



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO EM CONDIÇÕES  
NORMAIS E SUPERCRÍTICAS UTILIZANDO DIFERENTES  
SOLVENTES DE EXTRAÇÃO**

**Autor:** Leandro Lodi

Campinas - SP  
Novembro de 2013.





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

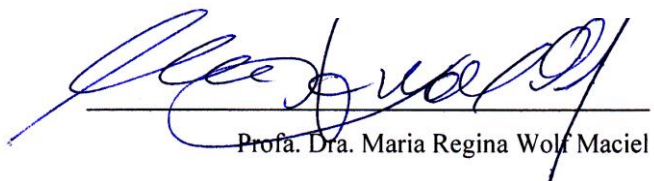
**ESTUDO DO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO EM CONDIÇÕES  
NORMAIS E SUPERCRÍTICAS UTILIZANDO DIFERENTES  
SOLVENTES DE EXTRAÇÃO**

**Autor:** Leandro Lodi

**Orientadora:** Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

**Coorientador:** Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

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



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Campinas - SP  
2013

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

L38e Lodi, Leandro, 1971-  
Estudo do processo de desasfaltação em condições normais e supercríticas utilizando diferentes solventes de extração / Leandro Lodi. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.  
Coorientador: Viktor Oswaldo Cárdenas Concha.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Etanol. 2. Extração supercrítica. 3. Asfalteno. 4. Dióxido de carbono. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Cárdenas Concha, Viktor Oswaldo. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study deasphalting process in normal and supercritical extraction using different solvents

**Palavras-chave em inglês:**

Ethanol

Supercritical extraction

Asphaltenes

Carbon dioxide

**Área de concentração:** Desenvolvimento de Processos Químicos

**Titulação:** Doutor em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

César Benedito Batistella

Erika Tomie Koroishi

Claudete Bernardo Henriques

Vanessa Trevisan Mochi

**Data de defesa:** 29-11-2013

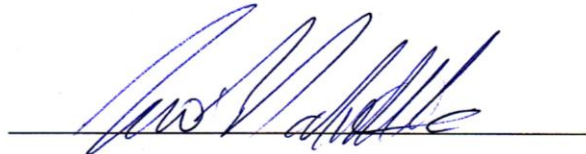
**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de doutorado defendida por Leandro Lodi e aprovada em 29 de novembro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel



---

Dr. César B. Batistella

Erika Tomie Koroishi Bini


---

Dra. Erika Tomie Koroishi

Claudete Bernardo Henriques.

---

Dra. Claudete Bernardo Henriques



---

Prof. Dra. Vanessa Trevisan Mochi



## RESUMO

Atualmente, o Brasil tem uma grande demanda do consumo de asfalto, devido à reconstrução ou à construção de novas estradas. Para garantir essa demanda, não somente no aspecto quantitativo, mas também visando melhorar a qualidade do asfalto, o mercado busca o desenvolvimento de tipos de pavimentação de alta durabilidade, com as misturas de alto módulo (MAM). Este projeto tem por objetivo geral o estudo do processo de desasfaltação supercrítica em escala piloto de resíduos pesados e ultrapesados do petróleo obtidos por destilação a vácuo convencional. Diversos solventes de extração principalmente a água, etanol e o CO<sub>2</sub> foram testados e comparados com o propano, que é o solvente que é utilizado no processo de desasfaltação, e cujos estudos foram desenvolvidos no Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado (LOPCA), no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e no Laboratório de Valoração de Petróleo (VALPET) da FEQ/UNICAMP. O trabalho visa introduzir ganhos operacionais, tais como a redução de tempo de processamento e o aumento da quantidade dos materiais obtidos, ou seja, otimização do processo. Um estudo computacional (usando simulador comercial) de um processo de desasfaltação supercrítica também foi realizado, estudando as propriedades termodinâmicas e operacionais do processo, o qual possibilita obter ganhos operacionais. Neste projeto, foram realizados experimentos de extração supercrítica ou quase-crítica de asfaltenos e resinas de resíduos de petróleo, visando obtenção dos dados da unidade de separação supercrítica já desenvolvida e a otimização do processo, utilizando planejamento experimental. Com o desenvolvimento do projeto foi possível separar compostos de petróleo com os solventes: água, CO<sub>2</sub> e etanol, além do propano já utilizado nos processos industriais. Finalmente, o estudo apresenta novas técnicas de extração no processo de desasfaltação com solventes promissores considerados menos agressivos ao meio ambiente.

Palavras-chave: desasfaltação a água, CO<sub>2</sub>, etanol, desasfaltação supercrítica, asfaltenos.





## ABSTRACT

Nowadays, Brazil has a large demand for asphalt due to reconstruction and/or construction of new roads. In order to assure this request, not only in the quantitative aspect, but also to improve the quality of asphalt, the market searches for the development of pavement types of high durability, with mixtures of high modulus (MAM). This thesis has as general objective to study the process of supercritical deasphalting in pilot scale of heavy and superheavy petroleum waste obtained by conventional vacuum distillation process. Several extraction solvents mainly water and CO<sub>2</sub> was tested and compared with propane which is the solvent used in the deasphalting process, and whose studies were developed at Optimization, Design and Advanced Control Laboratory (LOPCA), and at the Laboratory of Separation Process Development (LDPS) and at the Laboratory of Petroleum Valuation (VALPET) at School of Chemical Engineering (FEQ), State University of Campinas (UNICAMP). The work aims to replace the process of liquid-liquid extraction currently used for conventional deasphalting, trying to introduce operating gains, such as reduced processing time and increasing the quantity of materials obtained, i.e., process optimization. A computational study (using commercial simulator) of a supercritical deasphalting process also be performed, studying the thermodynamic and operational properties of process, which allows to achieve operational gains. In this thesis, experiments of supercritical or quasi-critical extraction of asphaltenes and resins of waste petroleum be performed in order to obtain data from the supercritical separation unit already developed and built up at the laboratories and for process optimization using experimental planning. With the development of the project has been possible to separate petroleum compounds with solvents: water, CO<sub>2</sub> and ethanol, as well as the propane used in industrial processes. Finally, the study presents new extraction techniques in the process of solvent deasphalting promising considered less harmful to the environment.

Keywords: deasphalting by water, CO<sub>2</sub>, ethanol, supercritical deasphalting, asphaltenes.



## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	xvi
LISTA DE TABELAS .....	xviii
NOMENCLATURA.....	xix
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
1.1. Objetivo Geral .....	2
1.2. Objetivos Específicos.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Petróleo.....	4
2.1.1 Petróleos Crus e dos Produtos Derivados .....	5
2.1.2 Obtenção do resíduo de vácuo (RV) e resíduo atmosférico (RAT).....	7
2.1.3 Teor de Enxofre .....	8
2.1.4 Classificação química do petróleo por meio de indicadores.....	9
2.1.5 Compostos organometálicos.....	9
2.1.6 Classificação do petróleo pela densidade .....	10
2.1.7 Asfaltos .....	10
2.1.8 Classificação do petróleo pela volatilidade (curva PEV).....	13
2.2 Solventes de Extração .....	14
2.2.1 Água Supercrítica .....	19
2.2.2 CO <sub>2</sub> Supercrítico .....	21
2.2.3 Etanol supercrítico .....	22
2.2.4 Aplicações de Fluidos Supercríticos .....	22
2.2.5 Aspectos Econômicos do Uso de FSC's na Indústria .....	24
2.3 Processo de extração .....	24
2.3.1 Escolha do solvente.....	25
2.3.2 Propriedades da carga para desasfaltação .....	28
2.3.3 Razão solvente/carga para desasfaltação .....	29
2.3.4 Processo de desasfaltação a propano .....	29

2.3.5	Processo Solexol.....	33
2.3.6	Processo Rose.....	34
2.3.7	Simulação processo ROSE .....	35
2.3.8	Efeito Joule-Thomson.....	37
2.3.9	Condensação Retrógrada .....	38
2.4	Conclusão .....	40
3.	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
3.1	Descrição do equipamento .....	42
3.2	Descrição operacional do processo.....	46
3.2.1	Carga de petróleo.....	46
3.2.2	Estocagem e carga de CO <sub>2</sub> .....	47
3.2.3	Croqui simplificado do processo .....	49
3.2.4	Carga de matéria prima.....	50
3.2.5	Procedimentos de operação .....	50
3.3	Métodos analíticos.....	53
3.3.1	Análise de metais .....	53
3.3.2	Análise por varredura óptica (Turbiscan).....	53
3.3.3	Teor de Enxofre .....	55
3.3.4	Análise de viscosidade (cinemática) e densidade .....	55
3.3.5	Análise de massa molar.....	56
3.3.6	Análise de destilação simulada SimDis.....	56
3.3.7	Análise para determinação do micro resíduo de carbono.....	57
3.3.8	Análise para determinação de massa molar .....	57
3.3.9	Análise de coque .....	58
3.4	Conclusão .....	58
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>59</b>
4.1	Extrações de ODES com Propano.....	59
4.2	Extração de ODES com solvente Etanol .....	72
4.3	Extração de ODES com solvente CO <sub>2</sub> .....	81
4.4	Extração de ODES com Água .....	90

