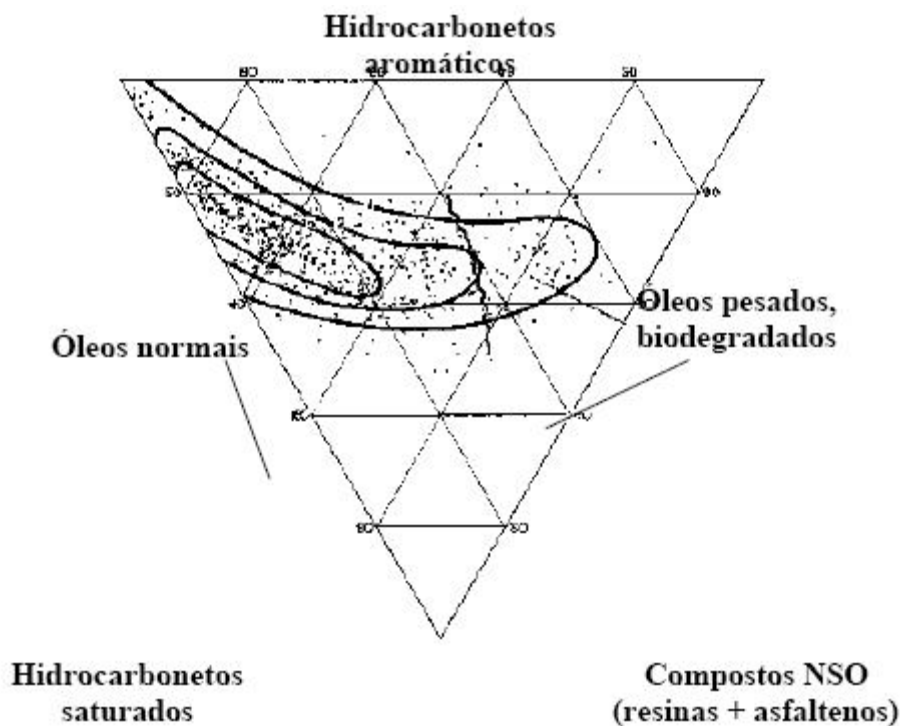


Figura 3. Diagrama ternário mostrando a classificação bruta de petróleos
Fonte: TISSOL & WELTE (1984)

3.1.2. Refino do Petróleo

No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados.

O refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção desses derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Estas frações são então processadas através de uma outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo.

Em relação aos objetivos do refino, pode-se dizer que geralmente, uma refinaria, ao ser planejada e construída, pode se destinar a dois objetivos básicos:

- produção de produtos energéticos (combustíveis e gases em geral), destina-se a obtenção de GLP, gasolina, diesel, querosene e óleo combustível, entre outros;
- produção de produtos não-energéticos (parafinas, lubrificantes, etc.) e petroquímicos, o objetivo principal é a maximização da produção de frações básicas lubrificantes, parafinas e matérias-primas para a indústria petroquímica.

Estes produtos possuem valor agregado muito superior ao dos combustíveis, embora os investimentos envolvidos sejam também muito mais altos do que os necessários para o caso anterior.

Geralmente uma refinaria processa um ou mais tipos de petróleo, produzindo uma série de produtos derivados, como GLP (gás liquefeito de petróleo), a nafta, o querosene e o óleo diesel. O esquema de uma refinaria típica pode ser vista na Figura 4.

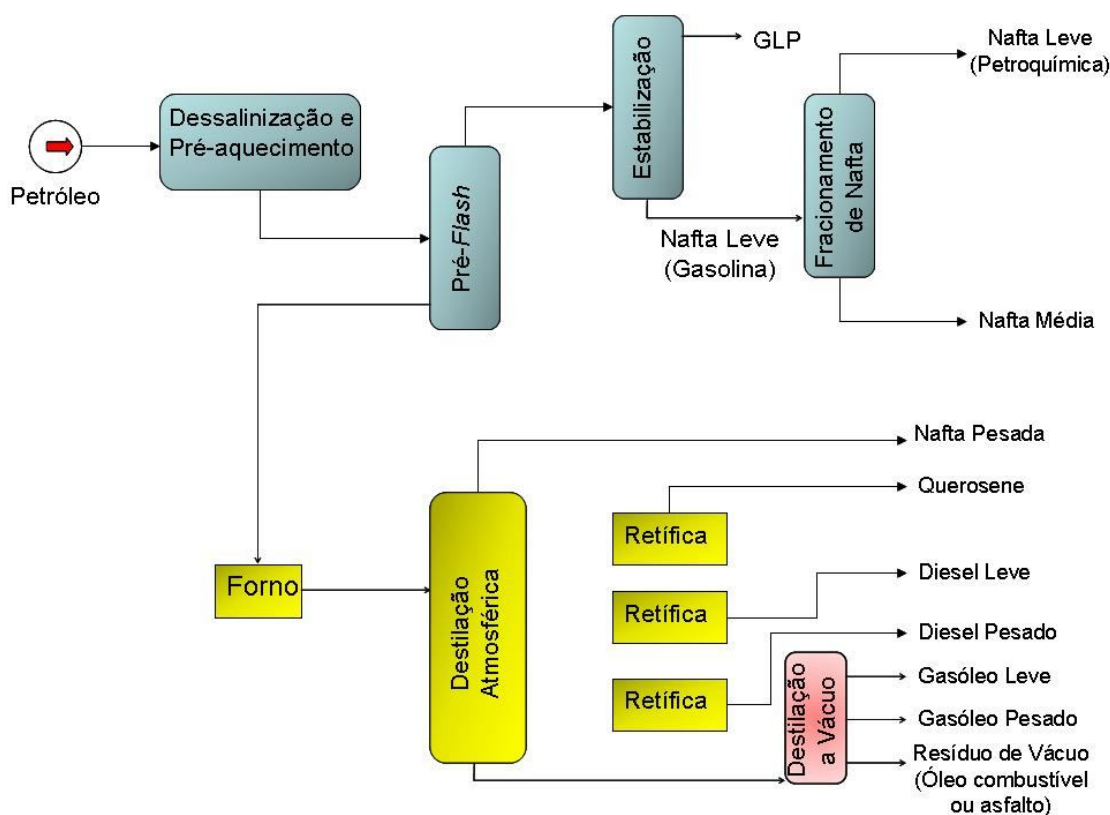


Figura 4. Esquema simplificado de uma Refinaria de Petróleo

Fonte: ABADIE (2002)

O processo produtivo numa refinaria como o da Figura 4 pode ser descrito através dos seguintes passos:

1. O petróleo (cru) é recebido através de um oleoduto nas áreas de crus da refinaria e é alocado em um ou mais tanques. Esses tanques enviam petróleo à unidade de destilação atmosférica (UDA), que separa esta carga em diferentes frações, as quais serão destinadas aos diversos processos da refinaria;
2. O corte de gás combustível (GC) é enviado em sua totalidade à planta de gás para gerar energia e participar na produção de hidrogênio;
3. O GLP é enviado para a unidade FGLP para ser separado em propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}), que serão vendidos como produtos finais ou, no caso do C4, utilizado na mistura de gasolina (*gasoline blending*);
4. A Nafta leve de destilação (NL) é enviada para tanques, para mais tarde ser vendida como nafta petroquímica, ou para ser utilizada na produção de gasolina automotiva;
5. A Nafta pesada (NP) pode ser enviada para reforma para aumento de octanagem para a produção de gasolina, ou diretamente para ser utilizada na mistura de gasolina;
6. O Querosene pode ser enviado para a unidade de hidrotratamento de querosene (HDTQ) para ser tratado e vendido como querosene de aviação (QVA), ou ser utilizado na produção de óleo diesel;
7. O Diesel leve (DL) pode ser enviado diretamente para a produção de diesel, ou para hidrotratamento de diesel (HDTD), para mais tarde ir para a produção de diesel (DS);
8. O Diesel pesado (DP) é enviado diretamente para o HDT, e depois para a produção de diesel (DS);
9. O Resíduo atmosférico (RAT) é enviado para a unidade de destilação à vácuo (UDV) onde é separado em: Gasóleo leve (GOL), Gasóleo Pesado (GOP) e resíduo de vácuo (RV);
10. O GOL pode ser enviado totalmente para a unidade de craqueamento catalítico (FCC), para a produção de GC, GLP, Nafta de craqueamento

catalítico (NFCC), Óleo leve de reciclo (LCO) e Óleo Clarificado (OCC), ou pode ser em parte misturado à corrente de DP;

11.O GOP é totalmente enviado à FCC;

12.O RV é enviado para a unidade de desasfaltamento (UDASF) para a produção de óleo desasfaltado (ODES) e resíduo asfáltico (RASf).

Dentro de uma refinaria os processos realizados podem ser classificados em quatro grandes grupos: separação, conversão, tratamento e auxiliares, sendo que apenas os dois primeiros serão descritos a seguir devido a sua importância no contexto deste trabalho.

3.1.2.1. Processos de Separação Envolvidas no Refino

Tratam-se de processos de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas, ou processar uma fração previamente produzida, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos.

Os agentes responsáveis por estas operações são físicos, por ação de energia (na forma de modificações de temperatura e/ou pressão) ou de massa (na forma de relações de solubilidade a solventes) sobre o petróleo ou suas frações. Como exemplo deste grupo de processos podem ser citadas: destilação (em suas diversas formas), desasfaltação a propano, desaromatização a furfural, desparafinação/desoleificação a solvente (MIBC), extração de aromáticos e adsorção de N-parafinas.

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. Devido a sua importância, a destilação é utilizada quase que na totalidade dos processos de refino do petróleo e derivados. Extremamente versátil, é usada em larga escala no refino. Outros processos de separação, conversão e tratamento utilizam-na como etapa intermediária ou final de suas operações.

O petróleo cru dessalinizado é aquecido em fornos tubulares até uma temperatura em torno de 400°C, que é máxima temperatura que se pode aquecer o petróleo sem que haja perigo de ocorrer decomposição térmica. A essa temperatura, boa parte do petróleo já se encontra vaporizada e essa carga alimenta então uma torre de destilação à pressão atmosférica. As torres possuem em seu interior bandejas ou pratos de fracionamento que permitem a separação do petróleo cru nas suas diversas frações, pela diferença de seus pontos de ebulição, porque à medida em que os pratos ficam mais próximos do topo devido à distância da fonte de calor, a temperatura dos mesmos vai diminuindo. Deste modo, o vapor ascendente, ao entrar em contato com cada bandeja, tem uma parte de seus componentes condensada. À medida que o vapor se encaminha em direção ao topo, troca calor e massa com a porção condensada existente em cada prato.

Destilação a Vácuo

O resíduo de fundo da unidade de destilação atmosférica, que não pode ser destilado sob pressão atmosférica sem sofrer decomposição térmica, é encaminhado para a unidade de destilação a vácuo.

A destilação a vácuo é a destilação das frações de petróleo a pressões muito baixas (0,01 a 0,05 atm), sub-atmosféricas. A redução da pressão promove uma conseqüente redução da temperatura de ebulição da carga. Numa menor temperatura, torna-se possível retirar as frações desejadas do resíduo atmosférico (gasóleos), sem que ocorra a decomposição térmica que ocorreria no caso de temperaturas maiores.

Desasfaltação a Propano

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. É um processo similar à extração por solvente em torres de extração líquido-líquido.

Na torre, de quatro a oito volumes de propano são alimentados pela sua base, para cada volume de carga que flui de seu topo. Devido à diferença de densidade entre os dois líquidos, estabelece-se um escoamento contra-corrente no interior da torre, o que permite o contato do solvente com o óleo. O óleo que é mais solúvel no propano é dissolvido e flui para o topo da torre. Os asfaltenos e as resinas fluem para a base da torre, onde são removidos misturados com propano. O propano é recuperado das duas correntes através de sistemas de *flash* de dois estágios.

Desaromatização a Furfural

É um processo típico de produção de lubrificantes e consiste na extração de compostos aromáticos polinucleados de elevada massa molar por um solvente específico, no caso o furfural.

Desparafinação

Tem por objetivo a remoção de determinados compostos parafínicos mais específicos, as n-parafinas, caracterizados por altos pontos de fluidez. Esses compostos precisam ser retirados do óleo lubrificante, caso contrário, causariam dificuldades no seu escoamento, quando utilizado a baixas temperaturas, prejudicando sua capacidade de lubrificação.

Desoleificação de Parafinas

É um processo idêntico à desparafinação, sendo apenas realizado sob condições mais severas, visando a remoção do óleo contido na parafina, de forma a enquadrá-la como um produto de uso comercial.

3.1.2.2. Processos de Conversão

Os processos de conversão objetivam transformar determinadas frações do petróleo em outras de maior interesse econômico. Possuem natureza química e se utilizam de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular. Os principais processos utilizados no refino de petróleo são indicados no Quadro 1.

Quadro 1. Processos de conversão utilizados no refino do petróleo

Processos	Características
Craqueamento Térmico	Processo de refino que utiliza calor e pressão para efetuar a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves.
Viscorredução	Caracteriza-se por um tipo de craqueamento realizado a temperaturas mais baixas que os demais processos da quebra da molécula. Tem como finalidade diminuir a viscosidade dos óleos combustíveis, bem como a obtenção de um maior rendimento em gasóleo, para posterior craqueamento catalítico e produção de gasolina.
Coqueamento	É um processo de craqueamento usado primariamente para reduzir a produção de óleos combustíveis residuais das refinarias.
Craqueamento Catalítico	Este processo usa calor, pressão e um catalisador para efetuar a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves.
Hidrocraqueamento Catalítico	É um processo de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais de hidrogênio elevadas. A presença do hidrogênio tem como finalidade reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando a sua decomposição, e hidrogenar as mono e diolefinas que são formadas durante o processo de craqueamento, aumentando, a estabilidade química dos produtos finais.
Hidrotratamento / Hidroprocessamento	São processos similares usados para remover impurezas tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio, haletos e traços de metais, que podem desativar os catalisadores dos processos anteriores descritos, envenenando-os.
Alquilação	É um processo que tem como objetivo a reunião de duas moléculas, usualmente uma olefina e uma isoparafina, a fim de originar uma terceira, de massa molar mais elevado e mais ramificada.
Isomerização	Este processo é usado para promover a alteração da forma de uma molécula sem remover ou adicionar nada a molécula original.
Polimerização	É um processo de conversão ocasionalmente utilizado para converter propano e butano em componentes de gasolina de alta octanagem.
Reforma Catalítica	Processo que tem como objetivo o rearranjo da estrutura molecular dos hidrocarbonetos contidos em determinadas frações do petróleo, com o fim de se valorizar as mesmas.

3.2. Fluidos Supercríticos

Thomas Andrews em 1869 realizou um estudo sistemático do equilíbrio de fases do dióxido de carbono. Os experimentos realizados demonstraram que a zona de equilíbrio líquido-vapor diminui à medida que aumenta a pressão até que ambas se encontram num ponto característico de cada substância, denominado ponto crítico (ESPINOZA, 2001).

Na Figura 5 observa-se a representação gráfica de todos os estados de equilíbrio possíveis de uma substância pura. No gráfico podem-se distinguir zonas de uma única fase sólida, líquida e gasosa, zonas onde coexistem duas fases em equilíbrio e a linha tríplice onde as três fases se encontram em equilíbrio a uma única pressão e temperatura. O ponto crítico (indicado na figura pela letra C) é definido pela sua temperatura T_c , pressão P_c e volume específico V_c .

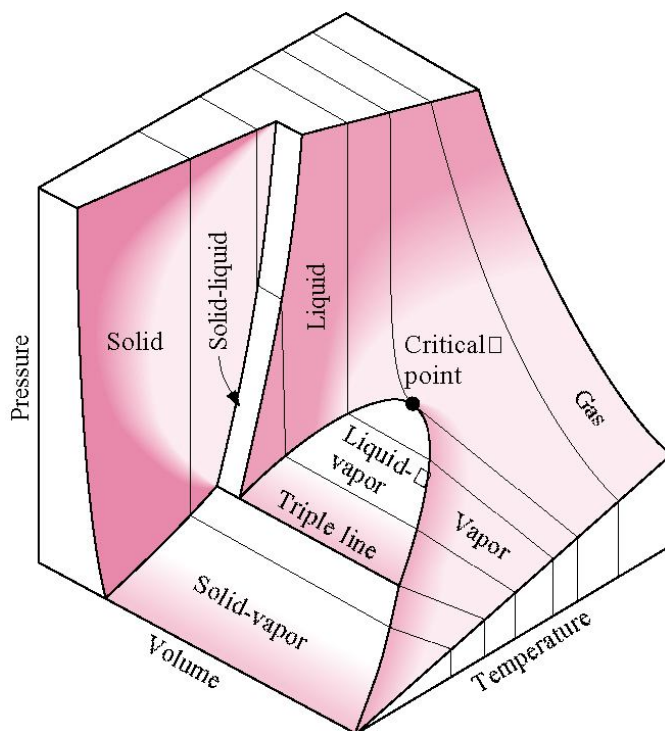


Figura 5. Superfície PVT de uma substância pura

Fonte: MORAN & SHAPIRO (2006)

A Tabela 2 mostra os valores críticos de alguns fluidos de interesse nos processos de extração supercrítica. Os fluidos que se encontram em estados acima do ponto crítico exibem comportamentos e propriedades físicas daquelas

dos estados sólidos, líquidos ou gás e denominam-se fluidos supercríticos. Uma definição mais adequada seria aquela dada por DARR & POLIAKOFF (1999), a qual é: Um fluido supercrítico (FSC) é qualquer substância cuja temperatura e pressão são mais altas que seus valores críticos e sua densidade aproximada ou maior que sua densidade crítica.

Tabela 2. Propriedades críticas de espécies puras selecionadas

Composto	Massa Molar (kg/kmol)	Temperatura crítica (K)	Pressão crítica (bar)	Volume crítico (cm ³ /mol)
Água	18,02	647,1	220,55	55,9
Dimetil éter	42,00	400,0	52,40	178,0
Dióxido de carbono	44,01	304,2	73,83	94,0
Etano	30,07	305,3	48,72	145,5
Etanol	46,07	513,9	61,48	167,0
Etil acetato	88,11	523,3	38,80	286,0
Etileno	28,05	282,3	50,40	131,0
n-Hexano	86,00	507,5	30,1	368,2
Propano	44,10	369,8	42,48	200,0

Fonte: ESPINOZA, 2001.

Uma visão mais simplificada da Figura 5 se obtém projetando dita superfície sobre o plano P-T, como na Figura 6. Neste plano, cada uma das regiões de equilíbrio bifásico se transforma em linhas, dessa maneira delimitam-se as zonas onde a substância se encontra sólida, líquida e gasosa. A temperatura e pressão do ponto crítico (C), ao final da curva de pressão de vapor, limitam inferiormente a zona supercrítica. Acima do ponto crítico de uma substância pura não pode existir equilíbrio líquido-vapor.

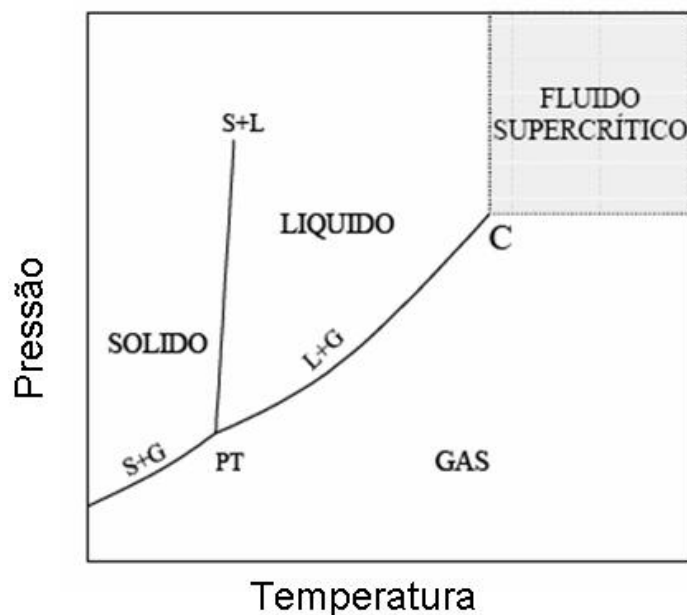


Figura 6. Diagrama de fases para um componente puro (ESPINOZA, 2010)

3.2.1. Propriedades Físicas dos Fluidos Supercríticos

Como se pode observar na Tabela 3, os fluidos supercríticos exibem propriedades intermediárias entre aquelas de gases e líquidos. Densidades similares às dos líquidos e propriedades de transporte que se aproximam a dos gases, são algumas características que os tornam aptos para serem usados nos processos de extração (ESPINOZA, 2001).

Tabela 3. Propriedades físicas medias de gases, fluidos supercríticos e líquidos

Estado do fluido	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (g/cm.s)	Difusividade (cm ² /s)
Gás, 1 bar	10 ⁻³	10 ⁻⁴	2*10 ⁻¹
Scf (T _c , P _c)	0,3	10 ⁻⁴	7*10 ⁻⁴
Líquido	1	10 ⁻²	10 ⁻⁵

Fonte: ESPINOZA, 2001.

Geralmente a densidade e a viscosidade mudam drasticamente em condições próximas ao ponto crítico. Tensão superficial desprezível associada ao

coeficiente de difusão uma ordem de magnitude superior e viscosidades 100 vezes menores às dos solventes líquidos resultam numa grande penetração do fluido em matrizes sólidas com altas velocidades de transferência de soluto no fluido supercrítico. Adicionalmente, em regiões onde um FSC é altamente compressível, sua densidade e conseqüentemente seu poder solvente, pode ser ajustada sobre uma ampla faixa, com pequenas variações de temperatura e/ou pressão. A habilidade dos FSC de modificar seu poder solvente constitui uma característica chave que pode ser usada para controlar comportamentos de fase, processos de separação (extração supercrítica), velocidades e seletividades em reações químicas e morfologias em processos de materiais.

Outras propriedades relacionadas com a utilização de FSCs em processos de extração são:

- *Baixa temperatura de extração*: como pode ser observada na Tabela 3, muitos dos fluidos comumente usados apresentam temperaturas críticas inferiores a 100°C e outros como o CO₂, etano e etileno, ainda menores que 50°C. Esta propriedade faz com que os fluidos supercríticos tornem-se adequados para processar materiais termicamente instáveis, como são a maioria dos produtos naturais, podendo assim substituir operações a alta temperatura, tais como destilação com vapor, por operações com temperaturas moderadas, como extração supercrítica;
- *Seletividade*: a possibilidade de ajustar o poder solvente de um fluido supercrítico modificando levemente a temperatura e pressão, faz que os FSCs tenham o potencial para dissolver e extrair em forma preferencial classes selecionadas de compostos. Por outro lado, os fluidos supercríticos oferecem as vantagens da destilação e extração, já que separam compostos não só por diferenças de pressão de vapor, mas também por interações específicas entre soluto e solvente;
- *Produtos finais sem resíduos de solventes*: depois do fluido supercrítico ter extraído os componentes desejados da mistura, o mesmo pode separar-se totalmente do produto extraído com somente modificar a temperatura e/ou

pressão de operação, o que permite sua reutilização em unidades de processos contínuos e semi-contínuos.

As propriedades únicas dos FSCs mencionadas anteriormente resultam em produtos finais de alta qualidade, sem degradação de seus componentes e livres de solventes.

3.2.2. Fluidos Supercríticos VS. Solventes Líquidos Tradicionais

As operações de separação que utilizam dos FSCs representam uma descontinuidade em aplicações para produtos naturais. A possibilidade de utilizá-los como substitutos deve-se não só às propriedades físicas favoráveis já mencionadas, mas também à imposição de normas cada vez mais severas com respeito ao uso de solventes orgânicos ambientalmente perigosos. No entanto, os fluidos supercríticos tem um destaque, além de ser substitutos em aplicações clássicas, suas características únicas permitem explorar novas aplicações, muitas das quais tem sido levadas rapidamente a escala industrial. Os três fluidos mais utilizados na tecnologia de fluidos supercríticos são: dióxido de carbono, água e propano.

Dióxido de carbono é considerado um solvente não-tóxico, não-inflamável, ambientalmente correto, amplamente disponível com um alto nível de pureza e baixo custo, e com uma temperatura crítica de 31°C. É o fluido supercrítico por excelência adotado para o processamento de produtos naturais com aplicações na indústria de alimentos clássica e na farmacêutica e cosmética. Apesar de suas vantagens, o CO₂ não é um bom solvente para compostos de baixa volatilidade, no entanto, estas limitações podem ser reduzidas com a utilização de co-solventes ou *entrainers*.

Água supercrítica é de interesse como substituto de solventes orgânicos para tratamento de detritos em processos de extração e reação, e para seu uso em oxidação de resíduos orgânicos perigosos. Tanto o CO₂, como a água supercrítica, são vistos como solventes verdes que permitem gerar processos ambientalmente amigáveis com recuperação e reciclo de contaminantes

provenientes de resíduos industriais e de solos e correntes de águas contaminadas (KAYUKAWA, 2009 e CHENG *et al.*, 2009).

O propano compete em muitas aplicações supercríticas ou quase críticas com o dióxido de carbono, sendo assim, é inevitável uma comparação entre ambos. Como pode ser observado na Tabela 3, o propano tem uma pressão crítica de 4,2 MPa, de modo que permite trabalhar a pressões mais baixas que as do CO₂, reduzindo assim os gastos com compressão, por outro lado, o poder solvente do propano é maior que o do dióxido de carbono. Também não é tóxico, mas seu uso está mais restrito por ser um solvente inflamável. Destaca-se que o propano está ganhando popularidade, seja por suas propriedades termo-físicas ou por razões econômicas. Trabalhos realizados por BRIGNOLE *et al.*, (1984) e CHORDIA & ROBEY (2000) mostram uma comparação de custos entre a utilização de propano líquido e dióxido de carbono como solventes de extração e obtiveram como resultado que a operação com propano líquido reduz o custo em 25% (LUO e GU, 2009).

3.2.3. Solubilidade em gases densos

A massa de soluto dissolvido em um fluido supercrítico depende das similaridades e diferenças nas propriedades termodinâmicas e estruturais do soluto e do solvente. Por se tratar de uma condição de saturação, esta propriedade é representada como um limite sobre um diagrama de fases.

FRANCIS (1954) estudou a solubilidade mútua de dióxido de carbono líquido quase-crítico com cada um dos 261 solutos analisados, comparando dita solubilidade com a que teria em hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e poliaromáticos. A importância do seu trabalho radica não só na amplitude de sistemas analisados se não também na possibilidade de estender suas conclusões de solubilidade a outras condições, isto é, se um composto é solúvel em CO₂ líquido, também o será em CO₂ supercrítico.

A Figura 7 mostra curvas típicas (em forma de “S”) de solubilidade de sólidos em gases a duas temperaturas ($T_1 < T_2$), com mínimos e máximos bem definidos a moderada e elevada pressão, respectivamente.

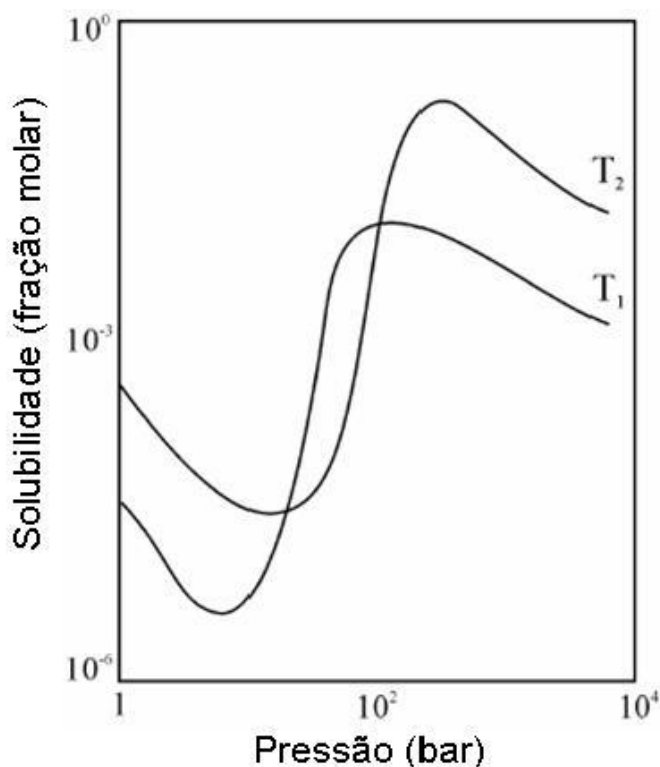


Figura 7. Curvas características de solubilidade em gases densos

Em pressões baixas e moderadas a solubilidade está dada pela relação entre a pressão de vapor do sólido e a pressão total, de modo que a curva terá uma pendente negativa ao aumentar a pressão chegando a um mínimo, a partir do qual se produz um aumento abrupto da solubilidade como resultado de grandes mudanças de densidade na fase gasosa com pequenos aumentos de pressão. O máximo acontece à altas densidades, quando as forças repulsivas entre soluto e solvente chegam a ser importantes, sendo que posteriores aumentos de densidade (ou pressão) provocam a expulsão do soluto da solução.

A solubilidade de um sólido puro em gás pode ser fortemente afetada quando um sólido se encontra em um sistema sólido multicomponente. É possível modelar o equilíbrio entre um gás à alta pressão e um sólido desprezando a solubilidade do gás no sólido, resultando então numa fase sólida pura em equilíbrio com uma fase vapor não ideal. Para o componente pesado (compt. 2)

deve-se verificar a igualdade de fugacidade em ambas as fases: $f_2^s = f_2^v$, onde os sub-índices s e v indicam fase sólida e fase vapor, respectivamente. Já que a fase sólida é pura, sua fugacidade está dada pela pressão de vapor do componente puro P_2^{sat} à temperatura T, corrigida pelo coeficiente de fugacidade por desvios do vapor saturado do comportamento de gás ideal ($\varphi_2^{sat} = f_2^{sat} / P_2^{sat}$) e por um termo exponencial chamado fator de correção de Poynting (*Poyn*) que leva em conta que o sólido puro está a uma pressão total P diferente de sua pressão de saturação P_2^{sat} :

$$f_2^{sat} = P_2^{sat} \varphi_2^{sat} Poyn \quad (2)$$

onde:

$$Poyn = \exp \left(\int_{P^{sat}}^P \frac{V_2^s}{RT} dP \right) \quad (3)$$

Com P_2^{sat} , φ_2^{sat} e V_2^{sat} medidos a temperatura T.

No equilíbrio igualamos esta fugacidade com a do componente puro na fase vapor: $f_2^{sat} = \varphi_2 y_2 P$, de onde podemos colocar a solubilidade do sólido no gás:

$$y_2 = \frac{P_2^{sat}}{P} E \quad (4)$$

com:

$$E = \frac{\varphi_2^{sat}}{\varphi_2} Poyn \quad (5)$$

O fator de enriquecimento “E” é uma medida da extensão onde a solubilidade de um sólido se vê afetada pela pressão, é maior que a unidade e tende a 1 quando a pressão total P tende à pressão de saturação do componente puro. Dos três termos que são formados o mais importante é o coeficiente de

fugacidade do sólido na mistura gasosa a alta pressão φ_2 , o que pode tornar-se muito menor que um a temperaturas próximas a T_c , gerando fatores de enriquecimento na ordem de 10^3 ou superiores. Para o cálculo de φ_2 pode utilizar-se a equação Virial, no entanto está limitada a pressões moderadas. Em altas pressões a complexidade das equações do Virial aumenta substancialmente, e uma equação de estado como Redlich e kwong ou Peng-Robinson podem ser utilizadas para encontrar φ_2 com bons resultados (KURNIK & REID, 1982). No entanto, as aplicações das equações de estado estão reduzidas a uma pequena faixa de temperatura e pressão.

Na extração supercrítica, temperatura e pressão têm um efeito marcante sobre a solubilidade, enquanto que na extração líquida, só a temperatura tem um forte efeito sobre a solubilidade no equilíbrio mas, qualquer que seja o caso, trabalhando em condições ótimas de temperatura e pressão, é possível separar um composto de outro (s) aproveitando suas diferentes solubilidades.

3.2.4. Co-solventes ou Entrainers

Um co-solvente ou *entrainer* é um componente adicional, geralmente de volatilidade intermediária, que é agregado em pequenas quantidades ao solvente supercrítico com a finalidade de aumentar a solubilidade do soluto na fase supercrítica, conseguindo assim separações mais efetivas. O aumento da solubilidade deve-se ao fato de que os co-solventes são selecionados de modo que interajam mais fortemente com o soluto que com o solvente supercrítico, criando pontes de hidrogênio ou fortes interações dipolo-dipolo. Em alguns casos observa-se que compostos extremamente polares são extraídos mais eficientemente utilizando acetona como co-solvente no lugar de metanol, devido a sua maior polaridade. Isto significa que, dependendo da natureza dos solutos, um co-solvente pode não só aumentar a solubilidade dos mesmos na fase supercrítica, se não também aumentar a seletividade da extração de solutos de diferentes polaridades.

3.2.5. Aplicações de Fluidos Supercríticos

A tecnologia supercrítica começou na Alemanha, sendo que a primeira aplicação a nível industrial foi na indústria alimentícia na descafeinização de café e chá, em seguida para a extração de resinas de lúpulo, e posteriormente em extração de aromas, corantes e na indústria farmacêutica e cosmética. Atualmente existem plantas similares nos Estados Unidos, França e Itália; China e Coréia contam com plantas de extração supercrítica para obtenção de produtos farmacêuticos; Índia para extração de espécies e aromas; plantas de escala mediana na Espanha e Inglaterra aplicam cromatografia supercrítica para a obtenção de nutracêuticos.

No setor petrolífero também tem sido cada vez mais freqüente o uso da tecnologia supercrítica nos processos de separação. Ao nível mundial existe trabalhos científicos que detalham a utilização desta tecnologia, entre eles temos: McHUGH & KRUKONIS (1986), BRENNECKE & ECKERT (1989), etc.

Entre as principais aplicações dos fluidos supercríticos tem-se as seguintes:

- Extração, refino e fracionamento de óleos comestíveis, graxas e ceras: A extração refere-se à separação de alguns solutos presentes em materiais naturais sólidos, tais como sementes, frutos ou casca de cítricos. O termo refino se aplica à separação de determinados compostos, como carotenóides, fosfolipídios, e ácidos graxos livres, que favorecem a oxidação dos óleos, e o fracionamento permite separar seletivamente triacilgliceróis de cadeias curtas e insaturados de óleos vegetais e animais, e determinados compostos presentes em produtos naturais, geralmente de elevado valor, como vitaminas, aromas e ácidos graxos poliinsaturados, entre outros;
- Extração de aromas, espécies e óleos essenciais (UDAYA SANKAR, 1994) e extração de terpenos de óleos cítricos (BUDICH *et al.*, 1999);
- Aplicações farmacêuticas: Os fluidos supercríticos podem ser usados para encapsular drogas em matrizes poliméricas, fracionar misturas de proteínas e esterilizar organismos bacterianos;

- Cromatografia supercrítica: Esta técnica permite separar compostos de elevada massa molar e termolábeis que não podem ser separados por cromatografia gasosa;

Outras aplicações dos fluidos supercríticos

- Extração de álcoois da água: A extração de álcoois de misturas aquosas tem sido extensamente analisada, utilizando fundamentalmente CO₂ e propano como fluidos supercríticos;
- Extração de solventes orgânicos como hidrocarbonetos clorados e aromáticos de correntes residuais de águas industriais, com CO₂ supercrítico e propano quase-crítico (propano líquido em condições próximas às do ponto crítico) como solventes típicos;
- Fluidos supercríticos como meios de reação: A característica dos fluidos supercríticos de ajustar suas propriedades físicas modificando sua densidade permite reduzir as limitações de difusão das reações cinéticas e separar os produtos de reação do solvente variando a temperatura e/ou a pressão, resultando em produtos de alta pureza;
- Desenho de partículas: A tecnologia supercrítica permite obter partículas, aplicadas particularmente na área farmacêutica, da ordem de 50 nanômetros até 50 microns.

3.2.6. Aspectos Econômicos do Uso de FSCs na Indústria

O desenvolvimento da tecnologia supercrítica na indústria de processos de produtos naturais e o crescente aumento de suas aplicações em outras áreas devem-se fundamentalmente a uma série de fatores:

- ✓ A produção mundial de óleos e graxas vegetais e animais, e de produtos derivados, tem-se aumentado nas últimas décadas, enquanto que ao mesmo tempo tem acontecido um aumento no preço de agentes de extração tradicionais, tais como o hexano;

- ✓ Em um grande número de países, a maioria dos solventes orgânicos estão proibidos para extração de produtos alimentícios, ou são autorizados mais com baixas concentrações residuais;
- ✓ Os produtos extraídos com fluidos supercríticos são de qualidade superior aos obtidos por extração com solventes orgânicos, principalmente porque não há resíduos de solvente nos mesmos, mas também porque os materiais são processados a temperaturas moderadas, de modo que suas propriedades não são alteradas.

Além do mencionado anteriormente, existem outros fatores, principalmente econômicos que se opõem à rápida difusão da tecnologia supercrítica. Elevadas pressões requerem altos gastos de investimento e operação. Atualmente os processos supercríticos competem com os processos de extração tradicionais quando são aplicados na obtenção de produtos de elevado valor agregado, ou quando se processam grandes volumes de materiais. No entanto, é questão de tempo para sua aplicação se tornar cada vez mais freqüente na indústria.

3.3. Equilíbrio de Fase a Alta Pressão

O desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas utilizando fluidos supercríticos freqüentemente depende da habilidade para interpretar as informações experimentais obtidas em um laboratório ou planta piloto. Isto significa que idéias, para aplicação dessa nova tecnologia, geralmente são limitadas pela habilidade em entender os comportamentos de fases da mistura na região crítica, ou seja, os equilíbrios de fase a altas pressões.

Para uma dada aplicação prática da tecnologia supercrítica é evidente que os componentes da mistura diferem não somente no tamanho molecular, mas também no formato, estrutura e polaridade. Os componentes de uma mistura podem até mesmo ser mal definidos (Ex.: Resíduo de petróleo). Quando os componentes da mistura são quimicamente muito diferentes, ou quando a mistura tem um número muito grande de componentes, o comportamento da fase resultante pode ser bastante complexo. Para minimizar a complexidade dos

diagramas de fase aplicáveis as misturas de multicomponentes, descreve-se o caso limitante de um diagrama de fase constituído de uma mistura binária composta por um solvente supercrítico simples e um único soluto.

3.3.1. Diagramas de Fase de Misturas Soluto - Fluido Supercrítico

Para aplicações supercríticas é essencial conhecer o carácter da separação de fases e a localização dos limites de fase. Para nosso estudo, nos interessam as aplicações supercríticas em que as moléculas do soluto são geralmente muito maiores e complexas que as do solvente. Em misturas binárias com estas características, o comportamento multifásico se apresenta perto do ponto crítico do componente mais volátil, neste caso o solvente.

3.3.1.1. Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias

Se for considerada uma mistura binária (A+B) de componentes quimicamente similares, tais como propano, e butano, ter-se-á um diagrama P-T para cada composição da mistura. Uma forma simples de construir tais diagramas de fase é graficar os dados de equilíbrio sobre um plano pressão-composição a diferentes temperaturas, e depois levando cada pressão-temperatura ao plano P-T. Assim, se os experimentos são realizados a temperaturas subcríticas, os diagramas P-x terão a forma indicada na Figura 8.a. No entanto para temperaturas maiores que a temperatura crítica do componente mais volátil, os diagramas serão como na Figura 8.b. No primeiro caso, as curvas do ponto de orvalho e bolha se interceptam nos extremos da composição, à pressão de vapor dos componentes puros à temperatura estudada.

No segundo caso, um dos componentes está supercrítico (A), sendo que a curva líquido-vapor não corta o eixo de pressões do componente mais volátil, já que, como explicado anteriormente, para um componente puro não pode existir equilíbrio líquido-vapor acima do seu ponto crítico. O ponto de intersecção das curvas de ponto de orvalho e bolha é o ponto onde coexiste uma fase líquida e uma fase vapor com a mesma composição, corresponde então ao ponto crítico da mistura binária.

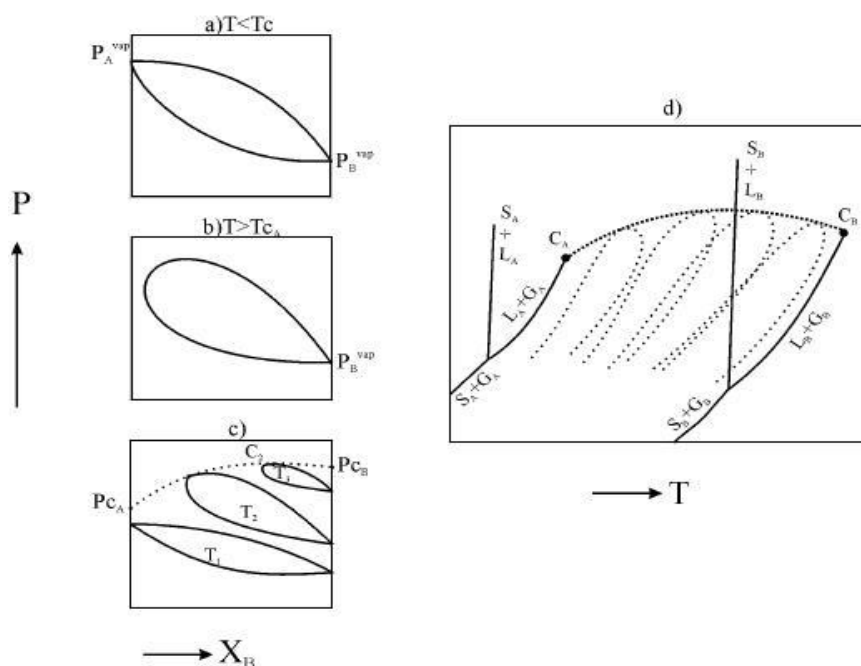


Figura 8. Diagramas de fase de uma mistura binária A + B

Fonte: SCOTT & van KONYENBUG (1970)

Tem-se uma Figura similar a 8.b para cada temperatura superior a T_{cA} e o ponto crítico da mistura se encontrará a composição cada vez mais próximas a do componente B puro (Figura 8.c). Como o ponto crítico de cada mistura não necessariamente está localizado num extremo da zona bifásica, pode existir líquido-vapor por cima de dito ponto, a diferente do que acontece com um composto puro. Se for observado novamente o plano P-T e juntando-se com uma linha todos os pontos críticos da mistura, obtem-se o locus crítico de uma mistura binária de compostos quimicamente similares, como se observa na Figura 8.d. O locus crítico indica-se por meio da curva pontuada grossa, e como mencionado, seus extremos correspondem aos pontos críticos dos componentes puros (C_A e C_B). As linhas ponteadas finas correspondem as curvas de fase de diferentes composições. Sendo assim, quando se realiza uma extração de óleos acima do ponto crítico do solvente existirá uma mistura de duas fases (líquida e gás) parcialmente miscíveis, abaixo do ponto crítico da mistura.

3.3.1.2. Imiscibilidade Líquido-Líquido de Misturas Binárias

Em sistemas bifásicos onde as interações entre os componentes são suficientemente fortes, a fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa se separa em duas fases líquidas de diferentes composições. A descrição unívoca desta ocorrência no diagrama de fases é dada pelas variáveis pressão e temperatura associadas com tal separação.

A pressão na qual se observa a aparição ou desaparecimento de uma segunda fase líquida, com temperatura constante, denomina-se Pressão Crítica de Solução (CSP). Analogamente, a temperatura na qual se observa a aparição (ou desaparecimento) de uma segunda fase líquida, a pressão constante, denomina-se Temperatura Crítica de Solução (CST).

Dependendo do sistema binário analisado e do efeito da pressão e temperatura sobre a solubilidade, a região de imiscibilidade líquido-líquido (I-I) adquire diferentes formas, algumas das quais se representam no espaço PTx (composição x). Assim, se a zona de imiscibilidade diminui quando se aumenta a temperatura à pressão constante, haverá uma temperatura máxima na qual desaparece uma fase líquida. Dita temperatura denomina-se Temperatura Crítica Superior de Solução (UCST: *upper critical solution temperature*). Da mesma forma, quando a zona de imiscibilidade diminui ao aumentar a pressão com temperatura constante, existirá uma pressão máxima na qual desaparece a segunda fase líquida, chamada Pressão Crítica Superior de Solução (UCSP: *upper critical solution pressure*). No entanto, se a região de imiscibilidade aumentar, ao aumentar a temperatura com pressão constante, haverá uma temperatura mínima (pressão mínima) onde aparece a segunda fase líquida, chamada Temperatura Crítica Inferior de Solução (LCST: *lower critical solution temperature*). Por último, se este mesmo efeito se produz ao aumentar a pressão à temperatura constante, teremos uma região de imiscibilidade I-I com uma Pressão Crítica Inferior de Solução (LCSP: *lower critical solution pressure*).

Sendo assim, pode-se resumir o mencionado anteriormente da seguinte maneira: Um sistema que apresenta imiscibilidade líquido-líquido tem uma UCST ou UCSP se a solubilidade de ambas as fases líquidas aumenta, ao aumentar a

temperatura ou pressão, com pressão constante ou temperatura constante. Pelo contrário, se o efeito da temperatura e pressão sobre a região de imiscibilidade é inverso ao anterior, o sistema terá uma LCST ou LCSP.

3.3.2. Classificação de Sistemas Binários

Como se sabe os sistemas binários podem apresentar equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido, sem contar com os equilíbrios onde se encontram as fases sólidas, dessa maneira a geometria de equilíbrio é diversa. Embora, a natureza tenha nos fornecido um número incontável de diagramas de fases para misturas binárias, trabalhos de Scott e van Konynenburg mostraram que estes diagramas podem ser reduzidos a cinco tipos básicos (SCOTT & van KONYNENBURG, 1970; SCOTT, 1972).

SCOTT & van KONYNENBURG (1970) ainda demonstraram que virtualmente todos os diagramas de fases binárias, experimentalmente observados, podem ser qualitativamente descritos usando a equação de estado de van der Waals. STREETT (1983) descreveu uma sexta classificação não predita pela equação de van der Waals. Entretanto, este tipo de diagrama de fase seja muito menos comum e, portanto, não será descrito neste trabalho.

O esquema de classificação do diagrama de fases é simplificado pelo uso de uma projeção bidimensional das curvas de mistura crítica e linhas trifásicas dos diagramas tridimensionais. A regra das fases impõe restrições geométricas a sistemas multicomponentes multifásicos. Conforme com a regra das fases para um sistema sem reação química: $F=C-\pi+2$, com C: número de componentes, π : número de fases em equilíbrio e F: número de propriedades intensivas que podem ser variadas assegurando-se que existiram as π fases.

A Tabela 4 mostra as características geométricas de diagramas de fase de sistemas de um e dois componentes. Assim, o equilíbrio bifásico dado por uma linha em um sistema mono componente, será então uma região nos diagramas da Figura 9. Enquanto à aplicação da regra das fases a pontos críticos, deve levar-se em conta que se em ditos pontos existem 2 fases em equilíbrio, suas propriedades intensivas são idênticas, sendo assim, o grau de liberdade se reduz. É assim que

para um componente puro é um ponto ($F=0$) e para um sistema bifásico uma linha ($F=1$) conhecida como locus crítico.

Tabela 4. Geometria de diagramas de fase para sistemas de 1 e 2 componentes.

nº de fases em equilíbrio (π)		nº de graus de liberdade ($F=C-\pi+2$)	Geometria das restrições de fase
C=1	C=2		
-	1	3	volume
1	2	2	superfície
2	3	1	linha
3	4	0	ponto

A Figura 9 apresenta a classificação de diagramas de fase. Antes de analisar cada tipo de diagrama em particular, serão explicadas as características comuns a todos eles. A exceção do tipo I, os diagramas apresentam imiscibilidade líquido-líquido; cada fase líquida de diferente composição se identifica como l_1 e l_2 e o equilíbrio trifásico se indica l_1l_2g . O locus crítico $l=g$, representa a curva formada por todos os pontos onde coexiste uma fase líquida e uma fase gasosa com a mesma composição. Com o mesmo critério, $l_1=l_2$ corresponde a curva formada por todos os pontos onde coexistem 2 fases líquidas com a mesma composição, pontos críticos do mesmo equilíbrio líquido-líquido.

Os pontos assinados $l_1=l_2 + g$ são pontos onde coexistem 2 fases líquidas de igual composição em equilíbrio com uma fase gasosa. Isto significa que à pressão e temperatura correspondente a estes pontos, desaparece a interfase líquido-líquido. Por outro lado, $l_1=g + l_2$ representa aqueles pontos onde coexistem uma fase líquida e uma gasosa de igual composição no equilíbrio com outra fase líquida, é dizer, neles desaparece a interfase líquido-gás. Nos casos anteriores, desaparece uma das fases líquidas. Quando isto acontece ao aumentar a temperatura, ditos pontos são conhecidos como Ponto Crítico Final Superior (UCEP: upper critical end point). Ao contrário, desaparece uma fase líquida com a diminuição da temperatura, estes pontos são conhecidos como Ponto Crítico Final Inferior (LCEP: lower critical end point). Não se deve confundir a definição do

ponto crítico final com ponto crítico de solução, os pontos UCEP e LCEP estão relacionados com o desaparecimento de uma fase líquida no equilíbrio trifásico LLg devido a variação da temperatura, conseqüentemente a pressão também.

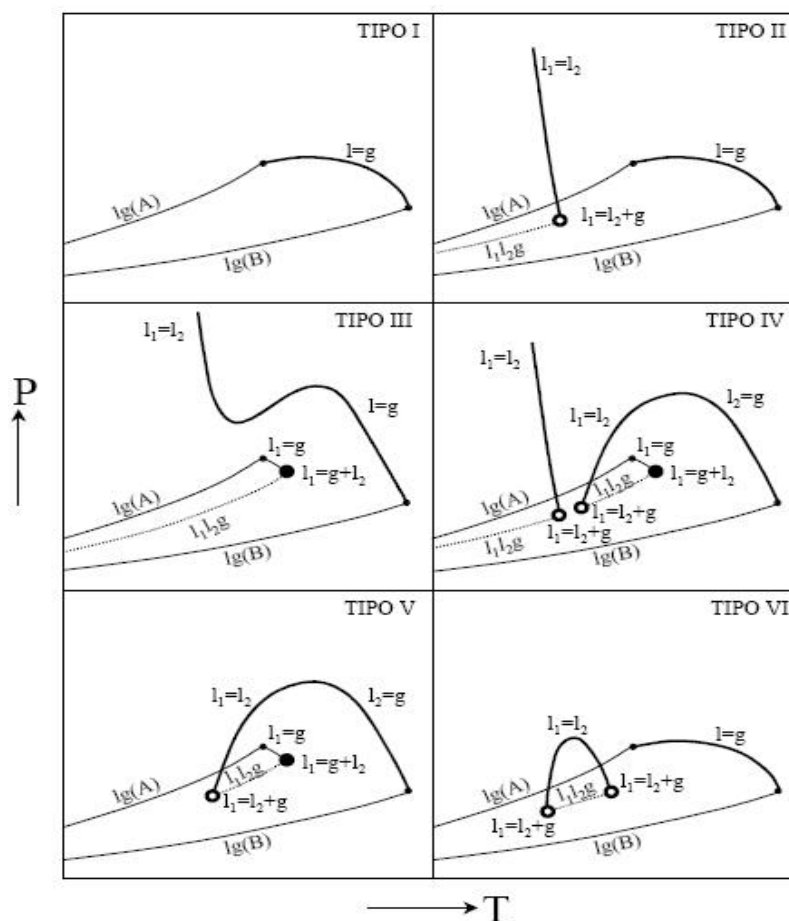


Figura 9. Classificação de diagramas de fase P-T de misturas binárias

Fonte: SCOTT & van KONYENBUG (1970)

Diagrama de fase Tipo I

Apresenta-se quando os fluidos da mistura binária tem natureza química similar (Ex: propano – n-butano) ou propriedades críticas de magnitude comparável (Ex: CO_2 – propano e CO_2 - n-hexano) (ROWLINSON & SWITON, 1982). As principais características dos diagramas Tipo I são: continuidade de locus crítico líquido-gás e ausência de imiscibilidade líquido-líquido. As relações de fase do Tipo I são provavelmente as mais familiares para os engenheiros químicos, já que a descrição desta relação de fase pode ser encontrada em vários livros textos de termodinâmica.

Diagramas de fase Tipo II

As misturas deste tipo também apresentam um locus crítico líquido-vapor contínuo, entretanto se diferenciam por apresentar imiscibilidade líquido-líquido a temperaturas inferiores à do ponto crítico do componente mais volátil (componente A).

Diagramas de fase do Tipo III

Quando a imiscibilidade da mistura binária é suficientemente grande, a região trifásica se apresenta em condições muito próximas às do ponto crítico do componente mais volátil, de modo a interceptar o locus crítico $l=g$, o qual se divide em duas ramificações. A ramificação que começa no ponto crítico do componente menos volátil une-se à linha $l_1=l_2$ a pressões elevadas, enquanto a ramificação que nasce no ponto crítico do componente mais volátil se intercepta com a linha trifásica no ponto $l_1=g + l_2$ que por definição corresponde a uma UCEP. Sendo assim, os diagramas tipo III se caracterizam por resultar da intersecção de regiões de coexistência de fases e por apresentar um locus crítico de mistura que, partindo do ponto crítico do componente mais volátil, diverge em direção a zona de altas pressões com uma transição contínua de propriedades de $l-g$ àquelas do tipo $l-l$.

Diagramas do Tipo IV

Quando locus crítico do diagrama tipo III curva-se o suficiente para interceptar a linha de equilíbrio trifásico l_1l_2g , obtêm-se um diagrama de fase tipo IV, com três curvas críticas: $l_1=g$, $l_2=g$ e $l_1=l_2$. Eles resultam também da intersecção de regiões de coexistência de fases e se caracterizam por apresentarem um locus crítico de mistura que saindo do ponto crítico do componente menos volátil converge até a linha de equilíbrio trifásico com uma transição contínua de propriedades de $l-g$ a $l-l$, separando dita linha em duas ramificações.

Diagramas do Tipo V

Os sistemas de tipo V são na realidade sistemas de tipo IV com o UCEP de baixa temperatura oculto, devido à presença de uma fase sólida.

Diagramas do Tipo VI

Quando os componentes de um sistema binário exibem algum grau de associação devido a formação de pontes de hidrogênio, aparece uma zona de coexistência líquido-líquido com um locus crítico que nasce em um LCEP e termina em um UCEP. Em ambos os pontos das fases líquidas se fazem idênticas em presença de uma fase gasosa, ou seja, desaparece a interfase líquido-líquido.

3.3.3. Diagramas de Fases de Misturas Ternárias

O equilíbrio de fases de sistemas binários analisado anteriormente, proporciona informação suficiente para a dissolução de um componente em um gás supercrítico. Em muitos casos, misturas multicomponentes de volatilidade similares podem ser tratadas como pseudo-binárias; em outros, a solubilidade dos componentes nas misturas multicomponentes diferem amplamente do comportamento dos componentes puros nos mesmo fluido supercrítico e baixo as mesmas condições, de modo que a simplificação a misturas pseudo-binária deixa de ser válida.

Por outro lado, os processos de extração com gases densos consistem na separação de um componente de volatilidade moderada de outro de baixa volatilidade, por meio de um terceiro componente, o solvente supercrítico. Esta generalização pode aplicar-se a sistemas multicomponentes, agrupando ditos componentes em uma fração volátil e em outra não-volátil, e considerando a mistura pseudo-binária + solvente como um sistema ternário. A adição de um co-solvente a uma mistura soluto-solvente é outro exemplo de uma mistura ternária comumente presente em processos de separação supercrítica.

Equilíbrios de fases de sistemas ternários podem ser representados graficamente utilizando os chamados diagramas triangulares de Gibbs, onde cada um dos vértices representa a um componente puro. Fixando-se pressão e

temperatura é possível graficar equilíbrios de fase em toda faixa de composições da mistura. Sobre cada um dos lados do triângulo mostra-se o comportamento de fases dos correspondentes sistemas binários, e dependendo do número de sistemas binários que apresentam miscibilidade limitada, é classificado em diagramas ternários Tipo I, II e III.

A Figura 10 mostra de maneira esquemática o equilíbrio ternário ABC; o componente A representa o solvente supercrítico, B e C aos componentes de média e baixa volatilidade, respectivamente. No esquema a) só o binário AC apresenta imiscibilidade de fases, enquanto que nos binários restantes são miscíveis a qualquer composição (lados AB e BC não são interceptados por nenhuma curva). No esquema b) a miscibilidade limitada se apresenta nos binários AC e AB. Nestes diagramas, as curvas representam o limite entre a zona homogênea e heterogênea (área achurada) e se denomina curvas binoidais. As linhas retas se denominam linhas de amarração (*tie lines*) e unem composições de fases de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-fluido supercrítico. Quando ambas as fases tem a mesma composição à mesma pressão e temperatura, estamos em presença de um *plait point* (P, na Figura 10.a). Este ponto é equivalente ao azeótropo em destilação. Nenhuma separação pode ser efetuada neste ponto. Os sistemas Tipo II não apresentam ponto P.

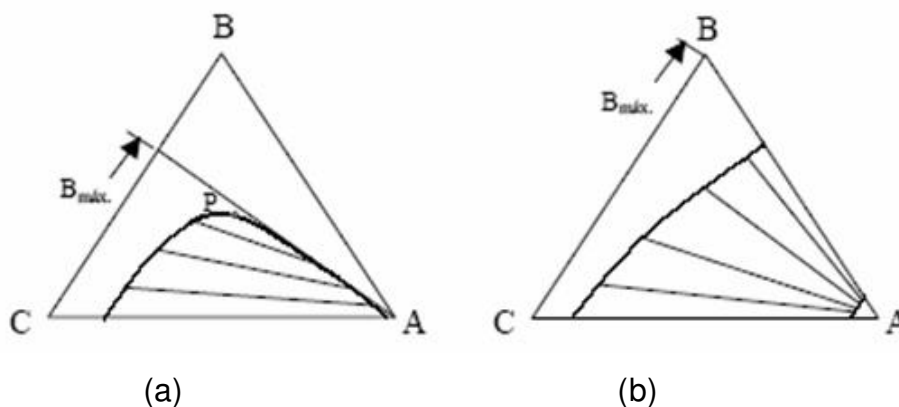


Figura 10. Diagramas ternários: a) Tipo I, b) Tipo II

As zonas de imiscibilidade não são características de uma mistura binária, se não das condições de temperatura e pressão nas que se encontram. Assim, é

possível passar de diagramas Tipo I a II ou III, e inclusive conseguir miscibilidade da mistura somente modificando as variáveis T e/ou P . A evolução de um para outro pode se entendida seguindo o comportamento do binário AB em um diagrama P-T. Supondo-se que esta mistura comporta-se com se observou na Figura 8.c, uma temperatura constante maior que a temperatura crítica do solvente ($T_{c,A}$), um aumento de pressão fará diminuir a zona de imiscibilidade. A pressões superiores à correspondente ao locus crítico, A e B serão completamente miscíveis e um diagrama como da Figura 10.b mudará a uma similar ao da Figura 8.a, onde o componente de volatilidade média é completamente miscível com o componente supercrítico. Por outro lado, se a mesma Figura 8.c, a pressão permanece constante e mais alta que a pressão crítica do solvente, ter-se-á diagramas Tipo I a $T < T_{c,A}$. Um aumento de temperatura incrementará a zona de imiscibilidade e o sistema mudará a Tipo II. Um posterior aumento de temperatura transformará ao ternário em Tipo I outra vez.

Cabe ressaltar que a separação de dois componentes em uma coluna em contracorrente está condicionada à existência de equilíbrio bifásico em toda a coluna, sendo que a eficiência da separação está determinada pela amplitude da região de imiscibilidade. Assim por exemplo, se as condições de extração são tais que o componente puro B é miscível no solvente supercrítico, a máxima concentração de B no produto do topo ($B_{máx.}$ na Figura 10) estará limitada pela extensão da área bifásica, de modo que diagramas Tipo II serão mais convenientes. Por outro lado, variando as condições operacionais é possível não só alterar o grau de imiscibilidade dos sistemas se não também a composição das fases em equilíbrio, dada pela inclinação das linhas de união, o que pode ser usado em processos de extração para aumentar a solubilidade de alguns componentes ou precipitarem outros.

3.4. Modelagem do Equilíbrio Supercrítico entre Fases

O conhecimento dos estados de equilíbrio, relevantes para qualquer processo de separação, baseiam-se não só nos resultados experimentais como também em modelos matemáticos confiáveis que permitam interpolar entre dados

experimentais existentes e prever comportamentos de equilíbrio em regiões onde não existem tais medições.

Muitas das equações de estado que serão estudadas neste item não podem modelar FSC. Outras não se adaptam a modelos de sistemas altamente não ideais. Algumas das equações se aplicam muito bem à correlação de dados experimentais, mas não proporcionam resultados confiáveis na hora de se fazer as previsões, sendo assim, o estudo de uma equação de estado que represente de forma adequada nosso processo será pesquisada e estudada.

Aspectos Gerais da Modelagem Termodinâmica

A termodinâmica clássica estabelece a condição necessária de equilíbrio de um sistema multifásico multicomponente, temperatura (T), pressão (P) e fugacidade de cada componente (f_i) devem ser as mesmas em todas as fases. Com esta base, os modelos termodinâmicos procuram estabelecer uma relação quantitativa entre P, T e as composições dos componentes nas distintas fases, de modo que quando algumas destas variáveis são especificadas, as restantes ficam univocamente determinadas.

O modelo de equilíbrio sólido-vapor (FSC) parte da igualdade de fugacidade em ambas as fases, no entanto diferem de outras classes de equilíbrio em que pode ser ignorada a solubilidade do gás na fase condensada. Para o cálculo do LLE e VLE existem dois caminhos alternativos:

- Modelos de coeficiente de atividade;
- Equações de estado.

Os modelos de coeficiente de atividade calculam a igualdade de fugacidade entre duas fases líquidas como:

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad (6)$$

e para o equilíbrio vapor:

$$x_i \gamma_i^{\wedge sat} \phi_i = y_i \gamma_i^{\wedge v} \phi_i P \quad (7)$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida, x_i sua fração molar na fase líquida, y_i sua fração molar na fase vapor e $\hat{\varphi}_i^{sat}$ e $\hat{\varphi}_i^v$ são coeficientes de fugacidade do componente i na mistura líquida da temperatura de saturação e na fase vapor, respectivamente.

Os modelos de coeficiente de atividade aplicados a cálculos de EVL são conhecidos como Modelos γ - φ e não pode ser aplicado ao equilíbrio entre fases com fluidos supercríticos devido a sua natureza heterogênea que trata a cada fase de forma diferente, o que faz que não possa representar de forma continua as transformações na região crítica.

Esta inconsistência não esta presente nos modelos de EOS, onde a igualdade de fugacidades para VLE é escrita como:

$$x_i \hat{\varphi}_i^l = y_i \hat{\varphi}_i^v \quad (8)$$

razão pela qual se conhece como Modelo φ - φ . As EOS estabelecem a dependência do coeficiente de compressibilidade z com as variáveis pressão, temperatura e composição do componente i na mistura, de modo que os coeficientes de fugacidade $\hat{\varphi}_i^l$ e $\hat{\varphi}_i^v$ podem ser obtidas a partir das relações termodinâmicas:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \int_0^P (z_i - 1) dP/P \Big|_{T,x} \quad (9)$$

Devido a sua natureza homogênea, os Modelos φ - φ serão analisados com profundidade, visando determinar EOS aplicáveis a modelagem de FSCs.

Uma equação de estado é qualquer classe de expressão que relacione os valores de pressão, volume e temperatura de uma determinada substância em equilíbrio termodinâmico. A mais simples é a que relaciona P , v e T a um mol de gás perfeito, isto é: $Pv=nRT$, onde R é a constante universal dos gases. No entanto, esta equação não é suficiente para descrever o equilíbrio de fases na região de elevadas densidades. A introdução de considerações físicas na equação dos gases perfeitos, de maneira a considerar o volume finito das moléculas e as

forças de interação entre as mesmas, deu lugar as chamadas EOS-cúbicas, amplamente utilizadas em análises de dados experimentais e aplicações de engenharia, provavelmente devido a sua simplicidade matemática.

Equações de Estado Cúbicas

A equação de van der Waals, foi a primeira equação capaz de descrever a separação de fases e o ponto crítico. A maioria das EOS-cúbicas são variações da equação de estado proposta por van der Waals.

$$P = \frac{RT}{\underset{\text{termorepulsivo}}{v-b}} - \frac{a}{\underset{\text{termoatrativo}}{v^2}} \quad (10)$$

na qual v indica volume específico (molar ou mássico). Os valores de a e b quantificam as forças de interação entre moléculas e o volume das mesmas, respectivamente, e são função dos parâmetros do ponto crítico: T_c e P_c .

Duas das equações mais utilizadas derivadas da equação de van der Waals (VDW) são as equações de Redlich e Kwong (RK) e Peng-Robinson (PR) (1976).

Equação Virial

Os primeiros esforços por modelar o comportamento de fases supercrítico foram enfocados no uso da Equação do Virial. Esta equação, com um forte fundamento teórico e livre de suposições arbitrárias, dá o fator de compressibilidade dos gases (z) como uma série de potências no recíproco do volume molar ($1/v$).

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B_2}{v} + \frac{B_3}{v^2} + \frac{B_4}{v^3} + \dots \quad (11)$$

onde B_2 é o segundo coeficiente de virial, B_3 o terceiro, B_4 o quarto, e assim em diante. Os coeficientes de virial para fluidos puros são só função da temperatura e são avaliados de dados PVT a baixa pressão, por meio das expressões:

$$B_2 = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial z}{\partial p} \right)_T \quad (12)$$

$$B_3 = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \rho^2} \right)_T \quad (13)$$

O significado físico destes coeficientes está em sua relação direta com as forças intermoleculares. Quando a distância média entre as moléculas é muito grande (baixa densidade), todos os gases se comportam como gases perfeitos (forças intermoleculares nulas). No entanto, quando a densidade aumenta as moléculas se aproximam mais entre si e as forças intermoleculares aumentam. O 2º coeficiente de virial tem em conta os desvios do comportamento ideal que resulta da interação entre duas moléculas, o 3º coeficiente quantifica a interação de três moléculas, com igual critério se definem os coeficientes de maior ordem.

Modelos de Contribuição de Grupos (GC)

O objetivo básico dos modelos a contribuição grupal é utilizar os dados de equilíbrio de fases existentes para prever equilíbrio de fases de sistemas para os quais não há dados disponíveis.

Os modelos de contribuição grupal consideram às moléculas como uma coleção de grupos funcionais e tratam as misturas como uma solução de tais grupos. Deste modo, devido a que com alguns poucos grupos é possível descrever a grande maioria de compostos químicos de interesse, este enfoque reduz consideravelmente a quantidade de dados necessários para prever o equilíbrio entre fases de misturas complexas. Tanto as equações de estado como os modelos de coeficientes de atividades são utilizados na predição de equilíbrio de fases com métodos de contribuição grupal. Os modelos mais representativos de GC são estudados na continuação.

✓ UNIFAC (FREDENSLUND *et al.*, 1975)

Por se tratar de um modelo de coeficiente de atividade de contribuição grupal foi concebida pelo cálculo de coeficiente de atividade mediante as contribuições das diferentes unidades estruturais que constituem as moléculas na solução líquida. Fredenslund e colaboradores identificam essas unidades

estruturais como subgrupos, e lhes associa um volume relativo R_k e uma área superficial relativa Q_k . Os coeficientes de atividade dependem não só destas duas propriedades dos subgrupos, mas também das interações entre os grupos principais (a_{mn}) aos que pertencem.

As equações do método UNIFAC podem ser encontradas em qualquer livro de termodinâmica moderna. Os valores dos parâmetros R_k e Q_k e os parâmetros de interação de grupos a_{mn} encontram-se tabelados na literatura (HASEN *et al.*, 1991; FREDENSLUND & SORENSEN, 1994). No entanto, a tabela muda continuamente com o aporte de novos parâmetros; o *status* atual da matriz de parâmetros de interação de UNIFAC, junto com a descrição da evolução da mesma, pode ser encontrada em HORSTMANN *et al.* (2000). Apesar de suas inúmeras aplicações com êxito, o modelo UNIFAC tem suas limitações. Muitas delas tem sido resolvidas com modificações do modelo original; outras são deficiências intrínsecas do modelo. No Quadro 2 observam-se as limitações e também se destacam as modificações realizadas para remediar ditos problemas.

Quadro 2. Limitações de UNIFAC e suas modificações

UNIFAC ORIGINAL	Modificações de UNIFAC
Devido à apropriação de soluções de grupos, UNIFAC não distingue entre isômeros	
O enfoque γ - ϕ limita as aplicações a 10-15 bar de pressão	A combinação de UNIFAC com EOS-cúbica elimina a limitação do enfoque γ - ϕ , dando lugar aos modelos EOS-G ^E
A faixa de temperatura está limitada entre 275 e 425 K	LARSEN <i>et al.</i> (1987) modificam empiricamente γ^C , incluindo parâmetros dependentes da temperatura em γ^R . O novo modelo se denomina UNIFAC modificada e tem sua própria tabela de parâmetros
Não são incluídos gases incondensáveis	DAHL <i>et al.</i> (1991) adicionaram 13 novos grupos à tabela UNIFAC Modificada para sistemas que envolvem gases incondensáveis. HOLDERBAUM & GMEHLING (1991), SPILIOTIS <i>et al.</i> (1994) e posteriormente GMEHLING <i>et al.</i> (1997), ampliaram a tabela de parâmetros de UNIFAC original adicionando os grupos CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ e N ₂ , entre outros
Não são incluídos polímeros	OISHI & PRAUSNITZ (1978) modificam a contribuição combinatória do coeficiente de atividade para ter em conta as diferenças de volume livre entre as moléculas de polímero e as do solvente. A contribuição de volume livre se obtém da expressão de Flory, e γ^C e γ^R se calculam como em UNIFAC original. O modelo se conhece como UNIFAC-FV
Não podem prever LLE e VLE com os mesmos parâmetros	
Não levam em conta interações específicas (associações)	MENGARELLI <i>et al.</i> (1999) introduzem um conceito de grupo associativo que permite descrever ELV e ELL em sistemas com associação e melhora das predições do coeficiente de atividade a diluição infinita

✓ *MHV2: Modified Huron-Vidal 2nd order model* (DAHL *et al.*, 1991)

O modelo MHV2 é uma equação de estado a contribuição grupal baseada na regra de mistura proposta por MICHELSEN (1990) que combina a equação de estado de Soave Redlich & Kwong (SRK) com o modelo UNIFAC Modificado (LARSEN *et al.*, 1987) para energia de excesso de Gibbs. HURON & VIDAL (1979) introduziram regras e mistura baseada em modelos de G^E nas equações de estado, combinando ambos os modelos a pressão infinita. Este procedimento conduz à regra de mistura, a que pode se escrever de forma mais conveniente definindo o parâmetro adimensional $\alpha=(a/b).RT$:

$$\alpha_{mix} = \frac{1}{A_{HV}} \frac{G_{\infty}^E}{RT} + \sum_i x_i \alpha_i \quad (14)$$

✓ *PSRK: Predictive Soave-Redlich Kwong model* (HOLDERBAUM & GMEHLING, 1991)

Como se observa no Quadro 3, a equação de estado a contribuição grupal PSRK está baseada na SRK-EOS (com modificações de Mathias & Coperman) e faz uso do método de UNIFAC Original para calcular os parâmetros da mistura, com a regra de mistura de Huron & Vidal de 1º ordem modificada (MHV1). No entanto, a PSRK utiliza valor de q_1 diferente do sugerido por Michelsen na equação: $\alpha_{mix} = \frac{1}{q_1} \left[\frac{G^E}{RT} + \sum_{i=1}^C x_i \ln \left(\frac{b}{b_1} \right) \right] + \sum_{i=1}^C x_i \alpha_i$, o que conduz a melhores resultados a alta pressão.

Com altas pressões, a PSRK prediz o equilíbrio líquido-vapor com maior exatidão que a MHV2; no entanto, a qualidade de suas predições se deterioram quando os componentes de mistura diferem em tamanhos moleculares. PSRK apresenta também, todas as vantagens de uma equação de estado, pois pode ser aplicado a sistemas de componentes supercríticos e permite o cálculo das densidades, entalpias e outras propriedades, mesmo em sistemas com componentes polares (HOLDERBAUM & GMEHLING, 1991; GMEHLING, 1998).

Os sistemas assimétricos são comumente encontrados em processos com fluidos supercríticos, onde os solutos são de maior tamanho que o solvente,

geralmente CO_2 ou uma parafina de baixa massa molar, razão pelas quais as equações de estado são modificadas, muitas vezes empiricamente, para conseguir uma melhor representação do equilíbrio destes sistemas complexos.

Quadro 3. Modelos EOS/GE

	MHV2	PSRK	LCVM
Regras de mistura	Michelsen de 2º ordem (MHV2)	Michelsen de 1º ordem (MHV2)	Combinação linear de Vidal e Huron (MHV1)
EOS	SRK	SRK	t -m PR ^a
Modelo de G^E	UNIFAC Modificada	UNIFAC Original	UNIFAC Original

- ✓ *GC-EOS: Group Contribution Equation of State* (SKJOLD-JORGENSEN, 1984; SKJOLD-JORGENSEN, 1988)

Concebido originalmente para computar equilíbrio de fases numa ampla faixa de temperatura e pressão, o modelo a contribuição grupal GC-EOS combina uma equação de estado tipo VDW com regras de mistura baseadas numa expressão similar a NRTL para a energia de excesso de Helmholtz (A^E).

3.5. Processos de Extração a Propano

A desasfaltação por solvente consiste em um processo de extensão da destilação a vácuo e atualmente é um processo adicionado às refinarias de petróleo. Antes deste processo ser usado, muitos outros processos capazes de remover materiais asfálticos de resíduos foram implementados na forma de destilação (atmosférica ou a vácuo), bem como tratamento com argila e ácido sulfúrico (SPEIGHT, 1999).

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 da destilação, torna-se viável por meio da utilização de um solvente apropriado, e o propano é usado devido às suas propriedades únicas como solvente, pois a baixas temperaturas (38 - 60°C), as parafinas são muito solúveis em propano, e em temperaturas maiores (em torno de 93°C) todos os hidrocarbonetos são quase insolúveis em propano (MARIANO, 2001).

O ideal seria encontrar um solvente que removesse não somente uma ou duas impurezas, mas sim todos os constituintes indesejáveis presentes nos óleos lubrificantes. Seria inesperado que um solvente único fosse capaz de solubilizar todos os componentes desta mistura de uma só vez, sem exceção. O propano não o faz, porém sua versatilidade como agente precipitante está comprovada uma vez que suas propriedades mudam rapidamente num intervalo de temperaturas entre -42°C e 101,6°C. Em temperaturas próximas à crítica, aumentando-se a pressão (o que aumenta a densidade) aumenta a solubilidade do óleo no propano, assim sendo o poder de dissolução do propano é proporcional a sua densidade. Dessa maneira, a magnitude das mudanças de temperatura e pressão no propano resulta em resultados diferenciados comparando com outros líquidos (WILSON *et al.*, 1936).

ZHAO *et al.* (2005) observaram que a razão solvente/óleo utilizada na desasfaltação supercrítica é uma das variáveis mais importantes e que o processo deve operar próximo ao valor ótimo dessa razão para obter um balanço favorável entre boa separação e custo. Esta conclusão foi obtida após realizarem-se testes da variação de rendimento em ODES em função da razão solvente/óleo observando um comportamento não linear já que o óleo pesado pode ser completamente solúvel em pequenas quantidades de solvente, adicionando-se mais solvente resultou na divisão das fases e na precipitação de asfaltenos. Estes trabalhos certamente promovem o uso de fluidos quase críticos e supercríticos para uso como solventes na desasfaltação de óleo.

3.5.1. Processo Solexol

O processo Solexol surgiu alguns anos após o desenvolvimento do processo de desasfaltação a propano (1936), em 1953 usando um conceito similar, para purificação e separação de óleos vegetais e de peixes. O objetivo deste processo era concentrar triacilgliceróis poliinsaturados nos óleos vegetais e extrair a vitamina A de óleos de peixes. Ele também usa propano como solvente para processar o óleo de peixe, onde variações na temperatura afetam o poder do solvente de uma maneira similar àquela vista na desasfaltação (McHUGH & KRUKONIS, 1994). A Figura 11 mostra um diagrama esquemático do processo Solexol.

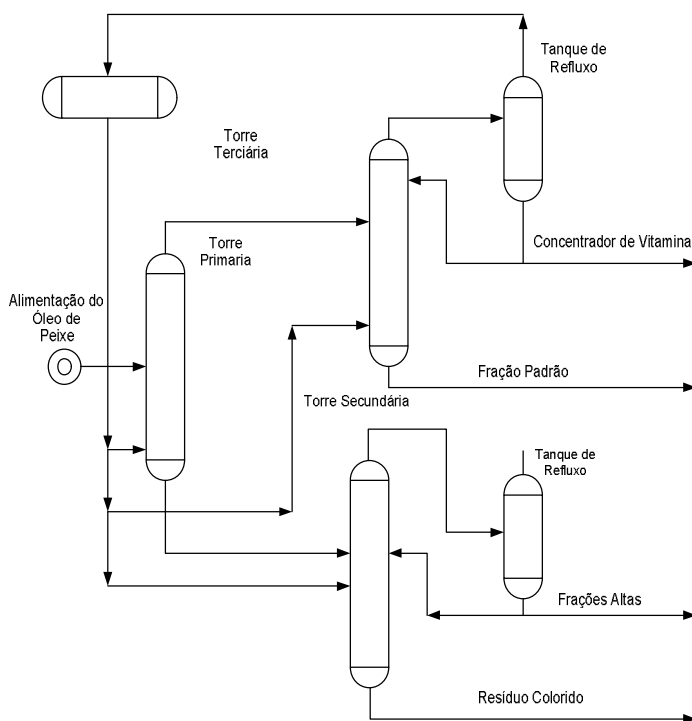


Figura 11. Diagrama esquemático do processo Solexol –

Fonte: McHUGH & KRUKONIS (1994)

3.5.2. Processo Rose

Seguindo uma ordem cronológica de desenvolvimentos, surge em 1976 o processo ROSE (*Residuum Oil Supercritical Extraction*), que representa atualmente a principal tecnologia de desasfaltação na indústria de petróleo. O

estado da arte desse processo visa a extração de um óleo desasfaltado de alta qualidade, a partir de resíduos de vácuo ou atmosférico, além de outras matérias-primas.

O Processo ROSE também não é estritamente um processo de extração supercrítica. O primeiro estágio de extração no processo ROSE é feito nas condições líquidas, no entanto o processo ganha vantagens na solubilidade do solvente próximo às condições críticas em vários estágios de extração/separação. O uso do processo ROSE como desasfaltação oferece uma série de vantagens operacionais e econômicas em relação aos outros processos convencionais (MEYERS, 2004). Essas vantagens incluem:

- Maior rendimento e melhor qualidade do óleo desasfaltado (ODES) obtido, comparado a outros processos de desasfaltação;
- Flexibilidade em processar resíduos atmosférico e de vácuo;
- Recuperação supercrítica do solvente, o que representa uma redução nos custos operacionais, comparado a outros processos de desasfaltação por solvente;
- Custos de investimento e operação relativamente mais baixos comparado a outros processos otimizados.

O primeiro estágio do processo ROSE consiste na mistura de resíduo com butano ou pentano líquido, precipitando a fase asfáltica. Butano é usado, pois é um melhor solvente para hidrocarbonetos pesados dissolvendo os componentes de alta massa molar desejados e precipitando asfaltenos.

As resinas presentes na solução separada dos asfaltenos são retiradas através de aquecimento do butano próximo da temperatura crítica, onde o poder de solvência do butano líquido cai e as resinas precipitam da solução de óleos leves e butano. A corrente que sai desta separação consiste de óleos leves dissolvidos no butano líquido quase crítico. Finalmente, precipitam-se os óleos leves aquecendo a solução a uma temperatura levemente acima da crítica para o butano puro, diminuindo então o poder de dissolução do então butano supercrítico, precipitando os óleos leves da solução. O processo ROSE é um processo engenhosamente otimizado que opera nas proximidades do ponto crítico do

solvente, necessitando de um consumo pequeno de calor entre os estágios. McHUGH & KRUKONIS (1994) apresentam o esquema deste processo aplicado à desasfaltação, o qual é mostrado na Figura 12.

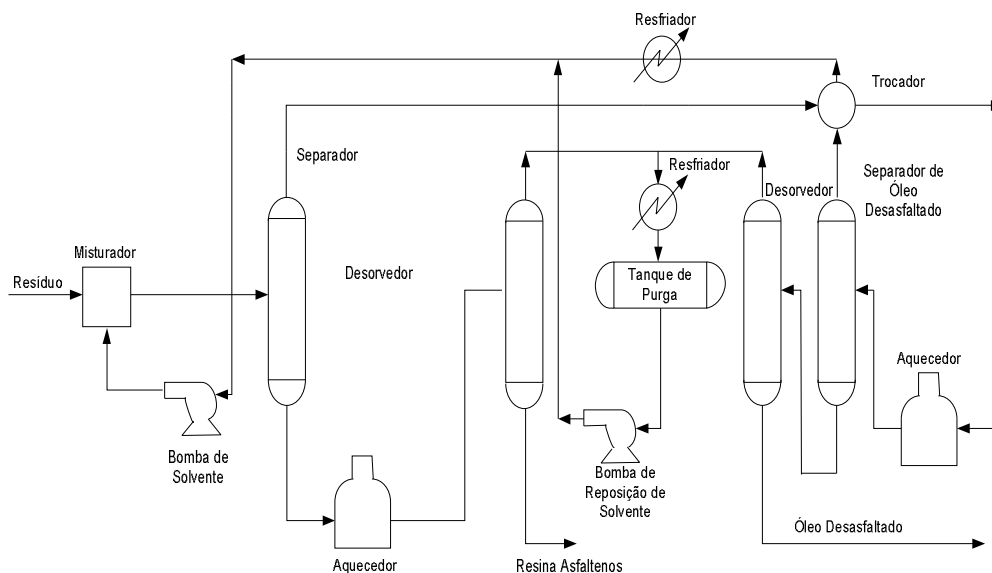


Figura 12. Diagrama Esquemático do Processo Rose usando Fluido Supercrítico

Fonte: McHUGH & KRUKONIS (1994)

Em 1936, WILSON *et al.* desenvolveram um processo de separação baseado no equilíbrio de fases, que acabou se tornando a base para o processo de desasfaltação a propano ainda hoje em uso no refino de óleos lubrificantes. A Figura 13 apresenta o diagrama resumido do processo (McHUGH & KRUKONIS, 1994).

Na Figura 14 os mesmos autores colocaram a mistura de óleo lubrificante em dois pseudo-componentes: óleo e asfalto e descrevem a mistura como um sistema ternário. Com o aumento da temperatura, a mistura se torna menos miscível e resulta numa maior divisão de fases. O ponto representado como um cubo no digrama representa uma mistura monofásica, bifásica e trifásica a 37,8, 60 e 82,2°C, respectivamente. A seletividade da extração está relacionada à razão alimentação/solvente e também à forma da região multifásica no diagrama, que muda com a pressão e temperatura do sistema. Ao contrário do que muitos acreditam (alta razão solvente/alimentação resulta numa alta seletividade), a

Figura 14.b mostra que, comparado com o ponto B, o ponto A possui uma alta razão solvente/alimentação, mas tem uma seletividade menor, como deduzido pela regra de Lever. Esta discussão demonstra quão complexo é o comportamento de fases no processo de desasfaltação por propano e como o papel de um diagrama de fases completo e exato se faz importante na otimização deste processo.

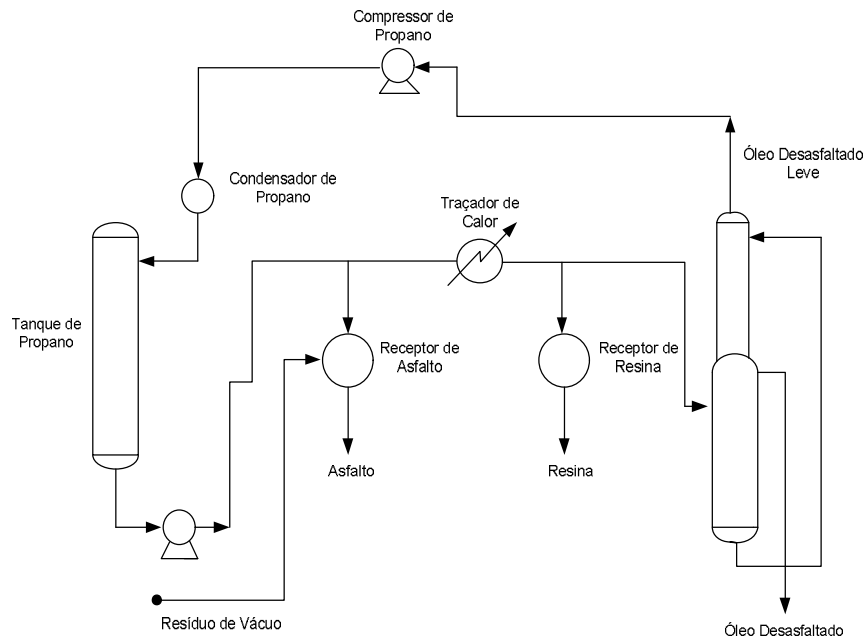


Figura 13. Diagrama Esquemático do Processo de Refino de Óleo Lubrificante por Propano

Fonte: McHUGH & KRUKONIS (1994)

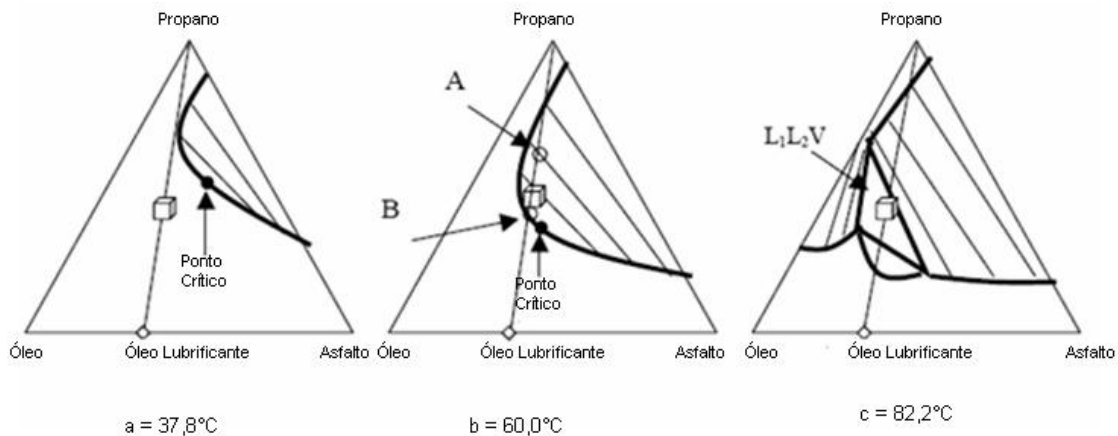


Figura 14. Comportamento de fases ternário para a mistura asfalto-óleo-propano em três diferentes temperaturas

Fonte: WILSON *et al.* (1936)

Muitos trabalhos têm sido publicados na literatura sobre esta questão da desasfaltação, por exemplo, o processo comercial usado para desasfaltação é através do processo de extração UOP/FW-USA *Solvent Deasphalting Process* (UOPLLC, 2003). Neste caso, uma alimentação (resíduo de vácuo) é misturada com um solvente parafínico leve, tipicamente o butano, onde o óleo desasfaltado (ODES) está solubilizado no solvente e é rico em moléculas parafínicas. O produto de fundo é rico em compostos aromáticos e asfaltenos. A razão solvente/óleo pode ser reduzida com o uso de internos apropriados (tecnologia própria) dentro do extrator.

O processo de desasfaltação supercrítica usando o propano como solvente é tido como um processo de referência para tratar óleos pesados. Empresas como a Exxon e a PETROBRAS têm estas unidades operando para processar resíduos pesados de petróleo. Este processo, além de ser adequado para tratar resíduos pesados, pode ser ainda, energeticamente econômico quando comparado com outros processos, como evidenciado por WAINTRAUB *et al.* (2000) que descrevem a conversão de uma unidade de desasfaltação antiga da PETROBRAS em uma unidade operada de forma supercrítica, visando diminuir o consumo de energia e aumentar o rendimento em óleo desasfaltado.

O ODES é analisado separando-se quantitativamente as frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). É sabido que o ODES contendo altas frações de asfaltenos prejudica o rendimento do FCC, os componentes saturados são basicamente parafinas com pequenas espécies de naftênicos.

XU *et al.* (2005) obtiveram uma relação linear, com erro experimental de 5% entre o rendimento em gasolina e a composição SARA do ODES utilizado, indicando que 70% de saturados e 33% de aromáticos são convertidos em gasolina, no entanto a presença de resinas no ODES é um detrimento à produção de gasolina, uma vez que são muito pesadas e inibem o craqueamento de aromáticos e saturados. O mesmo comportamento é observado na relação entre o rendimento de óleo leve (gasolina + diesel) e as frações SARA do ODES. Portanto, através do processo de extração supercrítica é possível controlar o

rendimento em ODES de modo a obter frações ótimas de aromáticos e saturados que vão resultar em maior rendimento em gasolina e diesel.

ECKERMANN & VOGELPOHL (1990) realizaram um experimento de desasfaltação do óleo cru BOSCAN da Venezuela (óleo pesado) através da extração supercrítica com CO₂, o objetivo foi reduzir a quantidade de asfaltenos e a fração de metais no óleo, solubilizando-os com n-heptano. Os melhores resultados foram obtidos a temperaturas mais baixas que 56°C e pressões maiores que 78 bar, a razão de n-heptano/óleo pode ser minimizada em 0,85: 1, o óleo desasfaltado resultante continha apenas 0,1% em peso de componentes insolúveis em n-heptano e a redução na quantidade de vanádio e níquel no ODES foi de 77% em peso. A adição de n-heptano no óleo é feita para reduzir a viscosidade para que a solubilidade do CO₂ na mistura aumente, além disso o n-heptano é o agente precipitante de asfaltenos, promovendo a floculação de partículas coloidais de asfaltenos.

Resultados do trabalho realizado por CERVI (1989) indicam uma redução em torno de 36%, quando comparado com o processo convencional de recuperação de solvente por duplo efeito. A razão disto deve-se ao fato de que, ao contrário dos processos convencionais, o processo supercrítico é virtualmente independente da razão óleo/solvente (HOOD, 1994).

Com o aumento da demanda por produtos, como, por exemplo, combustíveis para transporte e destilados médios, de alta qualidade, a obtenção de alta conversão de óleo pesado e betume vêm se tornando o principal alvo das pesquisas para melhoramento do processamento de resíduos (CHANG *et al.*, 2001). De acordo com as projeções do “*United States Energy Information Administration (EIA)*”, é esperado um aumento na demanda mundial total de petróleo para 123 milhões de barris por dia até 2025. A produção de petróleo estimada pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) para 2025 é de 61 milhões de barris por dia. HUTZLER *et al.* (2003) mencionam que os países não filiados a OPEP esperam alcançar um aumento na produção de cerca de 62 milhões de barris por dia em 2025. Por outro lado, devido à diminuição dos suprimentos de óleos leves obtidos, a indústria petrolífera é e continuará sendo,

gradativamente, forçada a efetuar melhorias no processamento de óleos pesados e resíduos (BAUQUIS, 2003; DEHKISSIA *et al.*, 2004).

Atualmente, cinco plantas de desasfaltação da PETROBRAS foram projetadas com o sistema convencional de reciclo de solvente por evaporação de um ou dois efeitos, para alimentação da unidade de FCC ou produção de óleos lubrificantes. Neste processo, o solvente é reutilizado após vaporização numa série de “flashes” de redução de pressão e uso de vapor de água sob condições subcríticas. Somente nesta etapa uma fração grande do custo operacional total é gasta (WILSON *et al.*, 2000). Em contrapartida a esse processo convencional de recolhimento de solvente, o processo supercrítico é virtualmente independente da razão solvente/óleo utilizada (HOOD, 1994). Sendo assim, como consequência de um consumo de energia menor, a planta pode operar com razões de solvente/óleo maiores resultando em um aumento na produção e na qualidade de óleo desasfaltado, permitindo então, um aumento no rendimento para uma mesma qualidade.

Partindo-se desse pressuposto, WAINTRAUB *et al.* (1998) realizaram testes para determinar a melhor razão solvente/óleo para ser usada na conversão da antiga refinaria RLAM da PETROBRAS, para operação nas condições supercríticas, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados para diferentes razões de solvente/óleo

Razão solvente/óleo	9:1	12:1	14:1
Temperatura no topo do extrator	67,5	69	69
Rendimento em ODES (%)	54	58	59

Fonte: WAINTRAUB *et al.* (1998)

A principal vantagem obtida na conversão da unidade de desasfaltação da planta a propano supercrítico com a mesma capacidade e um aumento da razão de solvente/óleo para 12:1 foi um rendimento maior em ODES (58%) e uma redução no consumo de energia em 50% (FONSECA *et al.*, 1994).

3.6. Condensação Retrógrada

O processo de extração supercrítica envolve solutos diluídos em solventes supercríticos, e o conhecimento das propriedades termodinâmicas desses sistemas se faz essencial. Próximo à região crítica, o conhecimento de tais propriedades tem particular significância já que podem assumir um comportamento altamente não linear para misturas muito diluídas, por exemplo, uma grande divergência no volume parcial molar do soluto. Nesses processos que operam com solventes nas condições críticas/supercríticas, um entendimento do fenômeno da condensação retrógrada se faz necessário.

Na região próxima do ponto crítico a solubilidade é extremamente dependente da temperatura e da pressão. Nesta região, $p_r \leq 1,3$, quaisquer aumentos de pressão ou temperatura geram enormes variações de solubilidade, pois a compressibilidade isotérmica e o volume molar parcial do soluto variam muito, e no ponto crítico tendem ao infinito (DOBBS *et al.*, 1987, DEBENEDETTI & MOHAMED, 1988). Estas características do sistema levam a ocorrência do fenômeno chamado de comportamento retrógrado, muito comum em sistemas contendo fluidos supercríticos, e é definido como uma redução na solubilidade de um dado soluto em um solvente supercrítico por aumento de temperatura dentro de uma determinada faixa de pressão (JOHNSTON *et al.*, 1987).

A explicação clássica para a ocorrência deste fenômeno deve-se ao fato de que em níveis intermediários de pressão, o aumento de temperatura a pressão constante resulta em uma grande redução na densidade do solvente e como consequência uma diminuição do poder de solvatação. Portanto, estes dois efeitos são concorrentes e a um determinado nível de pressão, chamado de pressão de cruzamento, se compensam, e o efeito resultante é nulo. A pressão de cruzamento das isotermas de solubilidade representa a pressão limite na qual aumentos de temperatura irão reduzir a solubilidade do composto. A partir deste valor de pressão, aumentos da temperatura irão aumentar a solubilidade do soluto, pois a redução da densidade já não é tão elevada, e o efeito da pressão de vapor passa a controlar o processo (CHIMOWITZ & PENNISI, 1986; JOHNSTON

et al., 1987; FOSTER *et al.*, 1991). A Figura 15 mostra o diagrama de fases de um gás apresentando condensação retrógrada.

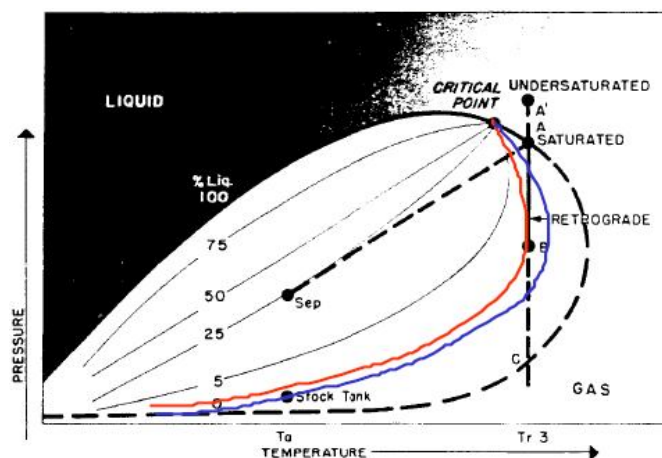


Figura 15. Diagrama de fases de gás condensado retrógrado

Fonte: GALEANO (2007)

A região de condensação retrógrada é a porção da região bifásica onde a parcela de vapor é aumentada pela elevação da pressão ou redução de temperatura. Isso é o oposto do comportamento normal de equilíbrio líquido-vapor. Estas regiões podem ocorrer quando uma mistura complexa de hidrocarbonetos contém uma grande quantidade de um solvente leve, como é o caso da mistura asfaltenos, óleo e solvente supercrítico no processo de desasfaltação.

A condensação retrógrada tem importantes aplicações nas operações com óleo e gás, na separação industrial de componentes químicos e no processamento de combustíveis fósseis. O fenômeno foi primeiramente reconhecido em 1879 por HANNAY & HOGARTH. Eles descobriram que componentes sólidos podiam ser dissolvidos em gases densos tendo densidades próximas a de líquidos. O interesse nesse processo se deu pelo aumento significativo do poder de solvência de fluidos densos em temperaturas e pressões próximas ou acima da crítica do solvente, ou seja, estava se descobrindo a utilização da extração com fluido supercrítico.

A Figura 16 mostra o diagrama de fases P-T para uma mistura com composição fixa.

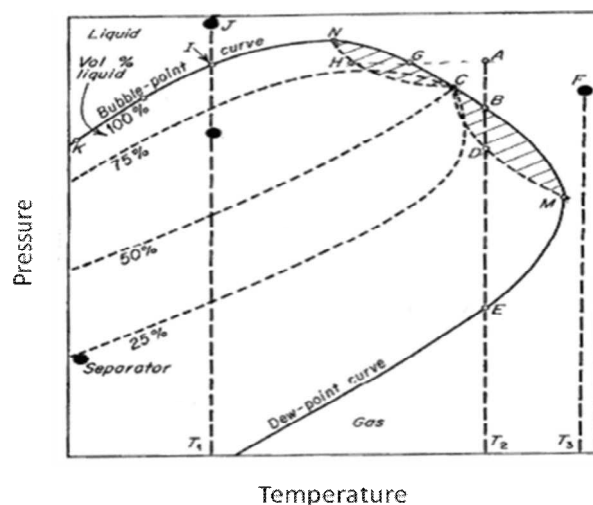


Figura 16. Diagrama P-T para condensação retrógrada do gás

Fonte: GALEANO (2007)

A linha cheia grossa é a curva de ponto de bolha (100% líquido) e a linha cheia fina é a curva de ponto de orvalho (100% vapor), elas se encontram no ponto crítico C, onde as duas fases se tornam idênticas. Próximo do ponto crítico a mistura de hidrocarboneto exibe o comportamento de condensação retrógrada, normalmente oposto ao comportamento esperado para baixas pressões. A condensação retrógrada sempre existe quando o ponto crítico de uma mistura não está na pressão/temperatura mais alta possível para coexistência de duas fases.

As definições gerais para este fenômeno são:

- 1) Condensação retrógrada ocorre quando uma fase mais densa é formada pela diminuição isotérmica da pressão ou aumento isobárico da temperatura;
- 2) Vaporização retrógrada ocorre quando uma fase menos densa é formada pelo aumento isotérmico de pressão ou pela redução isobárica da temperatura.

A pressão máxima no ponto N é chamada de “cricondenbarática” e a temperatura máxima no ponto M é chamada de “cricondentérmica”. Esses pontos representam os limites onde a separação de fases pode ocorrer. O entendimento quantitativo desse fenômeno é útil para a produção, armazenamento e transporte de produtos. A Figura 17 ilustra esse fenômeno ao longo do segmento FGH.

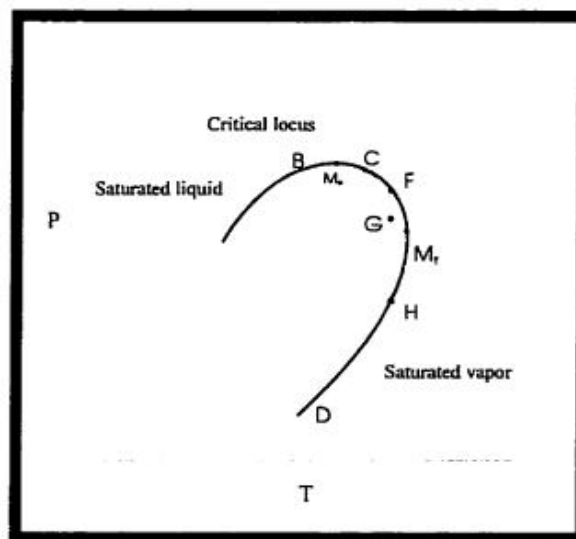


Figura 17. Porção do diagrama P-T na região crítica

Fonte: GALEANO (2007)

Considerando o diagrama P-T da Figura 17, o ponto crítico corresponde ao ponto C, os pontos de máxima pressão e máxima temperatura são representados pelos pontos M_P e M_T , respectivamente. À esquerda do ponto crítico C, uma redução de pressão ao longo da curva, como a trajetória BD é acompanhada de vaporização do ponto de bolha ao ponto de orvalho, como esperado. No entanto, se a conexão original partir do ponto F que está em estado de vapor saturado ocorrerá liquefação devido à redução de pressão, atingindo um máximo em G, onde dá lugar a vaporização até atingir o ponto de orvalho H.

A condensação retrógrada é muito importante na operação de certos poços profundos de gás natural onde a pressão e temperatura no subsolo são aproximadamente iguais ao ponto F. Se a pressão na cabeça do poço for mantida a um valor próximo ao ponto G, uma considerável liquefação da corrente de produto é acompanhada de uma separação parcial das espécies mais pesadas da mistura. Na formação subterrânea, a pressão tende a cair ao se esgotar o suprimento de gás, se não houver prevenção, isso leva à formação de uma fase líquida e uma conseqüente redução na produção do poço. Na prática esse fenômeno acontece em muitos processos de recuperação, por exemplo, o aparecimento de múltiplas fases líquidas em misturas de dióxido de carbono e

óleo cru, em temperaturas não muito acima da crítica do CO₂ (*Condensação retrógrada usual*).

A condensação retrógrada de dois líquidos é uma extensão lógica da condensação retrógrada de um líquido e geralmente ocorre em fluidos com imiscibilidade parcial na fase líquida. Sob certas condições, misturas multicomponentes de hidrocarbonetos possuem um comportamento de fases complexo, como por exemplo, imiscibilidade líquido-líquido-vapor (L₂L₁V). Além disso, também já foi observado que uma segunda fase líquida mais pesada (L₂) pode mostrar condensação retrógrada na presença de um líquido leve (L₁) e vapor (V).

Pela regras das fases, uma mistura tem que ter no mínimo três componentes para exibir uma condensação retrógrada de uma segunda fase líquida. Estudos extensivos desse fenômeno feitos por SHAW *et al.* (1993) e GREGOROWICZ *et al.* (1992) concluíram que a condensação retrógrada não usual ocorre com pequenas frações do componente mais pesado. SHAW *et al.* (1993) também comprovou que a condensação retrógrada não usual é difícil de modelar, sendo modelada em frações molares do componente pesado menores que as obtidas experimentalmente, isto é, o comportamento da fase tem que ser modelado numa condição aparente (*Condensação retrógrada não usual de dois líquidos*).

WAINTRAUB *et al.* (2000) realizaram testes com a mistura propano/óleo em uma célula PVT, obtendo o diagrama PVT da mistura, que mostra a região de condensação retrógrada. Existe uma determinada pressão em que o gás é limpo e transparente indicando a melhor região para separação de fases e para recolhimento do propano. O diagrama P-T da mistura propano/óleo é evidenciado na Figura 18.

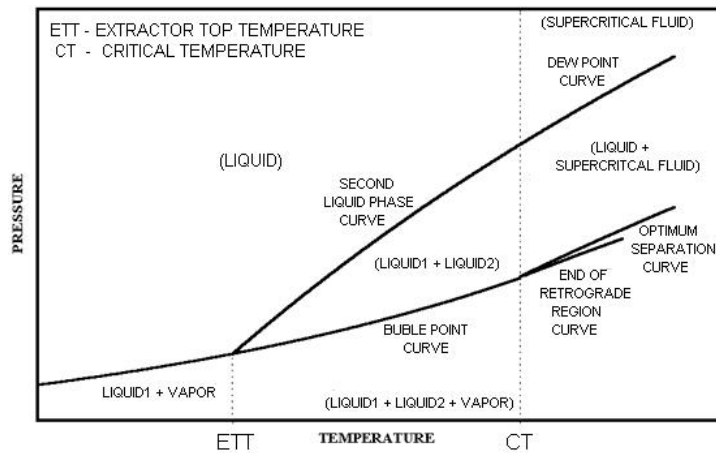


Figura 18. Diagrama P-T para a mistura propano/óleo

Fonte: WAINTRAUB *et al.* (2000)

Percebe-se, portanto, que o estudo destes conceitos acima citados, são de grande relevância para o desenvolvimento deste trabalho, já que todos esses conceitos serão utilizados e aplicados no desenvolvimento do projeto.

Sendo assim, os próximos capítulos tratarão do estudo das simulações do processo de desasfaltação, aplicação dos modelos termodinâmicos, assim como o desenvolvimento experimental do projeto.

IV. ESTUDO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS MODELOS TERMODINÂMICOS

Para o estudo computacional da desasfaltação no simulador foi necessário primeiramente avaliar o equilíbrio de fases do processo, utilizando-se para isto a definição dos componentes da mistura e os gráficos ternários nas condições de operação.

Em seguida, as simulações foram desenvolvidas com o banco de dados do simulador comercial. De posse destes resultados, partiu-se para a simulação com dados reais de um petróleo brasileiro, cuja caracterização foi fornecida pelo CENPES/PETROBRAS.