4.5	Efeito Joule-Thomson.....	99
4.6	Simulação e análise de tendência .....	99
4.7	Avaliação das variáveis de processo .....	104
4.8	Variáveis mais promissoras .....	105
4.9	Destinação dos resíduos.....	106
4.10	Conclusão .....	106
5.	CONCLUSÕES.....	107
6.	CONTRIBUIÇÕES.....	109
6.1	Publicações.....	109
6.2	Sugestões para novos trabalhos .....	110
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	111
8.	ANEXOS.....	118
8.1	Comprovação publicação CHISA 2012 .....	118
8.2	Comprovação Publicação São Francisco EUA 2012.....	119
8.3	Confirmação de envio do artigo revista <i>Petroleum Science and Technology</i> .....	120
8.4	Ficha de identificação de resíduos .....	121
8.5	Descrição dos resíduos gerados .....	122
8.6	Manutenção e limpeza.....	123
8.7	Segurança na operação .....	124

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Rosimbo e Margarida (in memoriam) as minhas irmãs e meu irmão e sobrinhos (a), a minha eterna companheira Sandra. A todos pelo incisivo estímulo aos estudos e pelo imenso amor depositados.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelas oportunidades apresentadas ao longo da minha caminhada. Agradeço aos meus pais, irmãos e sobrinhos e sobrinha, minha esposa Sandra pelo amor e imenso incentivo. Agradeço a UNICAMP por meio da minha orientadora Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel. Agradeço a ela também pela orientação e amizade dedicados. Agradeço ao meu coorientador Prof. Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha pelos ensinamentos, apoio técnico e amizade. À Dra. Claudete Bernardo Henriques pelo empenho e dedicação do seu precioso tempo no apoio técnico e conhecimento retribuídos. Aos técnicos em elétrica e instrumentação da Unicamp Alexandre e Emerson pelo apoio nas soluções técnicas e pela amizade dedicada. A todos os integrantes do laboratório LOPCA/LPDS. Meus agradecimentos também a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela contribuição na concessão da bolsa de doutorado durante o tempo da pesquisa. Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) pelo incentivo à pesquisa e apoio técnico prestados.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais produtos petrolíferos .....	6
Figura 2. Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo .....	8
Figura 3. Curva PVT do CO <sub>2</sub> .....	15
Figura 4. Diagrama esquemático de fases para um componente puro .....	17
Figura 5. Diagrama de equilíbrio.....	28
Figura 6. Esquema da torre de desasfaltação.....	32
Figura 7: Diagrama Esquemático do Processo Soxhlet.....	33
Figura 8: Diagrama Esquemático do Processo Rose usando Fluido Supercrítico.....	35
Figura 9. Rota para a determinação do modelo termodinâmico.....	36
Figura 10. Rota para a determinação do modelo termodinâmico.....	37
Figura 11. Diagrama de fases de gás condensado retrógrado.....	40
Figura 12. Fluxograma do processo em escala piloto .....	43
Figura 13. Planta piloto de extração. ....	43
Figura 14. Extrator supercrítico.....	44
Figura 15. Curva de pressão de vapor do propano .....	47
Figura 16. Curva de equilíbrio de fases do CO <sub>2</sub> .....	48
Figura 17. Croqui simplificado do processo.....	49
Figura 18: Esquema do equipamento. ....	54
Figura 19: Viscosímetro Stabinger SVM 3000. ....	55
Figura 20: Células de medição completa.....	56
Figura 21. Representação das regiões de extração .....	62
Figura 22. Comparativo do ODES simulado e Planta Piloto .....	70
Figura 23. Comparativos entre ODES de diferentes processos.....	71
Figura 24. Representação das regiões de extração .....	75
Figura 25: Amostras coletadas da extração com etanol .....	76
Figura 26: Concentração da amostra no evaporador rotativo.....	76
Figura 27: Gráfico de destilação simulada SimDis .....	80
Figura 28. Representação das regiões de extração .....	84
Figura 29: Amostra coletada na extração I com CO <sub>2</sub> .....	87



Figura 30: Amostra coletada na extração II com CO <sub>2</sub> .....	87
Figura 31: Gráfico de destilação simulada SimDis .....	89
Figura 32. Representação das regiões de extração .....	92
Figura 33: Gráfico de destilação simulada SimDis .....	95
Figura 34: Gráfico de destilação simulada SimDis correntes extração II .....	96
Figura 35: Amostra coletada na extração I com solvente H <sub>2</sub> O.....	97
Figura 36: Amostra coletada na extração II com solvente H <sub>2</sub> O .....	98
Figura 37: Simulação de desfaltação no <i>ASPEN PLUS</i> ® .....	100
Figura 38: Resultados simulados para ODES no <i>software</i> Estatística 7.0 .....	101
Figura 39: Resultados simulados para RASF no <i>software</i> Estatística 7.0.....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem em massa dos elementos químicos presentes no petróleo .....	7
Tabela 2. Classificação de petróleos segundo a densidade .....	10
Tabela 3. Propriedades críticas de espécies puras selecionadas .....	16
Tabela 4. Propriedades físicas médias de gases, líquidos e fluidos supercríticos .....	17
Tabela 5. Condições das extrações com o Propano .....	61
Tabela 6. Matérias primas RV e RAT usadas na extração com Propano .....	63
Tabela 7. Comparação da matéria-prima (RV) com as correntes extraídas nas fases subcrítica e supercrítica usando propano como solvente.....	64
Tabela 8. Comparação da matéria-prima (RAT) com as correntes extraídas nas fases subcrítico e supercrítico usando propano como solvente .....	66
Tabela 9. Comparação dos resultados de ODES nas diferentes condições de extração.....	68
Tabela 10: Caracterização do Etanol (solvente usado).....	73
Tabela 11. Caracterização do RV usado na extração com Etanol .....	74
Tabela 12. Condições de temperaturas e pressões (Solvente etanol) .....	74
Tabela 13. Resultados da extração com Solvente etanol.....	77
Tabela 14. Resultados da análise SimDis da extração com Solvente etanol .....	78
Tabela 15. Matérias primas RV e RAT usadas na extração com solvente CO <sub>2</sub> .....	83
Tabela 16. Condições de temperaturas e pressões (Solvente CO <sub>2</sub> ) .....	84
Tabela 17. Resultados da extração I com Solvente CO <sub>2</sub> .....	85
Tabela 18. Resultados da extração II com Solvente CO <sub>2</sub> .....	86
Tabela 19. Resultados SimDis das matérias primas com seus respectivos ODES .....	88
Tabela 20. Caracterização do RV usado na extração com solvente H <sub>2</sub> O .....	91
Tabela 21. Condições de temperaturas e pressões (Solvente H <sub>2</sub> O).....	92
Tabela 22. Resultados da extração com Solvente H <sub>2</sub> O .....	93
Tabela 23. Resultados da análise SimDis da extração com Solvente H <sub>2</sub> O.....	95
Tabela 24. Comparativo das análises de Coque .....	97
Tabela 25. Comparativo das extrações do RV com os solventes supercríticos.....	105

## NOMENCLATURA

### *LEGENDAS*

kg	Unidade de massa quilograma
bar	Unidade de pressão
°C	Sigla de temperatura em graus Celsius
L	Unidade de volume Litro
min	Unidade de tempo minuto
mL	Unidade de volume mililitro

### *LETRAS GREGAS*

$\alpha$	Constante de proporcionalidade
$\Delta R$	Varição da resistência
$\Delta s$	Diferença de potencial
$\Delta T$	Varição de temperatura

### *SIGLAS*

CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
DDPP	Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
VALPET	Laboratório de Valoração de Petróleo
ODES	Óleo desasfaltado
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
RASF	Resíduo Asfáltico
REPLAN	Refinaria de Paulínia - SP

RV	Resíduo da etapa da destilação a vácuo do petróleo
RAT	Resíduo de destilação atmosférica
FSC	Fluido supercrítico
SB	Região subcrítica
SC	Região supercrítica
R	Condições da refinaria
IBP	Ponto de ebulição inicial (0,5% do total da área da amostra eluída)
FBP	Ponto de ebulição final (99,5% da amostra eluída)

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Atualmente, devido à reconstrução ou à construção de novas estradas o Brasil necessita de uma grande demanda de asfalto, devido ao elevado consumo. Para garantir esta demanda, as melhorias dos aspectos quantitativos e qualitativos do asfalto são imprescindíveis. Isto pode ser feito ajustando seus processos de produção, avaliando cada vez melhor as cargas mais adequadas e estudando aditivos mais eficazes.

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. Há unidades específicas no Brasil para produção de óleo lubrificante por esta rota.

Os enfoques hoje devem ser os óleos pesados e ultrapesados quanto ao potencial destes óleos para a produção de Óleo Lubrificante e Asfalto, valorando esses 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 com o solvente na fase subcrítica.

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 *upgrade*) e nacionalização de tecnologia, assim como o estudo e a investigação de novos solventes, substituindo os tradicionais (propano e pentano).

### **1.1. Objetivo Geral**

O principal objetivo é estudar a desasfaltação usando os solventes puros: propano, água, CO<sub>2</sub>, e etanol em condições supercríticas. Compará-los ao processo convencional e ao processo de extração com propano desenvolvido no grupo de pesquisa LPDS/LOPCA/FEQ/UNICAMP pelos resultados experimentais. O uso desses solventes, no estado supercrítico, pode diminuir os custos de energia e aumentar a produtividade na otimização dos processos de desasfaltação. A partir dos resultados obtidos serão exploradas diferentes políticas operacionais para avaliação do impacto no desempenho do processo. Após a identificação e verificação das estratégias mais promissoras elas serão comparadas com os valores obtidos nos processos industriais de desasfaltação. Este trabalho é uma continuação do projeto intitulado: “Desenvolvimento de metodologia de desasfaltação supercrítica aplicada a resíduos ultra pesados”, convênio Finep nº 3372, convenio Funcamp número 3430.

### **1.2. Objetivos Específicos**

1. Revisão da literatura no que se refere à extração supercrítica ou quase crítica de resinas e asfaltenos de resíduos de petróleo, em escalas laboratoriais, piloto e industriais, incluindo caracterização de sistemas de petróleo, otimização e, principalmente, novas propostas que estão sendo estudadas.
2. Caracterização dos resíduos pesados para identificação da mistura a ser utilizada no extrator supercrítico aplicado aos resíduos obtidos pela destilação a vácuo e de resíduos ultrapesados obtidos a partir da destilação molecular pelos métodos: Turbiscan, Cromatografia por permeação em gel (GPC), CG (SimDis), Determinação de metais, Viscosidade, Densidade e determinação de enxofre.
3. Realização de experimentos e obtenção dos dados em uma unidade de separação supercrítica, já desenvolvida pelo grupo de pesquisas de petróleos pesados do LOPCA/LDPS/VALPET/FEQ, 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, a quantidade de parafinas e aromáticos e de refinado rica em asfaltenos e resinas.

4. Otimização do processo utilizando o planejamento experimental por meio da realização dos experimentos nas condições estabelecidas por este procedimento estatístico, com a finalidade de identificar as regiões ótimas de operação (Software STATISTICA 7.0).
5. Comparação dos resultados obtidos pela metodologia, usando extração supercrítica com planejamento fatorial, com os resultados obtidos pela via tradicional (extração líquido-líquido) no laboratório de Valoração do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES).
6. Avaliação das variáveis de processo que propiciem um melhor desempenho operacional da planta pela análise dos resultados obtidos.
7. Implantação das variáveis de processo, mais promissoras, identificadas no item 6, na planta piloto para verificação experimental.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Aqui serão explorados os conhecimentos sobre o petróleo, o processo de desasfaltação a propano bem como alguns outros solventes de extração. Também serão abordados os diferentes estados físicos: líquido e supercrítico em que os solventes serão usados para as diferentes extrações e alguns fenômenos que acontecem durante o processo de extração.

### 2.1 Petróleo

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) define o petróleo como: “Uma mistura de ocorrência natural consistida 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 como: água, matéria inorgânica e gases. A remoção dessas substâncias estranhas não modifica 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”.

Segundo (WAUQUIER, 2005) 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, até compostos com 70 carbonos em várias conformações. Além de compostos orgânicos, como carbono e hidrogênio, o petróleo apresenta outros elementos como: enxofre, nitrogênio, oxigênio, e metais (Fe, Zn, Cu, Pb, As, Co, Mo, Mn, Cr, Na, Ni, e V) (FARAH, 2013).

A caracterização e o estudo da química do petróleo tornam-se complexos devido à existência de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos. O isolamento de um componente puro é extremamente difícil devido à existência de outros componentes cujas propriedades são semelhantes, principalmente no que se refere ao seu ponto de ebulição, o que torna a separação por destilação inviável. Além disso, o estudo do petróleo, em termos



de estrutura e propriedades, torna-se extremamente importante, pois o processamento do petróleo em qualquer refinaria não somente requer o conhecimento do processo em si, mas agregado a esse, o conhecimento das estruturas químicas e das 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 e químicas dos hidrocarbonetos, já que esses constituem grande parte do petróleo. Entretanto, sais e outros compostos orgânicos metálicos podem influenciar no processamento do petróleo. Mesmo presente no petróleo em pequenas quantidades, seu efeito no processo é significativo, já que sais nos equipamentos do processo podem provocar problemas de corrosão, deposição térmica e coqueamento, sem deixar de mencionar que compostos contendo enxofre causam mau cheiro e são corrosivos. Ressalta-se, ainda, que os compostos organometálicos são responsáveis pelo envenenamento dos catalisadores utilizados no processo de refino.

### 2.1.1 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 petróleos crus pesados e leves. Ao se encontrar petróleo composto por moléculas de hidrocarbonetos, a densidade de um petróleo cru será tanto menor quanto maior seja a relação atômica H/C. A densidade dos petróleos crus pode oscilar entre 0,7 e 1,0, sendo expressa frequentemente 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.

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

Luo e Gu (2009) fizeram um estudo sobre a precipitação de asfaltenos quando um hidrocarboneto leve (propano) é adicionado em um sistema fechado sobre pressão e temperatura elevada. As características físico-químicas das amostras obtidas foram estudadas e comparadas com o petróleo cru original.

Cárdenas (2009) realizou um estudo sobre o comportamento de fases de um resíduo de petróleo e propano a elevadas pressões, onde observou-se a interação entre as fases do sistema em estudo. Tal sistema demonstrou que ao se elevar a pressão e a temperatura do sistema aumentará, com isso, a seletividade da extração, ou seja, as extrações na região do supercrítico têm um extrato mais rico em parafinas que compõem o óleo desasfaltado (ODES) e um resíduo asfáltico (RASf) mais rico em asfaltenos.

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

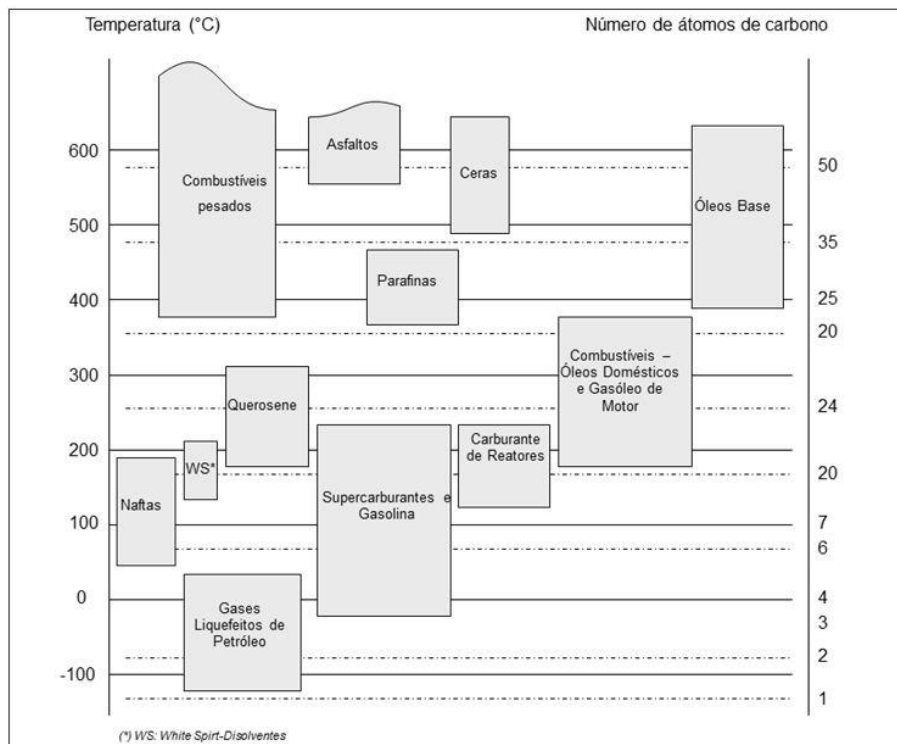


Figura 1. Principais produtos petrolíferos

Fonte: CÁRDENAS, 2010

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: CÁRDENAS, 2010

### 2.1.2 Obtenção do resíduo de vácuo (RV) e resíduo atmosférico (RAT)

Inúmeros são os processos de produção de derivados de petróleo. Esses processos são caracterizados basicamente quanto aos seus objetivos, princípios e, sobretudo, quanto aos tipos de frações obtidas (FARAH, 2013).