4.1. Avaliação do Equilíbrio de Fases no Processo de Desasfaltação

A avaliação do equilíbrio de fases através dos diagramas ternários se faz necessário para verificar o comportamento de uma mistura em processos de extração e/ou separação, submetidos a diferentes condições de operação (temperatura, pressão e composição dos componentes).

Neste estudo, os componentes utilizados são: asfaltenos, solvente e óleo lubrificante. É importante deixar claro que uma mistura asfalto-solvente-óleo é composta de um número muito elevado de componentes puros, porém a simplificação e considerações que somente três componentes chaves estão presentes na mistura é válida.

O simulador de processos Aspen Plus[®] 2006 é a ferramenta computacional para a construção dos gráficos ternários, sendo que, basicamente três etapas são necessárias: 1) definição dos componentes de mistura e suas respectivas propriedades físicas, 2) definição do modelo termodinâmico e 3) especificações das condições de operação (pressão e temperatura).

4.1.1. Definição dos Componentes de Mistura

Esta etapa na geração dos diagramas é fundamental, pois a definição dos componentes com suas respectivas propriedades físicas se faz necessário, para a obtenção de resultados que mostrem o comportamento real do sistema em estudo. No sistema estudado, somente o solvente pode ser considerado como um componente puro, com propriedades físicas conhecidas, já que geralmente trata-se de um alcano de baixa massa molar como propano, n-butano ou n-pentano.

Os outros dois componentes (óleo e asfaltenos) são componentes de composição química muito variável, o que dificulta sua caracterização química. No caso do óleo lubrificante, este é composto basicamente por uma mistura de parafinas, naftenos e aromáticos (essencialmente maltenos), que constituem a fração do óleo composto principalmente por moléculas alifáticas e solúveis em n-alcenos. Os asfaltenos representam a fração mais pesada do petróleo/resíduo, com grande quantidade de heteroátomos, o que confere polaridade, além de ser insolúvel em n-alcenos.

O simulador por sua vez, apresenta algumas restrições, uma delas é que só admite um componente puro por cada vértice do triângulo de equilíbrio. Sendo assim, algumas considerações foram adotadas para uma melhor representatividade do sistema estudado. No caso do óleo, já que ele possui cerca de 60% de parafinas ($C_5 - C_{36}$) na sua composição, uma parafina de massa molar média foi escolhida do banco de dados do simulador. Assim, o n-eicosano ($C_{20}H_{42}$, $MM = 282 \text{ g/gmol}$) é a representação da fase óleo lubrificante no sistema.

Com essa simplificação, os componentes óleo e solvente têm suas propriedades físicas conhecidas e tabeladas no banco de dados do simulador, restando apenas a definição e caracterização das moléculas de asfaltenos.

Devido ao tamanho e a complexidade da estrutura molecular do asfaleno, a caracterização deste não é uma tarefa simples. Segundo a literatura, os asfaltenos não representam uma classe de família molecular específica e sim uma classe de solubilidade. As características de massa molar e estrutura dos asfaltenos podem variar bastante, dependendo do tipo de óleo cru e do resíduo de origem.

A unidade básica da estrutura de um asfalto consiste em um poliaromático condensado. Essa estrutura aromática condensada apresenta porções altamente reativas capazes de se ligarem a metais, principalmente Ni e V. Para este caso em estudo, duas estruturas moleculares de asfaltenos diferentes foram consideradas para a construção dos diagramas ternários. A primeira delas, (LOH *et al.*, 2007) é uma estrutura molecular de asfalto de massa molar média, baixa complexidade e ausência de heteroátomos, em contrapartida, SISKIN *et al.* (2006) ilustram uma molécula de asfalto proveniente de um resíduo pesado canadense, cuja estrutura é complexa com presença de heteroátomos, grandes cadeias aromáticas e ramificações alifáticas. Essas duas estruturas moleculares estão ilustradas nas Figuras 19 e 20.

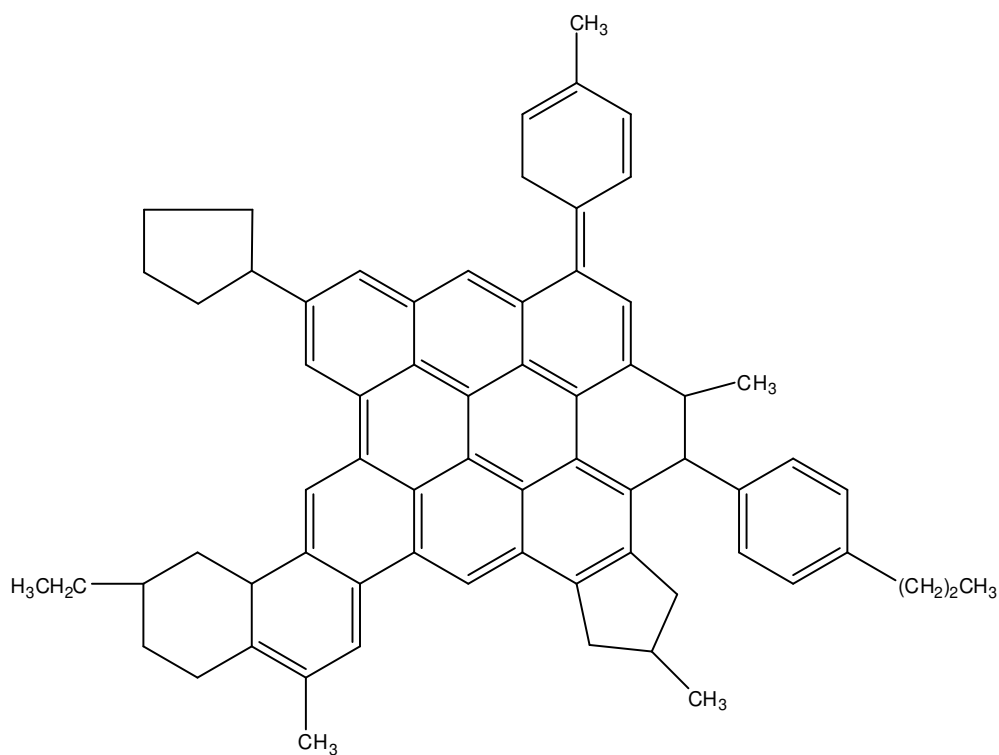


Figura 19. Estrutura química molecular representando os grupos funcionais de uma molécula de asfalto de massa molecular média.

Fonte: LOH *et al.* (2007)

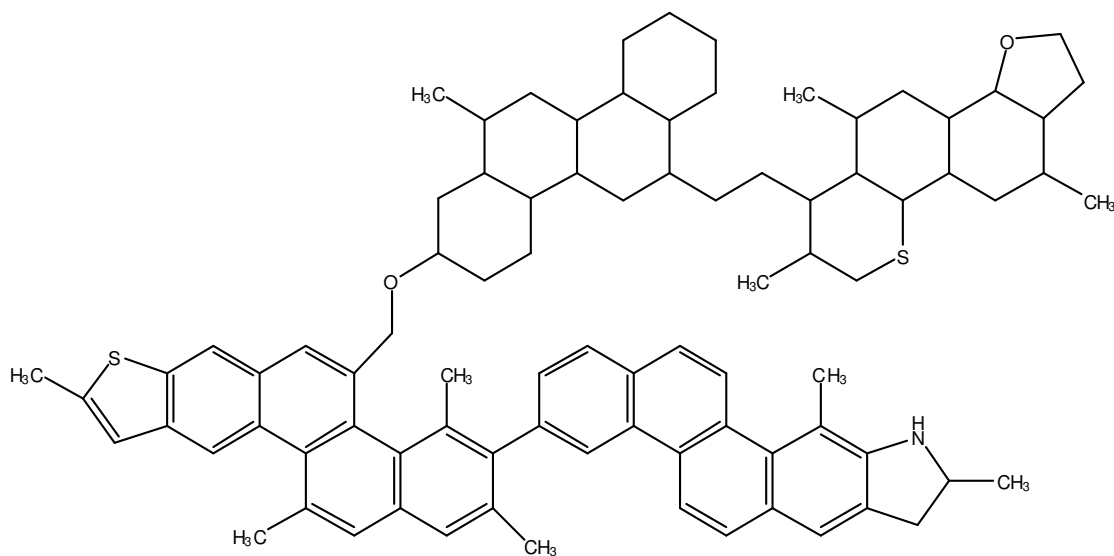


Figura 20

Figura 20. Estrutura química molecular de um asfaleno proveniente de um resíduo pesado canadense com massa molar elevada.

Fonte: SISKIN *et al.* (2006)

Antes de caracterizar fisicamente a molécula de asfaleno no Aspen Plus[®], é necessário gerar a molécula. O “desenho” da molécula de asfaleno é realizado no *software ChemDraw Ultra versão 10.0*, onde é possível caracterizar a molécula com seus grupos funcionais, ligações químicas e átomos constituintes. Uma vez estruturada a molécula, ela é importada para o simulador de processos, de forma que automaticamente todas as estruturas e configurações químicas são reconhecidas e quantificadas pelo simulador.

A partir da estrutura molecular e da massa molar todas as demais propriedades físicas do componente são estimadas pelo simulador. A Tabela 6 traz as principais propriedades físicas calculadas para as duas moléculas de asfaltenos criadas.

Uma vez caracterizados os três componentes, o próximo passo é a escolha do modelo termodinâmico adequado para o cálculo das solubilidades e geração dos diagramas ternários. Para isto, levou-se em conta algumas considerações de trabalho: componentes polares, amplas faixas de temperatura e pressão; e trabalhar com misturas onde os componentes serão expostos a condições

supercríticas. Foram testadas as equações: Peng-Robinson, Soave-Relich-Kwong, Polisaft entre outras, no entanto a que apresentou melhores respostas foi PSRK. Sendo assim, para início de trabalho a equação de estado Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK), foi a escolhida entre todas as equações propostas e também entre aquelas que existem no banco de dados do simulador (escolha foi feita seguindo o banco de dados do simulador (Anexo II).

Tabela 6. Propriedades físicas calculadas para as duas moléculas de asfalto

Propriedades	Parâmetros	Asfalto de MM média	Asfalto de MM elevada	Método de cálculo
Massa molar (g/gmol)	MM	866,2	1244,8	-
Temperatura normal de ebulição (°C)	T _B	1798,1	2401,3	Joback
Temperatura crítica (°C)	T _C	2714,28	5750,6	Joback
Pressão crítica (bar)	P _C	4,58	2,508	Joback
Volume crítico (cm ³ /mol)	V _C	2741,5	3793,8	Joback
Fator acêntrico	ω	-0,226	-0,658	Lee-Kesler

4.1.2. Diagramas Ternários

Os diagramas ternários apresentados têm como finalidade um estudo prévio da termodinâmica do processo de desasfaltação. Os gráficos mostram a interação entre os componentes e seu comportamento dependendo dos parâmetros usados.

Um dos objetivos deste trabalho é entender e observar como o solvente influencia no processo de desasfaltação. Sendo assim, usaram-se como solventes três hidrocarbonetos de baixa massa molar e verificou-se que o aumento da massa molar do solvente acarreta um aumento do rendimento do extrato. Os componentes usados neste estudo foram: solventes (n-propano, n-butano e n-pentano), adotando-se como referência uma molécula hipotética de asfalto e um hidrocarboneto de aproximadamente 20 carbonos representando o óleo.

Ressalta-se que os diagramas foram construídos no simulador de processos (Aspen Plus®), dessa maneira algumas considerações na montagem da

simulação foram tomadas, conseqüentemente os resultados podem não representar com precisão o comportamento do sistema estudado.

Considerações:

- Usou-se um modelo termodinâmico indicado pelo simulador (*PSRK*);
- A molécula de asfalto utilizada é uma molécula hipotética retirada da bibliografia, importada ao banco de dados do simulador, o qual fez os cálculos das propriedades físicas e termodinâmicas desta molécula;
- A molécula que representa o óleo considerou-se como sendo um hidrocarboneto de alta massa molar, C_{20} ;
- Devido à escassez de dados termodinâmicos referentes a este sistema, optou-se manter os dados gerados pelo simulador (com uma breve análise);
- Na análise dos resultados optou-se por uma análise qualitativa dos gráficos gerados e os encontrados nas literaturas (Wilson et. al, 1936 e Siau, 1997);
- As resinas são desprezadas, pois implicam em mais um componente a ser adicionado no simulador.

É interessante mencionar que uma análise física (separação de fases) através de uma célula PVT seria interessante, pois ajudaria na confirmação dos resultados obtidos pelo simulador. Por esse motivo a construção de uma célula está sendo analisada para a realização de futuros trabalhos.

A seguir são apresentados alguns gráficos ternários obtidos no simulador, percebe-se que, como comentado anteriormente, com o aumento da massa molar dos solventes, o rendimento do extrato aumenta. Graficamente isto é demonstrado uma vez que o envelope da região imiscível diminui conforme aumenta a massa molar do solvente, por consequência a região de miscibilidade entre o solvente e o “óleo lubrificante” aumenta, aumentando a extração do óleo pelo solvente.

Outra informação que pode ser obtida a partir dos gráficos ternários gerados é que conforme aumenta a massa molar do solvente, o ODES (óleo

desasfaltado) obtido, pode apresentar impurezas, isto pode ser observado, pois a linha de amarração do envelope entre o solvente e o asfalto diminui, sendo assim, parte dos compostos que se encontram dentro da molécula de asfalto, podem ser removidas junto com o ODES. Nas Figuras 21, 22 e 23 observam-se os sistemas analisados, propano-asfalteno-óleo; butano-asfalteno-óleo e pentano-asfalteno-óleo, cada sistema com determinada pressão e temperatura.

Na Figura 21 pode ser observado que o envelope formado tem uma interação entre o solvente e o asfalteno, assim como solvente e óleo. Pode-se perceber que a fase imiscível entre o solvente e o asfalteno é a maior, o que significa que esses dois componentes não se misturam (formando-se duas fases), favorecendo a extração do óleo pelo solvente. E por consequência a região miscível encontra-se bem definida entre o solvente e o óleo, assim, como o óleo e o asfalteno, o que significa a formação de uma única fase. Nota-se que a fase miscível entre o óleo e o asfalteno é pequena, então pode-se concluir que na extração a propano, o arraste de compostos não desejados encontrado nos asfatenos é baixa (maior seletividade).

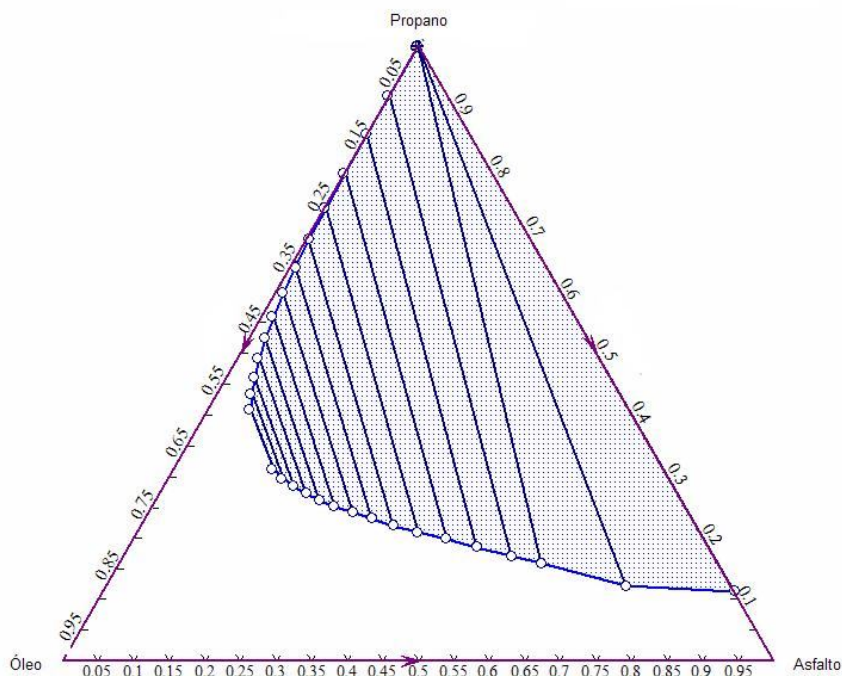


Figura 21. Gráfico pseudo-ternário para o sistema propano-asfalteno-óleo, 48 bar.

Na Figura 22 observa-se que a extração com butano apresenta um comportamento muito similar ao do propano. Verifica-se que região imiscível apresenta uma leve diminuição de sua área, isso acontece, pois como comentado anteriormente, conforme aumenta a massa molar do solvente a sua seletividade diminui e seu poder de extração aumenta por isso a região de uma fase só (região miscível) tem um aumento em sua área.

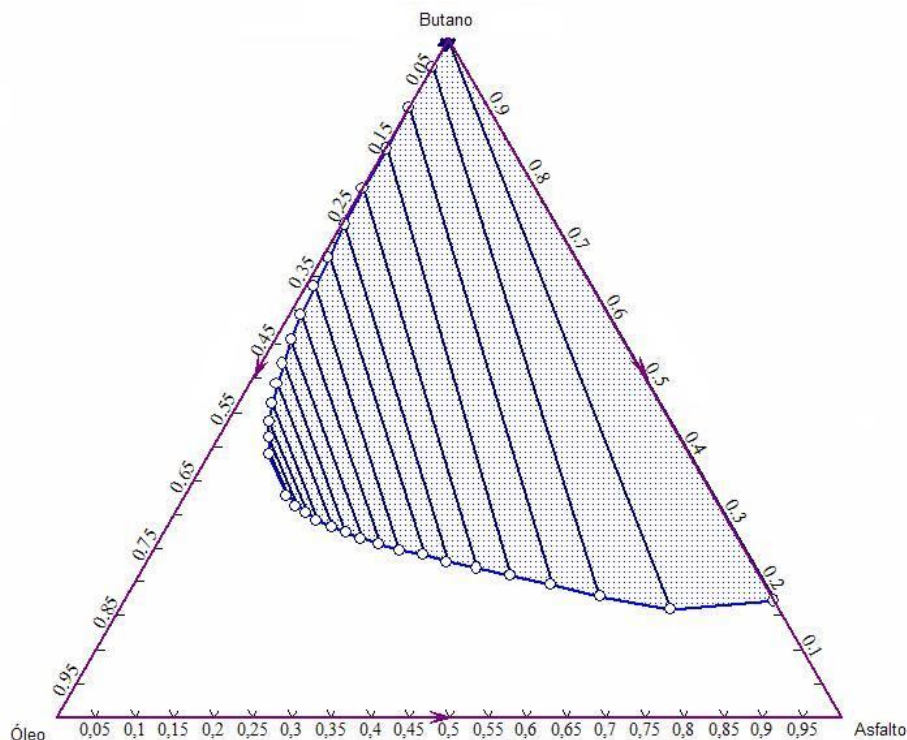


Figura 22. Gráfico pseudo-ternário para o sistema butano-asfalto-óleo, 40 bar.

Na Figura 23 pode ser observado que a extração usando o pentano como solvente, segue o mesmo comportamento dos outros solventes. Percebe-se que a zona de imiscibilidade (duas fases), apresenta uma diminuição na sua área. Sendo assim, podemos concluir que com a diminuição da área imiscível, há o aumento da área miscível, por consequência, um aumento no rendimento da extração. No entanto, a seletividade diminui, pois como pode-se observar a interação entre o asfalto e solvente diminui e a interação óleo-asfalto aumenta, podendo arrastar impurezas.

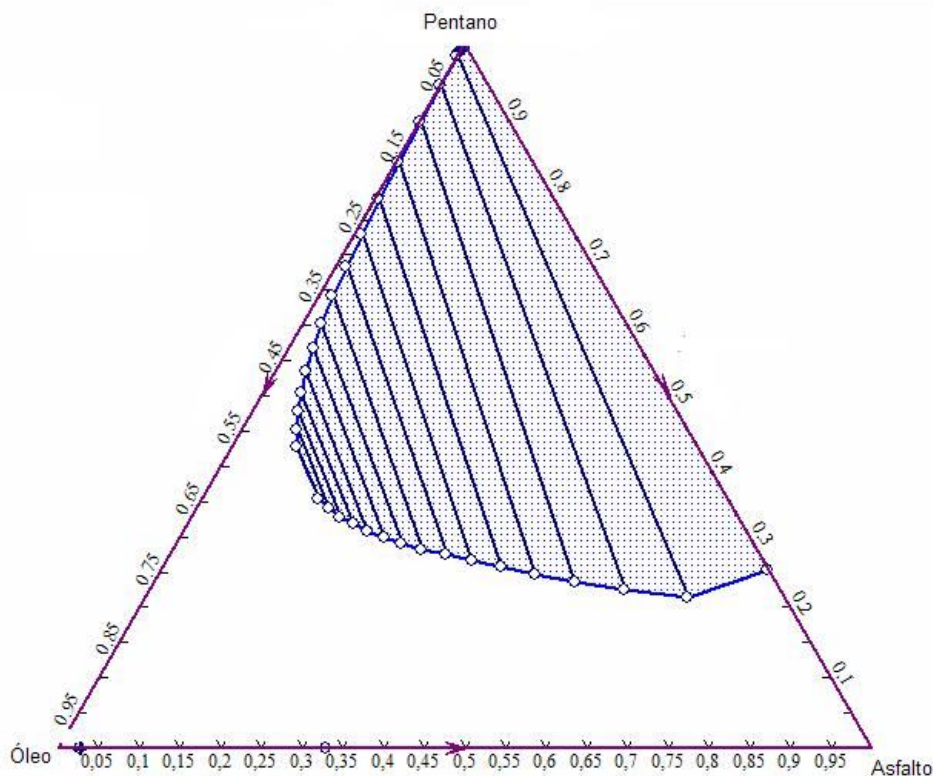
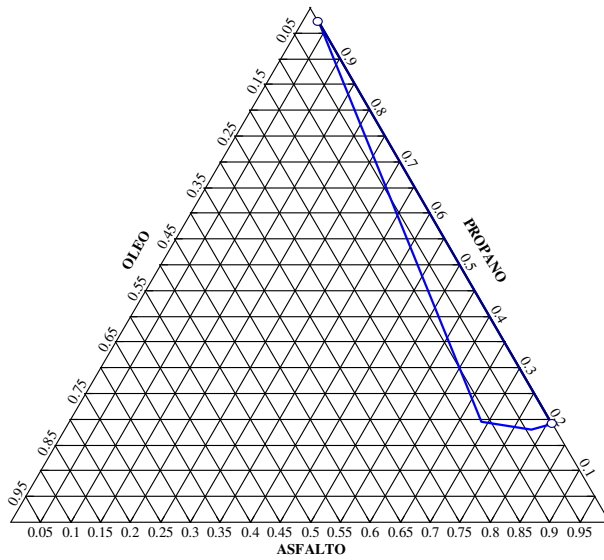


Figura 23. Gráfico pseudo-ternário para o sistema pentano-asfalto-óleo, 25 bar.

O modelo termodinâmico usado para a montagem destes gráficos ternários continua sendo o *Predictive Soave-Redlich-Kwong* (PSRK), já que devido à escassez de dados termodinâmicos para este tipo de sistemas, o *PSRK* apresenta-se como o mais indicado, pois faz uso do método de UNIFAC original para calcular os parâmetros da mistura, com a regra de mistura de Huron e Vidal de 1^o ordem modificada (MHV1). Além do *PSRK*, outros modelos foram testados, sem obtenção de resultados satisfatórios, isso pode ser explicado pela falta de dados termodinâmicos como comentados anteriormente.

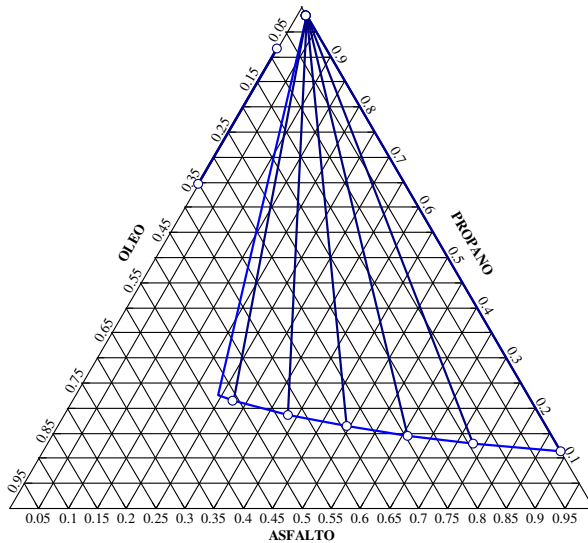
A seguir serão apresentados os diagramas ternários da mistura asfalto-solvente-óleo em três diferentes condições de operação para o solvente subcrítico, quase-crítico e supercrítico (Figura 24), de modo a verificar o comportamento das fases nessas condições de extração com propano. Cabe ressaltar que as considerações acima mencionadas também se adéquam para estes diagramas.



(A)

$T = 30^{\circ}\text{C}$

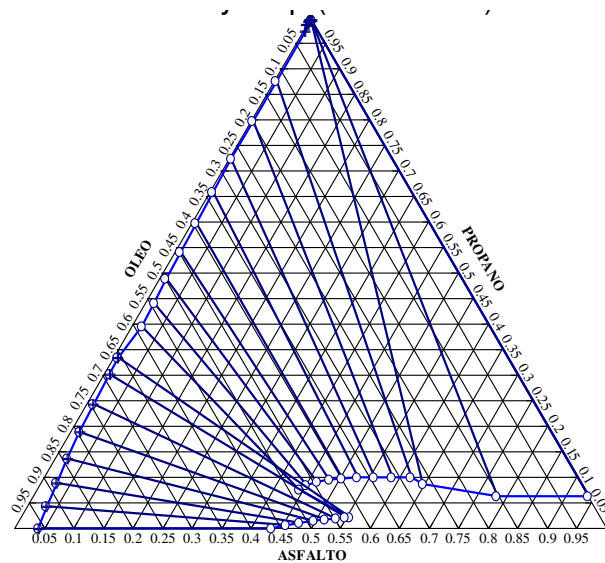
$P = 15 \text{ bar}$



(B)

$T = 65^{\circ}\text{C}$

$P = 24 \text{ bar}$



(C)

$T = 98^{\circ}\text{C}$

$P = 60 \text{ bar}$

Figura 24. Diagramas ternários para a mistura asfaltenos-óleo-propano (resíduo pesado canadense) em três diferentes condições de operação: A) subcrítico; B) quase-crítico; C) supercrítico

Com a Figura 24, observa-se que o comportamento dos sistemas com o aumento da temperatura e pressão, são qualitativamente similares aos descritos por WILSON *et al.* (1936). Ela também evidencia que a uma temperatura de 30°C e pressão de 15 bar, ou seja, condições subcríticas, o óleo é totalmente miscível com o asfalto e o propano é parcialmente miscível com o asfalto, conforme mostra a região de imiscibilidade através da curva no eixo propano-asfalto, porém o propano apresenta grande miscibilidade com a fase parafínica (óleo), assim os asfaltenos precipitam na solução. Isso representa a primeira etapa do processo de refino do óleo lubrificante.

Em uma pressão abaixo da crítica do solvente (24 bar), há uma expansão na região bifásica do diagrama, assim o propano líquido está num estado mais expandido que a 15 bar. Este fenômeno é observado na Figura 24 para uma pressão de 24 bar.

Se a pressão do sistema, juntamente com a temperatura for aumentada para um valor acima do ponto crítico, a mistura binária óleo-propano desenvolve uma região Líquido-Vapor (LV) sobre o eixo óleo-propano do diagrama ternário e acredita-se que uma região Líquido-Líquido-Vapor (LLV) aparece no interior do diagrama. Este diagrama com três fases (LLV) é similar ao diagrama ternário tipo II. A região trifásica aparece por causa da condição supercrítica do solvente. O grau de separação parece ter crescido consideravelmente para uma pressão acima de 2 bar (pressão crítica do propano).

Pode-se observar que a estrutura das curvas binoidais da Figuras 24 são ligeiramente diferentes entre si, isso pode ser resultado da mudança da estrutura molecular dos asfaltenos. No entanto, as regiões de imiscibilidade entre os componentes se mantiveram parecidas, portanto, pode-se concluir que embora esses diagramas de fases tenham sido construídos para moléculas de asfalto específicas, sua representação qualitativa do comportamento de fases para este tipo de sistema, envolvendo uma mistura com componentes leves e pesados do petróleo, juntamente com um solvente de baixa massa molar pode ser estendida a uma grande maioria dos sistemas ternários do tipo asfalto-solvente-óleo, de modo a descrever o possível comportamento de fases nos processos de desasfaltação.

Esses diagramas além de mostrarem o efeito do propano usado como solvente, também são capazes de ilustrar a mudança considerável em suas propriedades de solubilização de acordo com as condições de pressão e temperatura, enfatizando a diferença entre o propano e outros componentes comuns.

Algumas propriedades anômalas do propano são justificadas por alguns fatos comuns que ocorrem em certas faixas de operação na extração com propano, conforme verificado por WILSON *et al.* (1936), tais como:

- temperaturas elevadas acarretam uma diminuição na solubilidade do propano;
- quanto mais propano é adicionado um óleo asfáltico, menos asfalto é dissolvido.

4.2. Simulações do Processo de Desasfaltação

O processo de desasfaltação por solvente tem como objetivo aproveitar o resíduo atmosférico ou de vácuo, assim como óleos pesados, e através da desasfaltação extrair óleo de alta viscosidade existente na amostra. Sendo assim, algumas variáveis de operação são interessantes na pesquisa, com a finalidade de compreender o processo, as quais são descritas a seguir.

4.2.1. Variáveis Importantes no Processo de Desasfaltação a Propano

As variáveis consideradas de maior influência no processo de desasfaltação são: composição do solvente, composição e qualidade da alimentação, temperatura de desasfaltação, pressão e razão solvente/alimentação.

4.2.1.1. Alimentação

O efeito da alimentação e/ou carga no rendimento e nas propriedades do óleo desasfaltado podem ser observadas na Tabela 7. Os dados da tabela mostram que a fonte dos óleos crus e das características do resíduo são importantes.

Tabela 7. Propriedades e rendimentos do produto da desasfaltação de alguns
óleos de alimentação.

Fonte da carga	Oklahoma	Perú	Kuwait
Resíduo de Vácuo			
API	19,3	14,9	5,4
Óleo Desasfaltado			
Rendimento, %vol	77,0	76,3	25,0
API	23,3	19,4	21,2

4.2.1.2. Relação Solvente / Alimentação e Temperatura

O efeito da razão solvente / óleo e temperatura no rendimento e qualidade do ODES podem ser observados no Quadro 4 e nas Figuras 25, 26 e 27 a seguir.

Quadro 4. Efeito da razão solvente / óleo e temperatura na desasfaltação.

À temperatura constante, aumentando-se a razão solvente / óleo: Aumenta o rendimento do ODES, viscosidade e resíduo de carbono; Aumenta a presença de metais no ODES, além de compostos sulfurados e nitrogenados; Diminuição do grau API do ODES e do índice de viscosidade. Mantendo-se a razão solvente / óleo constante e aumento da temperatura: Diminuição no rendimento do ODES, viscosidade e resíduo de carbono; Diminuição dos metais, compostos sulfurados e nitrogenados no ODES; Aumento do grau API no ODES e do índice de viscosidade. Mantendo-se o rendimento constante, aumentando-se a temperatura e a dosagem do solvente: Aumento do grau API do ODES e do índice de viscosidade; Diminuição da viscosidade e do resíduo de carbono; Diminuição dos metais, compostos sulfurados e nitrogenados no ODES.
--

Na Figura 25 observa-se o comportamento da viscosidade do ODES em função da temperatura, onde a viscosidade diminui gradativamente com o acréscimo da temperatura, mantendo-se a dosagem do solvente constante.

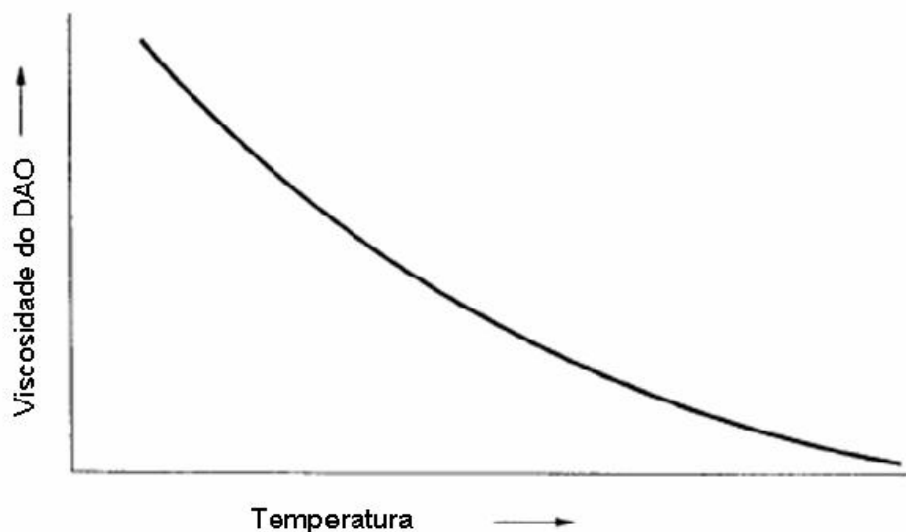


Figura 25. Efeito da temperatura na viscosidade do óleo desasfaltado, mantendo a dosagem do solvente constante.

Na Figura 26 é mostrado que o rendimento do ODES, aumenta com o decréscimo da temperatura, desde que se mantenha a dosagem do solvente constante.

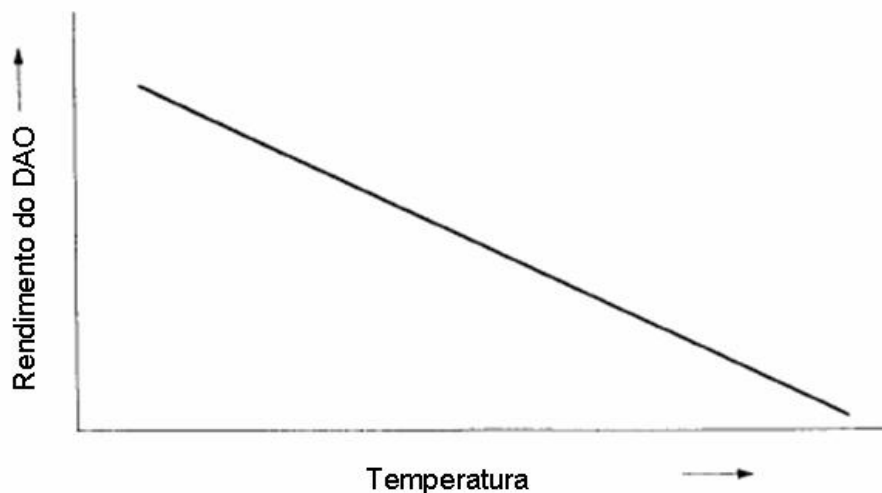


Figura 26. Efeito da temperatura no rendimento do óleo desasfaltado, mantendo a dosagem do solvente constante.

A Figura 27 pode-se observar a influência da dosagem do propano no rendimento do óleo desasfaltado mantendo-se a temperatura constante, nela verifica-se um acréscimo com o aumento da dosagem do solvente até alcançar um comportamento constante.

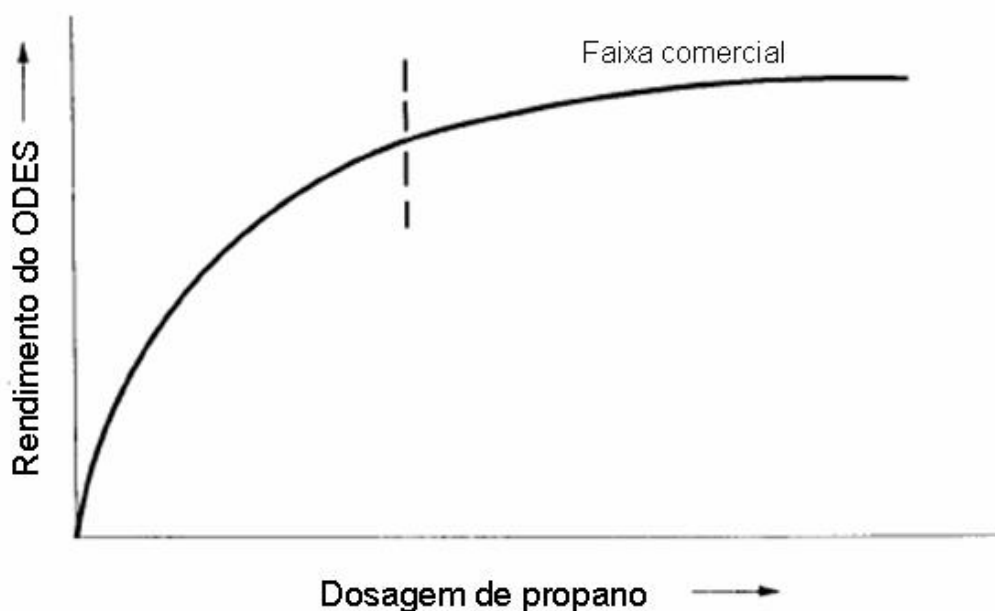


Figura 27. Efeito da dosagem do solvente no rendimento do óleo desasfaltado, à temperatura constante.

Ressalta-se que os solventes de desasfaltação comportam-se da mesma forma que os solventes de extração. Quando a dosagem do solvente é aumentada à temperatura constante, a quantidade de hidrocarbonetos solúveis no solvente aumenta. Entretanto, os solventes de desasfaltação invertem a solubilidade em comparação aos solventes de extração, quando há um aumento na temperatura, a quantidade de hidrocarbonetos decresce com um acréscimo na temperatura. Estes solventes também apresentam comportamentos diferentes quando a temperatura e a dosagem de solvente são aumentadas.

Na extração convencional, a quantidade de hidrocarbonetos solúveis no solvente aumenta e com a desasfaltação a solvente, a solubilidade pode aumentar ou diminuir dependendo do aumento da dosagem do solvente ou da temperatura. Além disso, um aumento na dosagem de solvente, com o aumento apropriado da

temperatura, quase sempre irá melhorar a qualidade do óleo desasfaltado para um dado rendimento.

4.2.1.3. Pressão

No processo de desasfaltação um aumento na pressão do sistema acarreta no aumento da densidade do solvente e no rendimento do óleo desasfaltado, porém a qualidade do ODES obtido fica prejudicada.

O efeito da pressão se torna mais evidente em condições operacionais próximas ao ponto crítico. A pressão normalmente não é usada para controle operacional da torre de desasfaltação por causa da instabilidade da separação e a qualidade do óleo desasfaltado próximo ao ponto crítico.

4.2.1.4. Solvente e Composição do Solvente

Na Figura 28 analisa-se a solubilidade de um resíduo de vácuo em vários hidrocarbonetos leves. O propano tem sido o mais empregado para manufatura de lubrificantes em virtude da sua capacidade de remover maiores quantidades de asfaltenos e resinas, gerando um óleo desasfaltado de maior qualidade.

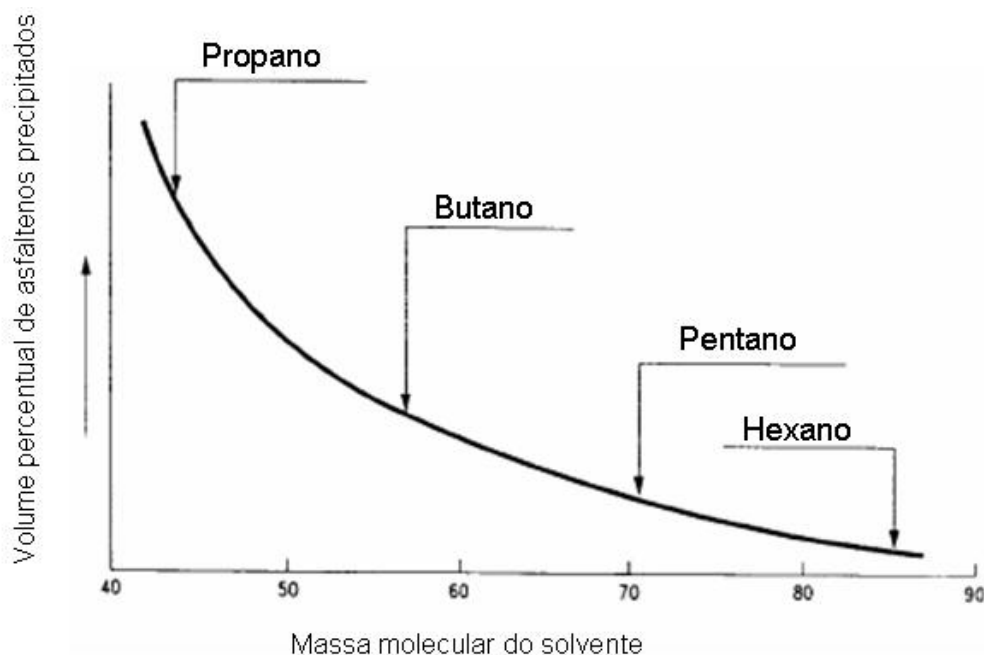


Figura 28. Seletividade de hidrocarbonetos

As simulações foram realizadas com auxílio do programa comercial Aspen Plus® 2006. As simulações têm como objetivo construir um módulo virtual do processo, prevendo resultados, fazendo otimizações, testando configurações e avaliando o desempenho do processo.

Diversas configurações foram testadas no decorrer do trabalho, de modo a otimizar o processo, verificando assim a influência de suas principais variáveis de operação. Desta maneira será possível auxiliar na implementação e/ou melhoria nos processos de desasfaltação, tanto em escala piloto como em escala industrial. Experimentalmente, foram utilizados resíduos pesados de petróleo como carga na planta piloto, caracterizados quanto a grau API, densidade relativa, massa molar (MM), análise SARA, ponto de fluidez, viscosidade, entre outros.

Para começar o trabalho, um petróleo pesado foi escolhido no banco de dados do simulador, o Petróleo Boscan que apresentou as características adequadas para a simulação.

4.2.2. Simulação da Desasfaltação de um Petróleo Pesado Boscan com Propano

Trata-se de um petróleo pesado proveniente da Venezuela, possui características físico-químicas similares ao de um resíduo de vácuo ($^{\circ}\text{API} = 10,1$) apresentando elevadas frações de asfaltenos. Estas propriedades encontram-se já no banco de dados do Aspen Plus®.

Inicia-se com a definição dos componentes presentes na desasfaltação, sendo a alimentação da unidade dada pelo solvente (componente puro) e do RV ou petróleo pesado a ser desasfaltado (Figura 29).

Para a definição do óleo é necessário uma caracterização completa da amostra conhecida como “*Crude Assay*”, a qual fornece as propriedades importantes e essenciais do óleo a ser usado. Dentre estas propriedades temos: grau API, curva de destilação (PEV), densidade relativa, análise SARA e massa molar.

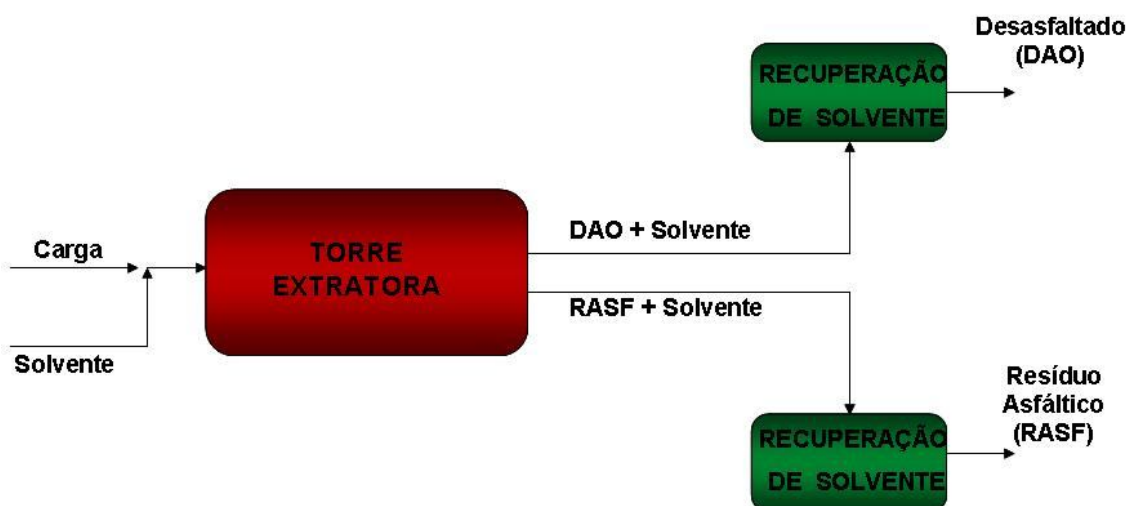


Figura 29. Esquema do Processo de Desasfaltação.

Fonte: ABADIE (2002)

4.2.2.1. Caracterização do Óleo Boscan

Nas Tabelas 8 a 13 são apresentados as principais propriedades do óleo Boscan, retiradas do banco de dados do simulador. Além disto, a Figura 30 mostra a curva PEV do óleo Boscan. A partir desses dados foram gerados os pseudo-componentes (27) representativos da amostra.

Tabela 8. Dados básicos do Boscan

Propriedade	Valor
°API	10,1
Gravidade específica (SG)	0,993
Massa Molar (MM) g/gmol	340
Viscosidade@80°C (cP)	5,3
Máx. teor asfaltenos (%)	43,06

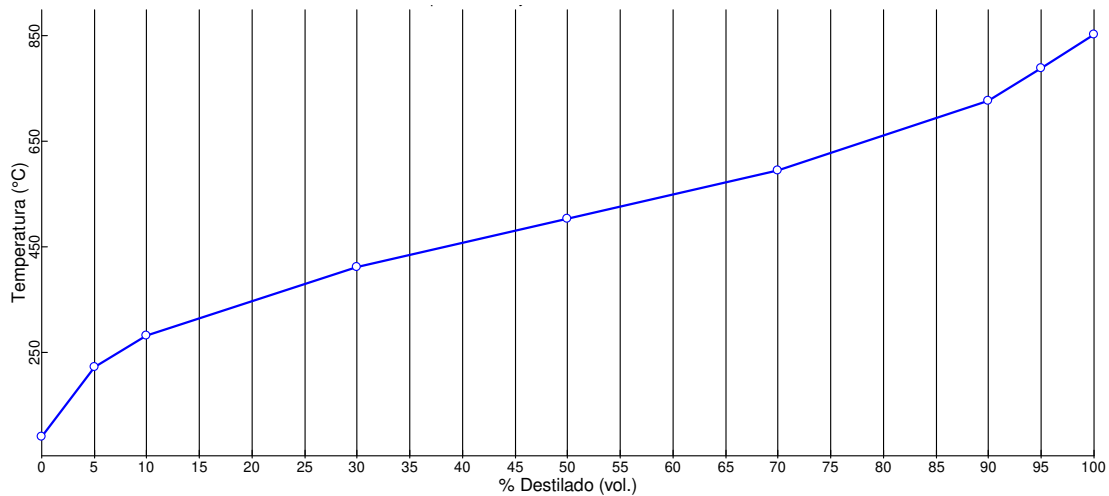


Figura 30. Curva PEV do Óleo Boscan

Tabela 9. Grau API para diferentes frações de óleo Boscan

% de destilado	° API
6,01	34,00
9,32	28,62
13,88	25,54
58,55	6,10

Tabela 10. Quantidade de enxofre no óleo Boscan em função da fração de
destilado

% de destilado	Quantidade de enxofre (%)
1,21	0,68
2,31	1,28
3,39	1,88
6,01	3,14
9,32	4,02
13,88	4,47
58,55	5,86

Tabela 11. Teor de parafinas no óleo Boscan em função da porcentagem de destilado

% de destilado	Teor de Parafinas (%)
1,21	53,2800
1,58	47,1533
1,94	41,0267
2,31	34,9000

Tabela 12. Ponto de fluidez do óleo Boscan em função da porcentagem de destilado

% de destilado	Ponto de Fluidez (°C)
3,39	-141
4,26	-119,8433
6,01	-77,53
13,88	-10,9
25	10
35	25
45	40
55	55
65	60
75	75
85	80
95	70

4.2.2.2. Geração dos Pseudo-componentes

Uma vez caracterizado o óleo Boscan, torna-se possível gerar no simulador os pseudo-componentes do petróleo. Esses pseudo-componentes são componentes “imaginários” que fazem parte da composição do petróleo, divididos de acordo com sua temperatura normal de ebulição. Ao todo, o óleo foi dividido em 27 pseudo-componentes, com temperatura normal de ebulição variando de 227°C a 834°C.

Na Tabela 14 observam-se os pseudo-componentes gerados pelo Aspen Plus®, com suas respectivas propriedades físicas. A Tabela 15 traz as

porcentagens em base volumétrica, mássica e molar dos pseudo-componentes e dos componentes na amostra de óleo, onde a soma de todas as frações corresponde a 100% da amostra.

Tabela 13. Pseudo-componentes gerados para o Boscan

Pseudo-compontes	T _B (°C)	API	SG	MM	T _C (°C)	P _C (bar)
PC227C	226,69	34,28	0,85	171,15	424,52	21,98
PC239C	239,34	32,42	0,86	179,72	437,74	21,30
PC253C	253,11	30,37	0,87	189,27	452,20	20,63
PC267C	267,06	28,47	0,88	199,41	466,58	19,95
PC281C	280,86	26,89	0,89	210,08	480,32	19,26
PC295C	294,79	25,85	0,89	221,88	493,22	18,47
PC309C	308,69	25,07	0,90	234,46	505,60	17,66
PC323C	322,58	24,11	0,90	247,2	518,23	16,97
PC336C	336,47	23,04	0,91	260,15	531,04	16,35
PC350C	350,45	21,91	0,92	273,46	544,01	15,78
PC364C	364,35	20,66	0,93	286,78	557,11	15,28
PC378C	378,20	19,27	0,93	300,02	570,45	14,85
PC392C	391,98	17,80	0,94	313,18	583,93	14,48
PC406C	405,73	16,37	0,95	326,58	597,32	14,12
PC420C	419,77	15,05	0,96	340,80	610,70	13,75
PC441C	440,72	13,15	0,97	362,41	630,57	13,23
PC468C	468,36	10,73	0,99	391,62	656,63	12,601
PC496C	496,06	8,50	1,01	421,80	682,33	12,01
PC524C	523,99	6,40	1,02	452,96	707,90	11,45
PC551C	551,44	4,42	1,04	483,73	732,87	10,95
PC579C	579,04	2,52	1,05	514,63	757,77	10,49
PC608C	607,55	0,59	1,07	545,96	783,40	10,05
PC635C	634,60	-1,12	1,08	575,28	807,44	9,66
PC674C	674,22	-3,49	1,10	616,57	842,31	9,13
PC731C	730,82	-6,81	1,13	668,68	891,99	8,48
PC788C	787,95	-9,96	1,16	711,03	941,69	7,92
PC834C	834,37	-12,33	1,18	736,61	981,57	7,51

Tabela 14. Porcentagem dos pseudo-componentes e leves no óleo Boscan

Componente	% volume	% mássica	% molar
Metano	0,100	0,030	0,637
Etano	0,150	0,053	0,604
Propano	0,900	0,457	3,523
Isobutano	0,400	0,225	1,318
N-butano	1,600	0,936	5,473
N-pentano	1,700	1,073	5,057
Água	0,100	0,100	1,889
PC227C	0,768	0,656	1,304
PC239C	1,091	0,942	1,783
PC253C	1,179	1,032	1,854
PC267C	1,264	1,119	1,908
PC281C	1,393	1,245	2,016
PC295C	1,453	1,308	2,004
PC309C	1,554	1,406	2,039
PC323C	1,667	1,517	2,087
PC336C	1,788	1,638	2,141
PC350C	2,000	1,846	2,295
PC364C	2,360	2,196	2,604
PC378C	2,743	2,575	2,918
PC392C	2,982	2,828	3,071
PC406C	2,893	2,770	2,884
PC420C	2,827	2,732	2,725
PC441C	6,023	5,896	5,532
PC468C	6,284	6,256	5,431
PC496C	6,199	6,270	5,054
PC524C	6,486	6,660	5,000
PC551C	6,315	6,580	4,624
PC579C	5,495	5,806	3,836
PC608C	5,418	5,809	3,617
PC635C	5,344	5,803	3,430
PC674C	7,413	8,200	4,522
PC731C	4,796	5,446	2,770
PC788C	4,3339	5,049	2,414
PC834C	2,975	3,535	1,632

Uma vez definida os pseudo-componentes e suas respectivas propriedades, a caracterização do petróleo está completa. Sendo assim, todas as propriedades como °API, massa molar (MM), fração de asfalteno. poderão ser analisadas.

4.2.2.3. Processo Estudado (Desasfaltação do Boscan)

O processo de desasfaltação arquitetado no simulador apresenta a seguinte estrutura de processo: duas correntes de entrada, onde uma delas permite a entrada do solvente de extração e a outra corrente a entrada da carga, a qual é alimentada no extrator juntamente com uma quantidade limitada de solvente para pré-mistura. As correntes geradas são direcionadas para processo de separação em unidades de *Flash*, onde o solvente é separado do produto obtido e do refinado e posteriormente recuperado. Basicamente, o processo de desasfaltação é esquematizado na Figura 31 e nos quadros 5, 6 e 7.

Quadro 5. Descrição dos equipamentos da planta virtual

Equipamento	Descrição
MIST	Misturador estático (Óleo Boscan + solvente)
EXTRATOR	Coluna extratora para desasfaltação
TCEXTRAT	Aquecedor da corrente de ODES (extrato)
TCRAFINA	Aquecedor do resíduo asfáltico (refinado)
SEPEEXTR	Vaso separador de ODES e solvente
SEPRAFINA	Vaso separador de asfaltenos e solvente

Quadro 6. Correntes de entrada no processo

Corrente	Descrição	Condições de Operação
PETRÓLEO	Óleo cru Boscan	P = 45 bar T = 85°C
SOLVMIST	Solvente de pré-diluição: propano puro	P = 45 bar T = 60°C
SOLVENTE	Solvente de extração: Propano puro	P = 45 bar T = 90°C

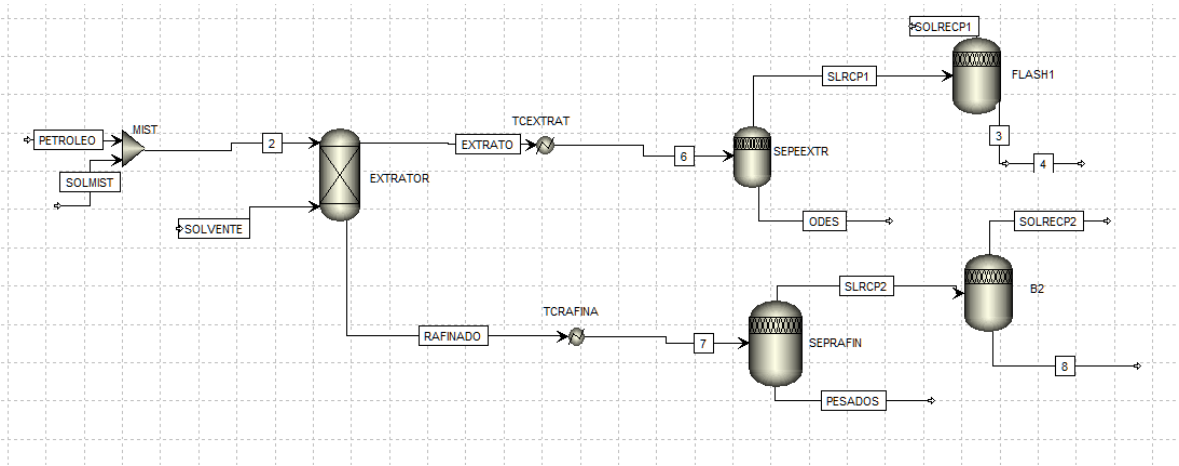


Figura 31. Fluxograma do processo de desasfaltação arquitetada no simulador Aspen Plus®

Quadro 7. Correntes de saída do processo

Corrente	Descrição
ODES	Óleo desasfaltado
PESADOS	Asfaltenos, resíduo da extração
SOLRECP1 E 2	Solvente “flasheado” nos vasos SEP1 E SEP2

Nas Tabelas 15 e 16, apresentam-se os parâmetros utilizados no ajuste do extrator, do vaso separador de asfaltenos e de ODES e solventes.

Tabela 15. Principais parâmetros operacionais da coluna de desasfaltação

Parâmetros	Descrição
Nº de estágios ideais (N)	10
Tipo de operação	Contra-corrente
Troca térmica	Adiabático
Pressão de operação	45 bar
Temperatura do topo	92,7°C
Temperatura do fundo	90,8°C

Tabela 16. Parâmetros operacionais do vaso separador de asfalto e do vaso separador de ODES

Parâmetros	Descrição	
	SEPEETRAR	SEPRAFINA
Tipo de operação	150°C	170°C
Troca térmica	Adiabático	Adiabático
Pressão de entrada	40 bar	45 bar
ΔP flash	10 bar	0

4.2.2.4. Resultados da Simulação

Os resultados gerados pelo simulador podem ser analisados nas tabelas a seguir, onde pode-se observar as vazões, balanços de massas e, propriedades físicas das correntes de saída. Também são apresentadas as curvas PEV dos produtos obtidos. A Tabela 17 mostra as características das correntes de petróleo (óleo Boscan), ODES e pesados. A Tabela 18 traz o balanço de massa dos pseudo-componentes e *light ends* para as correntes de petróleo, ODES e Asfalto.

Cabe ressaltar que este trabalho também faz parte do trabalho de mestrado de Quirino (2009), o qual fez parte do grupo de desasfaltação do LOCPA/LDPS.

Na Tabela 17 podem-se observar as características das correntes de entrada e saída, observa-se que aconteceu uma separação ou fracionamento do óleo Boscan, gerou-se uma corrente de ODES, a qual apresentam baixa massa molar e consequentemente elevado grau API, assim como, uma corrente de pesado, na qual percebe-se um aumento na massa molar da corrente e conseqüente diminuição do grau API, dando características de material pesado (resíduo asfáltico). Em relação ao rendimento, constata-se que o rendimento da corrente de pesados é maior o qual pode ser justificado, pois o petróleo alimentado é um óleo com características de resíduos, o qual possui na sua estrutura uma baixa quantidade de leves.

Tabela 17. Caracterização das correntes principais de processo (petróleo + produtos)

Corrente	PETRÓLEO	ODES	PESADOS
Temperatura (°C)	85	100	150
Pressão (bar)	45	1,0	1,0
Vazão mássica (Kg/h)	660,6	222,4	400,1
Entalpia (MMkcal/h)	-0,2	-0,1	-0,1
Estado Físico	Líquido	Líquido	Líquido
Massa molar média (MM)	340,0	295,1	526,2
Vazão volumétrica (bbl/ dia)	99,9	35,5	56,4
% de asfaltenos	34,0	23,4	42,9
°API	10,1	18,0	0,4
SG (15°C)	0,999	0,947	1,073
Viscosidade (cP)	5,3	2,7	202,0
Tensão superficial (dyn/cm)	---	23,3	26,3
Watson UOP-K	10,8	11,1	10,6

Observa-se na Tabela 18 que os pseudo-componentes mais leves do óleo (PC 227°C a PC 441°C), são quase na sua totalidade extraídos pelo propano na coluna de desasfaltação constituindo o ODES final. De maneira inversa, os pseudo-componentes na faixa de PC 465°C a PC 834°C saem na sua maioria no fundo da coluna, formando o resíduo asfáltico.

As Tabelas 19 e 20 mostram, respectivamente, os resultados da caracterização das correntes do separador 1 e 2.

Tabela 18. Balanço de pseudo-componentes e *light ends*

Vazão Componente (kg/h)	PETRÓLEO	ODES	PESADOS
Metano	0,1985	0	0
Etano	0,3528	0	0
Propano	3,0182	0,8486	0,34031
Isobutano	1,4883	0,0016	0
N-butano	6,1810	0,0104	0
N-pentano	7,0889	0,0420	0
Água	0,6614	0	0
PC227C	4,3372	2,0498	< 0,1
PC239C	6,2270	3,3321	< 0,1
PC253C	6,8171	4,1629	< 0,1
PC267C	7,3938	5,0137	< 0,1
PC281C	8,2281	6,0783	< 0,1
PC295C	8,6401	6,8751	< 0,1
PC309C	9,2871	7,8288	< 0,1
PC323C	10,0239	8,8447	< 0,1
PC336C	10,8232	9,8998	< 0,1
PC350C	12,1952	11,4513	< 0,1
PC364C	14,5091	13,8823	< 0,1
PC378C	17,0122	16,4537	0,0661
PC392C	18,6847	18,1134	0,2075
PC406C	18,3016	17,2296	0,8437
PC420C	18,0477	15,6014	2,3128
PC441C	38,9519	29,0117	9,8143
PC468C	41,3258	17,9431	23,3615
PC496C	41,4231	11,8408	29,5774
PC524C	43,9953	8,0204	35,9737
PC551C	43,4653	4,3726	39,0925
PC579C	38,3557	1,9553	36,4003
PC608C	38,3731	0,9021	37,4711
PC635C	38,3403	0,4171	37,9232
PC674C	54,1718	0,1588	54,0131
PC731C	35,9759	< 0,1	35,9679
PC788C	33,3542	< 0,1	33,3537
PC834C	23,3543	< 0,1	23,3543

Tabela 19. Caracterização das correntes de entrada e saída do SEP1

Corrente	EXTRATO	ODES	SOLV. RECUP.
Temperatura (°C)	170	170	170
Pressão (bar)	45	45	45
Vazão mássica (Kg/h)	2397,47	246,80	2150,67
Entalpia (MMkcal/h)	-1,190	-0,088	-1,102
Estado Físico	Líquido-Vapor	Líquido	Supercrítico
Massa molar média (MM)	48,29	189,27	44,49
Vazão volumétrica (bbl/ dia)	680,98	42,79	638,19
% de asfaltenos	22,50	22,50	0
Fração molar de solvente	0,9774	0,4323	0,9921
°API	133,95	30,68	145,81
SG (15°C)	0,533	0,872	0,510
Viscosidade (cP)	0,338	0,338	0,014
Tensão superficial (dyn/cm)	11,27	11,27	-
Watson UOP-K	14,243	11,313	14,655

Tabela 20. Caracterização das correntes de entrada e saída do SEP2.

Corrente	RASF	PESADO	SOLV. RECUP.
Temperatura (°C)	150	150	150
Pressão (bar)	45	1,01	1,01
Vazão mássica (Kg/h)	441,997	400,088	41,909
Entalpia (MMkcal/h)	-0,146	-0,123	-0,021
Estado Físico	Líquido-Vapor	Líquido	Vapor
Massa molar médio (MM)	258,36	526,15	44,10
Vazão volumétrica (bbl/ dia)	68,91	56,41	12,50
% de asfaltenos	41,0	41,0	0
Fração molar de solvente	0,5600	0,0015	0,9504
°API	14,30	0,389	147,19
SG (15°C)	0,970	1,073	0,508
Viscosidade (cP)	0,333	201,98	0,011
Tensão superficial (dyn/cm)	17,59	26,32	-
Watson UOP-K	10,97	10,61	14,70

Na Tabela 21, os resultados finais de rendimento em ODES e asfalto são apresentados, assim como a fração de solvente recuperado.

Tabela 21. Rendimentos finais do processo

Parâmetro	Valor
Rendimento ODES	33,66 %
Rendimento Asfalto	60,56 %
% solvente recuperado	99,4%

Analisando-se os resultados obtidos pode-se verificar que os resultados foram satisfatórios, pois estão de acordo com o princípio da desasfaltação, mostrando que o uso do propano como solvente é eficiente na separação do ODES e PESADOS.

A separação de ODES/solvente nas condições estudadas mostrou ser eficiente, já que aproximadamente 99% do propano da corrente de extrato conseguiu ser recuperado, podendo ser reciclado, o que representa uma economia de energia no processo.

Com base nesta simulação inicial, pode-se concluir que o processo de desasfaltação a propano é atualmente o processo mais indicado para recuperar óleos de alta viscosidade dos resíduos atmosféricos ou de vácuo. Constata-se que o propano é um solvente que permite através de mudanças físicas melhor sua seletividade e solubilidade, permitindo realizar estudos em diferentes condições de operação.

Cabe ressaltar que a matéria-prima de alimentação utilizada nesta simulação é um petróleo e não um RV, sendo assim, a quantidade de leves (metano, etano, propano, butano, etc.) no petróleo é muito maior. Dessa maneira acredita-se que esses compostos leves possam competir com o solvente (propano), podendo causar alterações no rendimento da extração.

Com a finalidade de avaliar os parâmetros nos quais o processo apresenta um melhor comportamento, realizou-se um estudo da análise sensitiva das variáveis de processo.

4.2.2.5. Análise Sensitiva das Variáveis de Processo

Foram analisadas as variáveis: razão solvente/óleo (RSO), temperatura do solvente no extrator (T_E), pressão de extração (P_E), número de estágios no extrator e temperatura do vaso de separação de ODES (T_{sep}), sendo que a RSO e T_E são os mais importantes para a desasfaltação.

A) Avaliação da Razão solvente/óleo (RSO)

A RSO é uma das variáveis mais importantes, devido ao fato de que a extração está diretamente relacionada à quantidade de solvente alimentada à coluna extratora.

As variações de algumas propriedades dos produtos obtidos em função do RSO utilizada, podem ser observadas nas figuras a seguir, sendo que a Figura 32

mostra a variação da curva de porcentagem de asfaltenos na corrente de extrato e a Figura 33 na corrente de PESADOS.

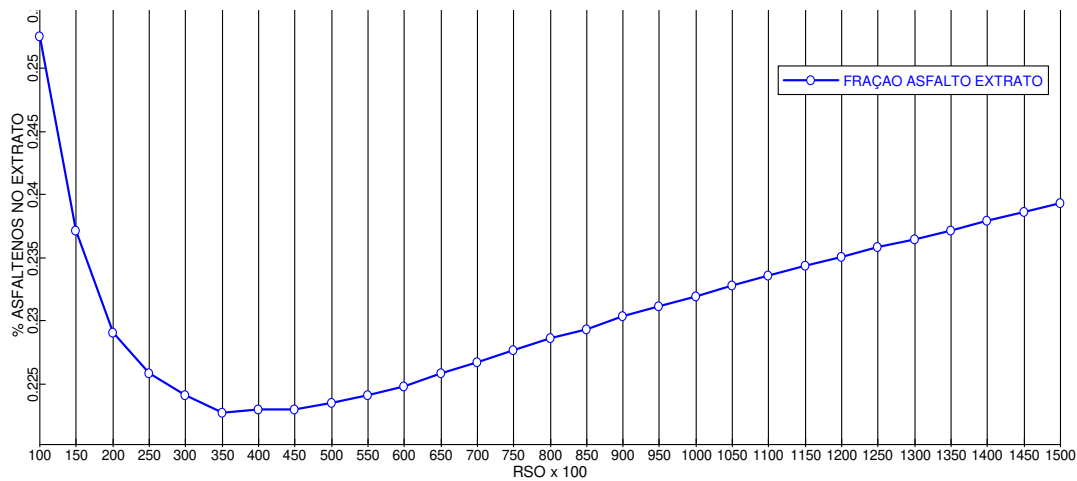


Figura 32. Fração de Asfaltenos no Extrato em função da RSO

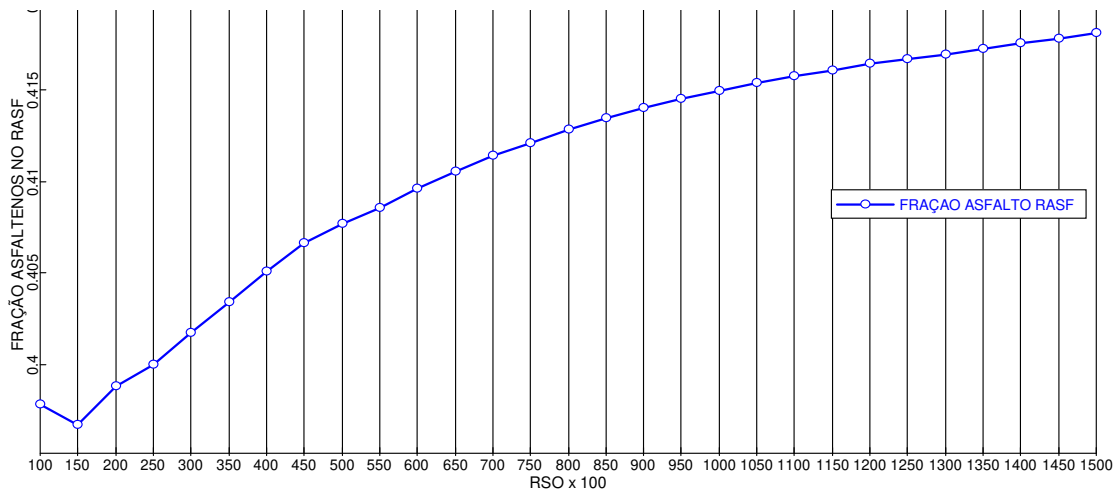


Figura 33. Fração de Asfaltenos na corrente de PESADOS em função da RSO

A Figura 34 mostra a variação no grau API do ODES obtido em função da RSO usada na desasfaltação e a Figura 35 o grau API da corrente de asfalto.

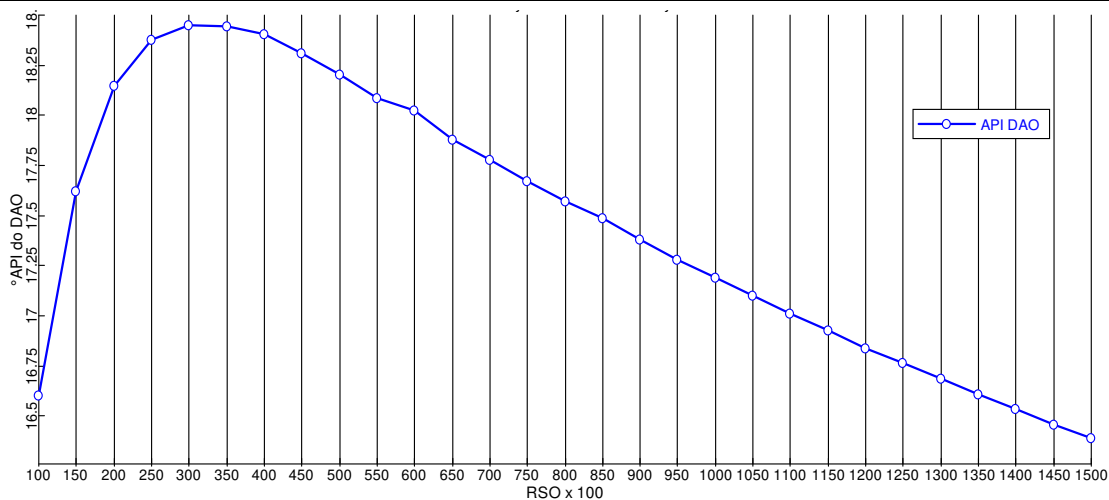


Figura 34. API da corrente de ODES (DAO) em função da RSO

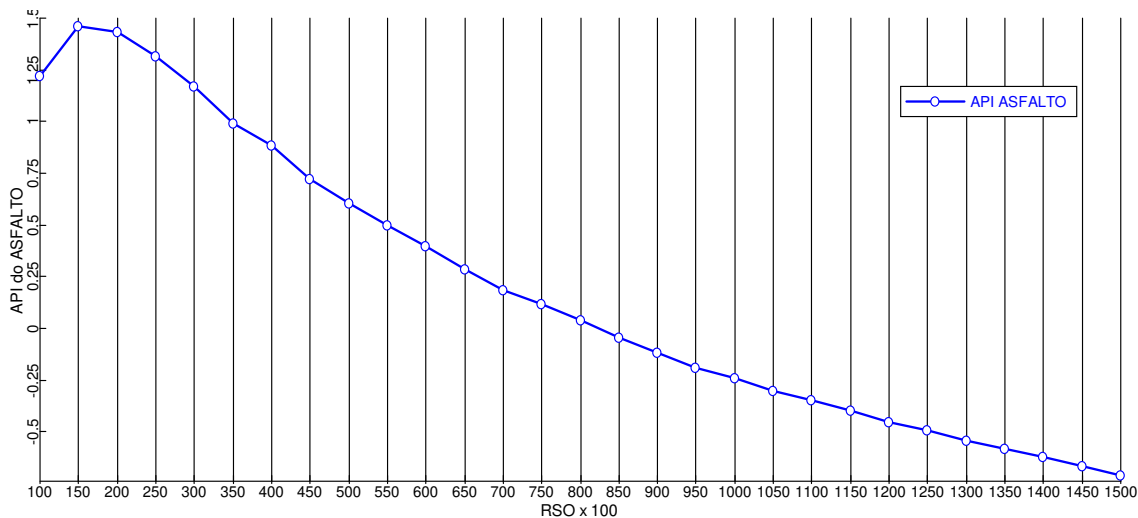


Figura 35. API da corrente de Asfalto em função da RSO

Em relação ao produto ODES em função da RSO empregada as figuras 36, 37 e 38 apresentam respectivamente sua variação quanto a viscosidade, massa molar e % de enxofre na corrente, respectivamente.

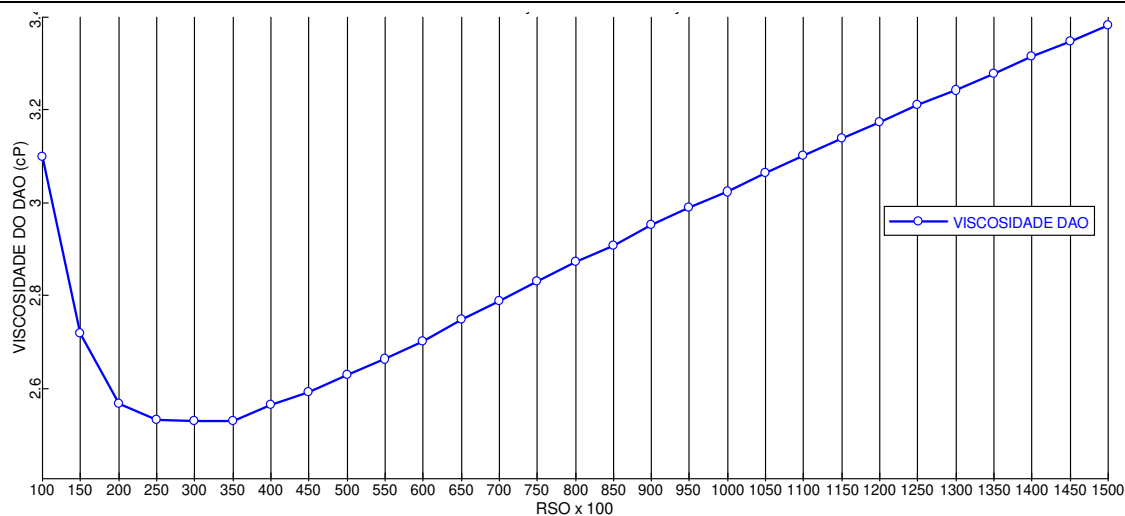


Figura 36. Viscosidade do ODES em função da RSO

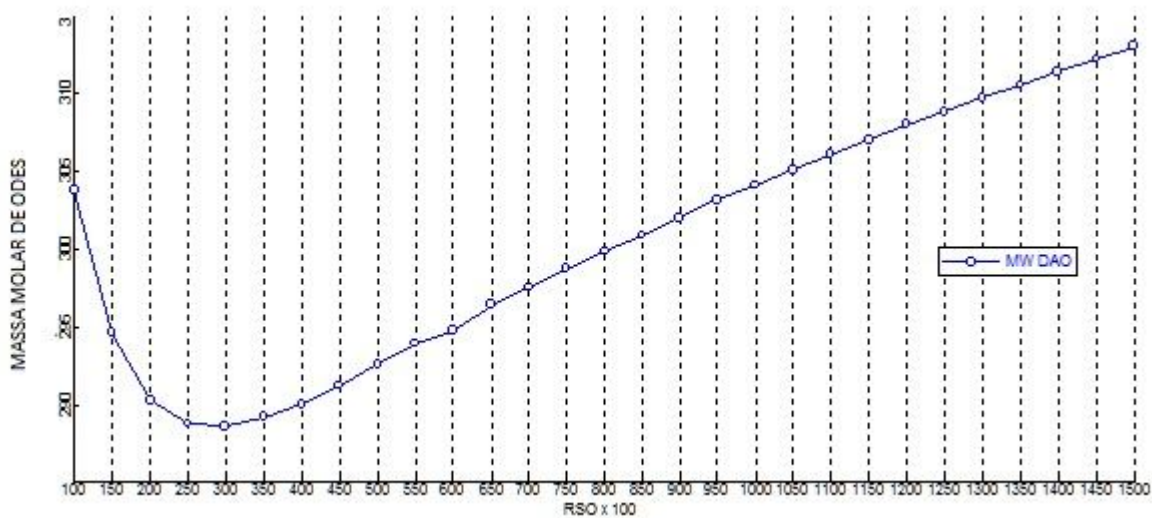


Figura 37. Massa molar média do ODES em função da RSO

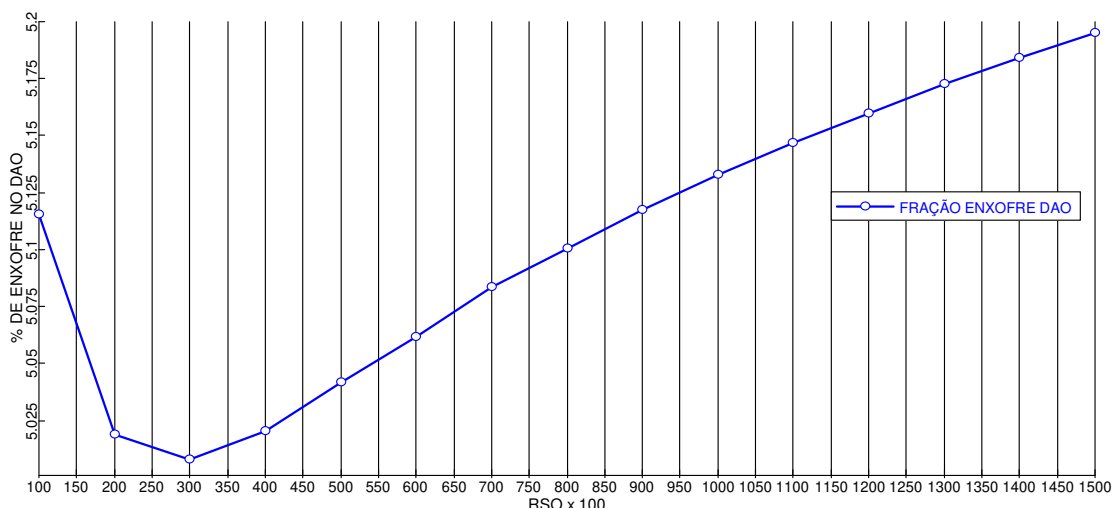


Figura 38. Teor de enxofre no ODES em função da RSO

O estudo da influência da RSO confirma que para resíduos de petróleo mais pesados (tipo Boscan), são necessárias RSO mais. Os gráficos apresentados (Figuras 32 a 38) mostraram que uma RSO na faixa de 3,0 a 3,5 (vazão = 300 a 350 bbl/dia de solvente) é adequada para desasfaltação do óleo estudado. A relação de RSO estudada permite obter produtos de ODES com baixo teor de asfaltenos, alto grau API e massa molar média baixas.

Sendo assim, vazões moderadas de solvente na ordem de 2 a 4 vezes a vazão de óleo em volume são indicadas na desasfaltação de um óleo ou resíduo pesado. Logicamente, quanto maior a vazão de solvente empregada, isto é, quanto maior a RSO, maiores serão os valores de rendimento obtidos. No entanto, o produto de topo (ODES) perderá qualidade, pois a maior RSO poderá haver a extração de componentes pesados e indesejáveis na composição do ODES, além de acarretar em maiores custos operacionais devido ao consumo de solvente e gasto energético na recuperação do mesmo.

Portanto, pode-se concluir que para este tipo de óleo com suas características bem definidas, uma RSO = 3,0 é o valor ótimo para sua desasfaltação.

B) Avaliação da Temperatura do Solvente no Extrator (TE)

As Figuras a seguir, mostram as variações de algumas propriedades dos produtos finais em função da temperatura do solvente (T_E). A Figura 39 mostra a variação da curva na concentração de asfaltenos na corrente de extrato em função da temperatura do propano a 45 bar, pode-se perceber que quanto maior a temperatura do solvente menor é a porcentagem de asfaltenos na corrente de extrato que deixa o topo da coluna.

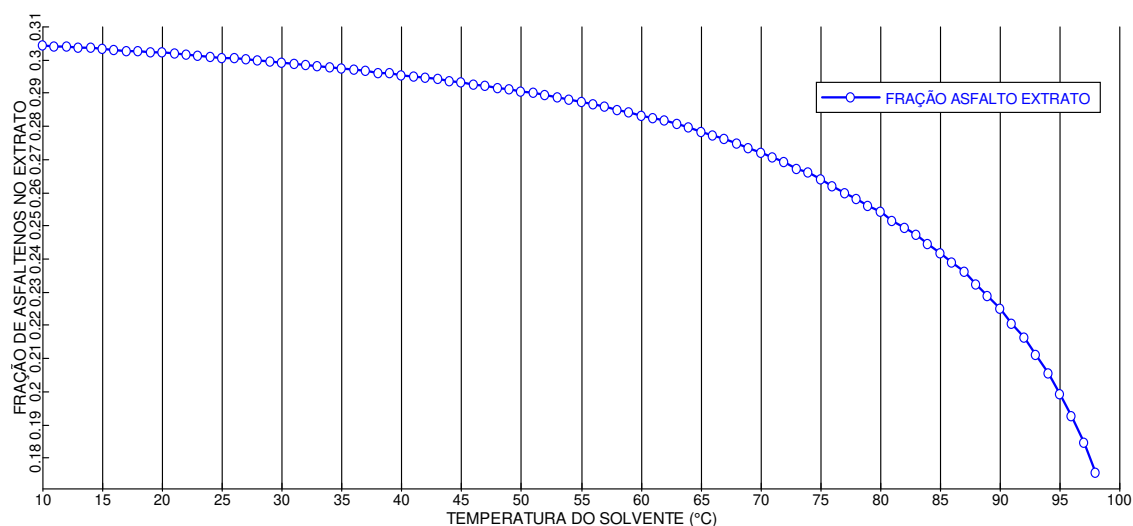


Figura 39. Fração de asfaltenos na corrente de Extrato em função da temperatura do solvente (pressão = 45bar).

A Figura 40 mostra a variação no grau API do ODES obtido em função da temperatura do solvente na coluna de desasfaltação ($P = 45$ bar), e a Figura 41 a variação no grau API do asfalto sobre as mesmas condições.

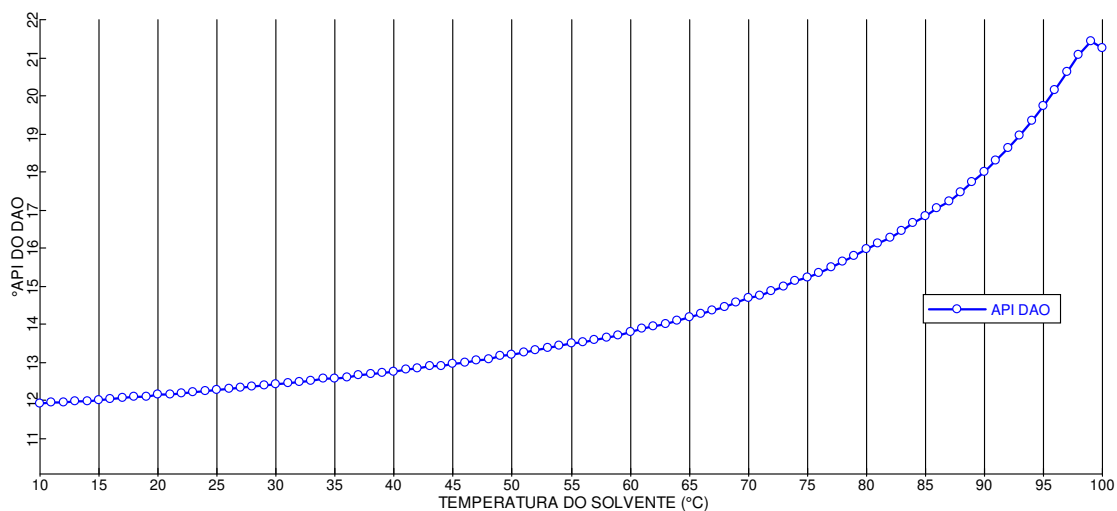


Figura 40. °API do ODES obtido em função da temperatura do solvente

A Figura 40 mostra que em temperaturas elevadas de extração maior será o grau API do ODES obtido, gerando produtos mais leves, o que indica uma menor quantidade de material asfáltico na corrente de ODES. Já a Figura 41 mostra um aumento no grau API do asfalto junto com a temperatura, o que é esperado, visto que na temperatura mais elevadas há um aumento na seletividade do propano.

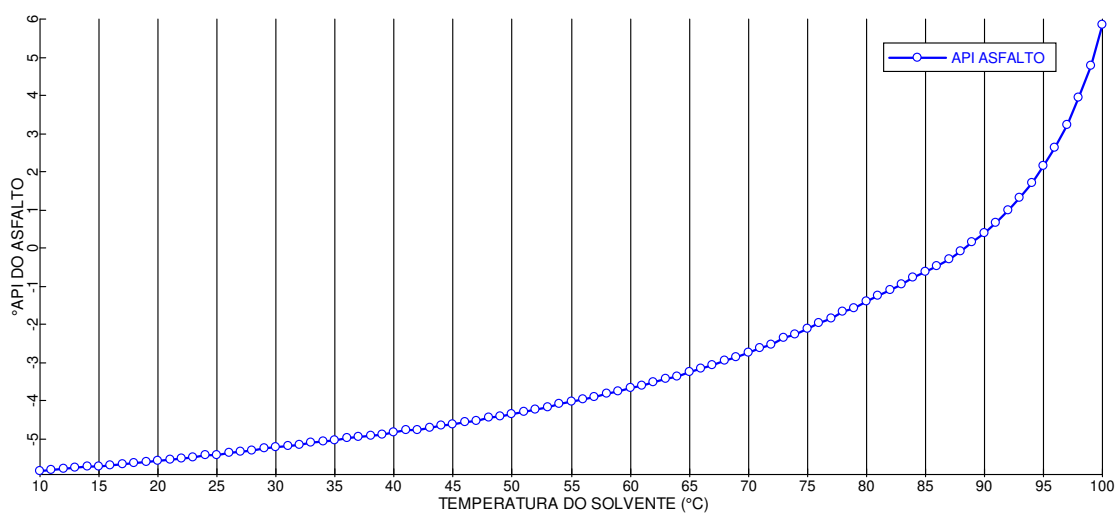


Figura 41. °API do Asfalto obtido em função da temperatura do solvente

A Figura 42 mostra a variação na viscosidade do ODES (produto) em função da temperatura do solvente usado na desasfaltação e a Figura 43 a variação de massa molar no mesmo produto. Analisando-as, percebe-se que quanto maior a temperatura do propano na coluna de extração, mais leve e menos viscoso será o ODES obtido. Sendo assim, opta-se em se trabalhar com temperaturas elevadas perto da temperatura crítica do propano. A temperatura ótima de operação nesta simulação foi 90°C a uma pressão de 45 bar, esta temperatura está próxima à temperatura crítica do propano que é 97,7°C.

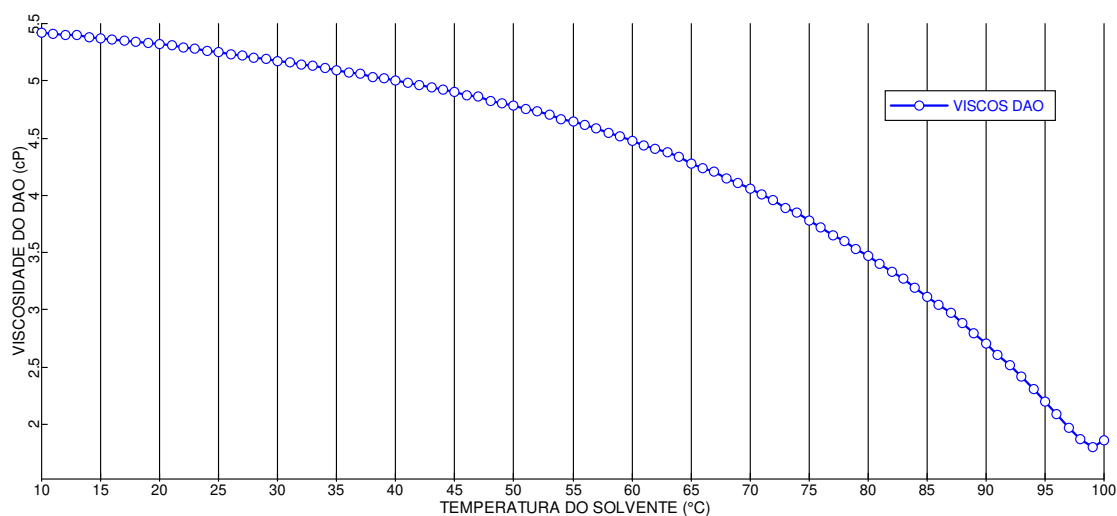


Figura 42. Viscosidade do ODES obtido em função da temperatura do solvente

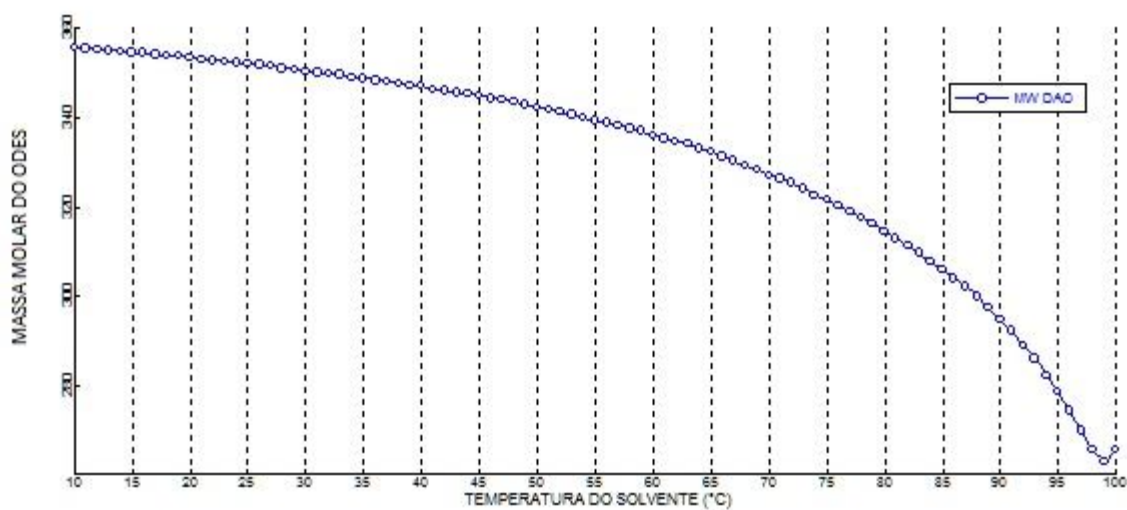


Figura 43. Massa molecular média do ODES obtido em função da temperatura do solvente.

A Figura 44 apresenta a concentração de enxofre no ODES (produto) em função da temperatura do solvente usado na desasfaltação. Observando-a percebe-se que com o aumento da temperatura, a quantidade de enxofre na corrente de extrato diminui, tendendo a um aumento depois da temperatura crítica do propano, concluindo assim, que a seletividade no ponto crítico do propano é alta.

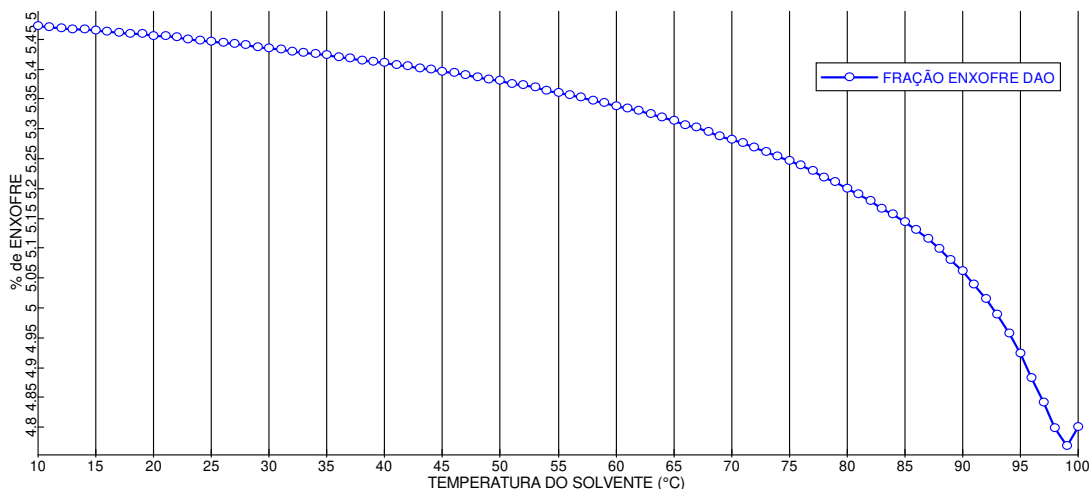


Figura 44. Teor de enxofre no ODES em função da temperatura do solvente

C) Avaliação da Pressão de Extração (PE)

A Figura 45 mostra a variação da curva de porcentagem de asfaltenos no ODES em função da pressão de operação no extrator, para uma temperatura de 90°C.

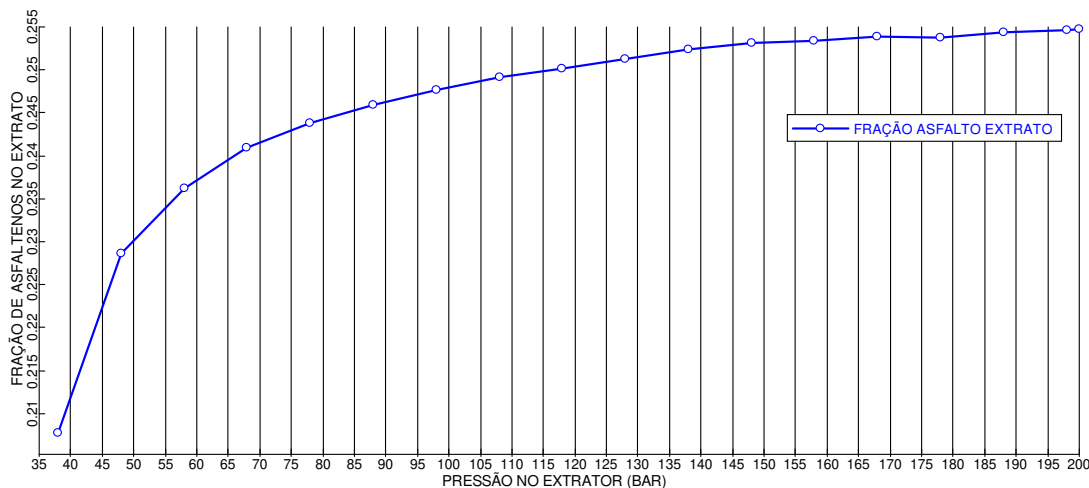


Figura 45. Fração de asfaltenos na corrente de Extrato em função da pressão do extrator ($T = 90^{\circ}\text{C}$).

As Figuras 46 e 47 mostram respectivamente a variação no grau API do ODES e asfalto obtidos em função da pressão na coluna de desasfaltação ($T = 90^{\circ}\text{C}$).

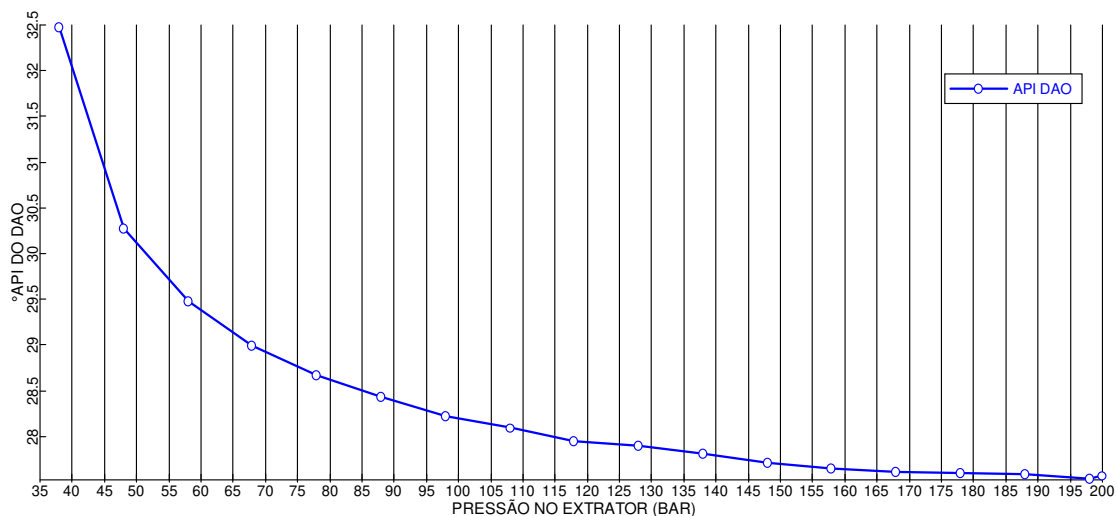


Figura 46. Grau API do ODES obtido em função da pressão do extrator ($T = 90^{\circ}\text{C}$).

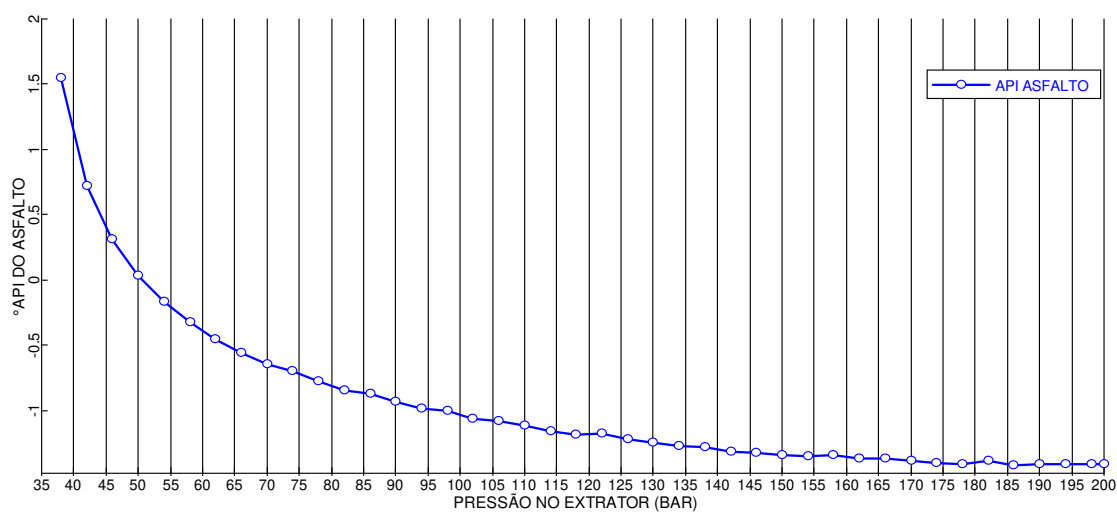


Figura 47. Grau API do Asfalto obtido em função da pressão do extrator ($T = 90^{\circ}\text{C}$).

A Figura 48 mostra a variação na viscosidade do produto ODES em função da pressão da coluna extratora ($T = 90^{\circ}\text{C}$). A Figura 49 a variação na massa molar e a Figura 50 o teor de enxofre no mesmo produto.

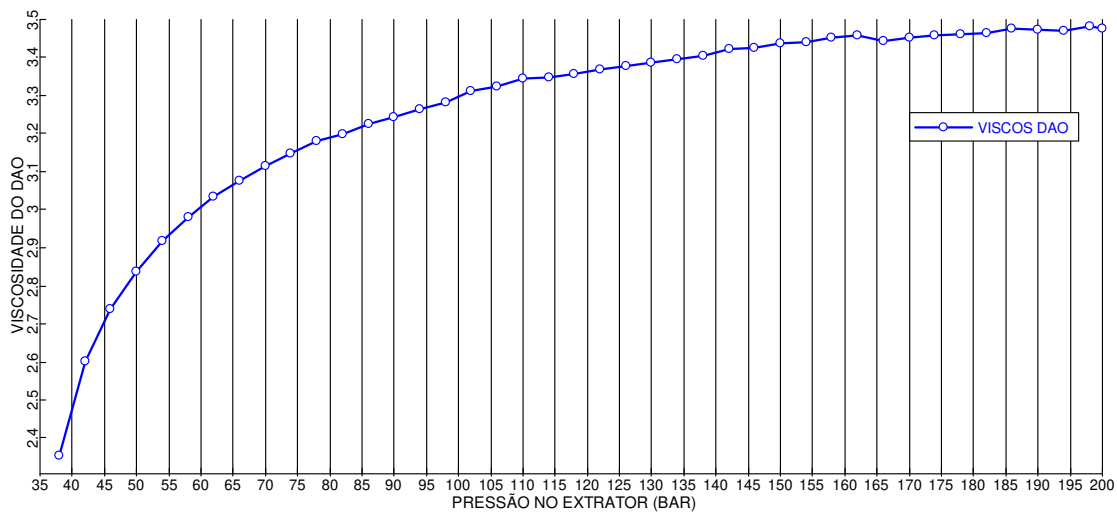


Figura 48. Viscosidade do ODES obtido em função da pressão do extrator

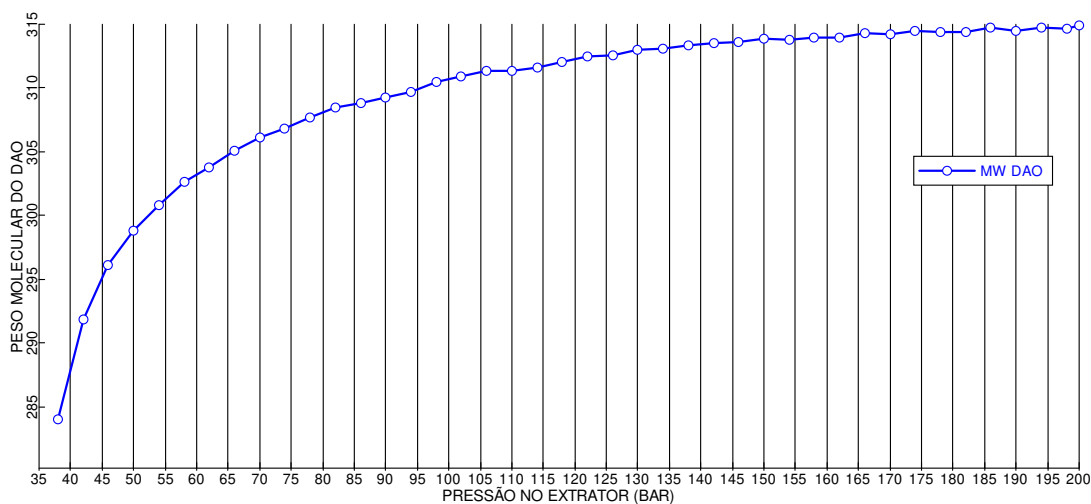


Figura 49. Massa molar média do ODES obtido em função da pressão do extrator

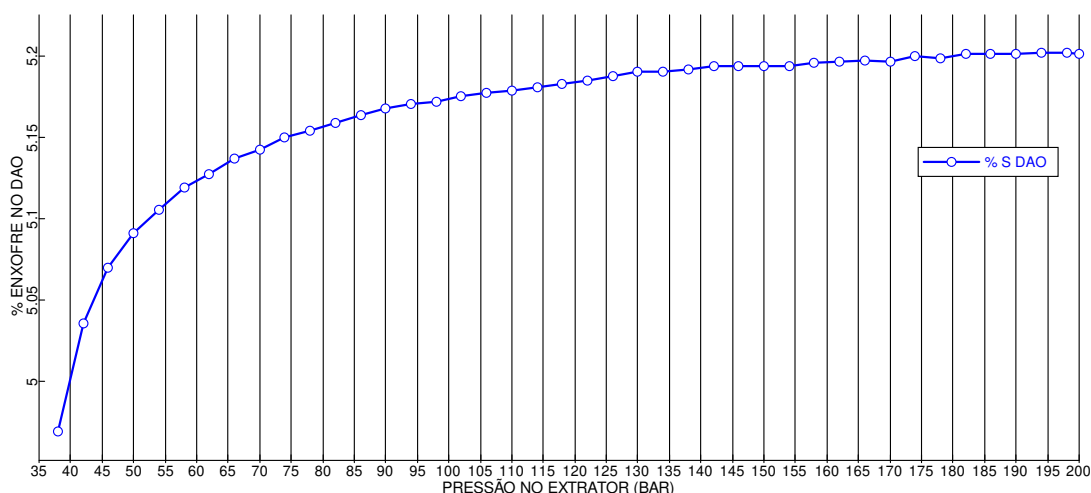


Figura 50. Teor de enxofre (%) na corrente de ODES em função da pressão do extrator

A análise sensitiva da pressão no extrator mostra que um aumento da pressão influencia no poder de solvência do solvente, já que constata-se um aumento na densidade do mesmo. As Figuras 48 a 50 evidenciam que quanto maior a pressão de operação no processo, maior a quantidade de materiais pesados na corrente de extrato. Sendo assim, conclui-se que não é vantajoso trabalhar com pressões muito elevadas para se obter uma separação efetiva entre leves e pesados.

Dessa maneira, trabalhar com pressões um pouco acima de pressão de vapor máxima, temperatura operacional, é a condição ideal a uma boa extração no processo de desasfaltação. Nesta simulação, a operação no extrator foi selecionada de modo a ser superior à pressão de vapor do propano a 90°C (37,7 bar) e também levemente acima da pressão crítica do propano (42 bar).