O processo básico de uma refinaria inicia-se com a retirada da maior parte da água emulsionada e sais com o processo de dessalgação chamada de bateria de pré-aquecimento. Após isso, o petróleo segue para uma torre de pré-fracionamento onde são separados o gás combustível, o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a nafta leve, sendo estes os maiores constituintes do petróleo. Esses produtos seguem para uma torre desbutanizadora, onde são separados sendo que a nafta ainda pode ser separada em duas ou mais frações (FARAH, 2013). O petróleo, produto de fundo da torre de pré-fracionamento, passa por um processo de aquecimento para que sejam separadas, na torre de destilação atmosférica, a nafta pesada, o querosene, os gasóleos atmosféricos leve e pesado, também denominados de *diesel* com um ponto de ebulição final em torno de 400°C. O resíduo da torre atmosférica é denominado resíduo atmosférico (RAT). Finalmente esse resíduo segue para a torre a vácuo, a qual operara com pressão subatmosférica que tem a finalidade de separar as frações mais pesadas: gasóleo leve e pesado de vácuo, tendo-se por fim, como fundo dessa torre o resíduo de vácuo (RV ou RESVAC) (FARAH, 2013).

Na Figura 2 é possível visualizar um esquema do processo básico descrito.

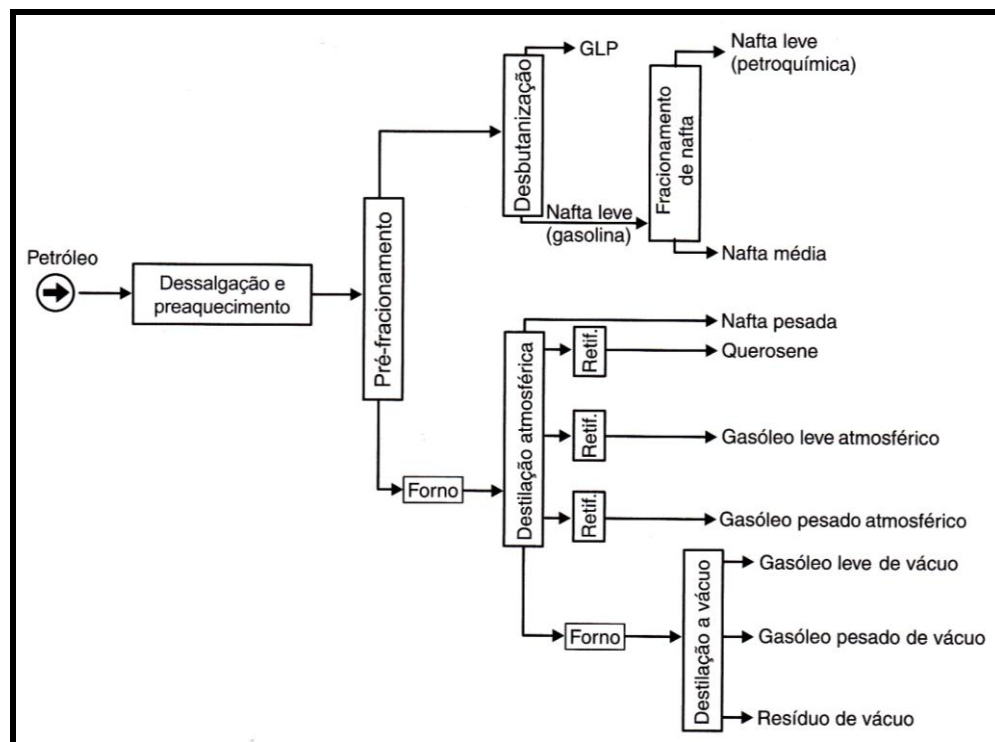


Figura 2. Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo

Fonte: FARAH, 2013

### 2.1.3 Teor de Enxofre

O teor de enxofre total, no petróleo, é um excelente indicativo para o tratamento necessário aos seus derivados. Esse composto, muitas vezes, é encontrado na forma de  $H_2S$  responsável pela corrosividade dos produtos do petróleo e compostos sulfurados e em muitos casos são considerados venenos dos catalisadores dos processos de transformação. Em muitos casos, os compostos sulfurados, por combustão, geram  $SO_2$  e  $SO_3$  como gases poluentes da natureza que em meio aquoso formam  $H_2SO_3$  e  $H_2SO_4$  (FARAH, 2013).

O petróleo também pode ser caracterizado em função da relação enxofre/nitrogênio. O teor de enxofre no petróleo tem sido considerado um importante parâmetro para classificação. No entanto, esse parâmetro isolado pode resultar na falha da classificação principalmente se for considerado o nível de maturação do óleo (estágio de evolução térmica da rocha

geradora). Proporções maiores de enxofre e nitrogênio estão associadas à alta massa molar média do petróleo devido à presença principalmente de asfaltenos e da resina. Já o petróleo com massa molar média baixa (heterocíclicos aromáticos e seus isômeros alquilados) tem seus teores de enxofre e nitrogênio menores (HENRIQUES, 2011).

#### **2.1.4 Classificação química do petróleo por meio de indicadores**

Pode-se classificar quimicamente o petróleo e suas frações por meio de grandezas que permitem estimar a classe de hidrocarbonetos nele predominante. Essas grandezas são calculadas a partir de propriedades físicas básicas, escolhidas por serem precisas, de fácil medida e de disponibilidade frequente. Dentre as propriedades básicas mais utilizadas para essa finalidade podem ser destacadas: a densidade e a viscosidade (FARAH, 2013).

#### **2.1.5 Compostos organometálicos**

Petróleos pesados compostos de resíduo de vácuo (RV) e resíduo atmosférico (RAT) são compostos que têm na sua composição hidrocarbonetos pesados (asfaltenos e resinas) e metais, esses predominantemente na forma de porfirinas (ANCHEYTA, 2007).

A presença de metais ocorre, em geral, nos petróleos que apresentam maior concentração de asfaltenos devido à sua maior ocorrência nas suas estruturas. Os metais que ocorrem no petróleo, entre outros são: Fe, Zn, Cu, Pb, As, Co, Mo, Mn, Cr, Na, Ni, e V, sendo esses dois últimos em maior ocorrência. Os compostos metálicos são responsáveis pelo envenenamento dos catalizadores (FARAH, 2013) (ANCHEYTA, 2007). O sódio e o vanádio podem formar complexos com outros metais reduzindo o ponto de fusão dos tijolos dos fornos refratários. Os óxidos de vanádio, como o  $V_2O_5$ , formados em casos de grande excesso de ar na combustão podem depositar nas paredes dos fornos industriais provocando superaquecimento. As cinzas metálicas, oriundas dos óxidos metálicos, podem provocar corrosão das tubulações industriais quando depositadas sobre elas após a queima do óleo nos fornos industriais (FARAH, 2013).

### 2.1.6 Classificação do petróleo pela densidade

A densidade é definida como a relação entre as massas específicas de um produto e massa específica de um padrão, ambos a temperaturas padronizadas. Para a determinação da densidade de um produto, no Brasil, as temperaturas são de 20°C para o produto e 4°C para a água que é o padrão. Para o petróleo, a densidade é considerada uma informação importante, pois reflete, em termos médios, o conteúdo de frações leves e pesadas do óleo cru, já que se trata de uma propriedade aditiva em base volumétrica. A densidade é um excelente indicador de frações leves no petróleo, possibilitando uma classificação simples e direta, obtidas a partir da comparação das propriedades de um conjunto de cerca de 50 petróleos de todos os tipos, brasileiros e importados (FARAH, 2013).

Na indústria do petróleo, é comum usar-se a escala em °API como medida de densidade. Sua fórmula como mostrada na equação (1) foi criada como alternativa aos compostos mais leves que a água. Para os mais pesados que a água, como por exemplo, as soluções de soda cáustica foi criada a escala graus Baumé °Be. A Tabela 2 apresenta a classificação dos petróleos quanto a sua densidade.