D) Avaliação do Número de Estágios no Extrator (N)

Na simulação apresentada como base, a estimativa inicial foi de $N = 10$ estágios. Para simplificar a análise sensitiva do número de estágios, apenas uma propriedade será avaliada nas correntes de EXTRATO e RASF, o teor de asfaltenos, evidenciando na Figura 51 e 52, respectivamente.

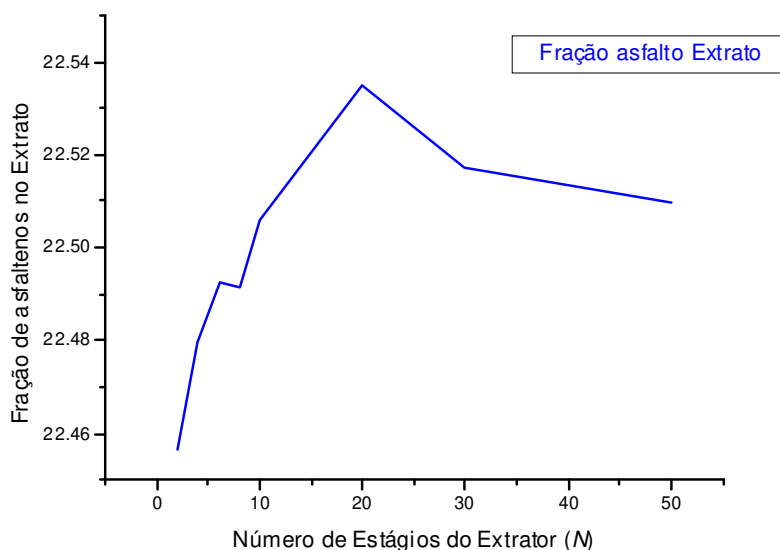


Figura 51. Fração de asfaltenos na corrente de RASF em função do número de estágios ideais na coluna extratora

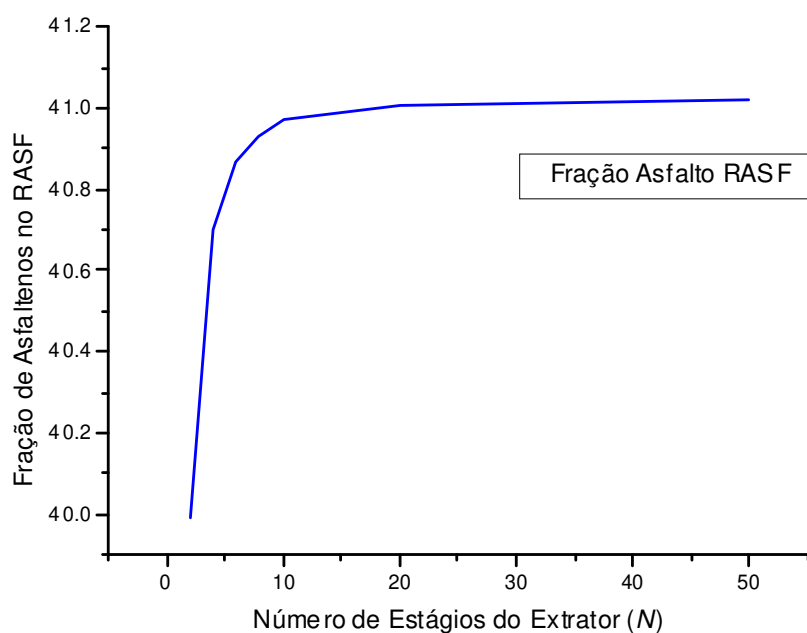


Figura 52. Fração de asfaltenos na corrente de PESADOS em função do número de estágios ideais na coluna extratora

Conclui-se através da análise sensitiva que para N acima de 10 estágios, não há mais variações na quantidade de asfaltenos presentes no RASF (PESADOS), enquanto que há um aumento nessa porcentagem na corrente de Extrato, o que não é de interesse para o processo.

E) Avaliação da Temperatura na SEPEPEXTR (TSEP)

A temperatura no vaso separador de ODES é uma variável importante no processo para separar com eficiência o solvente do ODES recuperando-o. Nesta etapa do processo o fenômeno de condensação retrógrada é usada, onde acontece uma queda de pressão, a qual é mantida constante e ao mesmo tempo acontece uma elevação brusca de temperatura no vaso separador. A Figura 53 mostra a vazão de solvente recuperado em função da temperatura do vaso separador de ODES, bem como sua concentração na Figura 54.

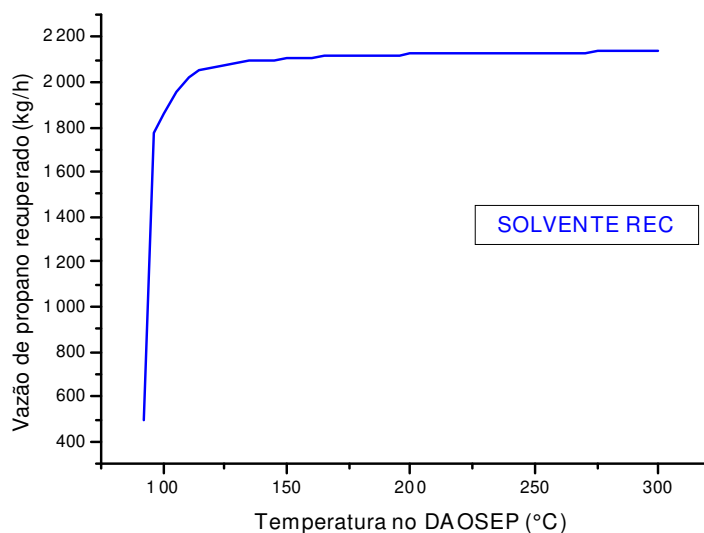


Figura 53. Vazão mássica de propano recuperado no SEP1 em função da temperatura

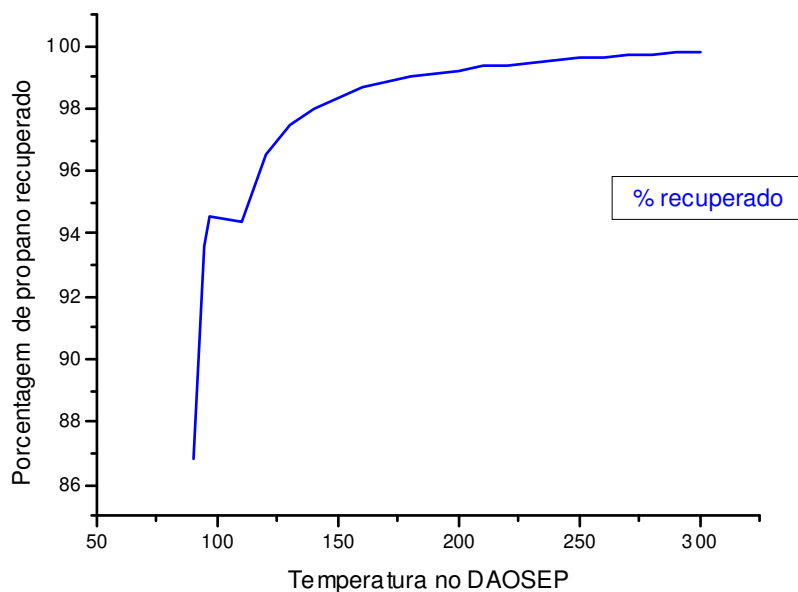


Figura 54. Porcentagem de propano recuperado no SEP1 em função da temperatura do vaso.

A Figura 55 mostra a variação na fração molar de propano obtido como corrente de topo do vaso SEP1 em função da temperatura de separação nesse vaso.

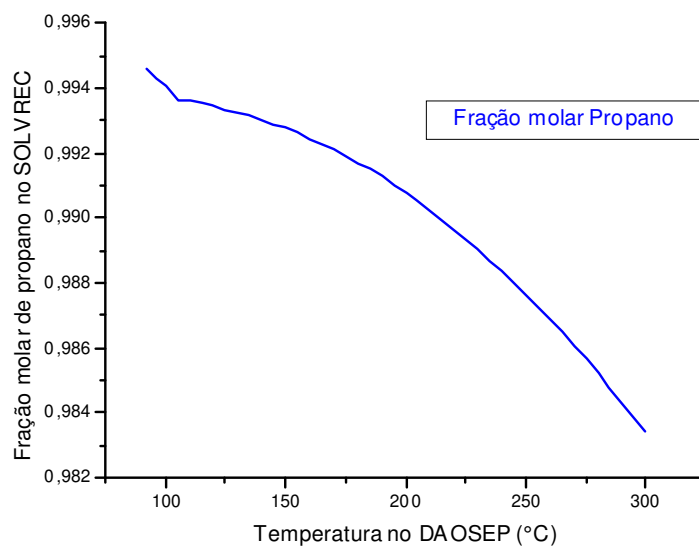


Figura 55. Fração molar de propano na corrente SOLVREC em função da temperatura no vaso de separação

As Figuras 53 a 55 mostram a eficiência da separação entre ODES e solvente. A Figura 53 mostra que para uma elevação da temperatura acima da temperatura crítica do propano ($\sim 97^{\circ}\text{C}$), acontece uma recuperação elevada do solvente e, conseqüentemente, uma precipitação do produto extraído é obtida. Observando-se a Figura 54, constata-se que conforme há um aumento na temperatura do vaso, a quantidade do solvente recuperado aumenta gradativamente, entretanto, a qualidade do solvente fica prejudicada conforme observa-se na Figura 55.

Sendo assim, conclui-se que temperaturas muito elevadas ($>200^{\circ}\text{C}$) não são adequadas, pois a pureza do solvente recuperado é reduzida com a transferência de frações de óleo. Dessa maneira, fica visível que o uso de temperaturas moderadas no SEPEEXTR na faixa de $100 - 200^{\circ}\text{C}$ são ideais para se obter uma boa separação do ODES e solvente.

Uma vez realizada uma análise do processo de desasfaltação utilizando-se um petróleo do banco de dados do próprio simulador, passou-se a estudar o processo com resíduo pesado brasileiro, fornecido e caracterizado pelo CENPES/PETROBRAS.

Como mencionado anteriormente esta simulação faz parte do trabalho de mestrado do aluno Quirino (2009); em conjunto com o aluno Viktor Cárdenas, o qual servirá como base para o desenvolvimento de simulações futuras.

4.2.3. Simulações do Processo de Desasfaltação com Resíduo Brasileiro

Com a finalidade de se aproximar dos resultados das simulações utilizando o banco de dados do Aspen Plus[®], conferindo maior fidedignidade ao estudo, realizaram-se simulações da desasfaltação de um resíduo brasileiro, o qual foi fornecido e algumas caracterizações foram cedidas pelo CENPES/PETROBRAS, resíduo $400^{\circ}\text{C}+$, nome fantasia Guarani.

Cabe ressaltar que algumas considerações foram utilizadas na caracterização do óleo que foi fornecido ao simulador, por isso, a realização de

uma simulação utilizando um óleo já caracterizado, ajudará a utilizar alguns parâmetros previamente já estabelecidos.

4.2.3.1. Caracterização do Óleo Guarani

Antes de montar a simulação do processo de desasfaltação, foi necessário caracterizar os componentes a serem utilizados. Para o sistema em estudo, algumas dificuldades foram encontradas, sendo a principal, a caracterização do óleo pesado, pois os dados sobre resíduos pesados são escassos.

Para realizar a caracterização de uma amostra no simulador Aspen Plus®, é necessário fornecer a curva PEV do petróleo, assim como a característica de cada corte. Além da curva PEV, é interessante também conhecer o grau API, a quantidade de metais (Ni, Va), a análise SARA e viscosidade para cada corte. É sempre interessante fornecer a maior quantidade de informações sobre o óleo que será estudado, pois dessa maneira, o simulador fará uma caracterização mais próxima ao real do óleo a ser estudado.

O simulador Aspen Plus® dispõe de modelos termodinâmicos que ajudam na predição das propriedades dos cortes gerados após caracterizar o petróleo de entrada, entre as correlações mais conhecidas encontram-se: Lee-Kesler, API-Twu e Aspen Plus®, todas essas correlações são usadas no cálculo das propriedades dos cortes de petróleo. Neste trabalho optou-se pela correlação do Aspen Plus®, a qual utiliza procedimentos usados pela “*American Petroleum Institute*” e modificações feitas pelo simulador comercial.

Na Tabela 22 encontram-se algumas propriedades do resíduo de entrada fornecidos ao simulador, assim como a curva PEV característica do resíduo em estudo e algumas propriedades físicas (Figura 56).

Tabela 22. Propriedades Físicas do resíduo Guarani 400 °C+

Resíduo Guarani 400 °C ⁺	
Grau API	5
Massa Molar (MM) - g/gmol	520
Densidade Específica (g/cm³)	0,98
SARA (%m/m)	
Saturados	39
Aromáticos	54
Resinas	5,2
Asfaltenos	1,8
(mg/kg)	
Enxofre	0,9
Asfaltenos	1,6
Ferro	0,5
Viscosidade	
A 40°C (mm ² /s)	18,02

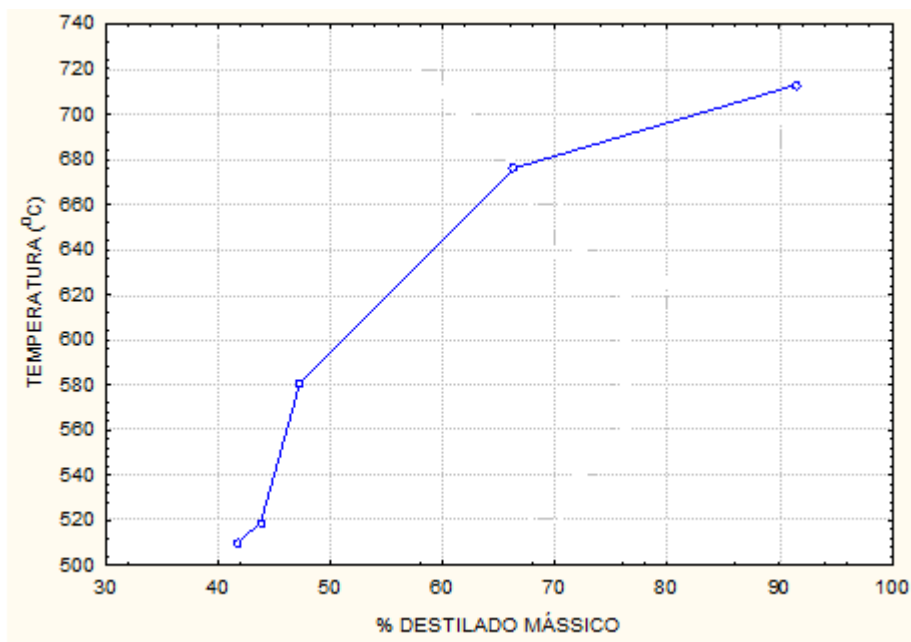


Figura 56. Curva PEV do RV Guarani (Petróleo Brasileiro fornecido pelo CENPES/PETROBRAS).

Nas Figuras 57 e 58 observa-se a relação entre o grau API, enxofre, fração de aromáticos e asfaltenos dos cortes fornecidos para a caracterização e a porcentagem de destilado mássico fornecido pelo CENPES/PETROBRAS, assim como alguns dados obtidos nos estudos realizados pelo grupo de destilação molecular na caracterização de petróleos pesados do grupo de destilação molecular do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP.

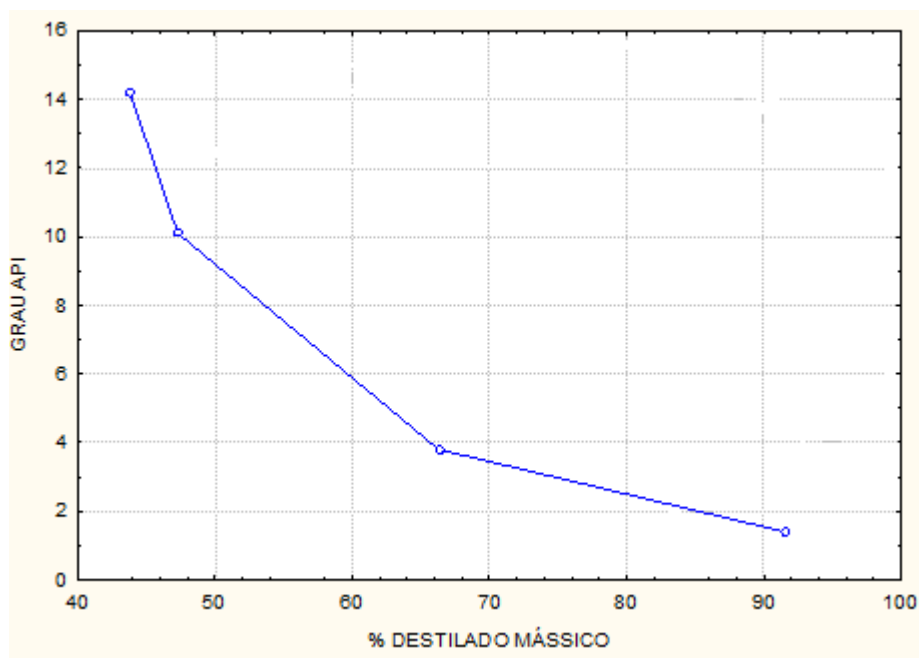


Figura 57. Propriedades físicas do RV Guarani – Grau API x % Destilado mássico.

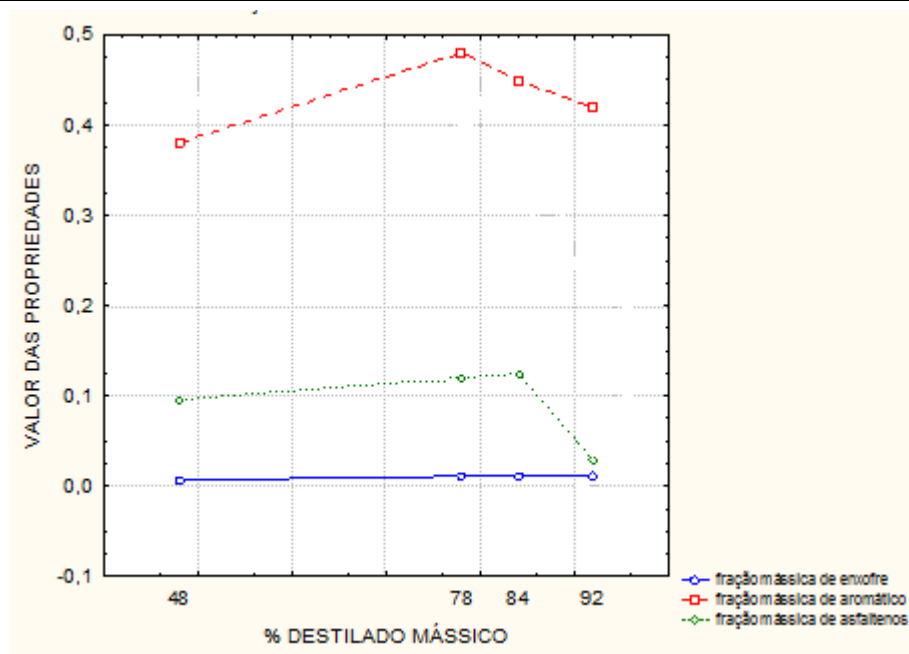


Figura 58. Propriedades físicas do RV Guarani– fração mássica de enxofre, fração mássica de aromáticos e fração mássica de asfaltenos x % Destilado mássico.

Uma vez terminada a caracterização do petróleo, o simulador gera uma série de pseudo-componentes, para diferentes faixas de temperatura, cada corte gerado terá suas respectivas características, como: grau API, ponto de ebulição, gravidade específica, UOPK, massa molar média, temperatura crítica e pressão crítica (Tabela 24).

4.2.3.2 Pseudo-componentes

Uma vez fornecidos os dados ao simulador, através das correlações termodinâmicas ele gera inúmeros dados das frações pertencentes ao petróleo em estudo, como T_c , P_c , grau API, densidade e massa molar média, estes dados podem ser observados na Tabela 23 e nas figuras a seguir.

Tabela 23. Caracterização do óleo pesado Guarani.

Pseudo- componentes	Ponto de Ebulição (°C)	Grau API	Densidade Específica	Massa Molecular (g/gmol)
PC243C	242,87	32,25	0,86	182,51
PC253C	253,13	31,12	0,87	190,13
PC267C	267,03	29,65	0,88	200,78
PC281C	280,93	28,23	0,89	211,85
PC295C	294,83	26,85	0,89	223,31
PC309C	308,77	25,52	0,90	235,22
PC323C	322,76	24,21	0,91	247,54
PC337C	336,75	22,94	0,92	260,27
PC350C	350,37	21,79	0,92	273,13
PC364C	364,19	20,59	0,93	286,44
PC378C	378,18	19,43	0,94	300,34
PC392C	392,08	18,32	0,94	314,52
PC406C	405,95	17,23	0,95	329,03
PC420C	419,78	16,18	0,96	343,84
PC440C	440,49	14,67	0,97	366,68
PC468C	468,29	12,68	0,98	398,27
PC495C	494,76	10,81	0,99	429,08
PC521C	521,06	9,54	1,00	462,79
PC551C	551,45	7,23	1,02	498,24
PC580C	579,95	5,39	1,03	532,85
PC608C	608,08	3,68	1,05	567,28
PC636C	636,14	1,88	1,06	600,16

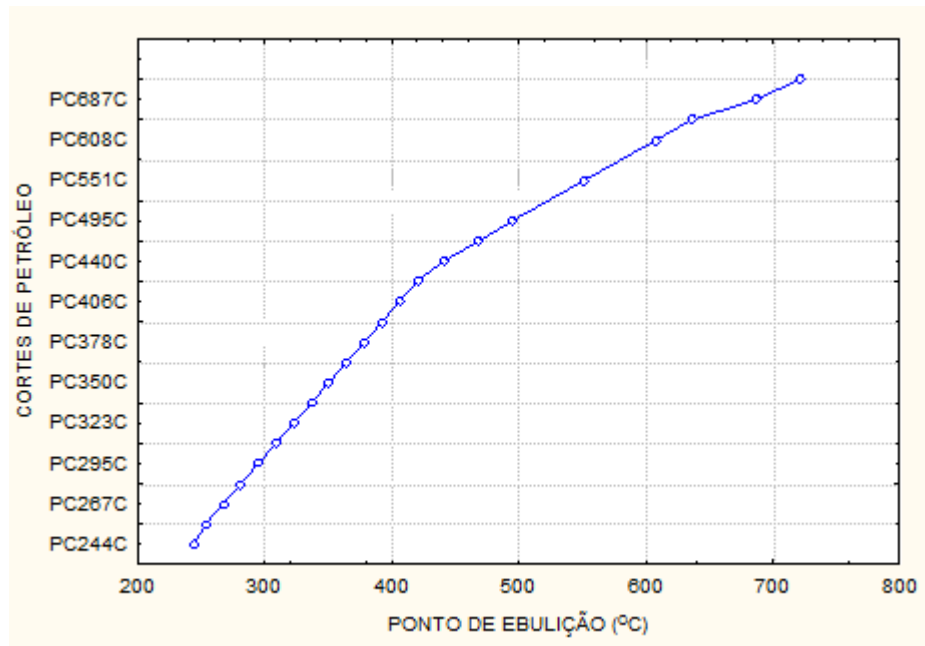


Figura 59. Pseudo-componentes gerados a partir da caracterização inicial do RV em função do ponto de ebulição (°C) dos cortes.

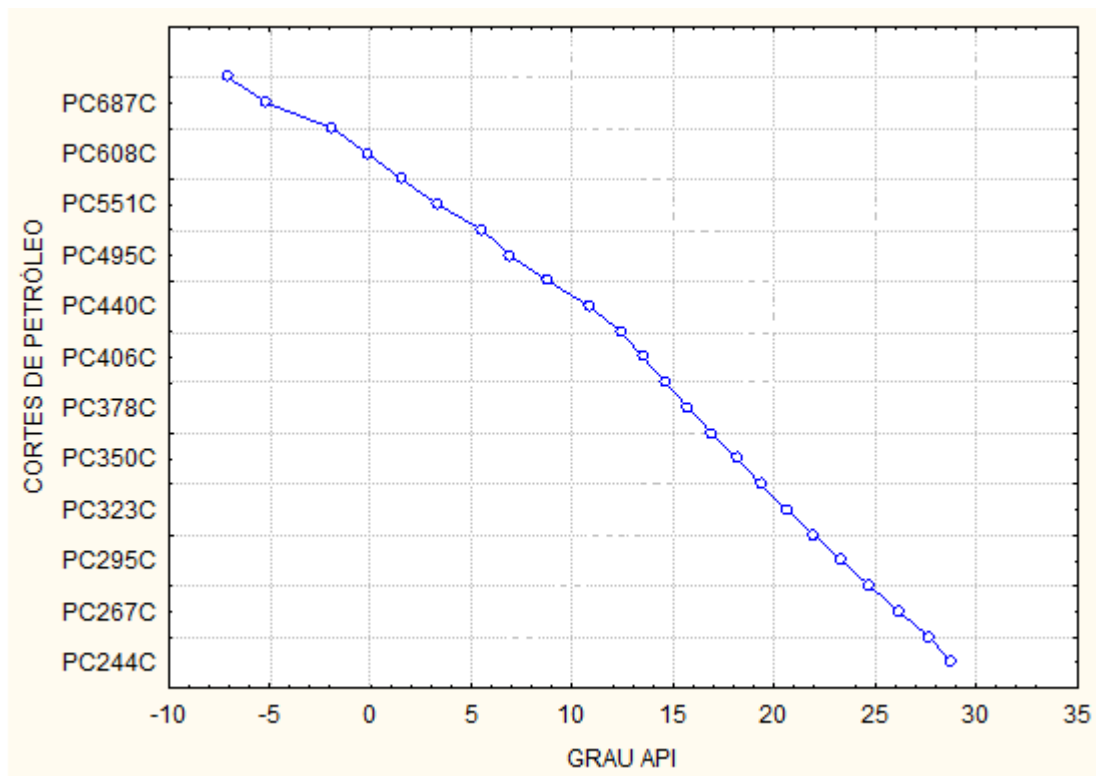


Figura 60. Pseudo-componentes gerados a partir da caracterização inicial do RV em função do Grau API dos cortes.

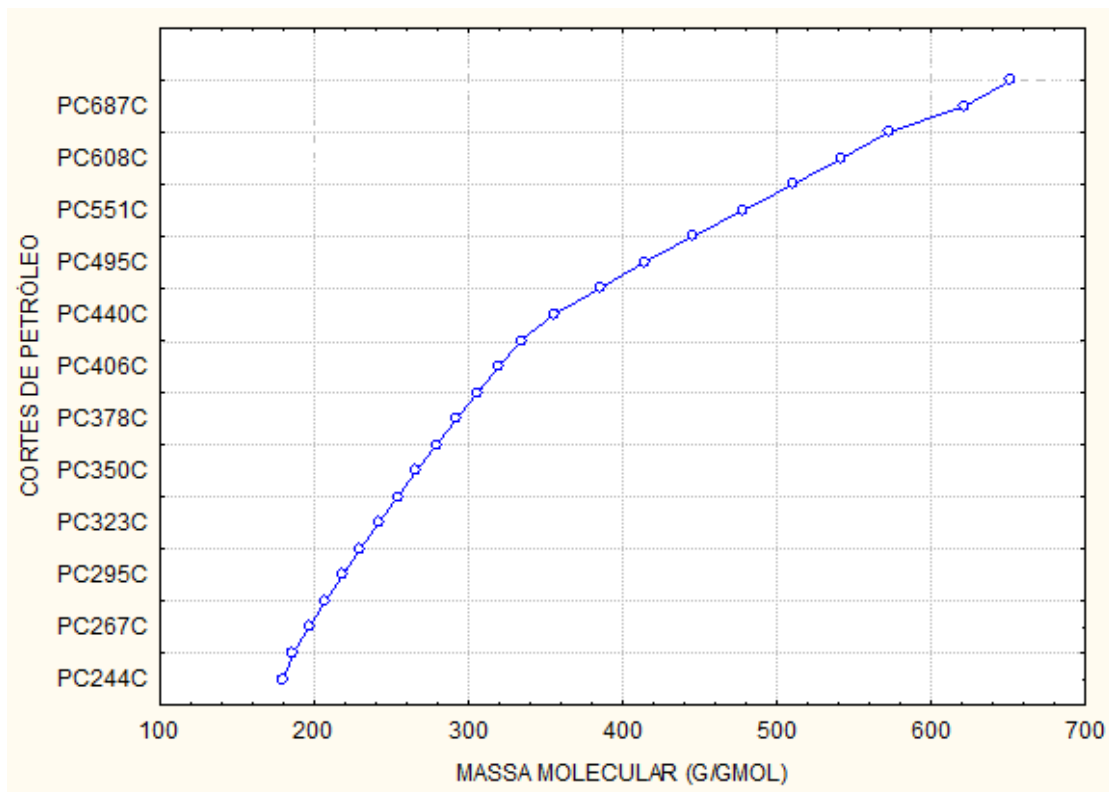


Figura 61. Pseudo-componentes gerados a partir da caracterização inicial do RV em função da massa molar média dos cortes (g/gmol).

Como pode-se observar nas Figuras 59 a 61, o comportamento dos pseudo-componentes em relação ao ponto de ebulição, massa molar e grau API, mostra-se coerente, já que quanto maior a temperatura de ponto de ebulição, obtém-se frações de petróleo mais pesadas e conseqüentemente esses cortes apresentam massa molar elevada e baixo grau API como pode-se observar. Isto também pode ser constatado nas Figuras 62 e 63, onde percebe-se que com o aumento da massa molar dos cortes o grau API dos mesmo diminui e que com o aumento do ponto de ebulição dos cortes o grau API também diminui como é esperado.

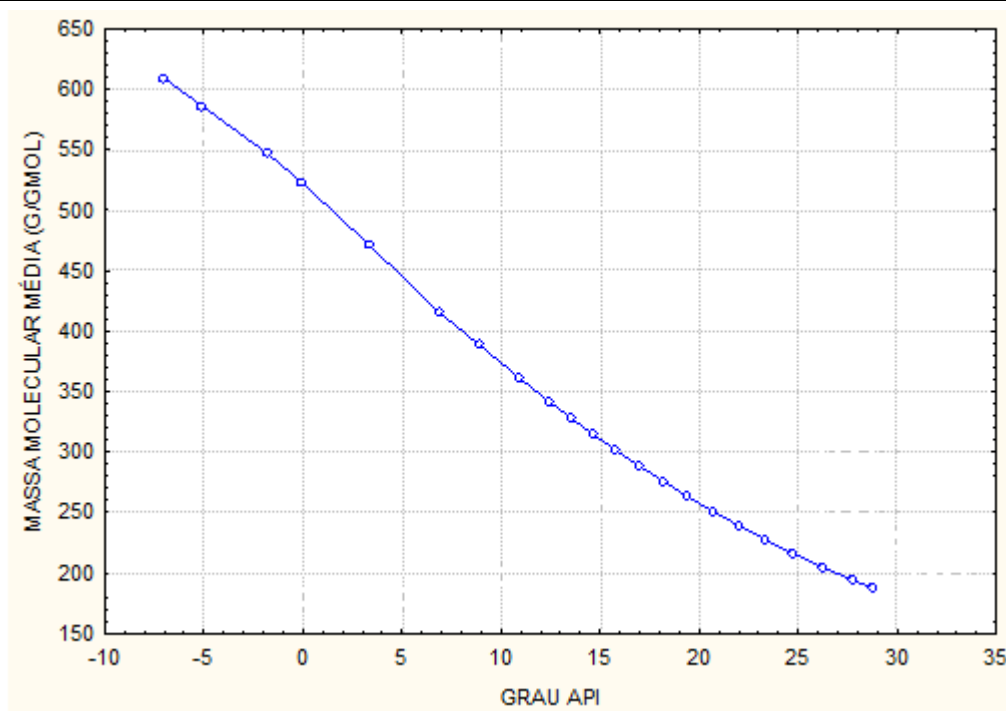


Figura 62. Massa molar dos pseudo-componentes em função do Grau API dos mesmos.

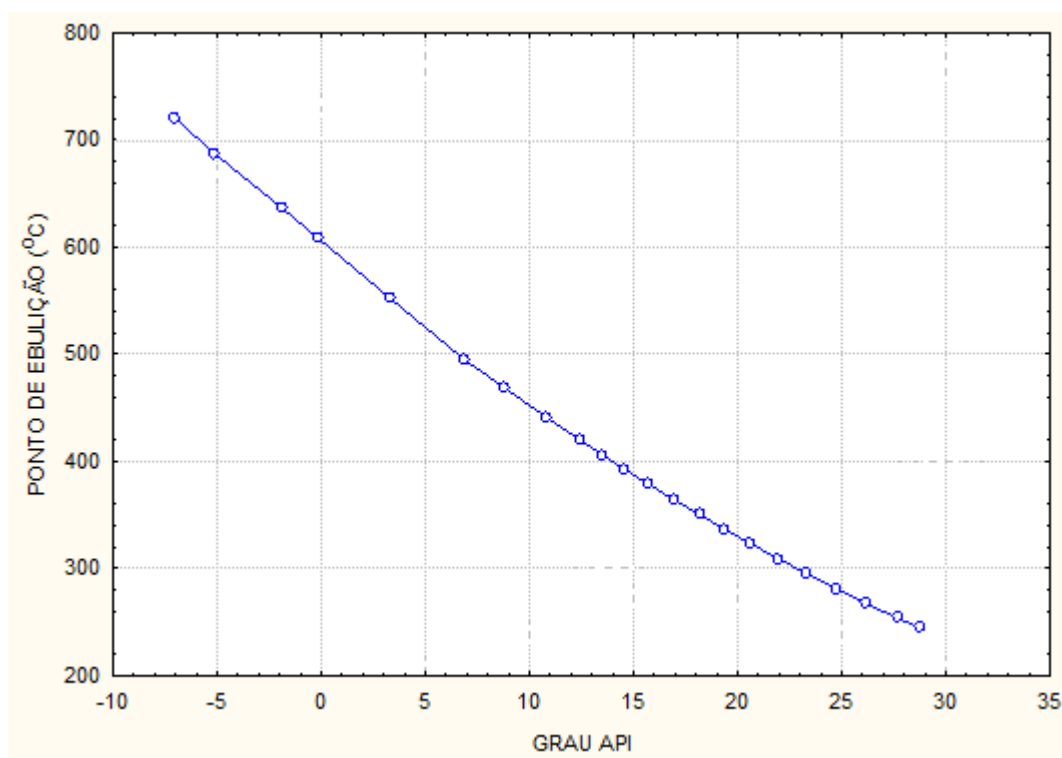


Figura 63. Ponto de ebulição (°C) dos pseudo-componentes em função do Grau API dos mesmos.

4.3. Processo de Desasfaltação a Propano

Este trabalho tem como um dos seus objetivos simular e otimizar o processo de desasfaltação, separando as frações leves das frações pesadas de uma carga de petróleo brasileiro proveniente da PETROBRAS (resíduo atmosférico ou de vácuo ou mesmo um petróleo pesado). Foram realizadas diferentes simulações: em condições normais de operação (refinaria) e usando a extração supercrítica, solvente em condições críticas e supercríticas.

O solvente usado neste trabalho é o propano, o qual é o mesmo solvente usado nos processos de desasfaltação nas refinarias da PETROBRAS. Como mencionado anteriormente, o propano é um hidrocarboneto de baixa massa molar, o que lhe permite dissolver hidrocarbonetos leves, separando-os dos componentes mais pesados como asfaltenos, resinas e metais. As frações leves extraídas podem ser utilizadas na geração de óleos lubrificantes, os quais possuem um elevado valor comercial.

Dessa maneira, a seguir serão mostradas diversas simulações, nas quais foram feitas variações nas principais variáveis de operação no extrator e manteve-se as condições nos separadores. Foram usadas condições de operação de refinaria, condições críticas do solvente, assim como condições supercríticas do propano. Além disso, trabalhou-se com temperaturas elevadas, mantendo-se a pressão relativamente baixa e vice-versa.

A seguir são apresentadas as simulações nas diferentes condições já especificadas.

4.3.1. Condição 1: Desasfaltação Convencional

No processo convencional de desasfaltação as condições utilizadas pelas refinarias no extrator são condições “moderadas” de extração, sendo que tanto a pressão, como a temperatura encontram-se abaixo das condições críticas do solvente utilizado na extração. Na Tabela 24, observa-se as condições utilizadas para este processo.

Tabela 24. Parâmetros de Desasfaltação Convencional.

	Extrator	Separador ODES	Separador PESADOS	Misturador	Trocador Calor 1	Trocador Calor 2
Temperatura (°C)	75	180	200	70	180	190
Pressão (bar)	36	15	15	35	15	15

Na Tabela 25 apresenta-se os valores das correntes de alimentação utilizadas para todas as simulações realizadas nas diversas simulações.

Tabela 25. Variáveis das Correntes de Alimentação.

	RV	Solvente de Extração	Solvente de Mistura
Vazão (kg/h)	200	600	50
Temperatura (°C)	75	75	75
Pressão (bar)	35	36	35

O modelo termodinâmico usado ainda é o *PSRK*, pois foi o modelo termodinâmico que apresentou melhor comportamento, além de facilitar o trabalho, já que não precisa fornecer parâmetros termodinâmicos, os quais são escassos para este tipo de processo.

Através dos os resultados obtidos pelo simulador para uma desasfaltação convencional (Tabela 26) observa-se que houve extração dos compostos mais leves na corrente de ODES, a qual apresenta uma vazão mássica de 72,66 kg/h, o que significa um rendimento moderado de ODES (36,33) em relação ao RV alimentado.

Tabela 26. Resultados das principais correntes de saída na desasfaltação convencional.

	EXTRATO	ODES	RAFINADO	PESADOS
Temperatura (°C)	81,77	160	78,62	180
Pressão (bar)	36	25	36	1
Vazão Mássica (kg/h)	709,61	72,66	140,38	128,91
Fração Vapor	0	0	0	0
Massa Molar Média (g/gmol)	48,21	232,11	287,50	565,06
Grau API	133,92	21,22	9,48	-2,77
Fração de Aromáticos	0,0007	0,012	0,32	0,38
Pseudo-componentes				
PC244C	0,49	0,31	1,8E-08	1,4E-08
PC253C	1,43	1,01	1,5E-07	1,2E-07
PC267C	1,54	1,19	5,2E-07	4,5E-07
PC281C	1,68	1,39	1,1E-07	1,1E-07
PC295C	1,86	1,63	4,8E-07	4,4E-07
PC309C	2,08	1,90	9,2E-07	8,7E-07
PC323C	2,51	2,36	2,1E-06	2,0E-06
PC337C	3,52	3,38	1,3E-05	1,3E-05
PC350C	4,26	4,15	3,3E-05	3,3E-05
PC364C	4,06	4,01	0,0002	0,0002
PC378C	4,54	4,50	0,0004	0,0004
PC392C	5,13	5,10	0,0029	0,0029
PC406C	5,76	5,73	0,0184	0,0184
PC420C	6,27	6,25	0,0544	0,0544
PC440C	11,89	11,88	1,0501	1,0498
PC468C	6,69	6,68	5,5830	5,5827
PC495C	4,64	4,64	8,1338	8,1337
PC521C	1,56	1,56	5,1614	5,1614
PC551C	0,34	0,34	2,4185	2,4185
PC580C	0,21	0,21	3,1295	3,1295
PC608C	0,15	0,15	4,5214	4,5214
PC636C	0,11	0,11	7,7327	7,7327
PC687C	0,17	0,17	66,087	66,087
PC721C	0,01	0,01	24,945	24,945

Confirma-se que os compostos mais leves saíram na corrente de ODES, pois analisando-se a massa molar e o grau API desta corrente, constata-se que estes valores ($MM = 232,11 \text{ g/gmol}$ e $\text{grau API} = 21,22$) em relação aos valores obtidos na corrente de PESADOS ($MM = 565,06 \text{ g/gmol}$ e $\text{grau API} = -2,7$) são coerentes, pois como é esperado os compostos de baixa massa molar e elevado grau API teriam que sair na corrente dos leves (ODES) e os compostos de massa molar elevada e grau API baixo teriam que sair na corrente dos PESADOS. Também podemos observar que a fração de aromáticos é maior na corrente dos PESADOS, confirmando que os compostos mais pesados não estão sendo solubilizados no propano.

Analisando-se a corrente de EXTRATO e RAFINADO, as quais são correntes onde com mistura de solvente e o produto desejado, pode-se observar que a maior parte do propano está sendo retirada pela parte superior do extrator e uma pequena parte do solvente fica misturada nos pesados. Uma vez separado o solvente do ODES, percebe-se que grande parte do propano pode ser reciclado e com um elevado grau de pureza, já que, a massa molar da corrente de solvente recuperado é aproximadamente 44 g/gmol , sendo esse valor a massa molar do propano puro.

No que diz respeito aos pseudo-componentes observando-se as correntes de ODES e de PESADOS, constata-se que na corrente de ODES a partir do PC244C até PC440C acontece um aumento no percentual de compostos para essa faixa de temperatura de ebulição dos compostos que são extraídos, mostrando que o ODES apresenta maior quantidade de compostos na faixa de temperatura de ebulição dos PC440C e após do PC440C, acontece um decréscimo no percentual de compostos extraídos. Ao mesmo tempo podemos observar que na corrente de PESADOS, o fenômeno inverso acontece, sendo que do PC244C até PC440C as quantidades de compostos extraídos são quase inexistentes e a partir de PC440C o valor aumenta, tendo seu pico mais elevado no PC687C, o que significa que os compostos nessa faixa de temperatura estão mais presentes no RV estudado. Isto pode ser facilmente observado na Figura 64 a seguir.

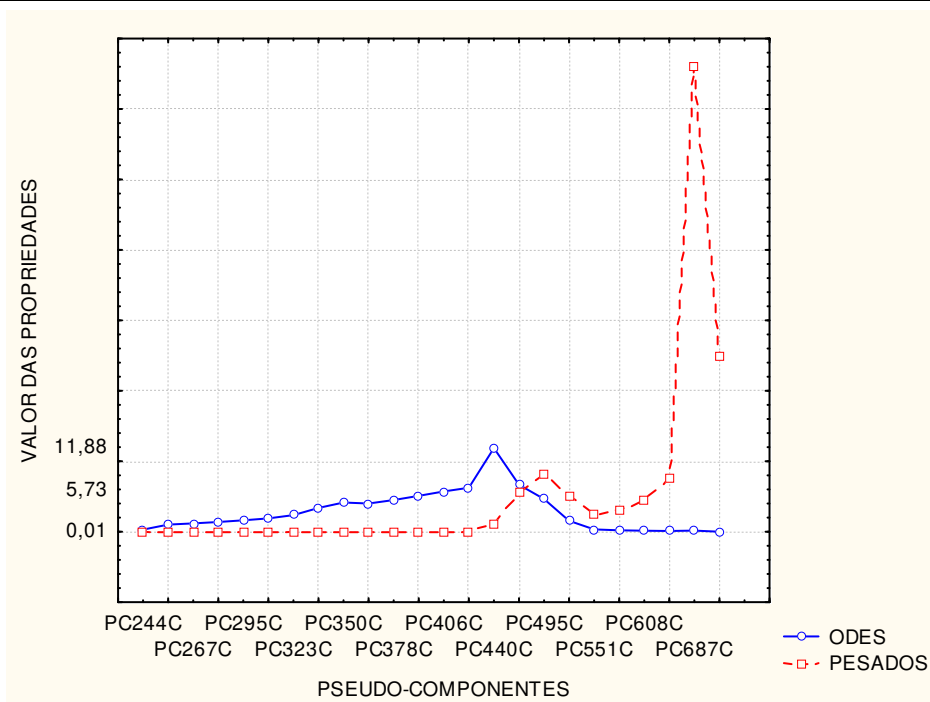


Figura 64. Distribuição dos pseudo-componentes nas correntes de ODES e PESADOS, para a condição 1. – valor das propriedades = porcentagem de material para cada temperatura.

4.3.2. Condição 2: Desasfaltação nas condições críticas do solvente

As condições de operação críticas do propano são variáveis na extração do ODES. Conforme Tabela 27, sendo que os resultados obtidos pelo simulador são apresentados na Tabela 28.

Tabela 27. Parâmetros de Desasfaltação nas condições críticas do propano.

	Extrator	Separador ODES	Separador PESADOS	Misturador	Trocador Calor 1	Trocador Calor 2
Temperatura (°C)	96,8	180	200	70	180	190
Pressão (bar)	42,66	15	15	35	15	15

Tabela 28. Resultados das principais correntes de saída na desasfaltação em condições críticas do solvente.

	EXTRATO	ODES	RAFINADO	PESADOS
Temperatura (°C)	108	160	107,5	180
Pressão (bar)	43	25	43	1
Vazão Mássica (kg/h)	622,9	0,1	227,1	196,8
Fração Vapor	0	0	0	0
Massa MolAr Média (g/gmol)	44,2	225,3	203,3	436,3
Grau API	146,8	22,4	21,7	3,1
Fração de Aromáticos	<0,1	<0,1	0,2	0,2
Pseudo-componentes				
PC244C	0,1	< 0,1	0,4	0,3
PC253C	0,3	< 0,1	1,1	0,9
PC267C	0,2	< 0,1	1,3	1,1
PC281C	0,2	< 0,1	1,5	1,3
PC295C	0,2	< 0,1	1,7	1,5
PC309C	0,2	< 0,1	1,9	1,8
PC323C	0,1	< 0,1	2,4	2,3
PC337C	0,1	< 0,1	3,4	3,3
PC350C	0,1	< 0,1	4,1	4,1
PC364C	0,1	< 0,1	4,0	3,9
PC378C	0,1	< 0,1	4,5	4,5
PC392C	0,1	< 0,1	5,1	5,1
PC406C	< 0,1	< 0,1	5,7	5,7
PC420C	< 0,1	< 0,1	6,3	6,3
PC440C	< 0,1	< 0,1	12,9	12,9
PC468C	< 0,1	< 0,1	12,3	12,3
PC495C	< 0,1	< 0,1	12,8	12,8
PC521C	< 0,1	< 0,1	6,7	6,7
PC551C	< 0,1	< 0,1	2,8	2,8
PC580C	< 0,1	< 0,1	3,3	3,3
PC608C	< 0,1	< 0,1	4,7	4,7
PC636C	< 0,1	< 0,1	7,9	7,9
PC687C	< 0,1	< 0,1	66,3	66,3
PC721C	< 0,1	< 0,1	25	25

Observa-se que houve extração dos compostos mais leves na corrente de ODES, no entanto a percentagem destes compostos extraídos é muito baixa (0,1 kg/h), mostrando que a eficiência da extração nestas condições são baixas e pouco favoráveis, provavelmente devido ao fato de que, nas condições críticas o propano apresenta uma densidade muito baixa em torno de 0,225 kg/dm³, dificultando a solubilidade dos componentes leves no solvente.

Analisando-se os valores de massa molar média, grau API e frações de aromáticos, das correntes de ODES e PESADOS, podemos concluir que os compostos mais leves saíram na corrente superior, já que os valores de massa molar dos pesados é quase o dobro da corrente de ODES ($MM_{\text{PESADOS}} = 436,3$ g/gmol e $MM_{\text{ODES}} = 225,3$ g/gmol) e o grau API da corrente de PESADOS (3,1), caracterizam um óleo ultra-pesado.

Com relação a corrente de EXTRATO e RAFINADO, as quais são correntes onde tem-se uma mistura entre solvente e produto, pode-se observar que a maior parte do propano está sendo retirada pela parte superior do extrator e uma pequena parte do solvente fica misturada nos PESADOS. Uma vez separado o solvente do ODES, percebe-se que grande parte do propano pode ser reciclado com alto grau de pureza.

Quando observamos as correntes de ODES e de PESADOS, no que diz respeito aos pseudo-componentes, constata-se que na corrente de ODES o teor de pseudo-componentes é muito baixo para todas as faixas de temperatura de ebulição. No entanto, na corrente de PESADOS existe um valor significativo de pseudo-componentes para cada temperatura de ebulição, tendo seu pico no PC687C, o que constata que pseudo-componentes de elevada massa molar predominam nesta corrente. A Figura 65 corrobora esta afirmação.

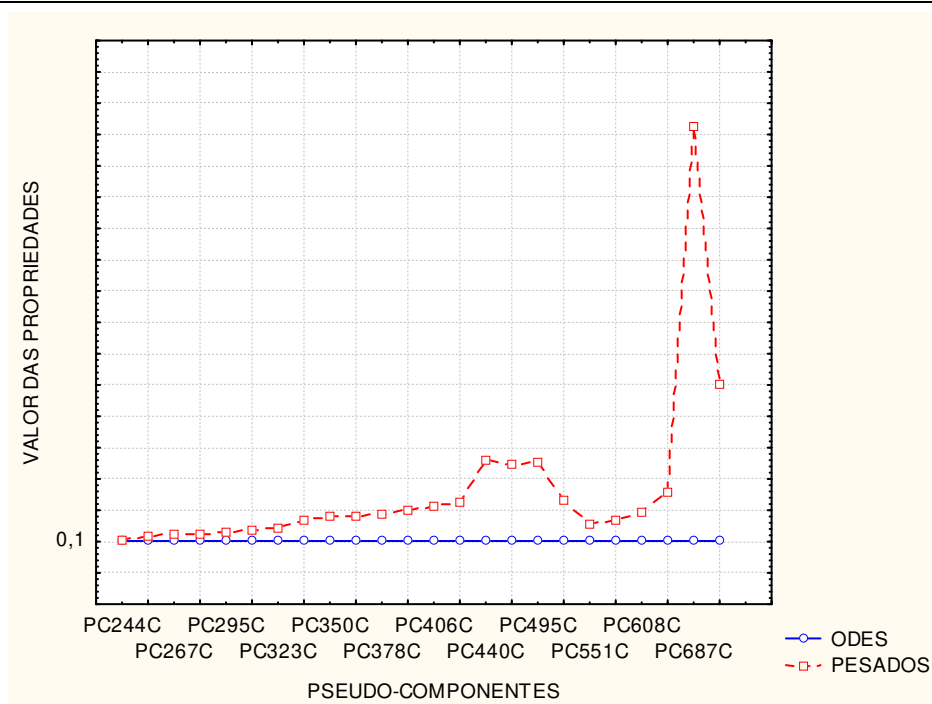


Figura 65. Distribuição dos pseudo-componentes nas correntes de ODES e PESADOS, para condição 2.– valor das propriedades = porcentagem de material para cada temperatura.

4.3.3. Condição 3: Desasfaltação em condições de pressão supercrítica e temperatura moderada.

Com o intuito de conhecer o comportamento da extração, optou-se por estudar simulações em diferentes condições de extração. Neste caso, usaram-se pressões supercríticas e temperaturas moderadas, como observa-se na Tabela 29.

Tabela 29. Parâmetros de Desasfaltação sob pressões supercríticas e temperaturas moderadas.

	Extrator	Separador ODES	Separador PESADOS	Misturador	Trocador Calor 1	Trocador Calor 2
Temperatura (°C)	78	180	200	70	180	190
Pressão (bar)	180	15	15	35	15	15

Na Tabela 30, apresentam-se os resultados obtidos no simulador para a condição 3.

Tabela 30. Resultados das principais correntes de saída na desasfaltação

	EXTRATO	ODES	RAFINADO	PESADOS
Temperatura (°C)	77,3	160	78,1	180
Pressão (bar)	180	25	180	1
Vazão Mássica (kg/h)	744,7	106,2	105,3	96,7
Fração Vapor	0	0	0	0
Massa Molar (g/gmol)	50,1	261,7	298,2	617,2
Grau API	128,4	17	7,5	-5,1
Fração de Aromáticos	<0,1	0,1	0,4	0,4
Pseudo-componentes				
PC244C	0,5	0,3	< 0,1	< 0,1
PC253C	1,4	1,1	< 0,1	< 0,1
PC267C	1,5	1,3	< 0,1	< 0,1
PC281C	1,7	1,5	< 0,1	< 0,1
PC295C	1,9	1,7	< 0,1	< 0,1
PC309C	2,1	1,9	< 0,1	< 0,1
PC323C	2,5	2,4	< 0,1	< 0,1
PC337C	3,5	3,4	< 0,1	< 0,1
PC350C	4,3	4,2	< 0,1	< 0,1
PC364C	4,1	4	< 0,1	< 0,1
PC378C	4,5	4,5	< 0,1	< 0,1
PC392C	5,1	5,1	< 0,1	< 0,1
PC406C	5,8	5,8	< 0,1	< 0,1
PC420C	6,3	6,3	< 0,1	< 0,1
PC440C	12,9	12,9	< 0,1	< 0,1
PC468C	12,3	12,3	< 0,1	< 0,1
PC495C	12,8	12,8	< 0,1	< 0,1
PC521C	6,7	6,7	< 0,1	< 0,1
PC551C	2,5	2,5	0,3	0,3
PC580C	2,1	2,1	1,2	1,2
PC608C	1,9	1,9	2,7	2,7
PC636C	1,9	1,9	6	6
PC687C	4,6	4,6	61,7	61,7
PC721C	0,2	0,2	24,7	24,7

Neste caso o processo de extração apresentou um rendimento de aproximadamente 53% de ODES. Com um aumento significativo da pressão, aconteceu um aumento no rendimento na corrente de ODES, entretanto, observando os valores de massa molar (261,7 g/gmol) e grau API (17), pode-se concluir que a extração não foi tão seletiva, pois houve arraste de componentes pesados pelo solvente, os quais são responsáveis pelo aumento da massa molar do ODES e conseqüentemente diminuição do grau API.