Tabela 2. Classificação de petróleos segundo a densidade

Densidade (°API)	Classificação
$API \geq 40$	Extraleve
$40 > API \geq 33$	Leve
$33 > API \geq 27$	Médio
$19 > API \geq 19$	Pesado
$19 > API \geq 15$	Extrapesado
$API < 15$	Asfáltico

Fonte: FARAH, 2013

### 2.1.7 Asfaltos

Asfaltos ou betumes são derivados de petróleo de elevada viscosidade, com propriedades impermeabilizantes e adesivas, não voláteis, de cor preta ou marrom, compostos por asfaltenos resinas e hidrocarbonetos de natureza aromática, solúveis em

tricloroetileno. São obtidos por refinação de petróleo que apresentam teor adequado de asfaltenos ou por misturas de frações asfálticas, sendo também encontrados na natureza como depósito natural (gilsonita) ou associado a matéria mineral (asfalto de trinidad). O termo asfalto significa uma mistura constituída por asfaltos para pavimentação (cimentos asfálticos, asfaltos diluídos ou emulsões asfálticas) com agregados compostos por matéria mineral (FARAH, 2013). Os asfaltos têm aplicações diversas e podem ser subdivididos nos seguintes tipos, tendo como base a pavimentação, sua principal aplicação (FARAH, 2013):

- *Cimentos asfálticos de petróleo – CAP*: materiais muito viscosos, semissólidos ou sólidos à temperatura ambiente, que apresentam comportamento termoplástico, tronando-se líquidos quando aquecidos e retornando ao seu estado original após o resfriamento. A consistência do CAP depende da quantidade da fração oleosa remanescente, sendo esse um critério utilizado para sua classificação, traduzida pela viscosidade ou penetração.

- *Asfaltos diluídos*: São chamados os asfaltos, ou melhor, misturas de CAPs que aumentam a sua fluidez. Os tipos são: cura rápida (CR) usando-se nafta, cura média (CM) usando-se querosene e cura lenta (CL) usando-se gasóleo. Esses solventes evaporam após a aplicação, deixando o cimento asfáltico rígido.

- *Emulsões asfálticas*: São pequenas partículas ou glóbulos de CAP, em suspensão com água e uma agente emulsionante. Essas emulsões depois de aplicadas ao leito rodoviário causam uma ruptura das emulsões ocorrendo a sua separação da água resultando em uma camada de cimento asfáltico rígido. As emulsões são classificadas como: de ruptura rápida (RR), de ruptura média (RM) e de ruptura lenta (RL).

- *Asfaltos modificados*: São modificações feitas em cimentos asfálticos de petróleo pela adição de asfaltos naturais como gilsonita (EUA), esfaltita (Argentina), e asfalto Trinidad. Para ampliar a resistência do produto também podem ser adicionadas outras substâncias como: cal, cimento, sílica, fibras (de vidro, asbesto, celulose e poliméricas), enxofre elementar, ou polímeros.

- *Agentes rejuvenescedores*: são usados para reciclar os asfaltos retirados do pavimento, por estarem envelhecidos pela ação do tempo, da temperatura, do ar, da luz solar e da chuva. Essas ações levam ao aumento da viscosidade e à degradação dos compostos aromáticos e resinas, resultando em trincasse outros danos aos pavimentos.

Para atender às necessidades de qualidade, os asfaltos devem apresentar os seguintes requisitos (FARAH, 2013):

- **Consistência e dureza:** essa medida caracteriza o tipo de asfalto que pelo ensaio de penetração determina a consistência ou dureza de um cimento asfáltico. O ensaio é feito pela medida da penetração vertical de uma agulha padrão em uma amostra em condições definidas de temperatura, carga e tempo.
- **Ductibilidade:** é a capacidade de se alongar sem romper-se quando tracionado por cargas em altas velocidades. A ductibilidade é a medida em centímetros em que um material betuminoso pode ser alongado antes de romper quando suas extremidades são afastadas a uma velocidade e temperaturas definidas.
- **Termoplasticidade e viscoelasticidade:** serve para possibilitar o manuseio a quente, na aplicação em pavimentos, e o retorno, por resfriamento, às propriedades viscoelásticas necessárias a sua utilização. O asfalto deve combinar duas características distintas: elasticidade, conferida pelas resinas e hidrocarbonetos aromáticos, suportando a aplicação de cargas rápidas e a viscosidade, conferida pelos asfaltenos, suportando a aplicação de cargas por longos períodos.
- **Suscetibilidade térmica:** capacidade de suportar variações de temperatura sem perder a consistência e a ductibilidade. O ponto de amolecimento dá uma indicação útil da temperatura na qual o material poderá ser normalmente fundido. Essa importante característica de qualidade é definida pela temperatura na qual um disco feito de asfalto, colocado em um anel horizontal, é forçado para baixo a uma distância definida, sob o peso de uma esfera de aço, à medida que a amostra é aquecida a uma determinada velocidade em um banho de água ou glicerina. Para esse requisito de qualidade é utilizado ainda um índice fornecido por uma equação que utiliza os ensaios de índice de penetração e de ponto de amolecimento.
- **Durabilidade:** avaliada pelo ensaio feito do calor e do ar, na qual se determinam a perda de penetração, de ductibilidade e de massa e o aumento no ponto de amolecimento que ocorre no asfalto, quando ele é submetido a condições oxidantes, representadas por elevadas temperaturas sob uma corrente de ar durante 5 horas.



### 2.1.8 Classificação do petróleo pela volatilidade (curva PEV)

O petróleo apresenta compostos que isolados entre si nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) seria gases, líquidos ou sólidos. Essas substâncias misturadas compõem o petróleo e podem ser separadas de acordo com as diferenças ente seus pontos de ebulição. A separação é feita em laboratório pelo procedimento de destilação conhecido como pontos de ebulição verdadeiros (PEV), que constitui o ponto de partida para a determinação do rendimento dos derivados do petróleo. O procedimento PEV é realizado segundo as normas ASTM D2892 e D5236. No procedimento D2892 pode-se utilizar colunas de 14 a 18 estágios de equilíbrio, bandejas ou recheios, trabalhando-se com refluxo entorno de 5:1, destilando-se entorno de 50 litros (FARAH, 2013). Pela destilação PEV se obtêm, teoricamente, na fase vapor, no topo da coluna, os constituintes da mistura que possuam pontos de ebulição iguais ou menores do que a temperatura nesse ponto da torre. Ou seja, os constituintes são separados de acordo com seus pontos de ebulição verdadeiros. O procedimento PEV utiliza colunas que operam em condições ora com refluxo total, sem retirada de produto, ora sem refluxo em com retirada total de produto. A razão de refluxo é definida pela razão entre o tempo em que a coluna opera sem retirada de produto e o tempo em que opera com retirada total. Para que não ocorra craqueamento térmico do petróleo, evita-se trabalhar em temperaturas maiores do que 310°C no fundo, que equivale a cerca de 220°C no topo, operando-se a pressões atmosféricas e sub atmosféricas (FARAH, 2013).

As colunas atualmente utilizadas em laboratórios são constituídas por:

- uma unidade automatizada, que segue a norma ASTM D2892, com a qual é possível alcançar 220°C no topo, a pressão atmosférica ou sub atmosférica;
- uma unidade automatizada, que segue a norma ASTM D5236, com a qual é possível continuar a destilar o resíduo remanescente da destilação ASTM D2892 a pressões sub atmosféricas.

Finalmente no topo da coluna em cada temperatura em que se retiram as frações corresponde, teoricamente a temperatura de ebulição do constituinte mais pesado ali existente, que é separado naquela mistura. Com isso, o volume recolhido em cada intervalo

de temperatura correspondo ao volume total de constituintes existentes no petróleo com pontos de ebulição situados nessa faixa de temperatura (FARAH, 2013).

## 2.2 Solventes de Extração

Thomas Andrews (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).

As operações de separação que se utiliza dos fluidos supercríticos (FSC's) apresentam um comportamento diferenciado quando comparadas às operações convencionais. 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 têm um destaque, além de serem substitutos em aplicações clássicas, em que suas características únicas permitem explorar novas aplicações, muitas das quais têm sido levadas rapidamente a escala industrial. Os três fluidos mais utilizados na tecnologia de fluidos supercríticos são: dióxido de carbono, água e propano.

Na Figura 3, observa-se a representação gráfica de todos os estados de equilíbrio possíveis de uma substância pura, no caso o CO<sub>2</sub>. 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 (Figura 3) é definido pela sua temperatura  $T_c$ , pressão  $P_c$  e volume específico  $V_c$ .