Quanto aos pseudo-componentes, verifica-se que na corrente de ODES, componentes com ponto de ebulição médio formam grande parte da corrente. E na corrente de PESADOS, os compostos começam a aparecer no PC636C (Figura 66), confirmando a presença de compostos pesados como esperado.

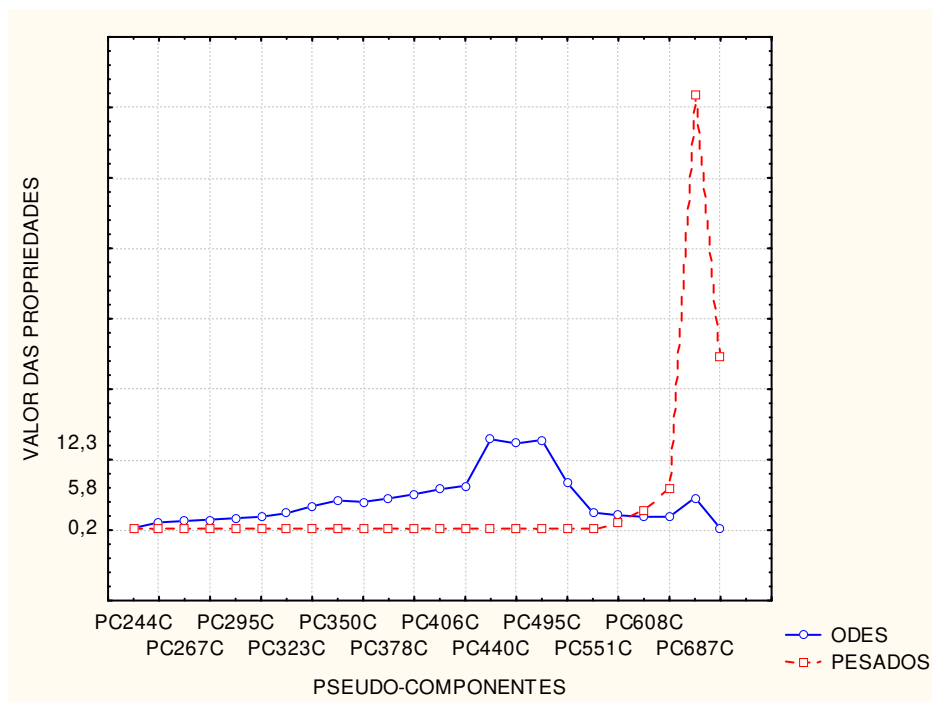


Figura 66. Distribuição dos pseudo-componentes nas correntes de ODES e PESADOS, para condição 3.— valor das propriedades = porcentagem de material para cada temperatura.

4.3.4. Condição 4: Desasfaltação em condições de temperatura supercrítica e pressão moderada.

As condições de operação da desasfaltação com pressões acima da pressão crítica do propano e temperatura supercrítica estão na Tabela 31.

Tabela 31. Parâmetros de Desasfaltação nas condições de temperaturas supercríticas e pressões moderadas.

	Extrator	Separador ODES	Separador PESADOS	Misturador	Trocador Calor 1	Trocador Calor 2
Temperatura (°C)	150	180	200	70	180	190
Pressão (bar)	75	15	15	35	15	15

A Tabela 32 mostra que nestas condições de operação, o processo extrativo apresenta um rendimento de ODES de aproximadamente 3,5%, o qual é muito baixo. Porém uma vantagem é que trata-se de uma extração muito seletiva, já que a corrente de ODES é formada na sua maioria por pseudo-componentes de baixo ponto de ebulição, característica como baixa massa molar (197,1 g/gmol) e elevado grau API (27), tornando-o um produto interessante para produção de lubrificantes.

Pode-se observar que a corrente de PESADOS, apresentou um rendimento elevado, quase todos os pseudo-componentes de massa molar elevada ficaram precipitados, dessa maneira, a corrente apresentou uma massa molar média de 451,2 g/gmol e um grau API de 2,4, caracterizando uma substância pesada, além de apresentar um teor de aromáticos elevado. Na Figura 67, observa-se a distribuição dos pseudo-componentes nas diferentes temperaturas de ebulição.

Tabela 32. Resultados das principais correntes de saída na desasfaltação em condições críticas do solvente.

	EXTRATO	ODES	RAFINADO	PESADOS
Temperatura (°C)	147,5	160	151,1	180
Pressão (bar)	75	25	75	1
Vazão Mássica (kg/h)	642	6,7	208	189
Fração Vapor	0	0	0	0
Massa Molar (g/gmol)	44,7	197,1	247	451,2
Grau API	145,1	26,8	15,3	2,4
Fração de Aromáticos	<0,1	<0,1	0,2	0,3
Pseudo-componentes				
PC244C	0,4	0,1	0,1	0,1
PC253C	1,1	0,2	0,4	0,3
PC267C	1	0,3	0,6	0,5
PC281C	1	0,3	0,7	0,6
PC295C	0,9	0,4	1	0,9
PC309C	0,8	0,4	1,3	1,2
PC323C	0,8	0,5	1,7	1,7
PC337C	0,9	0,6	2,7	2,6
PC350C	0,9	0,7	3,4	3,4
PC364C	0,6	0,5	3,4	3,4
PC378C	0,5	0,5	4	4
PC392C	0,5	0,4	4,7	4,7
PC406C	0,4	0,4	5,4	5,4
PC420C	0,3	0,3	6	6
PC440C	0,4	0,4	12,6	12,6
PC468C	0,1	0,1	12,1	12,1
PC495C	0,1	0,1	12,7	12,7
PC521C	< 0,1	< 0,1	6,7	6,7
PC551C	< 0,1	< 0,1	2,8	2,8
PC580C	< 0,1	< 0,1	3,3	3,3
PC608C	< 0,1	< 0,1	4,7	4,7
PC636C	< 0,1	< 0,1	7,9	7,9
PC687C	< 0,1	< 0,1	66,3	66,3
PC721C	< 0,1	< 0,1	25	25

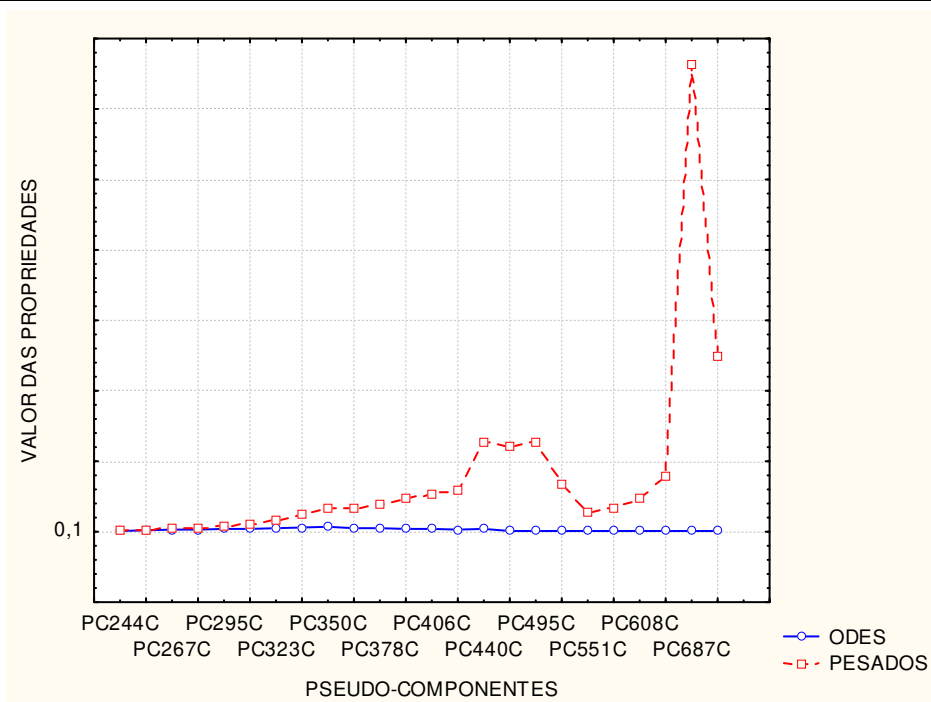


Figura 67. Distribuição dos pseudo-componentes nas correntes de ODES e PESADOS, para condição 4.– valor das propriedades = porcentagem de material para cada temperatura.

4.3.5. Condição 5: Desasfaltação em condições Supercríticas (pressão e temperatura)

Simulações utilizando-se condições de pressões e de temperaturas supercríticas do propano foram realizadas., (Tabela 33) e os resultados destes testes encontram-se na Tabela 34.

Tabela 33. Parâmetros de Desasfaltação nas condições supercríticas do propano.

	Extrator	Separador ODES	Separador PESADOS	Misturador	Trocador Calor 1	Trocador Calor 2
Temperatura (°C)	140	180	200	70	180	190
Pressão (bar)	180	15	15	35	15	15

Tabela 34. Resultados das principais correntes de saída na desasfaltação em condições supercríticas do solvente

	EXTRATO	ODES	RAFINADO	PESADOS
Temperatura (°C)	111,8	160	140,9	180
Pressão (bar)	180	25	180	1
Vazão Mássica (kg/h)	186,6	164,3	663,4	28,4
Fração Vapor	0	0	0	0
Massa Molar (g/gmol)	200,6	387	46,5	355
Grau API	21,4	4,4	139,2	10,1
Fração de Aromáticos	0,2	0,3	<0,1	0,1
Pseudo-componentes				
PC244C	0,2	0,2	0,3	< 0,1
PC253C	0,7	0,7	0,7	< 0,1
PC267C	0,8	0,8	0,8	< 0,1
PC281C	0,8	0,8	0,9	0,1
PC295C	0,9	0,9	1	0,1
PC309C	1	1	1,1	0,2
PC323C	1,2	1,2	1,3	0,3
PC337C	1,7	1,7	1,8	0,6
PC350C	2,1	2,1	2,2	0,9
PC364C	2,1	2,1	2	1,1
PC378C	2,4	2,3	2,2	1,5
PC392C	2,8	2,8	2,4	1,8
PC406C	3,2	3,2	2,5	2,2
PC420C	3,6	3,6	2,7	2,5
PC440C	7,9	7,9	5	4,8
PC468C	8,4	8,4	3,9	3,9
PC495C	9,4	9,4	3,4	3,4
PC521C	5,2	5,2	1,5	1,5
PC551C	2,3	2,3	0,5	0,5
PC580C	2,9	2,9	0,4	0,4
PC608C	4,3	4,3	0,4	0,4
PC636C	7,4	7,4	0,5	0,5
PC687C	64,6	64,6	1,7	1,7
PC721C	24,8	24,8	0,2	0,2

Nos estudos realizados com condições supercríticas de pressão (180 bar) e temperatura (140 °C) no processo de desasfaltação, observa-se que o rendimento de ODES foi elevado em relação a corrente de PESADOS, sendo que aproximadamente 82% dos pseudo-componentes presentes no óleo alimentado foi extraído. No entanto, observando as características da corrente de ODES constata-se que a qualidade do produto não é a mais ideal para produção de óleo lubrificante, pois analisando-se o grau API (4,4), massa molar e a fração de aromáticos, trata-se de um óleo muito pesado. Desta maneira, seria necessário outras operações para sua transformação em lubrificantes.

Na corrente de PESADOS aconteceu uma diminuição no valor da massa molar média, isso pode ter acontecido já que fração de pseudo-componentes leves ficaram no extrator, assim como grande parte do propano também não saiu na corrente de extrato.

Analisando as correntes de ODES e PESADOS em relação aos pseudo-componentes, verifica-se que na corrente de ODES no PC687C, acontece uma máxima extração, os quais são os responsáveis pelo elevado rendimento. Isto deve-se a uma extração forçada, na qual a utilização de elevadas pressões e temperaturas favorecem o rendimento no extrato, no entanto a qualidade do produto fica prejudicada, pois a corrente apresenta características indesejadas (Figura 68).

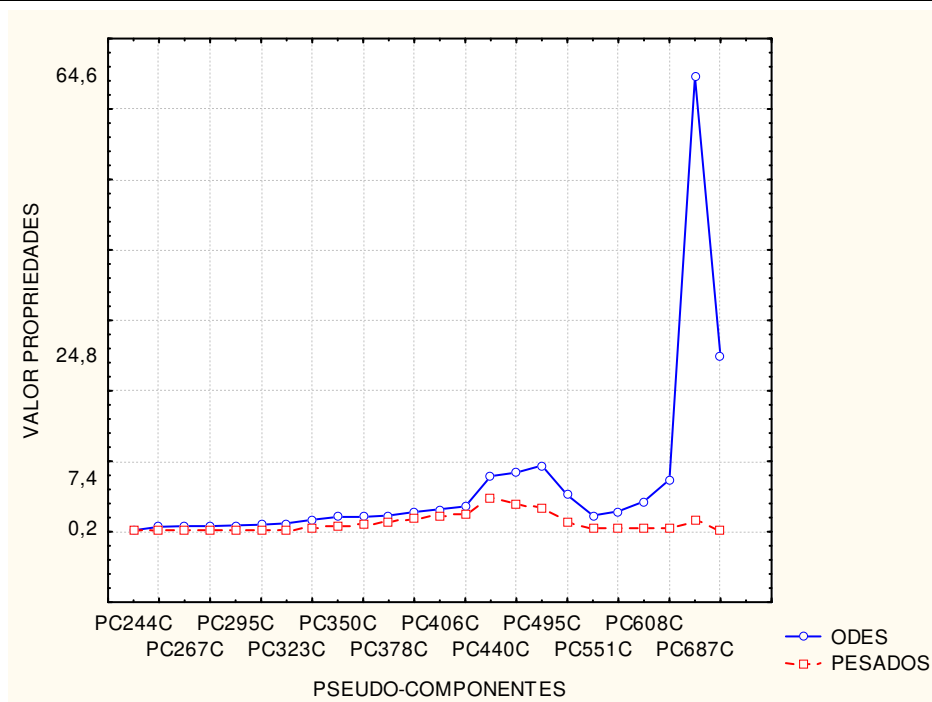


Figura 68. Distribuição dos pseudo-componentes nas correntes de ODES e PESADOS, para condição 5.– valor das propriedades = porcentagem de material para cada temperatura.

Uma vez realizadas as simulações montou-se uma tabela comparativa das 5 condições estudadas neste trabalho, onde o rendimento, massa molar média e grau API são analisados (Tabela 35).

Tabela 35. Comparação das 5 condições estudadas.

	Condição				
	1	2	3	4	5
Rendimento ODES (%)	36,3	0,05	53,1	3,5	82,2
Massa Molar Média (g/gmol)	232,11	225,3	261,7	197,1	387
Grau API	21,22	22,4	17	26,8	4,4

Conclui-se que dentre as 5 condições, a condição 3 seria a mais indicada, pois apresenta um rendimento razoável comparado com as outras condições

estudadas, além de apresentar propriedades interessantes para produção de lubrificantes, já que a massa molar média é relativamente baixa e o grau API é de um óleo não muito pesado.

Assim, a técnica de planejamento experimental, pode ser uma ferramenta importante para avaliar o ponto ótimo, aproveitando da melhor forma possível a influência positiva de cada variável no processo de desasfaltação.

Cabe ressaltar que a escolha dos pontos máximos e mínimos para a montagem do planejamento não são muito simples, pois temos que levar em conta as limitações físicas do equipamento, assim como o comportamento do solvente a determinadas temperaturas e pressões, pois sabe-se que a extração depende das propriedades do solvente.

Com estudos mais aprofundados os produtos oriundos do processo de desasfaltação sob condições 1, 2, 3, 4 e 5 ainda podem ser empregados para gerar produtos com outros fins específicos.

4.4. Planejamento Experimental da Simulação

Uma vez realizadas as simulações, onde diferentes condições de operação foram avaliadas, optou-se em realizar uma análise estatística. O planejamento fatorial completo foi empregado com a finalidade de otimização do processo.

As variáveis foram estudadas dentro das limitações encontradas na montagem do processo no simulador. Utilizou-se como fatores a Temperatura e a Pressão do extrator, e como respostas: Rendimento (vazão mássica em kg/h), Massa Molar (kg/kgmol) e grau API da corrente de topo ODES.

A Tabela 36 mostra os valores máximos e mínimos, assim como o ponto central selecionados para este estudo. Os valores de pressão e temperatura empregados tiveram como base, valores utilizados na indústria (-1) e valores em condições supercríticas do solvente (+1).

Tabela 36. Fatores e níveis estudados no planejamento experimental completo (2^2 com um ponto central)

	-1	0	1
Pressão	35	60	85
Temperatura	50	85	120

Na Tabela 37 pode-se observar a matriz de planejamento com variáveis reais e codificadas e as respostas obtidas na simulação. Optou-se por analisar estatisticamente os resultados da corrente de ODES, por se tratar da corrente de maior interesse para este estudo.

Tabela 37. Matriz experimental do planejamento fatorial completo (2^2 com um ponto central) com as variáveis reais e codificadas, e resultados da análise das correntes de desasfaltação

Ensaio	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	ODES			RASf		
			Rendi- mento (kg/h)	MM (kg/kg mol)	°API	Rendi- mento (kg/h)	MM (kg/kg mol)	°API
1	35 (-1)	50 (-1)	99,4	196,4	21,5	103,5	521,4	-3,1
2	85 (+1)	50 (-1)	104,5	202,1	20,5	98,5	524,9	-3,3
3	35 (-1)	120 (+1)	0,1	174,4	25,4	197,2	332,4	5,7
4	85 (+1)	120 (+1)	174,4	307,1	7,1	27,8	245,1	14,4
5 (PC)	60 (0)	85 (0)	91,6	189,4	22,7	111,0	510,6	-2,6

PC: ponto central

Analisando-se os resultados acima, observa-se que o ensaio 4 apresentou maior rendimento em ODES, entretanto com o aumento deste rendimento a seletividade dos compostos cai, o que reflete-se na qualidade do ODES gerado (MM elevada e °API baixo). O oposto ocorre no ensaio 3, onde o ODES obtido é de grande qualidade, mas o rendimento é mínimo.

Também percebe-se que com temperaturas baixas o rendimento não sofre grande variação com a alteração da pressão, entretanto com temperaturas elevadas, a pressão influencia fortemente na extração de ODES.

Priorizando-se a qualidade do ODES extraído (MM e °API), mas também considerando-se o rendimento, nota-se que as condições com melhores desempenhos foram nos ensaios 1, 2 e no ponto central.

Em relação a corrente de RASF, as respostas são complementares aos fenômenos de extração do ODES, ou seja, quanto maior a qualidade do ODES, melhor a qualidade do RASF, já que o processo de extração é mais seletivo. Assim, com vistas a simplificar o planejamento experimental, aplicou-se a técnica apenas para as respostas da corrente de ODES.

4.4.1. Resultados do Planejamento

Primeiramente para o cálculo dos efeitos das variáveis no rendimento de ODES considerou-se a curvatura do modelo. Entretanto percebeu-se que nenhum parâmetro foi significativo estatisticamente, sendo assim, a curvatura foi desconsiderada, portanto, um planejamento experimental completo com ponto central atende às necessidades do estudo.

A Tabela 38 apresenta o efeito das variáveis no rendimento em ODES, onde apenas a temperatura não apresentou influência significativa no estudo. Apesar disto, este fator não foi excluído do modelo, por tratar-se de um resultado matemático, pois sabe-se que fisicamente, esta variável é importante no processo de extração.

Tabela 38. Efeitos dos fatores estudados no planejamento fatorial completo (2^2) no rendimento em ODES.

Fatores	Efeito	Erro Padrão	t (1)	p	Limite de Confiança	
					-95, %	+95, %
Média *	94,00	1,2000	78,3333	0,008127	78,75	109,25
Pressão *	89,70	2,6833	33,4292	0,019038	55,61	123,79
Temperatura	-14,70	2,6833	-5,4784	0,114941	-48,79	19,39
Pressão vs. Temperatura *	84,60	2,6833	31,5286	0,020185	50,51	118,69

* fatores significativos estatisticamente ($p < 0,05$)

O valor negativo do efeito da variável temperatura indica que estatisticamente, nestas condições, quanto menor a temperatura de extração, maior será o rendimento de ODES. Ressalta-se que esta indicação é matemática e sem considerar a influência da pressão na extração.

Os valores de t (*student*) indicam a relação entre o efeito e o erro padrão, ou seja, o quanto maior é o efeito da variável, em relação ao erro inerente ao processo. Verifica-se que a pressão e a interação entre a pressão e a temperatura, tem efeitos bem maiores que o erro da análise.

Os valores de p indicam a probabilidade (5% de significância) de que os fatores não tenham influência na resposta (hipótese nula), isto é, as variáveis com influência significativa apresentam $p < 0,05$, baseado nos valores de t calculados. Ressalta-se que pequenos valores de p estão associados a grandes valores de t , ou seja, o efeito da variável é muito maior que o erro padrão.

Analisando-se o gráfico de Pareto (Figura 69) observa-se graficamente a influência de cada fator e da interação entre eles no rendimento de ODES. Como comentado anteriormente, este dado é matemático e não deve-se desconsiderar a influência física de uma variável no processo, sendo assim, a temperatura apesar de não ter influência estatística, não foi desconsiderada no modelo matemático proposto.

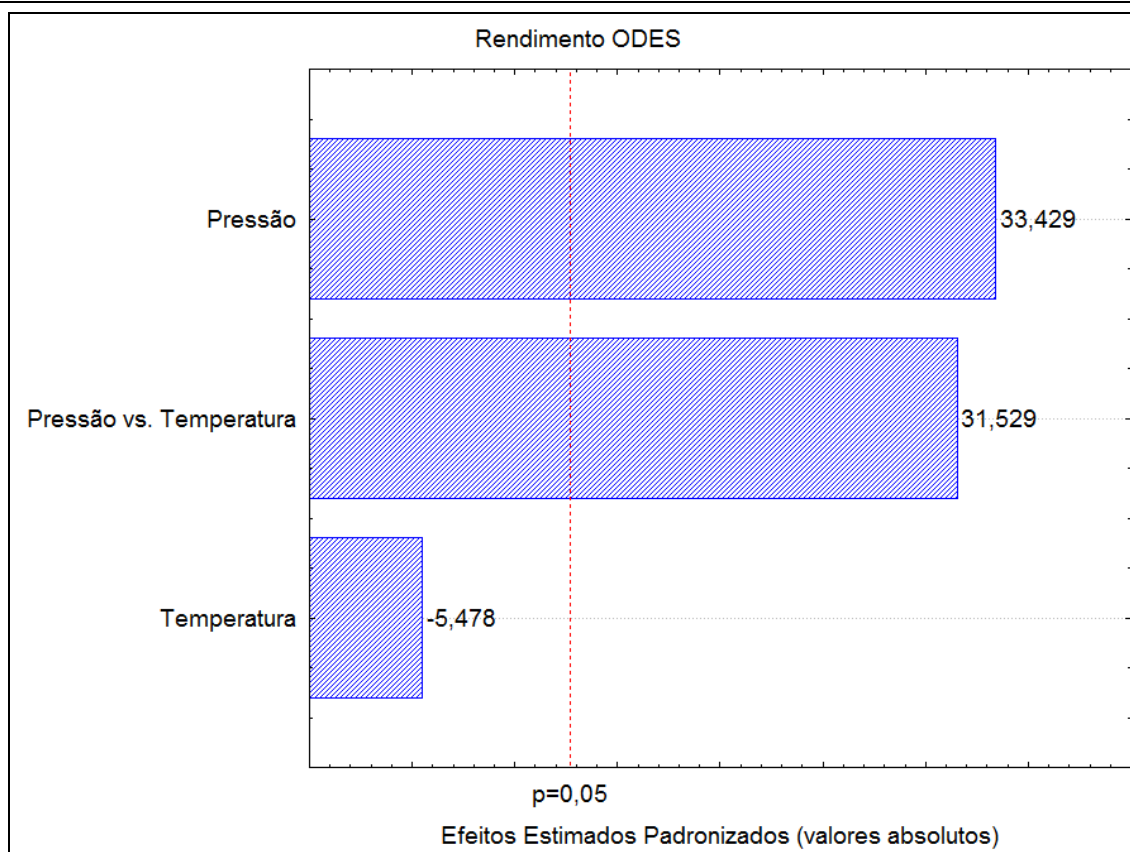


Figura 69. Gráfico de Pareto para o rendimento de ODES

O modelo obtido a partir da análise de regressão utilizando-se valores codificados do planejamento experimental foi:

$$\text{Rendimento ODES} = 94 + (44,85 \times \text{Pressão}) - (7,35 \times \text{Temperatura}) + (42,3 \times \text{Pressão} \times \text{Temperatura})$$

Para validar o modelo obtido procedeu-se a análise de variância (Tabela 39), onde pode-se aplicar uma regra prática na validação: verifica-se a relação entre o $F_{\text{calculado}}$ e o F_{tabelado} , se esta relação for maior que 3 indica que o modelo pode ser considerado aceitável para fins de previsão do fenômeno (BARROS NETO *et al.*, 2006).

Tabela 39. Análise de Variância (ANOVA) do modelo obtido no planejamento experimental

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$
Regressão	15419,34	3	5139,78	713,86
Erro	7,20	1	7,20	
Total	15426,54	4		
$R^2=0,9995$ $F_{\text{tabelado}}(0,95;3;1)= 215,71$ $F_{\text{calculado}} \text{ vs. } F_{\text{tabelado}}= 3,31$				

Outro aspecto importante é verificar o coeficiente de determinação (R^2), neste caso o valor obtido foi de 0,9995, ou seja, a variação total explicada pelo modelo foi de 99,95%, indicando um ajuste adequado dos pontos ao modelo linear utilizado.

A superfície de resposta apresentada na Figura 70, mostra o rendimento de ODES em função da temperatura e pressão de extração (em valores codificados). As melhores condições de rendimento foram: pressão de média a alta com temperatura de média a alta; e ainda, com pressão elevada, independente da temperatura de extração.

Em relação às demais respostas analisadas, percebeu-se que na região de trabalho, para as respostas MM e °API a análise estatística não obteve êxito, pois a influência dos parâmetros não foi significativa na faixa estudada, não gerando em modelo matemático representativo da extração.

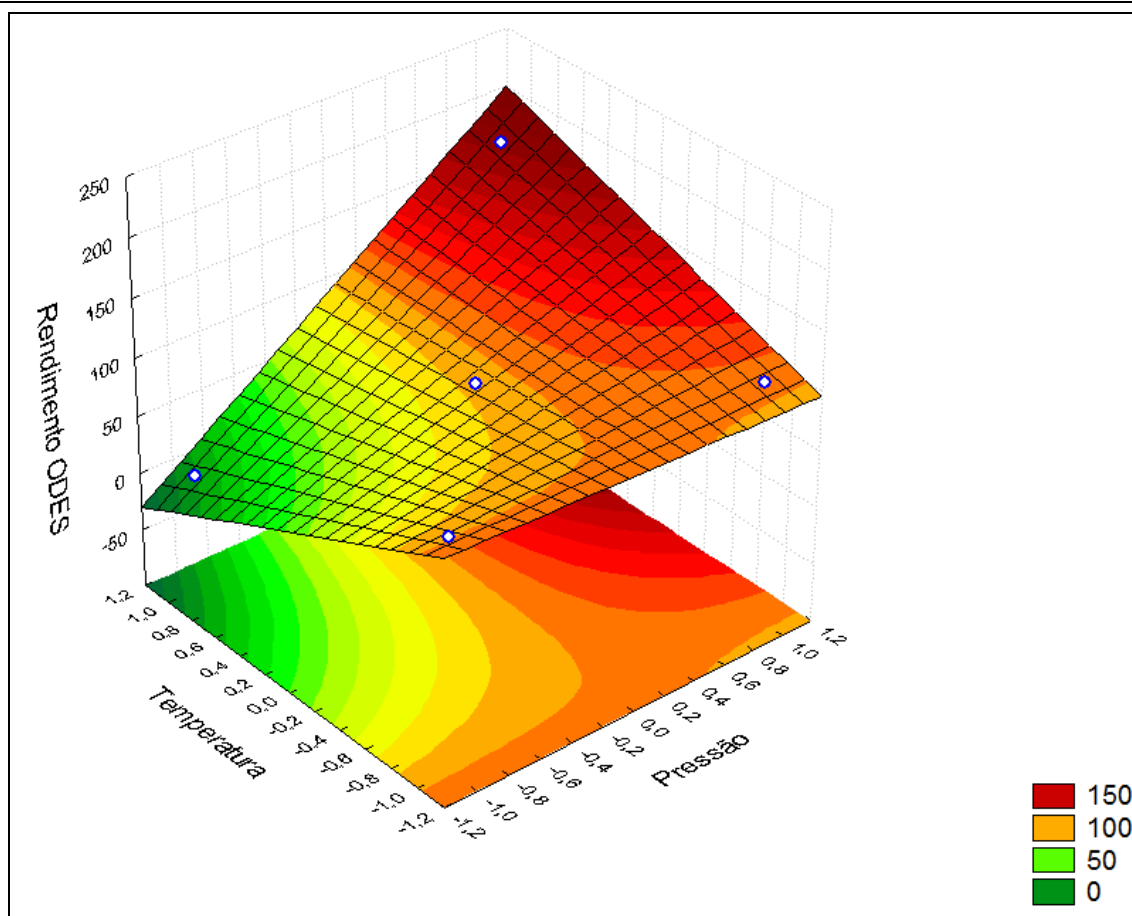


Figura 70. Superfície de resposta que relaciona a pressão e temperatura do extrator com o rendimento de ODES

Apesar de não haver otimização do processo, pode-se verificar uma região com as melhores respostas. Na Tabela de resultados (37) verificou-se-se que no ensaio 3 (pressão = 35 bar e temperatura = 120°C) apresentou melhores características de qualidade (baixa MM e alto °API), entretanto o rendimento foi infimo já que nestas condições de operação o propano encontra-se no estado gasoso.

Sobrepondo-se as curvas de nível geradas na análise destas 3 respostas, esta região onde existe a intersecção entre as respostas de interesse (baixa MM, elevado °API e rendimento no mínimo intermediário) fica bem clara (Figuras 71 a 73).

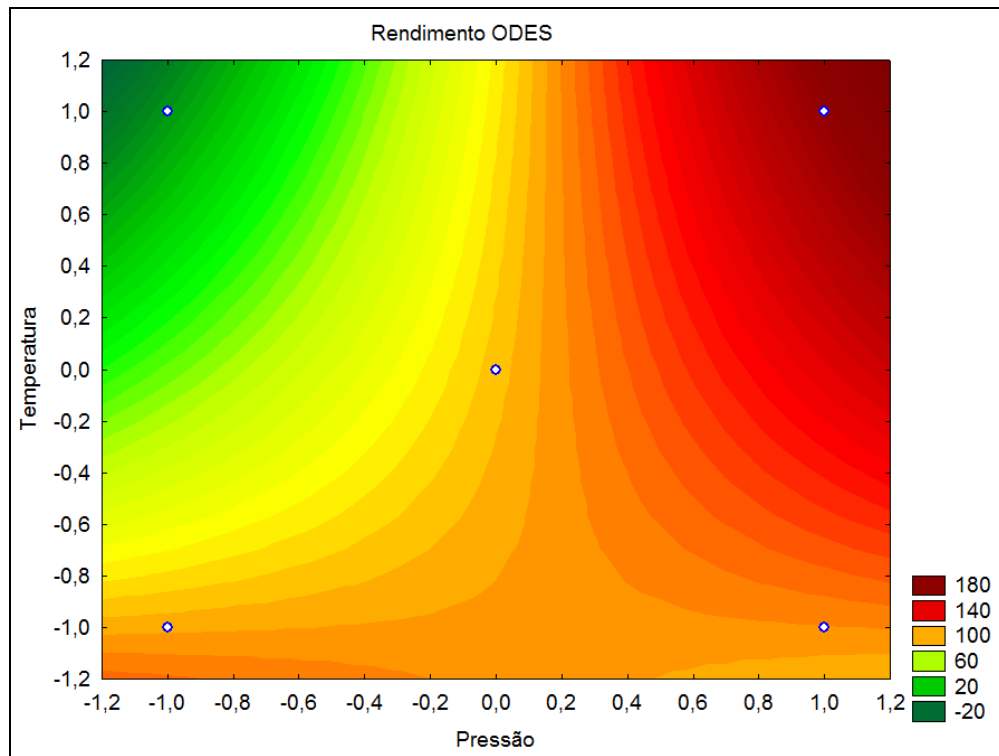


Figura 71. Curva de Contorno que relaciona a pressão e temperatura do extrator com o rendimento de ODES

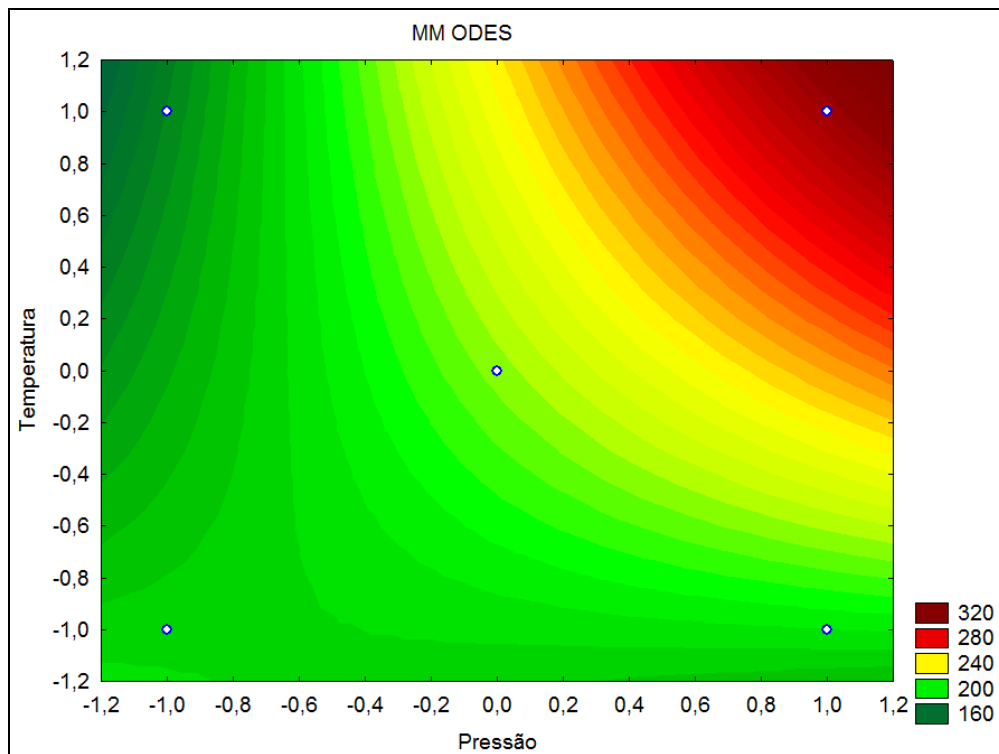


Figura 72. Curva de Contorno que relaciona a pressão e temperatura do extrator com a MM do ODES obtido

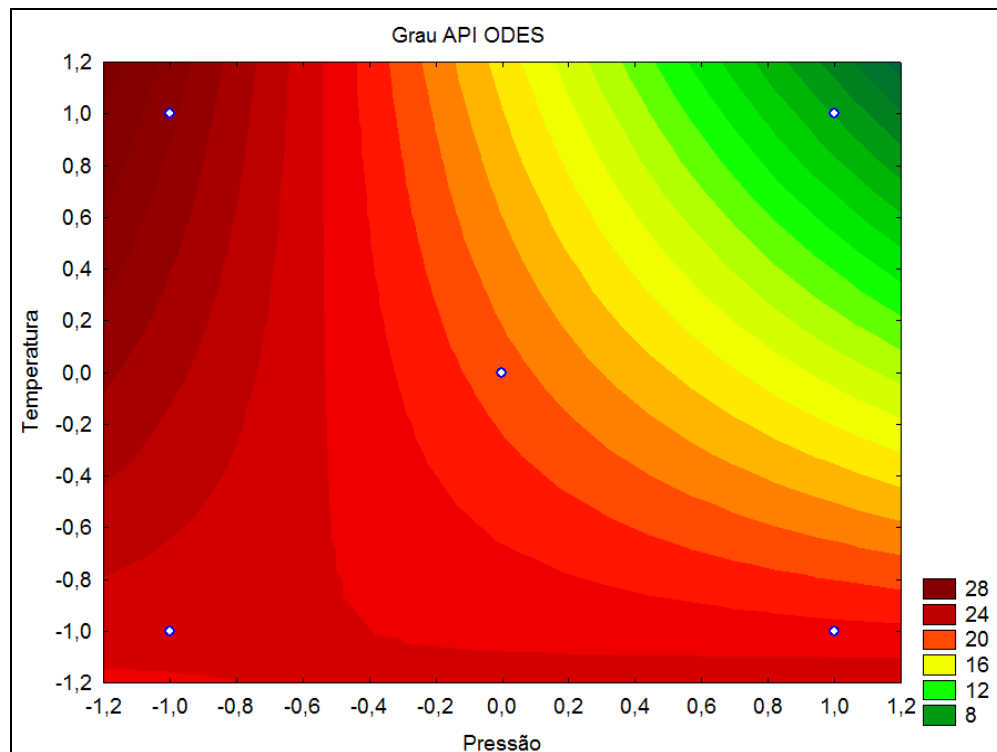


Figura 73. Curva de Contorno que relaciona a pressão e temperatura do extrator com o grau API do ODES obtido

Assim, o ensaio com melhores resultados foi o ponto central (pressão = 60 bar e temperatura = 85°C), onde priorizou-se as características de qualidade (MM e °API), seguido do rendimento em ODES, o qual foi aproximado ao rendimento em RASF, ou seja, intermediário.

V. DESENVOLVIMENTO DA PLANTA PILOTO

Neste capítulo são descritos os equipamentos que constituem a planta piloto de desasfaltação, bem como as metodologias empregadas neste trabalho. Devido à uma série de obstáculos operacionais, foram necessárias diversas adaptações e alterações nos equipamentos os quais também são relatados neste capítulo.

5.1. Projeto Inicial da Planta Piloto

A planta piloto desenvolvida pelo LOPCA/LDPS e CENPES/PETROBRAS, foi projetada para representar a nível laboratorial o processo de desasfaltação convencional e em estado supercrítico, além de servir como modelo para a realização das simulações, as quais foram feitas no simulador comercial Aspen Plus® 2006. O equipamento pode ser considerado versátil devido a sua flexibilidade em relação aos os solventes de extração e por facilitar alterações na operação do mesmo.

O aparelho de extração do LOPCA/LDPS é um sistema de alta pressão com fluxo variável (semi-contínuo e contínuo), para extração a altas pressões podendo chegar a pressões de 700 bar e temperaturas de 500°C. Os componentes mais importantes do equipamento incluem um vaso pulmão com condensador (armazenamento de solvente e recuperação), duas bombas de deslocamento positivo (transporte dos solventes), um extrator de alta pressão, um separador, além de equipamentos secundários (válvulas de bloqueio, micrométricas, retenção, aquecedores, termopares e manômetros). As vazões e os volumes que passam no aparelho são controlados por válvulas micrométricas (AUTIC) e medidas em dispositivos de fluxo mássico (Dywer – Série GFM - 2111). As fitas de aquecimento são usadas para manter a temperatura constante nas válvulas e evitar o congelamento do solvente ou a precipitação do soluto sólido devido a despressurização na seção de extração. O sistema de aquecimento no separador tem como finalidade, representar o processo de condensação retrógrado, o qual rege o processo de separação de um soluto a baixa pressão e

temperatura elevada. As pressões tanto no extrator, como no separador são controladas por manômetros (Zürich). As temperaturas no extrator e separador são controladas por termopares acoplados na parte interna e externa dos dispositivos (Coel – HW500).

De uma forma mais detalhada, o aparelho pode ser dividido em quatro seções: entrada, extração, saída e recuperação do solvente.

Na Figura 74, observa-se o protótipo instalado no LOPCA/LDPS.

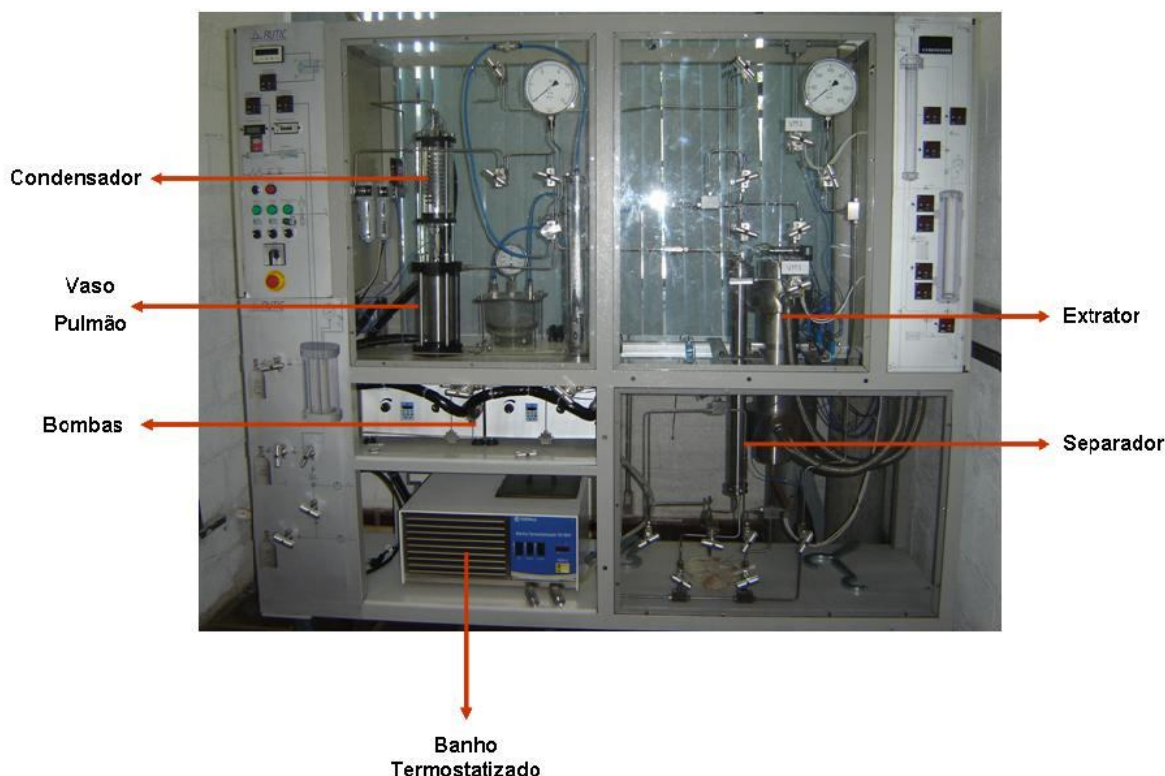


Figura 74. Protótipo do equipamento de extração.

5.1.1. Sessão I: Entrada

Este módulo é constituído por três linhas paralelas que permitem tanto a entrada do solvente como de um co-solvente, assim como os gases responsáveis pela limpeza do sistema.

Para a introdução do solvente existem duas bombas de deslocamento positivo (desenvolvidos pela AUTIC). As bombas podem operar em paralelo e

serem programadas de maneira simultânea, caso necessário. As bombas apresentam um fluxo de 11 mL/min e uma pressão máxima de 400 bar. As pressões são indicadas por um manômetro instalado na saída da bomba. Além disso, após as bombas o sistema apresenta um misturador, possibilitando a adição de um co-solvente na linha.

Para garantir o escoamento do solvente e do co-solvente no estado líquido, utiliza-se um sistema de refrigeração (TECNAL – Banho Termostatizado TE – 184) com indicação digital de temperatura do fluido refrigerante (mistura etilenoglicol + água) que resfria toda a linha, mantendo o fluido bombeado na fase líquida, quanto a cabeça da bomba.

5.1.2. Sessão II: Extração

É composta por um extrator de 3L, projetado para trabalhar até 700 bar, com um aquecimento interno de 120°C (temperatura de operação, não de resistência, podendo ser aumentada), construído em Aço Inox 316L. No interior do extrator encontram-se um termopar que registra a temperatura de operação e um medidor de pressão. Ao redor, tanto na parte superior como inferior encontram-se fitas de aquecimento ligadas a um controlador de temperatura.

A tubulação que une o módulo de entrada com o extrator possui válvulas de bloqueio e micrométricas, podendo assim dosar a entrada de solvente no extrator, além de uma válvula de retenção na entrada do extrator, evitando assim o refluxo da mistura. Nas tubulações de saída do extrator existe a linha de medição de pressão, com válvula de segurança ou escape.

5.1.3. Sessão III: Saída

O fluido proveniente do módulo de extração passa por uma válvula de bloqueio e logo por uma válvula micrométrica usada para regular a vazão do extrato (solvente + material extraído) e reduzir a pressão, conforme desejado, ocorrendo a condensação/precipitação do material extraído no separador.

Uma fita de aquecimento em volta da válvula micrométrica e das tubulações evita a possibilidade de congelamento do solvente e obstrução das linhas. O separador apresenta também externamente fitas de aquecimento na parte superior e inferior, sendo assim, a temperatura torna-se um parâmetro importante no processo de separação (teoria condensação retrógrada).

O separador é formado por recipiente de 1L, projetado para trabalhar a elevadas pressões, limitado a 15 bar e temperaturas variáveis, construído em Aço Inox 316L.

Na tubulação de saída do separador há um manômetro (ZÜRICH PLN-2) que permite controlar a pressão interna do separador, na mesma tubulação encontram-se dois filtros (FESTO), que impedem a passagem de impurezas ao totalizador de fluxo (DWYER – GFM-2111). A vazão do solvente é controlada na operação, sendo que os fluxos mínimos e máximos de operação são de 0-15 L/min.

5.1.4. Sessão IV: Recuperação de solvente

Neste módulo, depois do solvente ter sido separado do material extraído e filtrado, ele é recuperado num recipiente (vaso pulmão). Antes do solvente ser recuperado, ele passa por um sistema de resfriamento para garantir o estado líquido do solvente, passando por uma serpentina resfriada a aproximadamente 5°C. Após esse processo o solvente é armazenado no vaso pulmão, o qual tem um limite máximo de pressão (15 bar).

Após a montagem da planta constatou-se várias dificuldades durante os testes e a operação inicial da planta piloto. Portanto alterações substanciais foram necessárias no projeto. A seguir são mostradas as alterações realizadas em cada sessão do equipamento.

5.2. Alterações na Planta Piloto

Cabe ressaltar que esta planta piloto é a primeira projetada no laboratório, e de acordo com revisões é uma das primeiras a ser projetada com o objetivo de extrair óleo desasfaltado dos resíduos de vácuo gerados pelas refinarias.

Por muitas oportunidades tentou-se colocar o equipamento em partida para realizar os experimentos iniciais, no entanto alguns problemas durante a execução foram observados e alterações foram necessárias. A seguir serão descritas evidenciando-se as dificuldades e tanto os empecilhos quanto as soluções encontradas são descritos a seguir.

Como já mencionado anteriormente o aparelho é dividido em quatro sessões: entrada, extração, saída e recuperação de solvente. Sendo assim, descreveremos cada sessão com as alterações efetuadas para um melhor funcionamento do equipamento.

5.2.1. Sessão I: Entrada

O sistema de entrada continua sendo formado por 3 linhas de alimentação: nitrogênio (para limpeza do sistema), dióxido de carbono (atua como solvente de extração ou para teste de vazamento das linhas) e propano (solvente de entrada). Esta última linha foi a que mais sofreu modificações, pois constatou-se que o propano não era bombeado, já que o diâmetro da linha era muito pequeno em relação ao diâmetro da válvula proveniente do cilindro, gerando assim uma turbulência no sistema quando a válvula do botijão de propano era aberta.

Além do aumento do diâmetro da tubulação, procurou-se manter a linha de propano o mais reta possível, evitando inclinações e curvas na tubulação até a bomba, evitando assim perda de carga. Também montou-se um sistema de resfriamento durante o percurso do propano até chegar na cabeça da bomba, dessa maneira tentou-se manter o propano sempre liquefeito, facilitando o seu bombeamento.

Para realizar o deslocamento dos solventes, observou-se que as bombas projetadas inicialmente, não atendiam as necessidades do projeto, sendo assim, foram necessárias outras bombas. O motivo de substituir as bombas já existentes

é que elas além de apresentarem cavitação constante, apresentavam uma vazão muito baixa para nossas necessidades, além de não alcançar a pressão desejada dentro do extrator.

Depois de pesquisar sobre quais seriam os dispositivos apropriados para deslocar o propano, chegou-se a conclusão que os *boosters*, eram os mais adequados (Figura 75). Sendo assim, projetou-se um *booster* com as especificações apropriadas para o sistema montado e em seguida foram substituídos. O *booster* construído tem como vantagens: bombeamento nos dois sentidos; alcance de pressões de até 1000 bar (regulada pela linha de ar comprimido, envolvendo questões de segurança e instalação do laboratório), apresenta fluxos de aproximadamente 1000 mL/min (fluxos estes muito acima dos apresentados pelas bombas anteriores), além disso o sistema de resfriamento consegue manter a temperatura necessária para bombear o propano em estado líquido.



Figura 75. Booster projetado e sistema de resfriamento da linha de propano.

Testes realizados depois da instalação do *booster* e das alterações realizadas na linha do propano até a bomba mostraram que o bombeamento do solvente foi facilitado e pressões em torno de 80 bar foram alcançadas dentro do extrator. Mesmo não aproveitando 100% do rendimento do *booster*, a pressão alcançada pode ser considerada satisfatória, pois encontra-se acima da pressão crítica do propano.

Outras modificações ainda estão sendo estudadas para trabalhos futuros de forma a aproveitar a capacidade do *booster* na sua totalidade ou perto dela. Cabe ressaltar que também analisou-se a aquisição de uma bomba tipo agulha, a qual seria a mais indicada para este tipo de processos em laboratório, no entanto ainda não foi possível, devido ao alto custo.

O sistema de resfriamento continua o mesmo (banho termostatizado TE – 184), não precisando de alterações, pois consegue suprir as necessidades do sistema.

5.2.2. Sessão II: Extração

Quanto ao sistema de extração, no que se refere ao extrator, dimensões e especificações técnicas, não foram alteradas. Em relação ao sistema de aquecimento realizou-se um estudo e conseqüente modificação no sistema. As resistências adaptadas ao extrator mostraram-se pouco eficientes para alcançar à temperatura de operação desejada. Assim, novas resistências foram dimensionadas, sendo 4 colares ou anéis formados por placas cerâmicas, as quais proporcionam um aquecimento mais rápido, uniforme e eficiente do que o anterior. O conjunto de resistências foi colocado nas extremidades do extrator e na parte intermediária o que permite um aquecimento uniforme do sistema. As novas resistências foram projetadas para trabalharem até 500 watts, potência suficiente para alcançar as temperaturas desejadas no extrator (Figura 76).

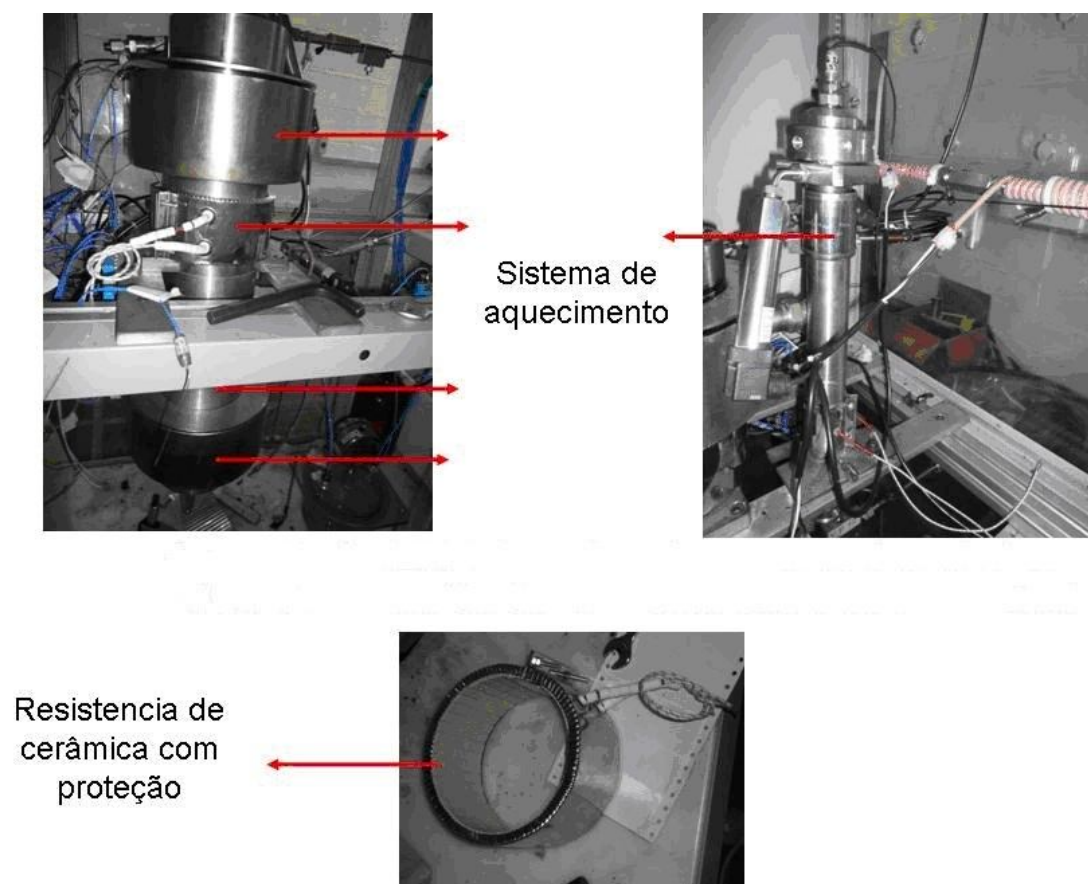


Figura 76. Sistema de aquecimento extrator e separador, aquecedores de cerâmica.

5.2.3. Sessão III: Saída

As modificações realizadas nesta sessão do equipamento foram as seguintes: o caminho a ser percorrido pelo extrato (solvente + material extraído), desde a saída do extrator até a entrada no vaso separador, teve uma diminuição no comprimento da linha. O objetivo foi facilitar o caminho do extrato, evitando assim qualquer tipo de precipitação neste percurso ou expansão do solvente (Figura 77).

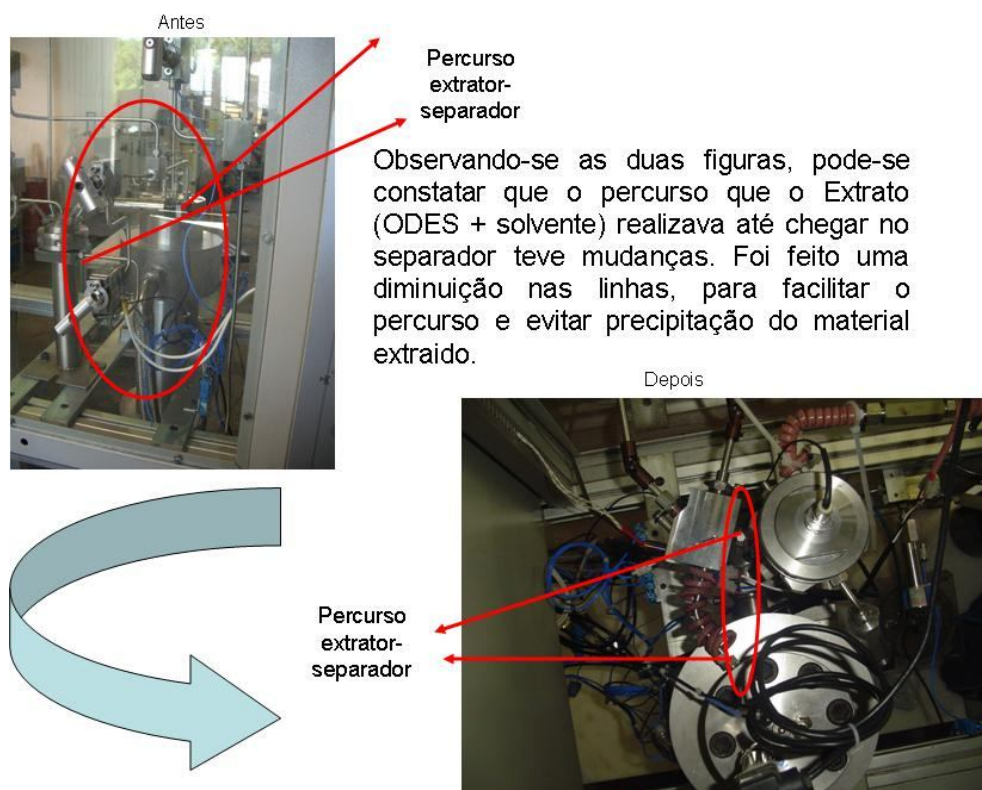
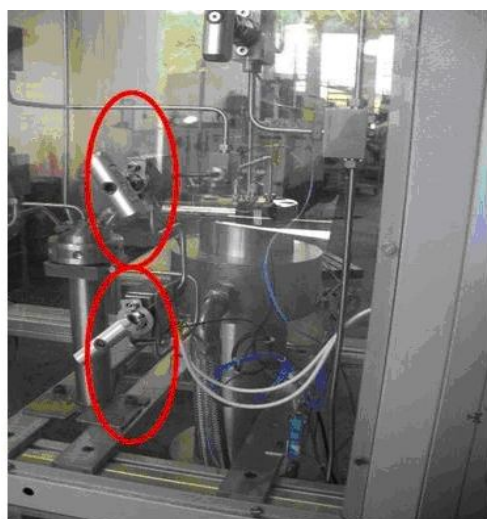


Figura 77. Diminuição da linha, saída do extrator – entrada vaso separador.

Outra modificação realizada foi no sistema de válvulas, o percurso entre o extrator e o separador apresentava duas válvulas independentes, uma de bloqueio e outra micrométrica. Com a modificação, as duas válvulas ficaram incorporadas numa só válvula, a qual realiza as duas funções respectivamente. Essa válvula apresenta também um sistema de aquecimento, com a finalidade de manter a mesma temperatura ou uma temperatura aproximada aquela que sai do extrator, evitando perdas de extrato na sua passagem pela válvula (Figura 78).

Referente à estrutura física do vaso separador, também houveram algumas modificações, uma delas foi a diminuição no comprimento do vaso, além da alteração na entrada do extrato proveniente do extrator. Esta se encontrava na parte superior do vaso e foi transferida para o centro do vaso, com a finalidade de facilitar a separação do solvente e o ODES (Figura 79).



ANTES

DEPOIS

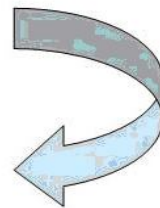
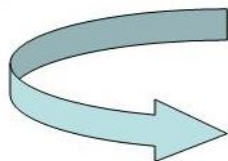
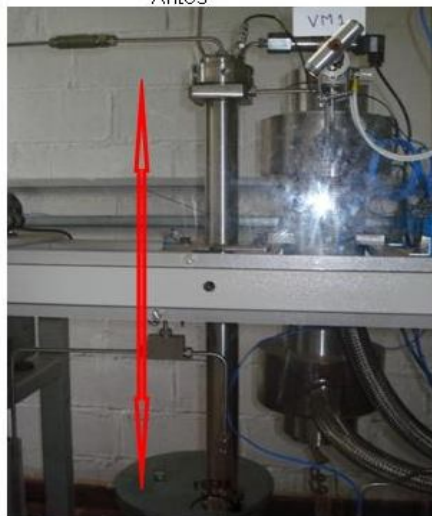


Figura 78. Incorporação das válvulas de bloqueio e micrométrica num só sistema.

Antes



Depois



Diminuição no comprimento do
vaso separador
(aproximadamente 15 cm)

Figura 79. Redução no comprimento do vaso separador.

No separador também houve alterações no sistema de aquecimento, colocou-se dois anéis ou colares de cerâmica, com a finalidade de obter-se temperaturas maiores e uniformizar o aquecimento no vaso. Este aquecimento tem como finalidade facilitar a separação do solvente e do produto esperado, através do fenômeno de condensação retrógrada.

No sistema de coleta da amostra, o caminho para realizar este processo também foi modificado como pode-se observar na Figura 80.

Cabe ressaltar que depois de realizadas as modificações na estrutura física do separador, testes hidrostáticos foram realizados para garantir a segurança do equipamento.

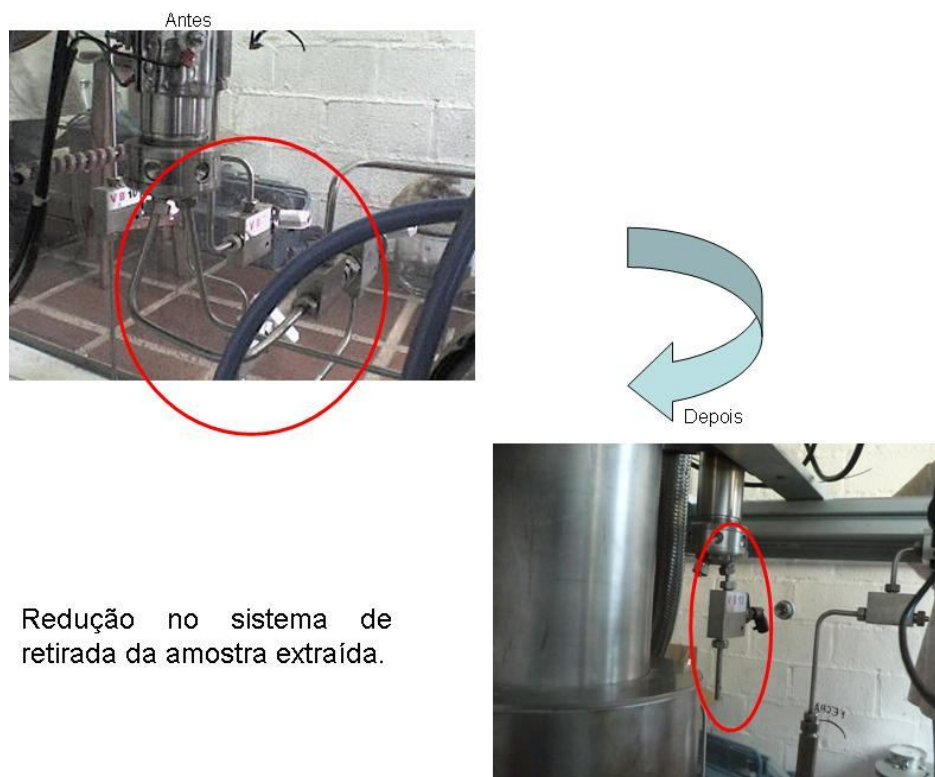


Figura 80. Redução nas linhas de coleta de amostra.

5.2.4. Sessão IV: Recuperação do solvente

Neste módulo não foram realizadas modificações, entretanto devido aos problemas encontrados no funcionamento do equipamento, optou-se em momentaneamente não realizar o processo de recuperação do solvente, assim um

sistema de exaustão foi colocado para a liberação do solvente. Este sistema de exaustão foi projetado levando em conta o solvente (o propano é um gás considerado pesado com tendência a ficar na região inferior do ambiente), a área interna de toda a estrutura do equipamento (Figura 81).

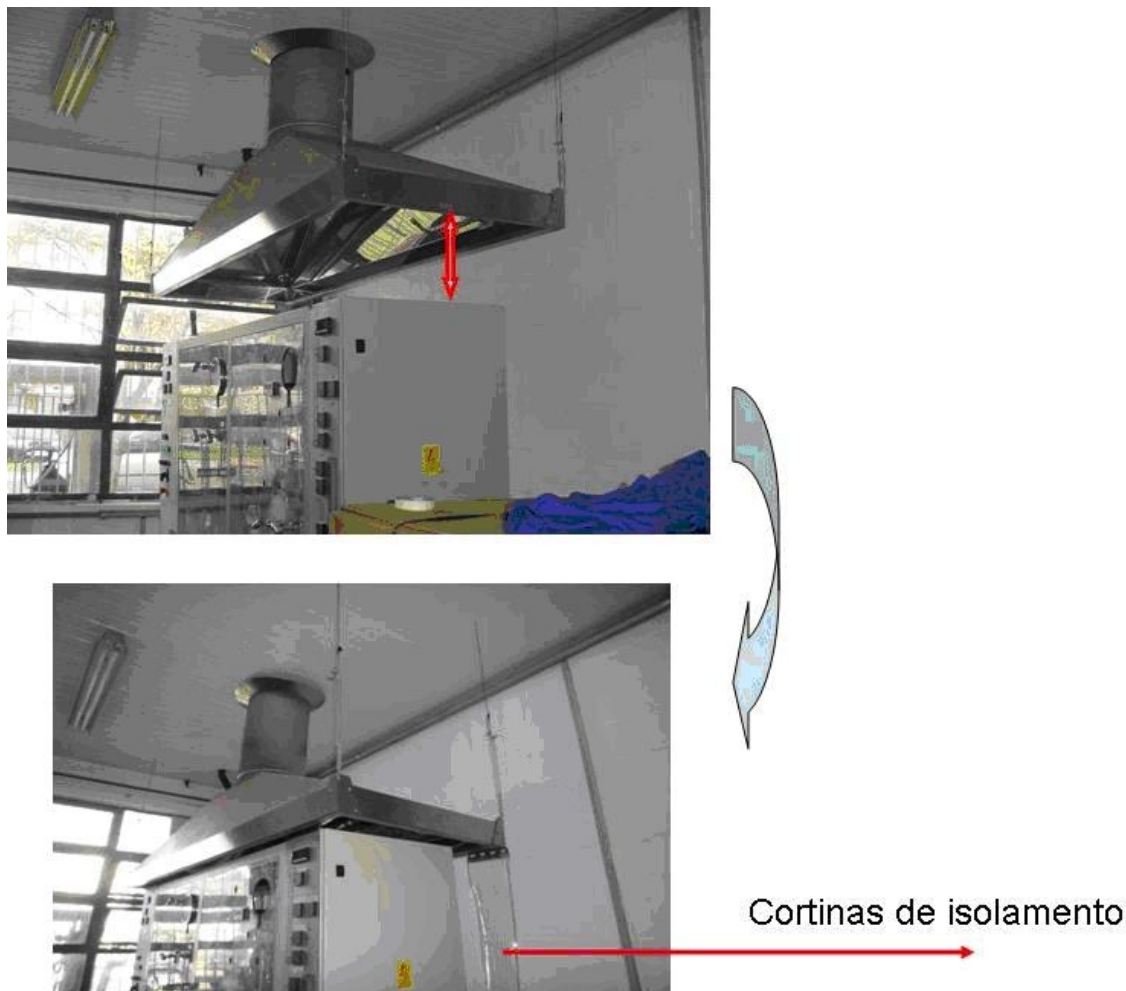


Figura 81. Modificação do sistema de exaustão. Módulo fechado, abaixando a campana e fechando as entradas laterais do equipamento.

Com todas as alterações realizadas na planta piloto, além de alcançar pressões e temperaturas desejadas, uma das principais modificações conseguidas foi referente ao manuseio do sistema de válvulas, que tornou-se mais simples, como observado na Figura 82.

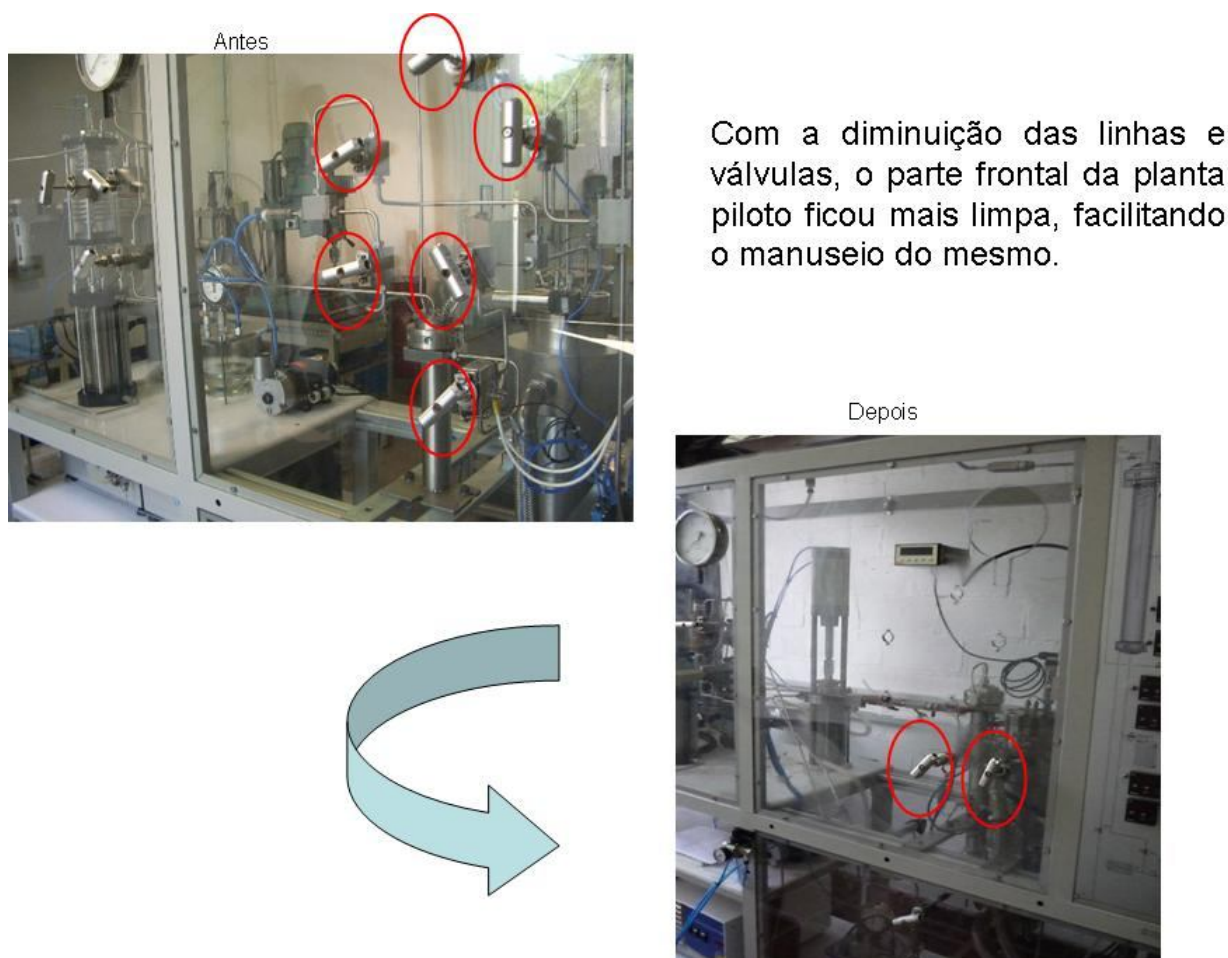


Figura 82. Redução no sistema de válvulas, facilitando a operação do equipamento.

Cabe ressaltar que essas alterações realizadas na planta inicial trouxeram um atraso significativo no cronograma do projeto, sendo assim, apenas alguns testes iniciais foram realizados após as modificações.

Além disto foram necessárias algumas precauções como: organização da planta a fim de manter o local arejado e desobstruído, com fácil acesso ao equipamento e principalmente saída do laboratório em caso de alguma emergência.

Para uma boa execução dos experimentos foi necessário uma descrição dos procedimentos operacionais, os quais devem ser seguidos com rigor e são apresentados a seguir:

0- Ligar o sistema de exaustão do laboratório;

- 1- Verificar se o sistema de válvulas encontra-se limpo e todas as linhas e válvulas desobstruídas. Todas as válvulas do sistema naturalmente devem estar fechadas quando o equipamento não estiver em operação;
- 2- Ligar os banhos térmicos responsáveis pelo fornecimento dos fluidos refrigerantes, que trocam calor com o solvente na sucção das bombas;
- 3- Regular a pressão na saída da válvula de alimentação de solvente de *make-up*, para que a pressão do cilindro de propano fique em equilíbrio com o cilindro interno do *booster* e garantir que o solvente esteja no estado líquido;
- 4- Regular a pressão da válvula do cilindro de N₂ com a finalidade de manter uma leve pressão no *Header* de nitrogênio, impedindo a entrada de oxigênio;
- 5- Alimentar a amostra à coluna de extração e fechar;
- 6- Alinhar o cilindro de N₂ para as colunas de extração e separação, em seguida abrir as válvulas que alinham estes vasos com o *header* de N₂;
- 7- Purgar durante 10 minutos o ar contido nestes vasos com N₂. Após a purga as colunas devem ser isoladas e, em seguida, alinhadas para o sistema de vácuo;
- 8- Feito vácuo nas colunas, parar o sistema de vácuo, isolar as colunas e em seguida alimentar lentamente solvente para as colunas de extração e separação;
- 9- Ligar o sistema de pré-aquecimento de solvente e aquecimento da coluna de extração e aguardar até que esta variável atinja as condições de processo. Neste ponto a pressão da coluna de extração tende a subir devido ao aquecimento do solvente já presente;
- 10- Verificar a existência de qualquer vazamento de gás no processo;
- 11- Realizadas as etapas anteriores, alinhar a coluna de separação com o vaso pulmão de solvente abrindo a válvula de bloqueio. Uma válvula de retenção impede o retorno para o vaso de separação caso a pressão esteja maior no vaso de separação;
- 12- Alinhar a coluna de extração com a coluna de separação através da abertura da válvula de bloqueio, mas mantendo a válvula micrométrica fechada;
- 13- Dar partida as bombas de solvente e deixar a pressão na coluna subir até o nível de processo;

- 14- Neste ponto a válvula micrométrica deve ser lentamente aberta a fim de iniciar a operação do sistema. A abertura da válvula deve ser tal que a pressão da coluna de extração seja mantida no seu nível previamente determinado;
- 15- Ajustar a vazão da bomba de solvente e a abertura da válvula para que o sistema opere em estado estacionário;
- 16- Monitorar as variáveis de processo constantemente e efetuar as correções necessárias no *setpoint* dos controladores e vazões;
- 17- Desligar o sistema de aquecimento do solvente e da coluna de extração;
- 18- Reduzir a vazão das bombas para um nível mínimo a ser determinado de acordo com a faixa de vazão das mesmas;
- 19- Bloquear a entrada de solvente para a coluna de extração e imediatamente após esta ação parar, as bombas;
- 20- Isolar o sistema de *make up* e de alimentação de solvente fechando as válvulas de bloqueio necessárias;
- 21- Aumentar a pressão de N_2 na saída da válvula reguladora e conseqüentemente no *header*;
- 22- Iniciar a despressurização das colunas através das válvulas micrométricas que ligam as colunas de extração e separação ao *header* de N_2 ;
- 24- Após a pressão destas colunas ter atingido a pressão do *header* de N_2 , alinhar N_2 para as colunas e efetuar o *stripping* do resíduo e do produto extraído durante 15 minutos com N_2 ;
- 25- Abrir as colunas e realizar a coleta do material;
- 26- Realizar a limpeza do sistema para evitar o entupimento de linhas e bloqueio de válvulas;
- 27- Caso ainda tenha resíduo de solvente de extração na linha, este pode ser liberado através da coifa. Cabe ressaltar que um sistema de tubos para liberar este solvente em excesso foi montado, e direcionado o mais perto possível da saída da coifa.

Uma vez retiradas as amostras da extração, assim como, o material restante, estes serão acondicionados e enviados para análise no CENPES, ou caso seja possível no laboratório do LDPS. Como mencionado anteriormente é importante que estes passos que foram citados sejam seguidos a rigor.

5.3. Testes Operacionais após as Alterações na Planta

Depois da realização do primeiro teste (passagem de solvente), constatou-se vazamento no cabeçote da bomba, dessa maneira, realizou-se um estudo com a finalidade de reprojeter a bomba. Algumas mudanças foram realizadas na bomba como pode ser observado no Anexo I.

Após esta etapa, a bomba foi testada e observou-se que pressões de até 100 bar foram alcançadas, as quais, mesmo não sendo as esperadas, já satisfazem nossas necessidades. Observaram-se que os termopares utilizados no extrator apresentaram um bom comportamento, apresentando algumas alterações significativas quando o propano é bombeado, isto devido a mudança de temperatura brusca quando o propano é bombeado para dentro do extrator, pois causa um aumento significativo da pressão e conseqüentemente uma diminuição na temperatura interna. Entretanto quando o sistema entra em equilíbrio essas variações podem ser controladas adequadamente.

Após o término dos ajustes, outros testes foram realizados com resíduos de vácuo “leves” misturados com ODES, e foi observado que a planta piloto já estava em condições de operação. Em seguida foram testados dois resíduos de vácuo cedidos pela PETROBRAS (petróleo Colorado - 400°C+e petróleo Saci - 500°C+) e os resultados obtidos serão apresentados no decorrer do trabalho.

Percebe-se que entre as fases de projeto e a operação da planta piloto existiram uma série de dificuldades, as quais demandaram tempo e diversas adaptações no equipamento.

Tais problemas são inerentes à pesquisa experimental em engenharia. Por isto, paralelamente às alterações no equipamento foi estudado a parte computacional do processo de desasfaltação (capítulo 4) e após o término dos testes na planta, o mesmo foi posto em operação, utilizando-se as amostras “Colorado” e “Saci”(capítulo 6).

VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS PRELIMINARES DA PLANTA DE DESASFALTAÇÃO

Após as alterações necessárias na planta atendendo as exigências de funcionamento e segurança, deu-se início aos primeiros experimentos. Ressalta-se que antes de cada experimento realizam-se testes de vazamentos nas tubulações, reator, vaso separador, válvulas e na bomba, verificando-se a inexistência de vazamentos. Além disto, os termopares e manômetros foram calibrados com a finalidade de se controlar mais adequadamente o processo. O sistema de exaustão também foi testado, pois o gás de extração é o propano e sendo este gás mais denso que o ar, condições adequadas de ventilação e exaustão devem ser observadas.

Como apresentado no Capítulo 5, alguns passos antes da partida da planta devem ser executados para um melhor desempenho do equipamento e conseqüentemente melhora nas condições experimentais.

Foram testados dois petróleos com procedência e características diferentes. As amostras cedidas pelo CENPES/PETROBRAS foram obtidas a partir de petróleos já processados, e foram enviadas amostras de fundo da corrente de saída da destilação a vácuo (amostra 1 = Colorado 400°C+ e amostra 2 = Saci 500°C+).

A caracterização destas amostras consistiu em: análise de viscosidade (ASTM D445), análise de varredura óptica (Turbiscan) (ASTM D7061-06), análise de metais (ISSO 14594-1997), teor de enxofre (ASTM D2622-08) e densidade (ASTM D4052); as quais encontram-se descritas no Anexo III.

6.1. Procedimento Experimental

Aproximadamente 1L de amostra é aquecida (120°C) para facilitar o manuseio e escoamento, em seguida esta é alimentada no extrator (capacidade de 3L). Também como preparação inicial, é acionado o sistema de resfriamento para bombeamento do propano (3°C), incluindo resfriamento da linha entre o vaso

pulmão (cilindro) e a bomba, incluindo a própria bomba, evitando assim, o processo de cavitação durante o bombeamento.

Optou-se em trabalhar com apenas 1L (~ 1 kg) de amostra já que testes mostraram que volumes superiores acarretam na formação de emulsões dentro do extrator, não ocorrendo a extração desejada. Esta emulsão entre solvente e RV é transportada para o vaso separador na forma de uma massa esponjosa (devido a incorporação do propano) inviabilizando o processo.

Uma vez colocada a amostra dentro do extrator, este é fechado e testes de vazamentos com CO₂ são novamente realizados. Após esta verificação, o cilindro de propano é aberto e o sistema cilindro-bomba deveria ficar pressurizado, devido a pressão interna do cilindro (Anexo IV). Entretanto, constatou-se que isto não acontece. Existe uma queda na pressão ao longo da linha, pois o propano é um gás muito instável e tende a se expandir, o que pode acarretar em uma mudança de fase (líquido – vapor). Por esse motivo tentou-se manter o diâmetro da tubulação do cilindro até a bomba igual ou muito próximo ao diâmetro interno do bocal de saída do cilindro. Dessa maneira, manteve-se o propano em condições que não atrapalhe o bombeamento do mesmo, ou seja, estado líquido, de acordo com a curva de pressão de vapor do gás (Anexo V).

Mesmo com o sistema totalmente refrigerado desde a saída do cilindro até a bomba a uma temperatura de aproximadamente 3°C, após a abertura da válvula de saída do cilindro, o processo de equalização do sistema cilindro-bomba leva aproximadamente 45 minutos. Esta estabilização tem como finalidade a confirmação de que o propano encontra-se em equilíbrio nessas condições e o bombeamento deste irá acontecer sem nenhum problema. Ao mesmo tempo em que o gás está equalizado para o seu bombeamento as resistências do extrator e do vaso separador são acionadas e os equipamentos aquecidos de maneira lenta e gradual até atingirem a temperatura operacional.

A linha que liga a bomba até o vaso extrator também é aquecida, com o objetivo de evitar uma mudança muito brusca de temperatura quando o gás entrar no extrator, pois, neste processo, a expansão dentro do extrator é inevitável até que se atinjam as condições de temperatura e pressão nas quais o propano se

mantenha na fase líquida. É sempre bom ressaltar que a expansão do propano dentro do extrator, acarreta em mudanças das propriedades físicas do mesmo, com isso acontece uma queda brusca na temperatura do extrator, desta maneira o extrator é pressurizado até a pressão de trabalho e um tempo de repouso é necessário até estabilizar o sistema.

Com a estabilização do sistema interno do extrator na temperatura e pressão desejadas, começa-se a bombear o propano pressurizado da linha e ao mesmo tempo abrem-se as válvulas de bloqueio e micrométrica na parte superior do extrator mantendo o equilíbrio da pressão dentro do extrator. Desta maneira uma corrente de extrato é formada (solvente + ODES) e deslocada em direção ao separador ou *flash*. Paralelamente a isto, o vaso de separação encontra-se aquecido a uma temperatura um pouco acima da temperatura crítica do solvente e procura-se manter uma pressão interna no vaso de aproximadamente 10 bar, essa queda de pressão tem por finalidade manter o propano no estado gasoso e conseqüentemente, causar a precipitação do ODES extraído no extrator. Este fenômeno termodinâmico que acontece com o aumento a temperatura e a queda e manutenção constante da pressão ou vice-versa é conhecido como “Fenômeno de Condensação Retrógrada”.

O procedimento de bombeamento do propano pelo extrator leva aproximadamente duas horas, tempo estipulado pelo grupo de trabalho para cada corrida. Embora este procedimento seja considerado simples, é imprescindível, pois o propano é um solvente altamente inflamável e o processo acontece a temperaturas e pressões elevadas. Além disto, a bomba utilizada não proporciona um controle adequado dos ciclos de bombeamento, necessitando de maior atenção durante o processo.

Após a precipitação do ODES, este produto é coletado pela parte inferior do vaso de separação e é acomodado em frascos previamente limpos e pesados. As frações coletadas (ODES = produto de topo e RASF = produto de fundo) de cada experimento na planta piloto foram enviados para caracterização na REPLAN (Refinaria de Paulínia - PETROBRAS).

Cabe ressaltar que durante os experimentos realizados inúmeras dificuldades e contratempos surgiram, sendo que algumas vezes foi necessário parar o processo. De certa forma estes contratempos ajudaram no conhecimento do processo e do equipamento em questão.

Após a coleta dos produtos gerados, inicia-se a depressurização, até todo o propano ser retirado do sistema (linhas, bomba, extrator e vaso separador), as resistências são então desligadas, para que o sistema atinja temperaturas mais baixas, de forma que a retirada do produto restante de fundo e limpeza do sistema sejam feitas sem riscos de segurança.

Para a complementação da limpeza do extrator, optou-se por usar CO₂ pressurizado a uma temperatura um pouco acima da ambiente dentro do extrator, com a finalidade de remover o resíduo acumulado. Após uma primeira limpeza, tanto no extrator como no vaso separador, são realizadas inúmeras lavagens do meio com querosene de aviação.

6.2. Resultados Parciais dos Experimentos

Como descrito anteriormente, foram testados dois resíduos:

- resíduo de vácuo 400°C+, do petróleo Colorado;
- resíduo de vácuo 500°C+, do petróleo Saci.

Para ambas amostras foram utilizadas as mesmas condições de operação (Tabela 40), obtidas a partir de testes realizados anteriormente, onde constatou-se que nessas condições, ocorre a extração do produto desejado e principalmente, o equipamento mantém-se estável, permitindo um melhor controle do mesmo.

Tabela 40. Condições operacionais utilizadas no processo de extração.

Variáveis	Valores
Temperatura (°C)	60
Pressão (bar)	60
Volume da carga (mL)	1000
Tempo de extração (min)	120

Tanto as cargas como os produtos gerados foram analisados na REPLAN, de acordo com as normas já estabelecidas para este tipo de produto. A Tabela 41 mostra os resultados obtidos para a carga e para os produtos (ODES e RASF), provenientes do petróleo Colorado.

Tabela 41. Resultados obtidos para a carga e produtos provenientes do petróleo Colorado, na planta de desasfaltação piloto.

MÉTODO	ENSAIO	CARGA	RASF	ODES
ISO 14594 -1997	Ferro (mg/Kg)	0,8	1,0	<1
ISO 14594 -1997	Níquel (mg/Kg)	9,5	11,3	<1
ISO 14594 -1997	Vanádio (mg/Kg)	34,3	38,3	<1
	Micro Resíduo de			
ASTM D4530-07	Carbono Conradson (% massa)	19,62	23,26	1,45
ASTM D2622-08	Enxofre Total (% massa)	3,67	3,81	1,86
ASTM D7061-06	Nº Separabilidade	9,34	8,18	0,18
ASTM D7061-06	ΔT (%)	16	15,1	0
ASTM D7061-06	ΔBS (%)	-1,8	-1,2	0
ASTM D445	Viscosidade 135°C (mm ² /s)	98,18	214,72	*
ASTM D445	Viscosidade 60°C (mm ² /s)	*	*	123,84
ASTM D445	Viscosidade 70°C (mm ² /s)	*	*	64,75
ASTM D4052	Densidade 20°C (kg/m ³)	*	*	915,90

* não realizadas

Observa-se que os resultados obtidos para este resíduo, nas condições utilizadas, foram satisfatórios e apresentam coerência. Verificando-se a análise de

metais, constata-se que a quantidade de metais no ODES é mínima em relação a carga alimentada e ao RASF, isto demonstra que as condições de extração utilizadas apresentam uma baixa seletividade para os metais, já que estes ficaram concentrados na sua maioria no RASF.

Este fenômeno também pode ser observado na análise de enxofre total, pois a corrente de ODES encontra-se com um baixo nível de enxofre, o que é de grande interesse, já que cada vez mais há uma preocupação das refinarias em obter produtos livres de enxofre, devido a seu alto poder de contaminação. Em relação a análise de resíduo de carbono Conradson, observa-se também uma diminuição significativa na corrente de ODES, sendo benéfico.

Algumas análises não puderam ser realizadas, devido a falta de amostra. No entanto uma análise visual da viscosidade mostra que o produto obtido na corrente de extrato, apresentou uma viscosidade muito baixa em relação a carga e o RASF. Além disso, a coloração do ODES obtido também assemelhou-se ao ODES extraído no processo de desasfaltação da PETROBRAS (Anexo VI).



Figura 83. Fotos das amostras de: (a) ODES e (b) RASF extraídas na planta piloto

Quanto a dispersão dos asfaltenos, as Figuras 84, 85 e 86, mostram as análises realizadas por Turbiscan, a qual é rápida e eficiente.

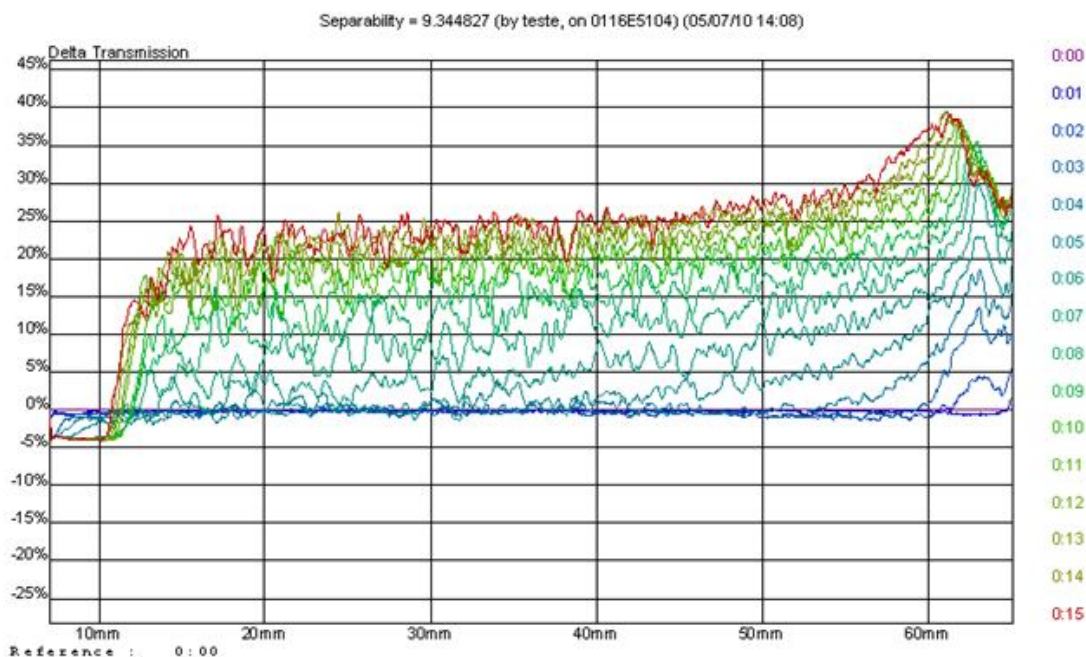


Figura 84. Análise de varredura óptica – carga proveniente do petróleo Colorado
($\Delta T = 16\%$, $\Delta BS = -1,8\%$, $NS = 9,34$).

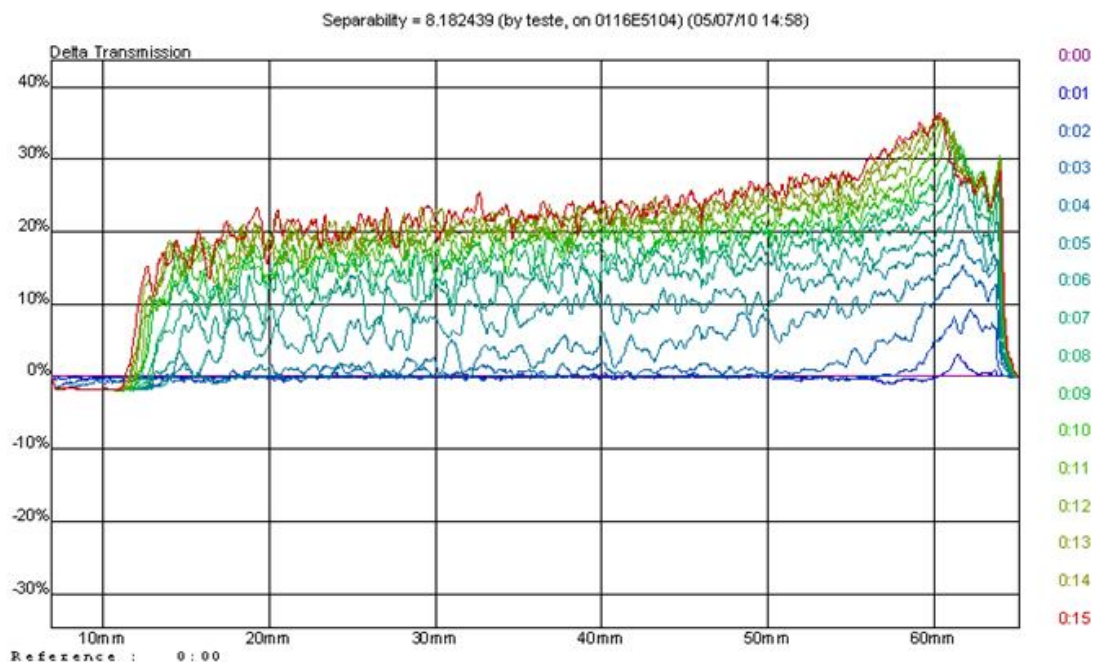


Figura 85. Análise de varredura óptica – RASF proveniente do petróleo colorado.
($\Delta T = 15,1\%$, $\Delta BS = -1,28\%$, $NS = 8,18$)

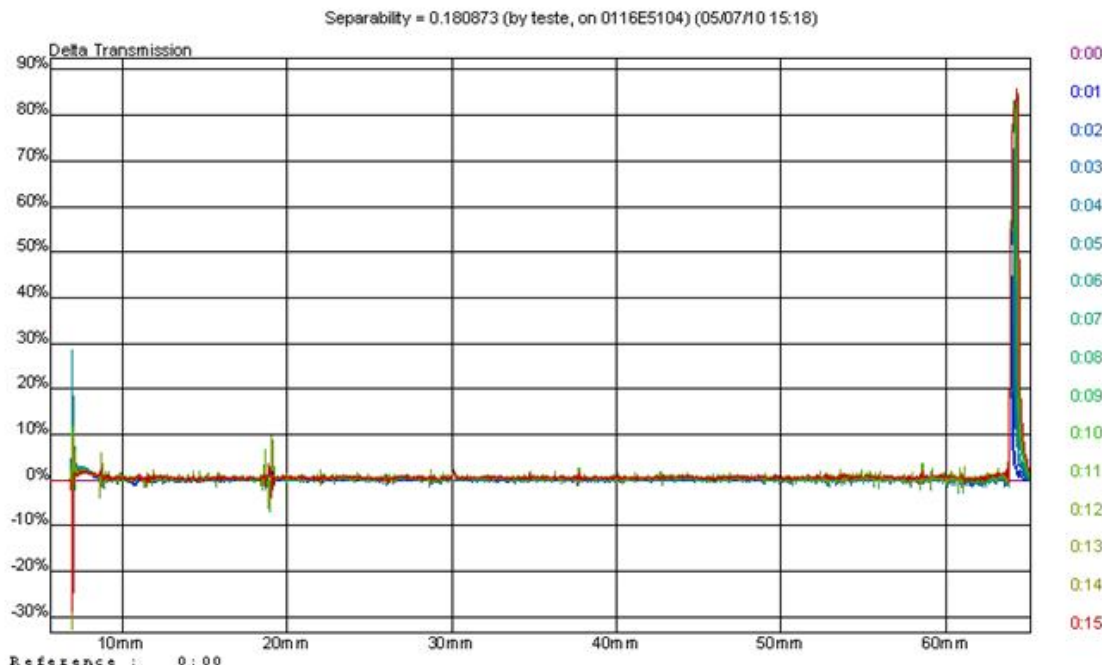


Figura 86. Análise de varredura óptica – ODES proveniente do petróleo colorado.
(NS = 0,18)

Observando-se as Figuras acima, pode-se constatar que o NS (número de separabilidade), que indica a presença de asfaltenos nas amostras analisadas, apresentou valores elevados tanto na carga como no RASF, em relação ao valor obtidos no ODES. Isto indica que na amostra de ODES, a presença de asfaltenos é baixa ou quase nula, o que é muito importante, já que indica que o processo em estudo consegue realizar uma extração seletiva, precipitando as moléculas mais pesadas (asfaltenos, maltenos) no extrator e extraíndo hidrocarbonetos de massa molar baixa e livre de contaminantes (metais, enxofre).

Outra forma de observar a presença de asfaltenos nas figuras acima é analisando-se a área de floculação que aparece para cada amostra. Nas Figuras 84 e 85 (carga e RASF), a área de floculação é maior, o que mostra a dispersão dos asfaltenos no meio, sendo que na Figura 86 (ODES), observa-se que praticamente não existe nenhuma área acima da linha de referência, indicando presença mínima ou quase nula de asfaltenos dispersos no meio.

Em relação aos produtos provenientes do petróleo Saci (resíduo 500°C+), a Tabela 38 apresenta os resultados obtidos para a carga, ODES e RASF. Verifica-se que os valores encontrados foram bastante interessantes, já que analisando o ODES, pode-se constatar que as análises de metais e resíduo de carbono Conradson, têm valores baixos em relação as amostras analisadas da carga e RASF, indicando que o produto extraído apresenta características desejadas de um óleo lubrificante.

Quanto ao enxofre total, constata-se que a corrente de ODES teve um aumento no teor de enxofre, em relação as outras amostras analisadas, o que mostra que o propano não foi seletivo para o enxofre. Ressalta-se que cada petróleo tem características únicas, sendo assim, por se tratar de um petróleo mais pesado e de procedência diferente, pode apresentar maior quantidade de enxofre na sua composição.

Tabela 42. Resultados obtidos para a carga e produtos provenientes do petróleo Saci, na planta de desasfaltação piloto.

Método	Ensaio	Carga	RASF	ODES
ISO 14594 -1997	Ferro (mg/Kg)	15,6	16,3	<1
ISO 14594 -1997	Níquel (mg/Kg)	32,3	33,7	<1
ISO 14594 -1997	Vanádio (mg/Kg)	38,5	37,7	<1
	Micro Resíduo de			
	Carbono			
ASTM D4530-07	Conradson	17,39	17,19	1,01
	(% massa)			
	Enxofre Total			
ASTM D2622-08	(% massa)	0,76	0,70	1,09
ASTM D7061-06	Nº Separabilidade	1,15	1,10	0,14
ASTM D7061-06	ΔT (%)	3,9	5,5	*
ASTM D7061-06	ΔBS (%)	-2,3	-2,6	*
	Viscosidade			
ASTM D445	135°C	372,62	400,97	*
	(mm ² /s)			
ASTM D445	Viscosidade 60°C	*	*	182,56
	(mm ² /s)			
ASTM D445	Viscosidade 70°C	*	*	107,71
	(mm ² /s)			
ASTM D4052	Densidade 20°C	*	*	928,3
	(kg/m ³)			

* não realizadas

Apesar da falta de amostra para a realização de algumas análises, através de análise visual observou-se que a viscosidade do produto obtido na corrente de extrato, apresentou viscosidade muito baixa em relação a carga e ao RASF. Em relação a coloração e fluidez, o ODES diferenciou-se bem das demais correntes.

As Figuras 87, 88 e 89 mostram a análise de dispersão dos asfaltenos na carga, na corrente de ODES e RASF por turbiscan.

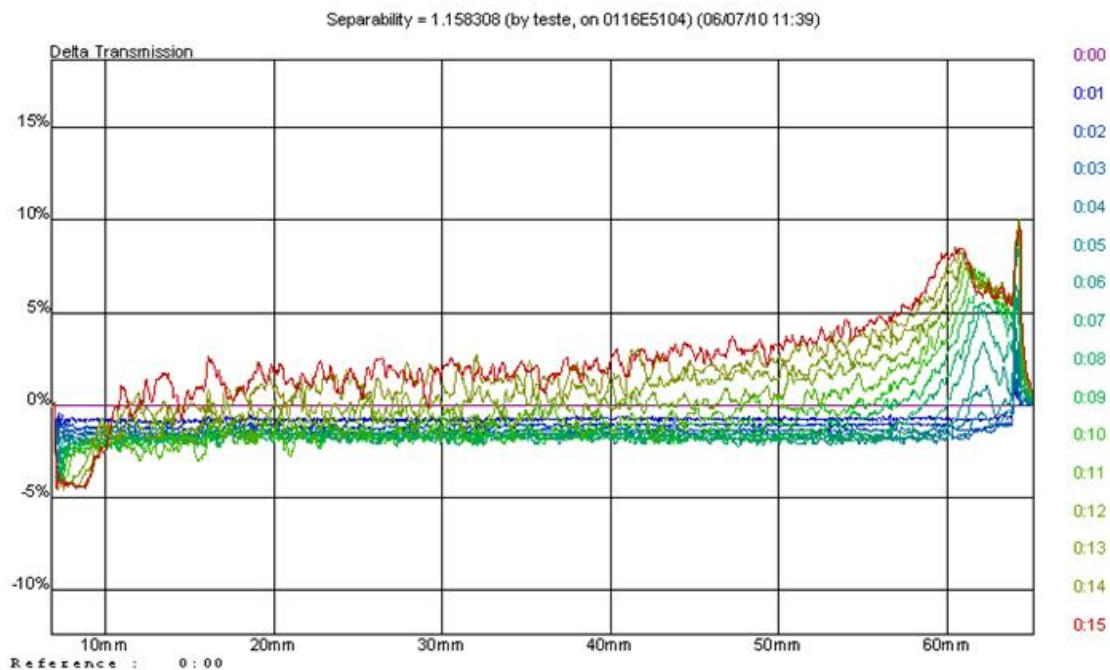


Figura 87. Análise de varredura óptica – RASF proveniente do petróleo Saci. ($\Delta T = 3,9\%$, $\Delta BS = -2,3\%$, $NS = 1,15$)

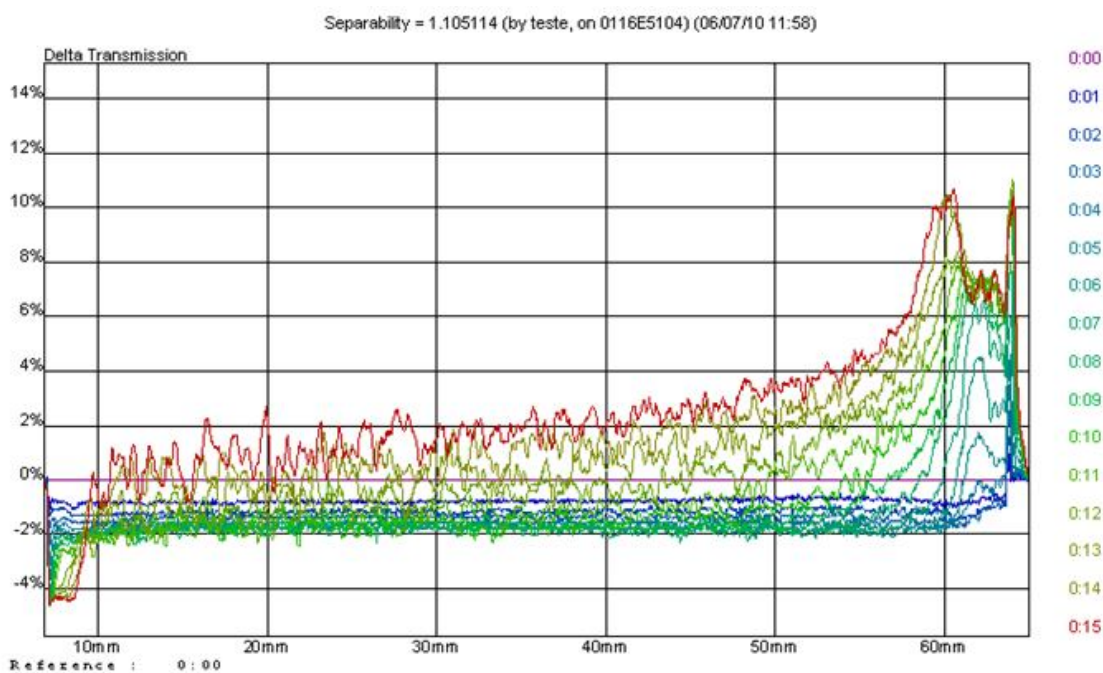


Figura 88. Análise de varredura óptica – RASF proveniente do petróleo Saci. ($\Delta T = 15,1\%$, $\Delta BS = -1,28\%$, $NS = 8,18$)

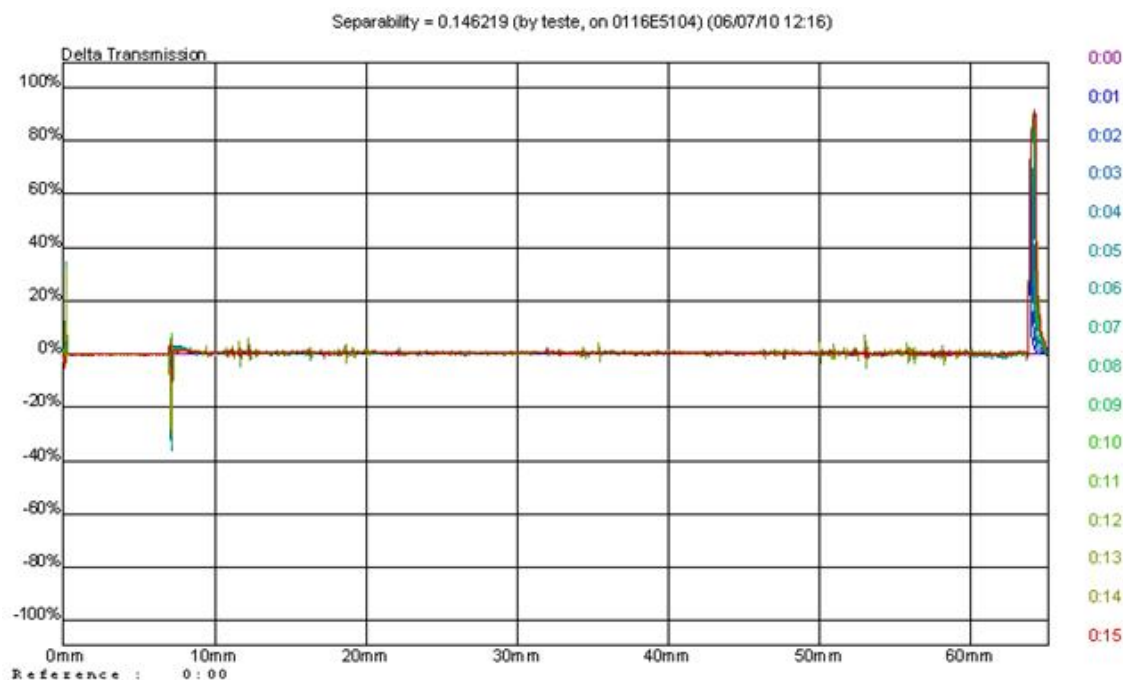


Figura 89. Análise de varredura óptica – ODES proveniente do petróleo Saci. (NS = 0,14)

As Figuras 87, 88 e 89 constataam que o NS (número de separabilidade) obtido para a carga e o RASF, são elevados em relação ao valor obtido no ODES, o que indica a presença de asfaltenos em maior quantidade na carga e no RASF. Ainda percebe-se que o NS do RASF é muito mais elevado que a carga, o que indica que a precipitação de asfaltenos no processo de extração foi alta. Ao mesmo tempo, o NS no ODES é muito baixo, indicando que não houve arraste de asfaltenos na corrente de extrato, caracterizando uma extração seletiva.