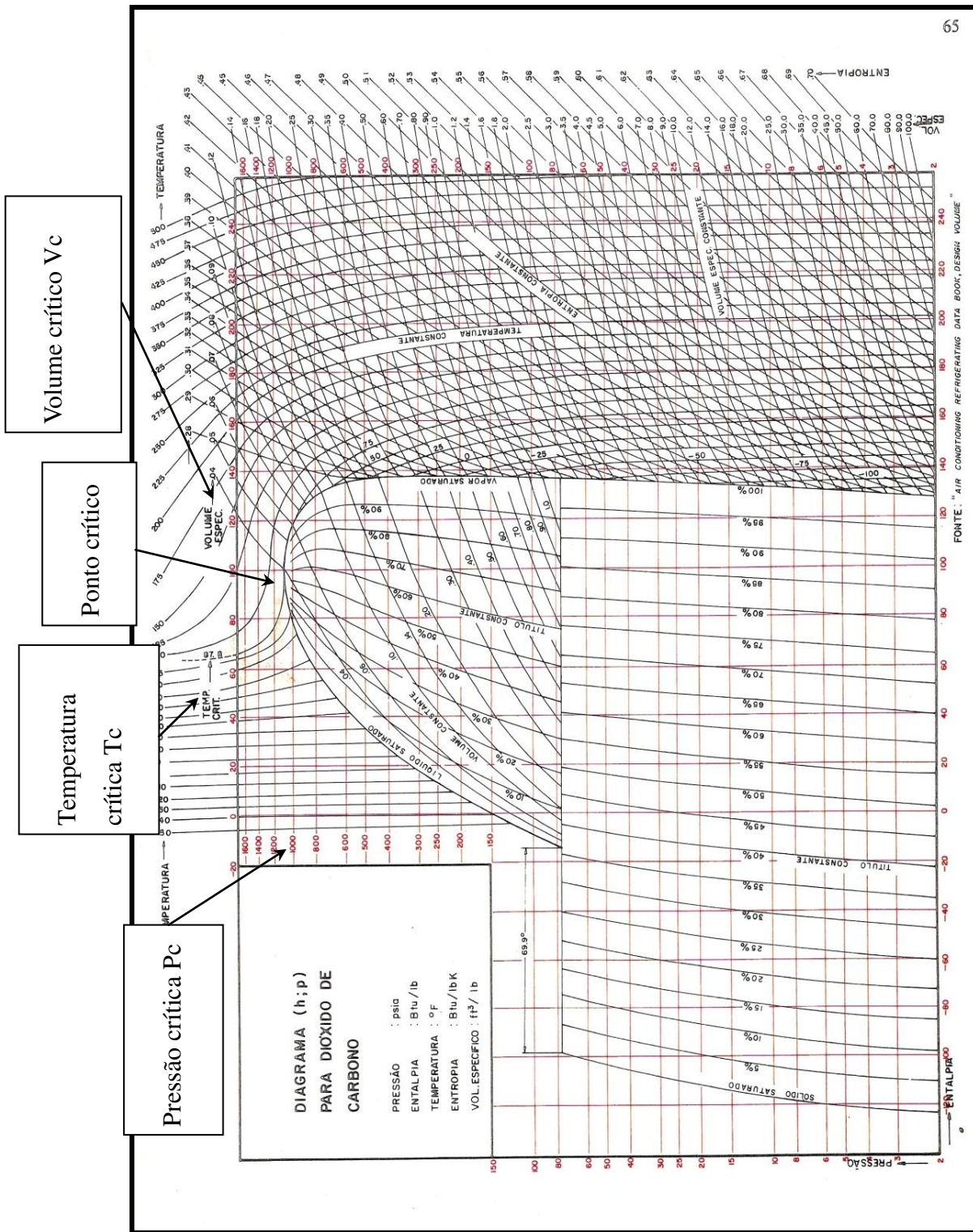


Figura 3. Curva PVT do CO<sub>2</sub>

Fonte: Air Conditioning refrigerating Data Book, Design Volume, 1989

A Tabela 3 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 líquidos ou gás e denominam-se fluidos supercríticos. Uma definição mais adequada seria aquela dada por DARR & POLIAKOFF (1999): 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 3. Propriedades críticas de espécies puras selecionadas

Composto	Massa Molar (kg/kmol)	Temperatura crítica (K)	Pressão crítica (bar)	Volume crítico (cm <sup>3</sup> /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: CÁRDENAS, 2010

Uma visão mais simplificada da Figura 3 se obtém projetando a superfície sobre o plano P-T. 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 a zona supercrítica. Acima do ponto crítico de uma substância pura não pode existir equilíbrio líquido-vapor.

Conforme Figura 4 pode-se perceber a ocorrência das três fases: sólida, líquida e gasosa em função da relação pressão versus temperatura.

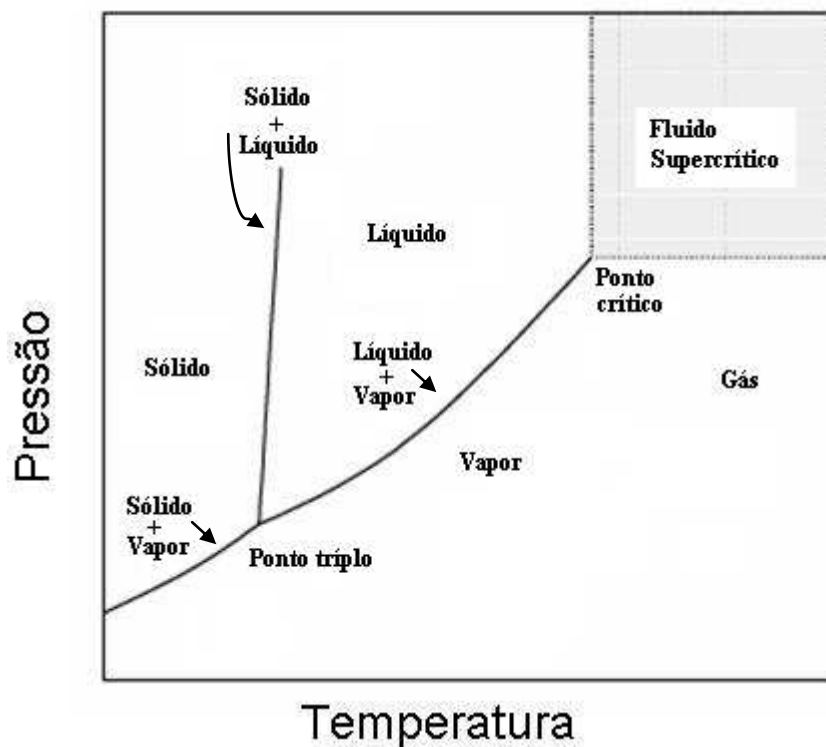


Figura 4. Diagrama esquemático de fases para um componente puro

### Propriedades Físicas dos Fluidos Supercríticos

Como é possível observar na Tabela 4, os fluidos supercríticos exibem propriedades intermediárias entre aquelas de gases e líquidos. Densidades similares às dos líquidos e propriedades de transporte que se aproximam às dos gases são algumas características que os tornam aptos a serem usados nos processos de extração (ESPINOZA, 2001).

Tabela 4. Propriedades físicas médias de gases, líquidos e fluidos supercríticos

Estado do fluido	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Viscosidade ( $\text{g/cm.s}$ )	Difusividade ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
Gás, 1 bar	$10^{-3}$	$10^{-4}$	0,2
FSC ( $T_c$ , $P_c$ )	0,3	$10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$
Líquido	1	$10^{-2}$	$10^{-5}$

Fonte: ESPINOZA, 2001.

Geralmente, a densidade e a viscosidade mudam em condições próximas ao ponto crítico. Adicionalmente, em regiões onde um fluido supercrítico (FSC) é altamente compressível, sua densidade e, conseqüentemente, seu poder solvente, podem ser ajustados sobre uma ampla faixa, com pequenas variações de temperatura e/ou pressão. A habilidade dos FSC de modificar sua capacidade de solubilizar 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 FSC's em processos de extração são:

- *Baixa temperatura de extração*: como pode ser observado na Tabela 4, muitos dos fluidos comumente usados apresentam temperaturas críticas inferiores a 100°C e outros como o CO<sub>2</sub>, 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 é a maioria dos produtos naturais, podendo, assim, substituir operações a alta temperatura, tais como destilação com vapor por operações com temperaturas moderadas na região da extração supercrítica.
- *Seletividade*: a possibilidade de ajustar o poder solvente de um fluido supercrítico modificando levemente a temperatura e pressão faz que os FSC's tenham o potencial para dissolver e extrair em forma preferencial classes selecionadas de compostos. Por outro lado, os FSC's oferecem as vantagens da destilação e extração, já que separam compostos não só por diferenças de pressão de vapor, mas também por interações moleculares específicas entre soluto e solvente.
- *Produtos finais sem resíduos de solventes*: depois do fluido supercrítico ter extraído os componentes desejados da mistura, ele pode separar-se totalmente do produto extraído somente modificando a temperatura e/ou a pressão de operação, o que permite sua reutilização em unidades de processos contínuos e semi-contínuos.