Como na amostra anterior, a análise de asfaltenos pode ser observada pela área de floculação, o que indica a presença de asfaltenos dispersos no meio. A amostra de ODES praticamente não apresenta área de floculação, indicando a inexistência de asfaltenos na amostra.

Para constatar a eficiência qualitativa do processo em estudo, realizamos uma comparação das amostras obtidas, com as amostras do processo de desasfaltação na PETROBRAS. Estes valores podem ser observados na Tabela 39.

Tabela 43. Comparação das análises realizadas entre as amostras obtidas na planta piloto e as amostras obtidas na PETROBRAS.

Ensaio	Carga			RASf			ODES		
	Colorado	Saci	PETRO-BRAS	Colorado	Saci	PETRO-BRAS	Colorado	Saci	PETRO-BRAS
Ferro (mg/Kg)	0,8	15,6	0,8	1,0	16,3	5,5	<1	<1	<1
Níquel (mg/Kg)	9,5	32,3	9,5	11,3	33,7	15,5	<1	<1	<1
Vanádio (mg/Kg)	34,3	38,5	34,3	38,3	37,7	44,2	<1	<1	<1
Micro Resíduo de Carbono Conradson (% massa)	19,62	17,39	19,62	23,26	17,19	28,5	1,45	1,01	2,4
Enxofre Total (% massa)	3,67	0,76	3,67	3,8	0,71	3,57	1,86	1,07	2,25
Nº Separabilidade	9,34	1,15	9,34	8,18	1,10	6,68	0,18	0,14	0,63

Observando-se a Tabela 43, os valores obtidos para as amostras Colorado e Saci, são muito interessantes quando comparados com as amostras da desasfaltação coletadas na PETROBRAS. Qualitativamente, os resultados obtidos na planta piloto em relação ao resíduo de carbono, enxofre total e NS, apresentam valores inferiores aos obtidos pelas amostras retiradas da indústria, isto indica que, as moléculas de asfaltenos, maltenos e enxofre, ficaram concentradas no RASf.

Tendo em vista que o objetivo da extração é obter produtos de topo com uma menor concentração destes produtos (asfaltenos, maltenos e enxofre), pode-se dizer que a extração realizada na planta piloto é adequada. Além disso, observa-se que a quantidade de metais, também diminui para as três amostras, mostrando que o processo de extração cumpre com seu objetivo.

Destaca-se que o processo em estudo tem como finalidade ser uma alternativa ao processo já existente no laboratório do CENPES/PETROBRAS. Além disto, o processo de extração realizado no CENPES não é representativo uma vez que as extrações são feitas pelo método de Soxhlet. Sendo assim, o solvente, o tempo de extração e as condições de operação não são similares as que acontecem na indústria. Portanto, os resultados obtidos nem sempre são os adequados para serem utilizados nas plantas de desasfaltação.

Considerando-se que na indústria após a obtenção de ODES, este produto passa por uma purificação, gerando gasto de tempo, energia e custo. A planta piloto de desasfaltação (nível laboratorial) torna-se vantajosa, pois com mudanças nos parâmetros de extração é possível obter informações necessárias para a eliminação de etapas aplicadas aos produtos gerados (desaromatização, dessulfuração).

VII. CONCLUSÕES

Analisando-se os resultados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões foram obtidas:

- No capítulo 5 realizou-se um estudo sobre a estrutura e as modificações na planta piloto de desasfaltação, onde pode-se constatar que as mudanças realizadas na planta levaram tempo e foram trabalhosas. Entretanto, estas modificações foram satisfatórias, o que permitiu que a planta piloto possa ser usada dentro das condições físicas exigidas pelo processo em estudo;
- Mostrou-se ainda que a montagem de uma planta de desasfaltação, a qual possa operar em condições críticas e supercríticas, demanda tempo e conhecimento prévio do processo e é certo que algumas alterações ainda podem ser realizadas, o que deixaria o equipamento com um melhor desempenho;
- O equipamento permitiu realizar as corridas necessárias, as quais convalidam a planta piloto e o processo em estudo, sendo válido ressaltar que o equipamento utilizado, é um equipamento, até onde temos conhecimento único no seu gênero, devido ao dinamismo que ele proporciona, podendo operar em diferentes condições (pressão, temperatura, carga, solvente, etc.), com elevados volumes, o que permite ter um conhecimento mais próximo do processo;
- O estudo do processo de desasfaltação a nível laboratorial apresenta-se com uma alternativa interessante, já que pode surgir como uma alternativa ao processo existente no CENPES/PETROBRAS, no qual utiliza-se a extração líquido-líquido por soxleht, dessa maneira os dados fornecidos para planta podem ser mais reais;
- Os resultados obtidos utilizando duas amostras diferentes de resíduos de petróleo mostram que as amostras obtidas apresentam características viáveis para produção de óleos lubrificantes, com baixos teores de metais,

enxofre e asfaltenos, já que como mencionado anteriormente, produtos com estas características são muito interessantes na indústria do petróleo;

- Pelos resultados obtidos nos primeiros experimentos, utilizando-se condições de operação um pouco diferentes das utilizadas no processo de desasfaltação da PETROBRAS, pode-se dizer que as chances de se obter produtos finais com alta qualidade para produção de óleos lubrificantes é interessante. Dessa maneira processos intermediários como a dessulfuração e desaromatização poderiam ser eliminados, diminuindo custo e tempo de processo;
- O estudo através do planejamento estatístico mostra que a variável pressão e a interação entre a pressão e a temperatura são significativos no processo, e mostra que matematicamente a temperatura não é significativa, entretanto, sabe-se que operacionalmente a temperatura é uma variável importante no estudo da desasfaltação, sendo assim, optou-se por manter esta variável no modelo matemático gerado;
- Os resultados gerados pelo simulador, tendo como carga um petróleo brasileiro, mostram que houve separação do ODES nas diferentes condições utilizadas, e o rendimento depende das condições utilizadas para as variáveis empregas, assim como a qualidade do produto gerado, cabe ressaltar que estes resultados dependem muito da carga alimentada;
- Constata-se que o modelo termodinâmico (*PSRK*) utilizado para o estudo do equilíbrio de fases mostrou-se adequado, gerando gráficos ternários com característica similares as encontradas na literatura para as misturas asfaltenos-solvente-óleo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização de uma maior quantidade cortes de petróleo, com a finalidade de aumentar o banco de dados das amostras fornecidas ao simulador;
- Estudar petróleos de diferentes procedências, e avaliar o comportamento de cada petróleo;
- Realizar estudos de equilíbrio de fases, com a finalidade de conhecer melhor o comportamento de fases do processo;
- Realizar um estudo do processo simulado em condições dinâmicas;
- Na parte experimental, é necessária, a troca de alguns acessórios para o melhor funcionamento da planta piloto,
- Aquisição de uma bomba do tipo seringa seria de grande importância para o desenvolvimento do processo de desasfaltação, pois facilitaria o controle de fornecimento do solvente de extração;
- Um sistema de trocadores de calor na corrente de entrada do solvente no extrator se faz necessária, pois permitiria que o solvente já entra-se nas condições de operação;
- Modificações nas linhas da planta piloto também seriam interessantes, pois facilitaria o transporte dos gases e dos produtos obtidos;
- Aquisição de um sistema de controle mais adequado capaz de acompanhar as mudanças bruscas do solvente quando este sofre mudanças de fases;
- Projetar um sistema de isolamento térmico que permita que a temperatura do extrator e do vaso separador não sofram perdas excessivas de calor;
- Aquisição de um medidor de fluxos, podendo assim, fazer um estudo quantitativo do processo;
- Análises mais aprofundadas das amostras alimentadas no reator, assim como, das amostras obtidas, e obter uma caracterização mais detalhada dos resultados.
- Construção de uma célula PVT, seria importante para realização de estudos de comportamento de fases a nível experimental, dessa maneira

os resultados tanto da parte experimental como computacional teriam como ser comparados;

- O estudo tanto computacional como experimental poderiam abranger a utilização de outros solventes, como CO₂, água, misturas de hidrocarbonetos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE E. *Processo de Refino*. Curso de formação de operadores de refinaria. Curitiba, 2002.

ASPEN PLUS® Versão 13 **Manual Técnico**. 2004.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: UNICAMP, 206, 401p.

BAUQUIS, P. R. A reappraisal of energy supply and demand in 2050. Tokyo: Institute of Energy Economics, 2003. Disponível em: <<http://eneken.ieej.or.jp/en/index.html>>. Acesso em 10 dez 2007.

BERNUCCI, L.; B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. **Pavimentação Asfáltica- formação básica para engenheiros**. Rio de Janeiro: PETROBRAS e ABEDA. 3ª reimpressão. 2010. 501p.

BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400°F (760°C). **Energy & Fuels**, New York, v. 1, n. 1, p. 1-11, 1987.

BRENNECKE, J. F.; ECKERT, C. A. (Ed.) Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Desing. **AIChE Journal**, New York, v. 35, n. 9, p. 1408-1427, 1989.

BRIGNOLE, E. A.; SKJOLD-JØRGENSEN, S.; FREDENSLUND, A. A. Application of a Local Composition Equation of State to Supercritical Fluid Phase Equilibrium Problems. **Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**. v. 88, p. 801, 1984.

BUDICH, M.; HEILIG, T.; WESSE, T.; LEIBKÜCHLER, V.; BRUNNER, G. Counter current Deterpenation of Citrus Oils with Supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 14, p. 105-114, 1999.

CERVI, G. An Application of Phase Equilibrium Phenomena in the Supercritical Region for Oil Refining at AgipPlas Refinery in Livorno. **European Federation of Chemical Engineers Meeting**, Cologne, May, 1989.

CHANG, J.; TSUBAKI, N.; FUJIMOTO, K. Elemental sulfur as an effective promoter for the catalytic hydrocracking of Arabian vacuum residue. **Fuel**, Oxford, v. 80, n. 11, p. 1639-1643, 2001.

CHIMOWITZ, E. H.; PENNISI, K. J. Process Synthesis Concepts for Supercritical Gas Extraction in the Crossover Region. **AIChE Journal**, New York, v. 32, n. 10, p. 1665-1676, 1986.

CHORDIA, L.; ROBEY, R. **Industrial Applications of Supercritical Fluids**. In: Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids, 2000, Atlanta, USA. Atlanta, April 2000.

DAHL, S.; FREDENSLUND, A. A.; RASMUSSEN, P. The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Prediction of Gas Solubility and Vapor-Liquid Equilibrium at Low and High Pressures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 30, p. 1936-1945, 1991.

DARR, J. A.; POLIAKOFF, M. New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids. **Chemical Reviews**, Washington, v. 99, n. 2, p. 495, 1999.

DEBENEDETTI, P. G.; MOHAMED, R. S. Attractive, Weakly Attractive, and Repulsive Near-Critical Systems. **Journal of Chemical Physics**, Chicago, v. 90, n. 8, p. 4528-4536, 1988.

DEHKISSIA, S.; LARACHI, F.; CHORNET, E. Catalytic (Mo) upgrading of Athabasca bitumen vacuum bottoms via two-step hydrocracking and enhancement of Mo-heavy oil interaction. **Fuel**, Oxford, v. 83, n. 10, p.1323-1331, 2004.

DOBBS, J. M.; WONG, J. M.; LAHIERE, R. J.; JOHNSTON, K. P. Modification of Supercritical, Fluid Behavior Using Polar Co-solvents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 26, p. 56-65, 1987.

ECKERMAN, B.; VOGELPOHL, A. Deasphaltization and Demetalling of Heavy Crude Oils and Distillation Residues with CO₂. **Chemical Engineering & Technology**, Weinheim, v. 13, p. 258-264, 1990.

ERCIYES, A. T.; ISHIKAWA, H.; INUZUKA, M.; HIRAOKA, S.; MORI, H.; YAMADA, I. Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. **Institution of Chemical Engineers Symposium Series**, London, v. 1, A359-A371, 198, 1987.

ESPINOZA, S. N. **Procesamiento supercritico de productos naturales modelado, análisis y optimización**. 2001. Tese (Tesis Doctoral em Ingenieria Química) - Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2001.

FARAH, M. A. **Caracterização de Frações de Petróleo pela Viscosidade**. 2006. 314 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FARAH, M. A. **Apostila de Caracterização de Petróleo e seus produtos**, Programa de Trainees PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

FONSECA, C. N. Estudo da Modernização da Unidade de Desasfaltação da RLAM (U-11), Relatório Gerencial, RL-GCOQUE-02/94, Agosto 1994.

FOSTER, N. R.; GURDIAL, G. S.; YUN, J. S. L.; LIONG, K. K.; TILLY, K. D.; TING, S. S. T.; SING, H.; LEE, J. H. Significance of the Crossover Pressure in Solid Supercritical Fluid Phase-equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 30, n. 8, p. 1955-1964, 1991.

FRANCIS, A. W. Ternary Systems of Liquid Carbon Dioxide. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 58, p. 1009-1114, 1954.

FREDENSLUND, A. A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, New York, v. 21, p. 1086, 1975.

FREDENSLUND, A. A.; SØRENSEN, J. M. Group Contribution Estimation Methods. In: **Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations**, SANDLER, S. I. (Ed.), New York: Marcel Dekker, Chapter 4, 58p, 1994.

GALEANO D. J. D. *Aspectos numéricos do problema de cálculo de fenômenos de vaporização retrograda dupla*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2007.

GMEHLING J. Present status of group-contribution methods for the synthesis and design of chemical processes. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 144, p. 37-47, 1998.

GMEHLING, J.; LI, J.; FISCHER, K. Further Development of the PSRK Model for the Prediction of Gas Solubilities and Vapor-Liquid-Equilibria at Low and High Pressures II. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 141, p. 113-127, 1997.

GREGOROWICZ, J.; DE LOOS, TH. W.; DE SWAAN ARONS, J. Unusual Retrograde Condensation in Ternary Hydrocarbon Systems. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 73, p. 109-115, 1992.

HANNAY, J. B.; HOGARTH, J. On the Solubility of Solids in Gases. Proceedings of the Royal Society, Londres, v. 29, p. 324. 1879.

HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 30, p. 2352-2355, 1991.

HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 70, n. 2-3, p. 251-265, 1991.

HOOD, R. L. The Importance of Supercritical Solvent Recovery. **Hydrocarbon Technology International Quarterly**, London, v. 94, n. 4, p. 45-47, 1994.

HURON, M.J., VIDAL, J. New Mixing Rules in Simple EOS for Representing VLE of Strongly Non-ideal Mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 3, p. 255-272, 1979.

HUTZLER, M.J., SITZER, S., HOLTBERGH P.D., CONTI, J., KENDELL, J.M., KYDES, A.S., 2003, Annual Energy Outlook 2003 with projection to 2025, *The United States Energy Information Administration*, DC 205 85, p. 267.

JHONSTON, K. P.; BARRY, S. E.; READ, N. K.; HOLCOMB, T. R. Separation of Isomers Retrograde Crystallization from Supercritical Fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 26, p. 2372-2377, 1987.

KAYUKAWA, T. Upgrading of Bitumen by using Supercritical Water. In: **5th Upgrading and Refining Conference 2009**. Canada. 2009.

KURNIK, R.T., REID, R.C. Solubility of Solid Mixtures in Supercritical Fluids. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 8, p. 93-105, 1982.

LARSEN, B.L., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, AA. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington. 1987, 26, 2274-2286.

LEÓN, A. K.; WOLF MACIEL, M. R.; MEDINA, L. C. Phase behavior representation of oil-propane and oil-asphaltene-propane mixtures during the supercritical process deasphalting. In: **11th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling**, P3-103, 2010.

LOH, W., MOHAMED, R.S., SANTOS, R.G. Crude Oil Asphaltenes: Colloidal Aspects. In: SOMASUNDARAM, P. (Org.). **Encyclopedia of Colloid and Surface Science**. New York: Taylor & Francis, 2007.

LUO, P., GU, Y., 2009, Characterization of a heavy oil-propane system in the presence or absence of asphaltene precipitation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 277, p. 1-8, 2009.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros, Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-PAPERS, 2001.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 2001. 275 p. Dissertação (Mestrado em Ciência em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

McHUGH, M.; KRUKONIS, V., **Supercritical Fluid Extraction- Principles and Practice**, Boston: Butterworth-Heinemann, 2nd ed., 1994. 512p.

MENGARELLI, A. C.; BRIGNOLE, E. A., BOTTINI, S.B. Activity Coefficients of Associating Mixtures by Group Contribution. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, n. 163, p. 195-207, 1999.

MEYERS, R. A. **Handbook of Petroleum Refining Process**. New York: McGraw-Hill, 2003. 900p.

MICHAEL J. MORAN; HOWARD N. SHAPIRO. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. John Wiley & Sons Ltd, England. Iowa State University of Science and Technology, 2006.

MICHELSSEN, M. L. A Method for Incorporating Excess Gibbs Energy Models in Equations of State. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 60, p. 42, 1990.

OISHI, T.; PRAUSNITZ, J. M. Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method. **Industrial & Engineering Chemistry Research - Process Design and Development**, Washington, v. 17, p. 333-339, 1978.

QUIRINO B. F. A. *Simulação do Processo de Deasafaltação de Petróleo Pesado para Obtenção de Asfaltenos e Óleo lubrificante*. Dissertação de Mestrado, FEQ/Unicamp, Campinas, SP, 2009.

ROWLINSON, J. S.; SWINTON, F. L. Liquids and Liquid Mixtures. London: Butterworth Publishers, 3th ed., 1982. 336p.

SCOTT, R. L. título. **Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie.**, v. 76, p. 296, 1972.

SCOTT, R. L.; van KONYNENBURG, P. H. Static Properties of Solutions. Van der Waals and Related Models for Hydrocarbon Mixtures. **Discussions of the Faraday Society**, London, v. 49, p. 87-97, 1970.

SHAW, J. M.; DE LOOS, TH. W.; DE SWAAN ARONS, J. Prediction of Unusual Retrograde Condensation in Model Reservoir Fluids. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 84, p. 251-266, 1993.

SIAUW, H. N. G. Nonconventional Residuum Upgrading by Solvent Deasphalting and Fluid Catalytic Cracking. **Energy & Fuels**, v. 11, p. 1127-1136, 1997.

SISKIN, M.; KELEMEN, S. R.; EPPIG, C. P.; BROWN, L. D.; AFEWORKI, M. Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking. **Energ Fuel**, CIDADE, v. 20, n. 3, p. 1227-1234, 2006.

SKJOLD-JØRGENSEN, S. Gas Solubility Calculations. II. Application of a New Group-Contribution Equation of State. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 16, p. 317-351, 1984.

SKJOLD-JØRGENSEN, S. Group Contribution Equation of State (GC-EOS): A Predictive Method for Phase Equilibrium Computations over Wide Ranges of Temperature and Pressure up to 30 MPa. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 27, p. 110-118, 1988.

SPEIGHT, J. G. Feedstock Evaluation and Composicion. In: **Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua**. Berkeley: Francis & Taylor, 2007. 313p.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. New York: Marcel Dekker, 3th ed., 1999. 934p.

SPILOTIS, N.; BOUKOUVALAS, C.; TZOUVARAS, N.; TASSIOS, D. Application of the LCVM Model to Multicomponent Systems: Extension of the UNIFAC Parameter Table and Prediction of the Phase Behavior of Synthetic Gas Condensate and Oil Systems. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 101, p. 187-210, 1994.

STRAUSZ, O. P.; MOJELSKY, T. W.; LOWN, E. M. The Molecular Structure of Asphaltene: an unfolding story. **Fuel**, Oxford, v. 71, n. 12, p. 1355-1363, 1992.

HORSTMANN, S.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. PSRK group contribution equation of state: revision and extension III. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 167, n. 2, p. 173–186, 2000.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**, 2 ed., Berlin: Springer-Verlag, 1984. 699p.

UDAYA SANKAR, K. Supercritical Fluid Carbon Dioxide Technology for Extraction of Spices and Other High Value Bio-active Compounds. In: **Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials**, RIZVI, S.S.H. (Ed.), New York: Blackie Academic & Professional, 1998. Chapter 12, 257p.

WAINTRAUB, S.; FONSECA, C. N.; SOARES, G. M. G.; CAMPAGNOLO, E. A. Conversion of a Deasphalting Unit For Use In The Process Of Supercritical Solvent Recovery. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v.17, n.3, p. 355-360, 2000.

WAUQUIER, J. P. **El Refino del Petróleo; Petróleo Crudo Productos Petrolíferos Esquemas de Fabricación**. Madrid, Instituto Superior de la Energia (ISE), 2005. 453p.

WILSON, R. E.; KEITH, P. C.; HAYLETT, R. E. Liquid-propane Use in Dewaxing, Deasphalting, and refining heavy oils. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v.28, n.9, p.1065-1078, 1936.

XU, C.; GAO, J.; ZHAO, S.; LIN, S. Correlation between feedstock SARA components and FCC product yields. **Fuel**, Oxford, v. 84, n. 6, p. 669-674, 2005.

YEN, T. F. The Colloidal Aspect of a Macrostructure of Petroleum Asphalt. **Petroleum Science and Technology**, Philadelphia, v. 10, n. 4-6, p. 723-733, 1992.

YEN, T. F.; WU, W. H.; CHILINGAR, G. V. A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Proton Nuclear Magnetic Resonance. **Energy Source**, Philadelphia, v. 7, n. 3, p. 275-304, 1984.

ZHAO, S. Q.; XU, Z. M.; XU, C. M.; CHUNG, K. H.; WANG, R. Systematic characterization of petroleum residua based on SFEF. **Fuel**, Oxford, v. 84, n. 6, p. 635-645, 2005.

ZOU, X. **Selective Removal of Inorganic fine Solids, Heavy Metals and Sulfur from Bitumen/Heavy Oils**. 2003. Ph.D. Thesis Philosophy, University of Toronto, Toronto, 2003.

ANEXOS

ANEXO I

Construção da Bomba de Propano

Início de fabricação 01 de Setembro de 2008

Bomba para alta pressão tipo Booster

Aplicação

Operação: Opera por deslocamento positivo, com bomba de pistão tipo booster pneumático (multiplicador de força).

Características: Construída em aço Inox 316 e embolo de aço inox com gaxeta de teflon+carbono grafite, haste de acabamento espelhado com tampa de gaxeta ajustável e selo de DOP. Câmara para resfriamento do fluido com conexão de entrada de água rosca 1/4" BSP.

Bombeamento: Bombeia nos dois sentidos, o que evita espaço vazio dentro a câmara o que gera zona de baixa pressão e conseqüente cavitação da bomba, pressão resultante do fluido bombeado são as seguintes:

Propano 13Bar=114Bar no avanço e 163 Bar no retorno.

CO₂ 62Bar= 354Bar no avanço e 403 Bar no retorno.

Vazão: até 1mL/min a 100 Bar.

Fluido: Para trabalhar com fluídos de baixa viscosidade (gases no estado supercrítico).

Gases: CO₂ e propano.

Conexões de saída= para tubo Ø 1/2" OD.

Itens Opcionais: Transdutor de pressão digital

Fonte de alimentação: Pneumática 6Bar entrada com mangueira _ 6mm interno.

O fornecimento padrão é pedal pneumático para acionamento, mas pode ser substituído por outros comandos normalmente utilizados em processos industriais.

Características

Dimensões em mm: **150x150x400**

Peso: 20 Kg.

Código Autic: **0**

Classificação Fiscal:**84123110**

ANEXO II

ASPEN - Modelo termodinâmico

Na modelagem de um processo, a determinação de um modelo termodinâmico apropriado é um dos fatores mais importantes. Já que os cálculos de propriedades de misturas, condições de equilíbrio, dimensionamento e operação de equipamentos são determinados a partir destes.

A escolha do modelo que atenda as características dos componentes químicos e condições operacionais no simulador Aspen Plus® é realizada em função de algumas características em conjunto com a disponibilidade de parâmetros de interação, ou possibilidade de estimar os mesmos.

Avaliando o processo de desasfaltação (separação de leves e pesados, provenientes de petróleos pesados ou resíduos pesados de petróleo), pode-se resumir como principais características: componentes polares, pressões operacionais acima de 10^6 Pa, moléculas com estruturas complexas, equilíbrio LL e LLV, etc.

Reunindo estas informações no simulador, prosseguiu-se com a rota para determinação do modelo termodinâmico, a fim de obter o cálculo de propriedades mais adequadas. Tal rota pode ser observada na Figura 90.

Sendo compostos polares e não-eletrólitos, o próximo parâmetro de decisão é a pressão do sistema. Para valores de pressão abaixo de 10^6 Pa e tendo disponibilidade dos parâmetros de interação podem ser usados os modelos NRTL, UNIQUAC e Wilson. Caso não hajam todos os parâmetros é indicado o uso de UNIFAC. Para pressões acima de 10^6 Pa podem ser usados modelos correlativos, com disponibilidade de parâmetros, Peng-Robinson com a regra de Huron-Vidal, Redlich-Kwong-Soave com a regra de Huron-Vidal, Peng-Robinson com Wong Sandler, Redlich-Kwong-Soave com Wong Sandler, SR-Polar. Caso não existam todos os parâmetros, são necessários os modelos preditivos de PRKS ou RKSMHV2 (Figura 91).

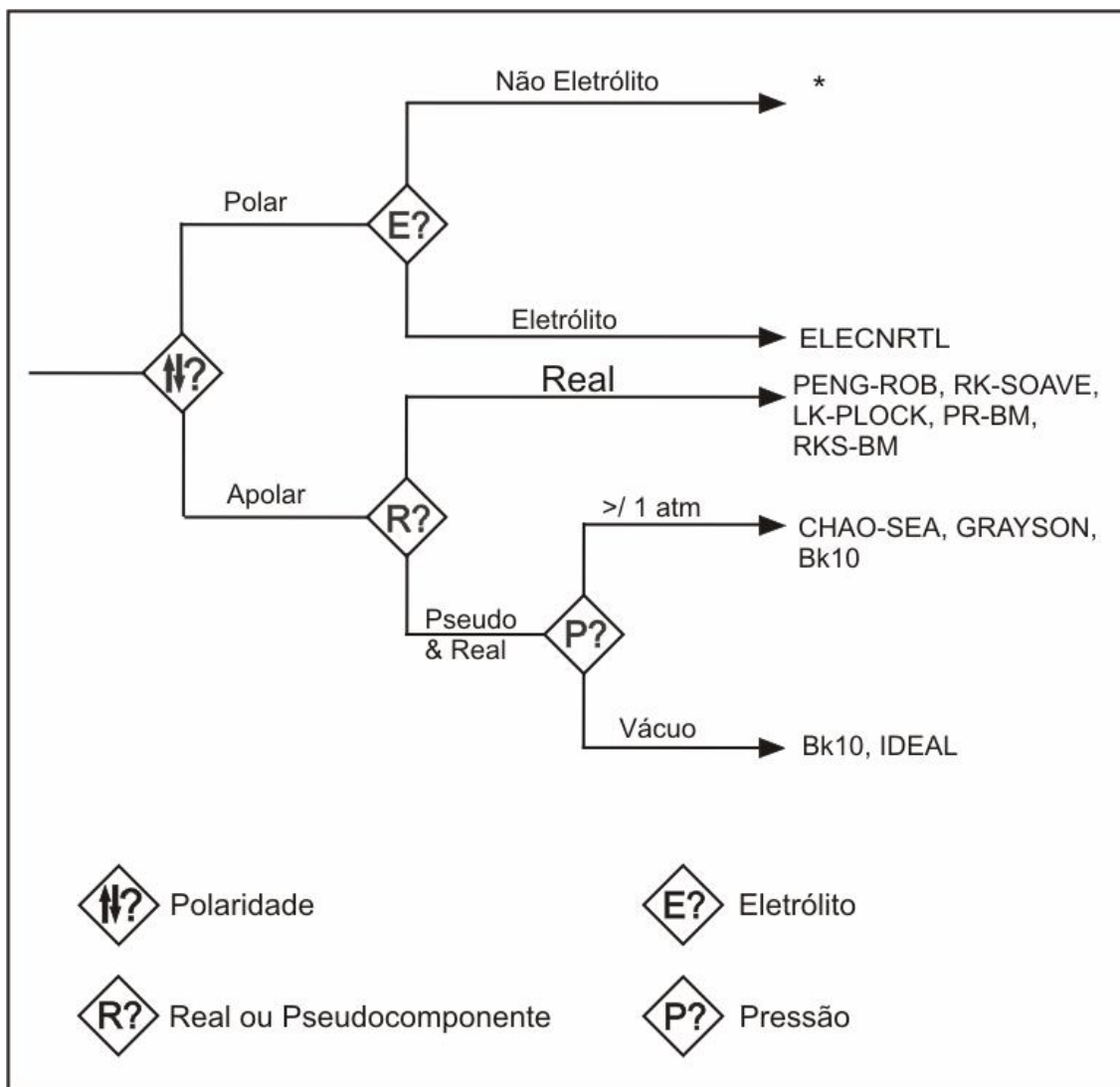


Figura 90. Rota para a determinação do modelo termodinâmico

FONTE: *ASPEN PLUS*® Versão 13 (2004).

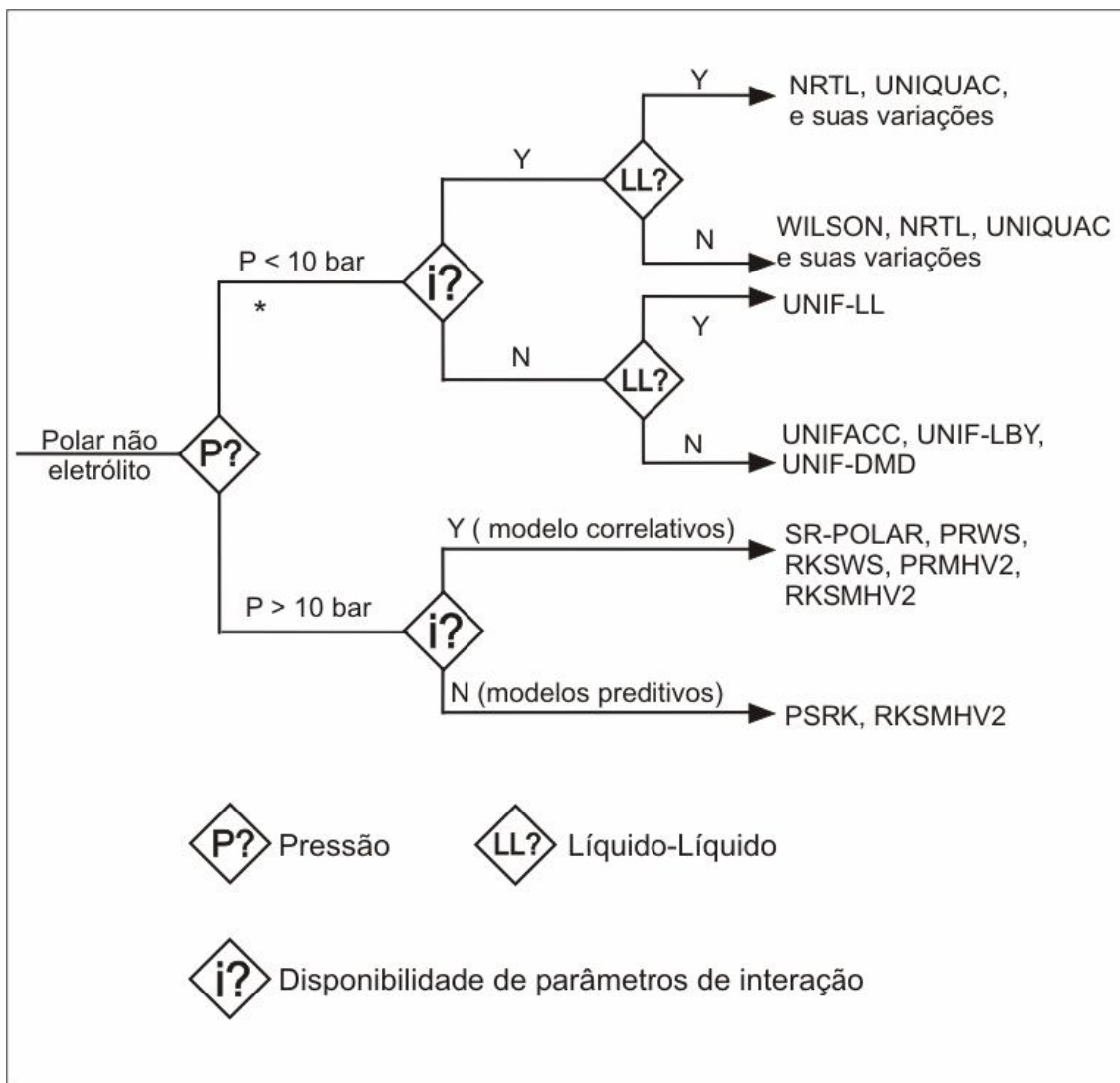


Figura 91. Rota para a determinação do modelo termodinâmico

FONTE: ASPEN PLUS® Versão 13 (2004).

De acordo com os estudos e pesquisas realizadas, além de simulações previamente efetuadas, o modelo PSRK, foi o que até o momento melhor apresentou resultados confiáveis do processo de desasfaltação em estudo. Dessa maneira, continuaremos usando o modelo para nossas próximas simulações, e ao mesmo tempo estudado e tentando aplicar outras.

ANEXO III

Breve Revisão das Análises Físico-Químicas Realizadas

O petróleo não é uma substância homogênea e suas características variam de acordo com o campo produtor. Isto se deve a grande variedade de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos que podem ocorrer em sua composição e que apresentam propriedades físicas bastante distintas entre si. Sendo assim, as propriedades físicas dos petróleos também podem variar. A diversidade de tipos e características de hidrocarbonetos que ocorre no petróleo vai se refletir nos derivados obtidos pela sua separação por processos físicos. Esta diversidade será ainda aumentada pelos processos químicos de transformação existentes nas refinarias (FARAH, 2006).

A caracterização de uma substância pode ser obtida por determinações experimentais de sua composição e de suas propriedades químicas e físico-químicas ou por métodos de cálculos que permitam estimar a composição e as propriedades da substância (FARAH, 2006).

Misturas complexas como o petróleo podem ser caracterizadas por um número determinado de componentes. Cada componente denominado de pseudo-componente, é definido por suas propriedades termodinâmicas como a temperatura e pressão críticas, fator acêntrico e massa molar (FARAH, 2006).

A seguir são apresentados alguns métodos analíticos que são utilizados para caracterizar frações de petróleo. Dentre das análises realizadas durante este projeto, algumas destas serão realizadas no laboratório LDPS/LOPCA e as demais no CENPES/PETROBRAS.

A . Determinação da Massa Molar

Existem diversos métodos para determinação da massa molar de derivados de petróleo, entre as mais utilizadas estão a osmometria de pressão de vapor e espectrometria de massa. Neste trabalho, foi utilizado o método de osmometria de

pressão de vapor, pois o método já é conhecido e utilizado pelo grupo do laboratório.

Osmometria de Pressão de Vapor

Descrição da Técnica

A Figura 92 ilustra um esquema da célula de medida de um osmômetro de pressão de vapor típico. A célula consiste de uma câmara de vidro (1) contendo dois termistores iguais e sensíveis a temperatura (2). A temperatura da câmara de vidro é controlada através de termostato constituído de um bloco de alumínio anodizado. A temperatura das seringas, através das quais as soluções serão adicionadas na câmara, também é controlada através de um segundo bloco de aquecimento (3). Os termistores (2) são conectados a um circuito elétrico, capaz de medir pequenas diferenças de temperatura com alta precisão.

A câmara de medida contém uma pequena quantidade do solvente e é inicialmente saturada com vapor deste solvente a uma determinada temperatura. A solução a ser analisada é colocada em uma das seringas, enquanto que o solvente puro é colocado na segunda seringa. Estas seringas são arranjadas de tal forma que as agulhas estejam alinhadas aos termistores.

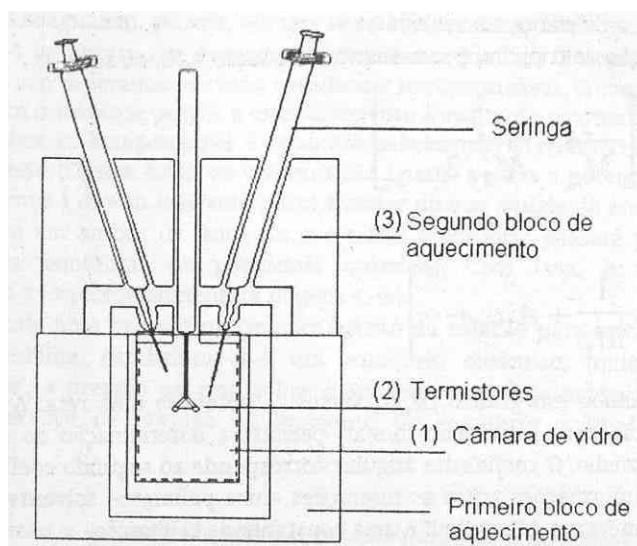


Figura 92. Esquema da célula de medida de um osmômetro de pressão de vapor.

Se forem colocadas gotas do solvente puro em ambos os termistores, estes termistores estarão na mesma temperatura. A adição de uma gota de solvente

puro em um dos termistores e de uma gota da solução diluída da amostra no outro termistor gera uma diferença de temperatura entre eles. O termistor contendo a solução terá inicialmente uma temperatura menor, devido à menor pressão de vapor.

Para que se restabeleça o equilíbrio, ou seja, para que $\mu_1 = \mu_1^o$, o vapor do solvente situado na câmara de vidro se condensa na gota da solução. Esta condensação provoca um aumento da temperatura do solvente devido à evolução do calor latente de vaporização. A condensação e, conseqüentemente, o aumento da temperatura acontece até que a pressão de vapor da solução cresça e se iguale à pressão de vapor do solvente puro. A diferença de temperatura medida, ΔT , é diretamente proporcional ao abaixamento da pressão de vapor e, portanto, é relacionada a massa molecular da amostra a ser analisada. A diferença de temperatura aumenta com o aumento da concentração da solução polimérica (LUCAS et. al., 2001).

Com os termistores estão conectados a um circuito elétrico, o sinal registrado no aparelho é, na verdade, a diferença na resistência elétrica, ΔR ao invés de ΔT . Para o padrão primário, recomenda-se empregar uma substância de massa molecular conhecida, com alto grau de pureza e quimicamente estável nas condições de operação do ensaio. A constante K_p , referente à inclinação para o padrão primário, será determinada a partir dos dados experimentais pela inclinação da reta.

De forma similar ao cálculo da constante do padrão primário, é realizado o cálculo da constante para a substância que se deseja determinar a massa molecular da amostra (K_a).

As constantes K_p e K_a são obtidas de curvas que representam a variação do sinal elétrico em função da concentração de espécies em solução. A massa molecular é obtida pela razão entre duas constantes, a constante do padrão e a constante da amostra, como mostra a equação:

$$\overline{M}_n = \frac{K_p}{K_a} \left(\frac{g}{mol} \right) \quad (1)$$

B. Densidade

Densidade é a massa por unidade de volume a uma temperatura especificada e apresenta como dimensões gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) (SPEIGHT, 2007).

Hidrocarbonetos parafínicos apresentam valores de densidade inferiores aos demais tipos de hidrocarbonetos, enquanto que os aromáticos apresentam valores superiores. Quanto maior o número de átomos de carbono nas moléculas maior será o valor da densidade. Um percentual elevado de compostos de menor ponto de ebulição ou menores tamanhos de cadeia implicam em uma menor densidade do derivado (maiores valores de $^{\circ}\text{API}$)

Atualmente o método mais utilizado para medir a densidade de produtos é o ISO 12185. Em resíduos muito viscosos pode-se usar o método ASTM D 70.

C. Viscosidade

Viscosidade é a mais importante e a única característica que rege o movimento dos fluidos tais como o petróleo e seus derivados. É uma medida da resistência interna ao movimento de um fluido em virtude das forças de coesão entre moléculas ou agrupamento de moléculas.

O método ASTM D4402 é utilizado para determinar a viscosidade aparente e pode ser realizado a temperaturas entre 38 e 260°C. o equipamento utilizado para esse ensaio é um viscosímetro rotacional (Figura 93).

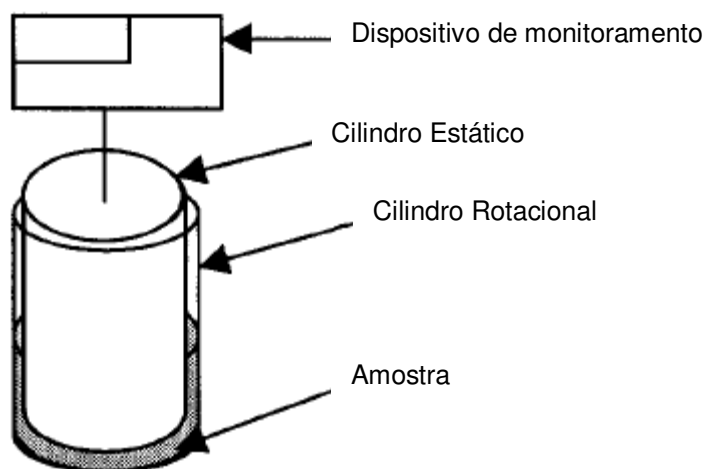


Figura 93. Viscosímetro rotacional

O viscosímetro rotacional é o instrumento mais amplamente utilizado na medição das propriedades reológicas de um fluido. A amostra de fluido é colocada em um recipiente formado ou por dois cilindros coaxiais rotativos, ou dois discos, ou um disco e um cone.

No caso dos petróleos que apresentam viscosidade elevada, existem a predominância de hidrocarbonetos naftênicos, aromáticos e moléculas de alta massa molecular como asfaltenos e resinas. A ausência de derivados de pontos de ebulição menores (derivados leves) e a presença elevada de resinas e asfaltenos, causará um aumento na viscosidade do petróleo.

O método utilizado em laboratório para a determinação da viscosidade cinemática é o ASTM D 445. Formalmente este método não foi desenvolvido para petróleo, no entanto é utilizado na indústria para este fim.

D. Método SARA ASTM D4124

Esse ensaio é usado para determinar a quantidade de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) presentes na amostra e, por isso, é comumente chamado método SARA. Além de proporcionar um conhecimento mais detalhado das quantidades de diferentes tipos de moléculas presentes permite, também, avaliar a possível aplicação como asfalto.

Saturados e Aromáticos: A primeira etapa do método SARA consiste na desasfaltação do petróleo, ou seja, toda a fração de asfaltenos é removida, além de uma parte de resinas. A amostra desasfaltada depois de preparada é injetada num cromatógrafo com fluido supercrítico e detecção por ionização de chama, onde o eluído é separado em saturados e aromáticos.

Resinas e Asfaltenos: Para determinar resinas e asfaltenos utiliza-se a cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama. Este tipo de análise provoca perda de leves, sendo assim, não pode ser aplicada diretamente ao petróleo bruto. Na Figura 94 pode-se observar de maneira resumida a metodologia de fracionamento pelo método SARA (CENPES/PETROBRAS).

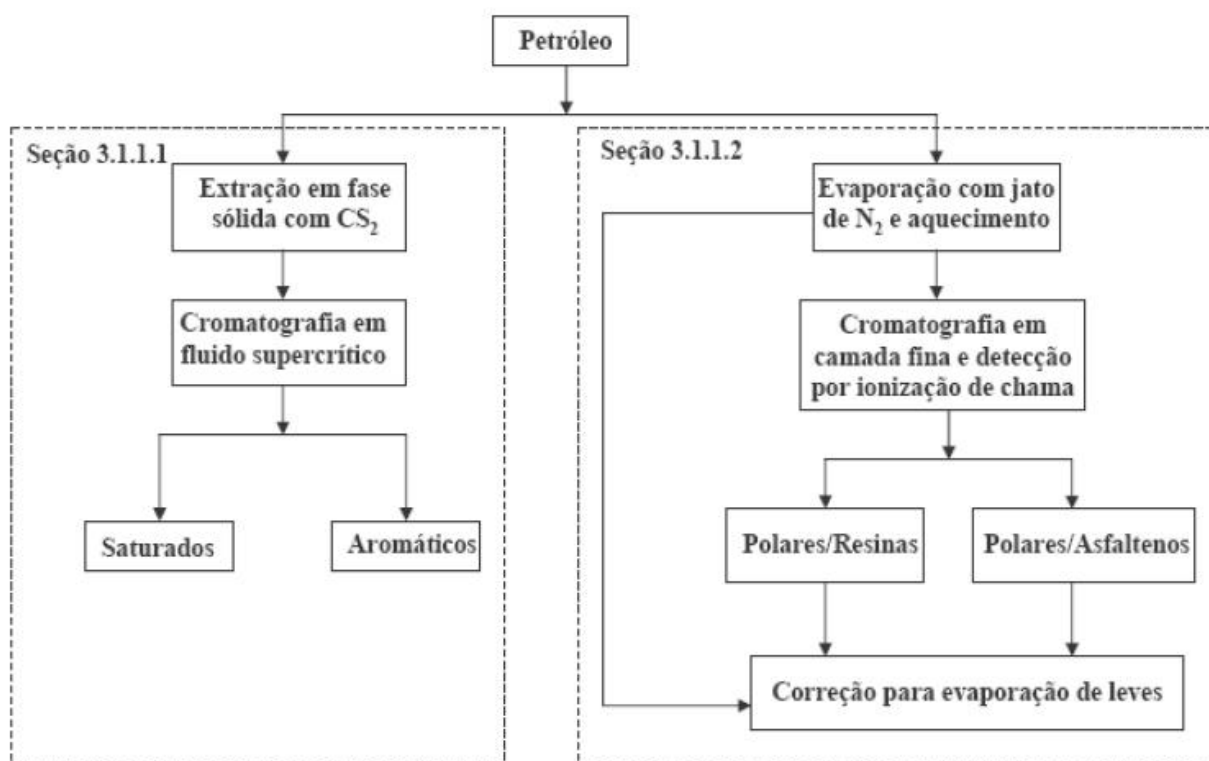


Figura 94. Esquema de caracterização de petróleo através do método SARA.

E. Determinação de Metais ASTM D1193, D5184 e N-1612

Esses ensaios são usados para determinar a quantidade de metais presentes nas amostras, permitindo uma melhor caracterização da amostra a ser utilizada como base no simulador.

F. Teor de Asfaltenos

Esse ensaio é usado para determinar a quantidade de asfaltenos presente na amostra, para posterior utilização no simulador Aspen Plus[®]. Além disso, com o conhecimento do teor de asfaltenos podem ser avaliados possíveis problemas com estocagem e manuseio e, como são as últimas moléculas no produto a serem queimadas completamente, na prática pode servir como indicadores de formação de fumaça negra.

G. Teor de Enxofre ASTM D4294 OU D1552

Esses ensaios são utilizados para determinar a quantidade de enxofre presentes nas amostras, para utilização no simulador. O ensaio ASTM D4294 é utilizado comumente, entretanto quando se possui apenas uma pequena quantidade de amostra, utiliza-se o método de ensaio ASTM D1552. A determinação do teor de enxofre é importante porque, de modo geral, os compostos sulfurados são prejudiciais para catalisadores, tóxicos e produzem por combustão gases poluentes na atmosfera, os quais em meio aquoso formam, por exemplo, H_2SO_4 - composto corrosivo (FARAH, 2003).

H. Análise de Varredura Óptica (Turbiscan) ASTM D7061-06

O princípio de detecção desta técnica fundamenta-se nas mudanças de transmissão e do espalhamento provocado pela movimentação das partículas (agregação e sedimentação). Dessa forma, pode-se analisar o que ocorre com a quantidade de luz espalhada ao longo do tempo no fundo da cubeta ou ainda, a quantidade de luz transmitida no topo da cubeta.

ANEXO IV

Tabela 44. Análise do Propano (Fornecido pela Liquigás Distribuidora S/A)

Análise	Unidade	Resultado	Método de Referência
Propano	%volume	99,59	ASTM D-2163
Propano	%massa	99,6	ASTM D-2163
Propeno	%volume	0,38	ASTM D-2163
Propeno	%massa	0,38	ASTM D-2163
Densidade relativa	-	0,5	ASTM D-2163
Pressão de vapor	kg/cm ²	13,6	MB-205
Ponto de ebulição	°C	-43	MB-285
Enxofre Total	mg/kg	<0,2	ASTM D-3246
Umidade	mg/kg	14	ASTM D-5454

ANEXO V

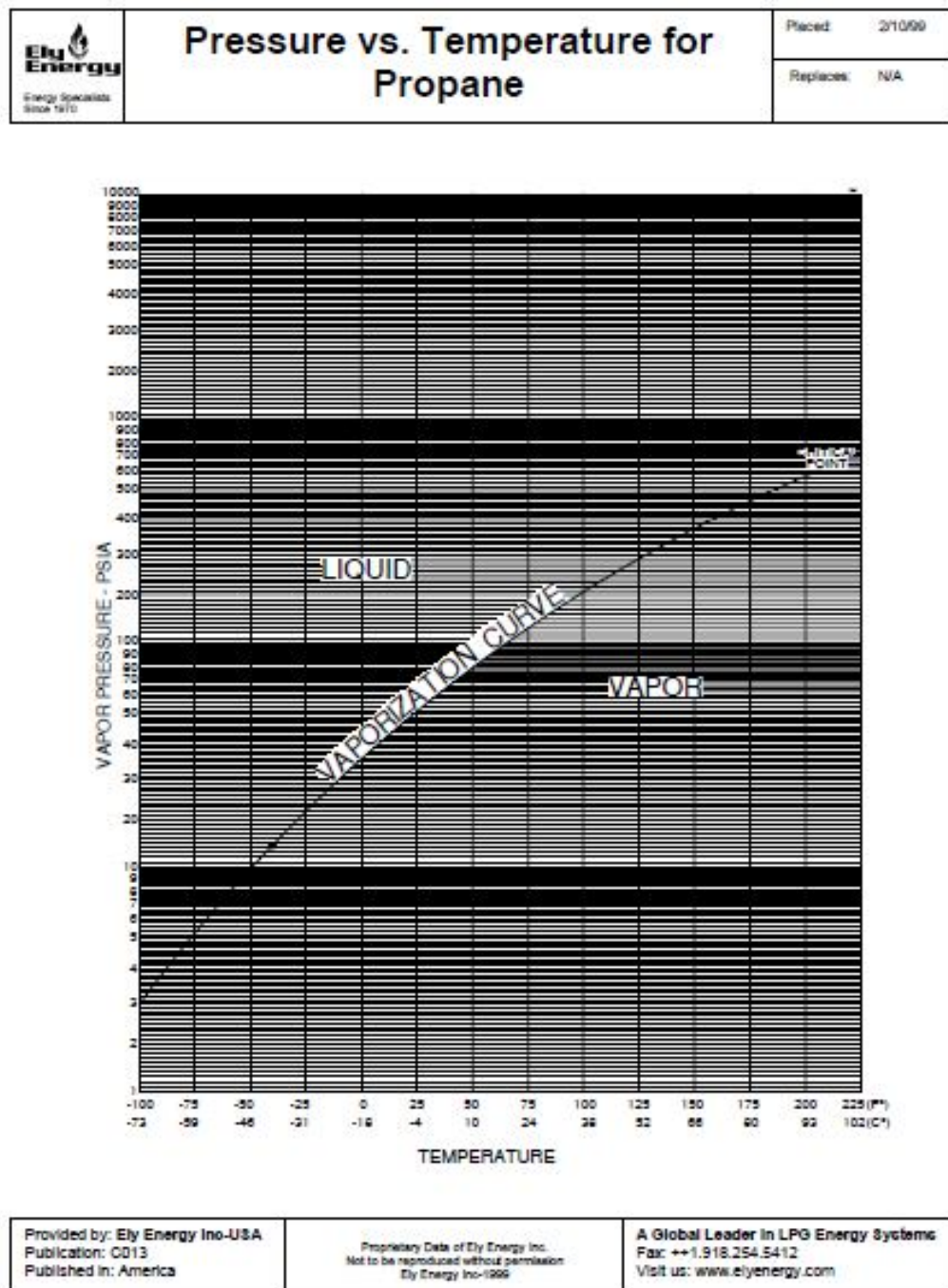


Figura 94. Diagrama de pressão de vapor do propano.

Fonte: ELY ENERGY (1999).