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

### 2.2.1 Água Supercrítica

Água supercrítica pode ser considerada como substituta dos solventes orgânicos para tratamento de detritos em processos de extração e reação, e para seu uso em oxidação de resíduos orgânicos perigosos. Tanto o CO<sub>2</sub> como a água supercrítica são vistos como solventes verdes que permitem gerar processos ambientalmente amigáveis com recuperação e reciclo de contaminantes.

Conforme já mencionado, os fluidos quando submetidos à fase supercrítica têm suas características físicas modificadas, próprias da fase. Além disso, conforme pesquisas (KAYUKAWA, 2009) a água tem sua constante dielétrica ( $\epsilon$ ) modificada. O valor da constante dielétrica da água a 20°C é de 81,1, sendo considerada uma das substâncias mais polares, obtém valores entre 2 e 10 quando submetida à fase supercrítica. A constante dielétrica que é a medida que determina o grau de polaridade da molécula indica que a água supercrítica torna-se um solvente apolar podendo, com isso, interagir com hidrocarbonetos presentes no petróleo possibilitando a sua extração. Essa apolaridade da molécula é explicada por que as ligações de hidrogênio começam a enfraquecer quando a água entra na fase supercrítica (SAVAGE 2009; BERMEJO, 2006).

Além da extração dos compostos presentes no petróleo outras propriedades são estudadas por KAYUKAWA (2009) como: craqueamento térmico e inibição da polimerização dos asfaltenos. Com isso, KAYUKAWA (2009) com uma amostra de um petróleo com °API 8,3 conseguiu obter através dos testes de extração uma corrente de topo óleo desasfaltado (ODES) uma quantidade de 75,7% v/v de 22,9°API e outra corrente de fundo de resíduo asfáltico (RASf) 25,2% v/v com °API -6,5. Com relação à viscosidade a corrente composta pela amostra inicial com uma viscosidade de 17.000 CSt (40°C) após a extração a corrente de ODES adquiriu uma viscosidade de 26,0 cSt (40°C) e a de RASf 17,5 cSt (310°).

Dentro desse mesmo estudo, o autor apresenta as análises de destilação simulada SimDis nas amostras antes da extração nas duas amostras depois da extração. Os resultados apresentados para a temperatura de destilação simulada acima de 540°C foram: na amostra antes da extração de 50% de destilado, na amostra de topo de ODES 4% de destilado e na amostra de fundo RASF de 68% de destilado. Com esses valores apresentados na análise da destilação simulada é possível perceber que a maior fração de compostos de alta massa molar permaneceu na corrente de fundo do extrator e que na corrente de topo a porcentagem predominante foi de compostos leves.

Com esses resultados o autor demonstra que é possível fazer craqueamento, extração e separação de compostos de petróleo com água supercrítica.

Segundo Kozhevnikov *et al.*, (2010) a água no estado supercrítico também participa de reações. Compostos contendo carbono e oxigênio como ésteres e éteres reagem mais facilmente em meio à água na fase supercrítica. Ele ressalta, ainda, que as mudanças das propriedades da água supercrítica permitem a interação dela com compostos de elevada massa molar como os asfaltenos possibilitando a destruição das estruturas e formação de compostos de menor massa molar.

O hidro craqueamento com água supercrítica pode formar partículas de coque entre 10 a 100µm ocorrendo também um aumento na relação H/C (CHENG *et al.*, 2009). A água, em especial, com a pressão crítica de 217 atm e temperatura crítica de 647 K, quando na região supercrítica, além de apresentar baixa polaridade também apresenta uma alta acidez (BARRETO, 2010).

As ligações de hidrogênio começam a enfraquecer quando a água entra na fase supercrítica (SAVAGE, 2009; BERMEJO, 2006).

O ponto crítico é ao mesmo tempo um ponto de mínimo e inflexão, ou seja:

$$(\partial p / \partial v)_T / (\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0 \quad (2)$$

Valores de pressão e temperatura crítica são sensíveis ao volume médio e a força de coesão molecular. Isso ajuda a compreender por que os álcoois possuem valores de pressão e temperatura críticos superiores aos alcanos, porém inferiores a água. A densidade em torno do ponto crítico dobra em uma ou duas unidades de pressão e temperatura. Experimentalmente sabe-se que a rede de ligações de hidrogênio característica da água em



condições supercríticas é parcialmente desfeita e em seu lugar formam-se agregados de diferentes tamanhos, formando regiões descontínuas (BARRETO, 2010).

No campo da aplicação industrial os processos com água supercrítica, devido às altas pressões e temperaturas requeridas, não excederam o “*status*” de aplicações em planta piloto por dois motivos principais: problemas com corrosão e dificuldade de escala (BERMEJO, 2006; KRITZER, 2001).

### 2.2.2 CO<sub>2</sub> Supercrítico

Dióxido de carbono é considerado um solvente atóxico, não inflamável, ambientalmente correto, amplamente disponível com um alto nível de pureza e baixo custo, e com uma temperatura crítica de 31,05°C. É o fluido supercrítico por excelência adotado para o processamento de produtos naturais com aplicações nas indústrias de alimentos clássica, na farmacêutica e na cosmética. Apesar de suas vantagens, o CO<sub>2</sub> não é um bom solvente para compostos de baixa volatilidade, no entanto, estas limitações podem ser reduzidas com a utilização de co-solventes.

A solubilidade do CO<sub>2</sub> na condição subcrítica (líquido) em compostos de petróleo aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura. Entretanto, a seletividade do CO<sub>2</sub> na condição supercrítica em compostos de petróleo aumenta tanto com a pressão quanto com a temperatura (LIU *et al.*, 1999).

Um estudo sobre a solubilidade mútua de dióxido de carbono líquido quase-crítico com 261 solutos analisados foi feita por FRANCIS (1954). Ele comparou a solubilidade dos solutos com a solubilidade que teria em hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e poliaromáticos. A importância do seu trabalho ratifica não só na amplitude de sistemas analisados como também na possibilidade de estender suas conclusões de solubilidade a outras condições, isto é, se um composto é solúvel em CO<sub>2</sub> líquido, também o será em CO<sub>2</sub> supercrítico.

### 2.2.3 Etanol supercrítico

O uso do etanol nas condições normais é amplamente explorado como cosolvente, ou seja, contribui com suas ligações para que outro composto químico reaja mais facilmente. Esse composto químico geralmente é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) supercrítico. Um exemplo claro foi estudado (BERTOLDI *et al.*, 2009) para avaliar os efeitos do CO<sub>2</sub> em álcool como cosolvente na reação de transesterificação para produção de ésteres derivados de ácidos graxos de óleo de soja.

A extração com etanol supercrítico para extração com carvão foi estudada (AMESTICA, 1983) o qual usou a proporção de 7:1 carvão:etanol. O tempo de extração foi de 30 minutos entre as temperaturas de 400 a 450°C e pressões de 20,5 a 12 MP. As porcentagens extraídas de óleos leves variaram de 13,3 % (400°C e 20,5 Mpa) até 35,2 % (450°C e 12,7 Mpa). Para a os asfaltenos a variação foi de 14,7 (400°C e 20,5 Mpa) até 22,1 % (450°C e 12,7 Mpa). A recuperação do etanol permaneceu em torno de 73 a 85% indicando uma possível decomposição ou reação. Com esses estudos foi possível constatar que o etanol como solvente supercrítico tem a capacidade de extrair compostos derivados de petróleo ou carvão tanto de baixa quanto de alta massa molar.

### 2.2.4 Aplicações de Fluidos Supercríticos

A tecnologia supercrítica começou a ser aplicada em nível industrial na indústria alimentícia na descafeinização de café e chá. Em seguida, a sua aplicação foi utilizada para a extração de resinas de lúpulo de cerveja, e posteriormente, em extração de aromas, corantes 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 de aromas, utilizam plantas de escala mediana.

Entre as principais aplicações dos fluidos supercríticos têm-se:

- extração, refino e fracionamento de óleos comestíveis, graxas e ceras: a extração refere-se à separação de alguns solutos presentes em materiais naturais sólidos como: sementes, frutos ou casca de cítricos. O termo refino se aplica à separação de determinados

compostos como: carotenoides, fosfolipídios e ácidos graxos livres. O fracionamento permite separar seletivamente triacilgliceróis de cadeias curtas e insaturados de óleos vegetais e animais, e determinados compostos presentes em produtos naturais como: vitaminas, aromas e ácidos graxos poli-insaturados, entre outros (CÁRDENAS, 2010);

- 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 CO<sub>2</sub> e propano como fluidos supercríticos;
- extração de solventes orgânicos como hidrocarbonetos clorados e aromáticos de correntes residuais de águas industriais, com CO<sub>2</sub> 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 através da variação da temperatura e/ou a pressão, resultando em produtos de alta pureza;
- tamanho de partículas: a tecnologia supercrítica permite obter partículas, aplicadas particularmente na área farmacêutica, da ordem de 50 nanômetros até 50 microns;

### 2.2.5 Aspectos Econômicos do Uso de FSC's 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, de graxas vegetais e animais e de produtos derivados tem aumentado nas últimas décadas, enquanto, que ao mesmo tempo tem ocorrido um aumento no preço de agentes de extração tradicionais, como é o caso do hexano.
- ✓ Em um grande número de países, a maioria dos solventes orgânicos é proibida para extração de produtos alimentícios, ou são autorizados, mas 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.

### 2.3 Processo de extração

O processo de desasfaltação a solvente tem sido continuamente usado e melhorado devido aos benefícios econômicos em relação aos “óleos combustíveis pesados” em produtos de alto valor agregado de resíduos de destilação a vácuo (WAINTRAUB *et al.*, 2000).

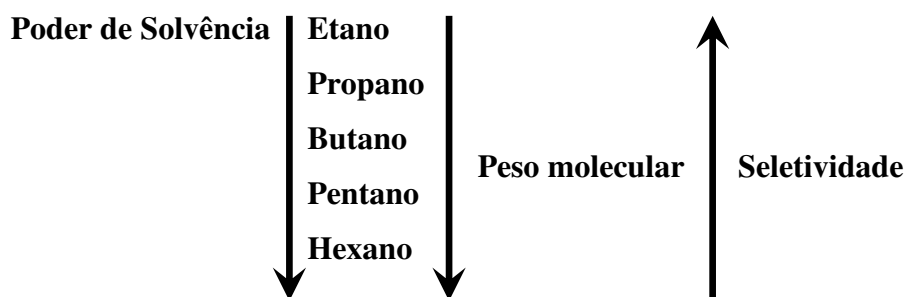
Na década de 70, a tecnologia de fluido supercrítico tornou-se atração especial devido à sua diferenciação em relação aos processos convencionais pela recuperação do solvente e menor consumo de energia. Cervi (1989) mostrou que esta redução em necessidades foi de, aproximadamente, 36% em comparação com um solvente de recuperação de duplo-efeito na refinaria Livorno. Como consequência da diminuição do consumo de energia, a planta pode operar com altos valores de razão solvente/óleo, resultando em um aumento da produção e/ou qualidade do óleo desasfaltado. Com isso, a conversão de uma unidade de desasfaltação a solvente convencional para operação em

condições supercríticas resulta na diminuição de custos operacionais para recuperação do solvente, permitindo um aumento no rendimento de óleo desasfaltado, para a mesma qualidade (WAINTRAUB *et al.*, 2000).

### 2.3.1 Escolha do solvente

O solvente da desasfaltação deve ser capaz não só de extrair a fração oleosa, na qual se está interessado, mas também de controlar o rendimento e a qualidade do ODES dentro de limites econômicos para o processo.

Todos os hidrocarbonetos parafínicos de baixa massa molar em princípio poderiam ser usados no tratamento do resíduo de vácuo. O poder de solvência e a seletividade destes hidrocarbonetos para a desasfaltação variam Conforme esquema abaixo:



A utilização do etano puro como solvente faz com que o rendimento do óleo livre de asfalto, e conseqüentemente, livre de metal seja muito baixo. A quantidade precipitada é de 90 % em forma de resíduo quando o etano é usado como solvente em um percentual excessivamente elevado quando comparado, por exemplo, com o vizinho propano que apresenta um percentual de apenas 25% de precipitado.

O propano puro como solvente apresenta as seguintes características: em temperaturas baixas, de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $+20^{\circ}\text{C}$ , ele não dissolve hidrocarbonetos parafínicos. Em temperaturas na faixa de  $30$  a  $66^{\circ}\text{C}$ , as parafinas são completamente solúveis, mas ao mesmo tempo compostos asfálticos e resinas de elevada massa molar são precipitados; na temperatura crítica de  $96,8^{\circ}\text{C}$ , o propano não dissolve hidrocarbonetos de nenhum tipo. A rejeição dos compostos citados, entre  $30^{\circ}$  e  $66^{\circ}\text{C}$ , reduz drasticamente o conteúdo de metais e nitrogênio

no ODES. Além disso, consistente com sua alta parafinicidade, a baixa relação carbono hidrogênio no ODES indica a rejeição de anéis aromáticos condensados que são indesejáveis ao gasóleo de craqueamento e ao óleo lubrificante. Por esses motivos, o propano deve ser usado puro, como solvente seletivo para a separação de hidrocarbonetos de resíduos de vácuo.

Para que o propano possa ser usado puro como solvente serão necessárias as relações solvente/carga na faixa de 6:1 a 10:1 em volume, para tornar o processo economicamente interessante, podendo atingir, em alguns casos, a relação de 13:1. Outro problema que surge com a utilização do propano puro está relacionado com o a viscosidade da carga, tendo em vista que as cargas viscosas necessitam de temperaturas mais elevadas de extração e a temperatura máxima de operação, para o propano, é de cerca de 82°C por causa da sua temperatura crítica de 96,8°C. Com isso, é possível verificar que o propano puro não é adequado quando:

- a viscosidade da carga é elevada;
- são requeridos rendimentos elevados do ODES.

A utilização do isobutano e n-butano é mais adequada para a desasfaltação das cargas mais pesadas, pois as suas temperaturas críticas são mais elevadas, 134°C e 152°C, respectivamente.

A seletividade, na desasfaltação, caracterizada pela capacidade de proporcionar altos rendimentos de óleo de boa qualidade, com baixo resíduo de carbono e baixo teor de metais, não é afetada seriamente pela composição do solvente. Contudo, a perda de seletividade torna-se mais sensível quando resíduos muito leves são tratados com solvente contendo alto teor de butanos. Além disso, a temperatura da extração terá que ser mais elevada, para limitar a solubilização do óleo no solvente e para obter a qualidade desejada para o ODES. A temperatura poderá se aproximar da temperatura crítica do solvente, fazendo com que a operação da torre fique instável.

O n-pentano é menos seletivo para a remoção de metais e asfaltenos, embora o rendimento de ODES das cargas pesadas possa ser aumentado. Muitas vezes, o conteúdo de metais e asfaltenos no ODES da desasfaltação a pentano é muito alto para ser usado

diretamente como carga para a unidade de craqueamento (FCC). Porém, após a hidrodessulfurização e posterior mistura com gásóleo de vácuo tem-se excelente carga para FCC.

Processos desenvolvidos na década de 60, como *Residum Oil Supercritical Extration* (ROSE) pela Kerr.McGee e o DEMEX da PEMEX/UOP, utilizam solventes como pentano ou mais pesados. Nestes casos, após a extração convencional, a temperatura do extrato é elevada acima da temperatura crítica do solvente para em dois estágios supercríticos decantar primeiramente as resinas e depois as frações asfálticas produzindo um óleo demetalizado com altíssimo rendimento e livre de compostos de massas molares altas.

Evidentemente o uso de um solvente puro limita o perfil de cargas que poderiam ser processadas. Quando se antevê a possibilidade de uma unidade vir a operar com uma grande variedade de cargas e variar, consideravelmente, o rendimento do ODES, uma mistura de solvente deve ser considerada para o projeto de modo a tornar flexível a unidade.

Uma mistura de butano e propano será adequada para tratar tanto um óleo leve como um pesado. Pelo ajuste da composição de solvente, as desejadas quantidade e qualidade de ODES poderão ser obtidas mantendo-se a temperatura da unidade extratora dentro da faixa de controle. A seleção do solvente para a desasfaltação pode ser resumida:

- o propano é a melhor escolha para a produção de óleos lubrificantes devido à sua propriedade de extrair somente as frações parafínicas e rejeitar as frações asfálticas e as resinas;
- uma mistura de propano e butano é a solução mais adequada para a preparação de cargas para o processo de craqueamento catalítico. Nesse caso, a principal característica desejada é a capacidade de se reduzir o teor de metais e asfaltenos no ODES. Quando se objetiva a carga para a unidade de FCC ou produção de óleo combustível de baixo teor de enxofre, recomenda-se usar uma mistura de 60 a 90% de butano;
- a desasfaltação com solvente pentano seguida de hidrodessulfurização pode produzir mais cargas para a unidade de FCC;

### 2.3.2 Propriedades da carga para desasfaltação

A primeira propriedade de uma carga em um processo de extração é que ela precisa ser parcialmente imiscível com o solvente. Para isso, é necessário que os pontos M1 ou M2 estejam na região de duas fases, conforme pode ser observado na Figura 5. O ponto M é resultante da mistura da carga com o solvente. Também é necessário que o ponto M esteja afastado do ponto crítico para uma operação estável da unidade extratora.

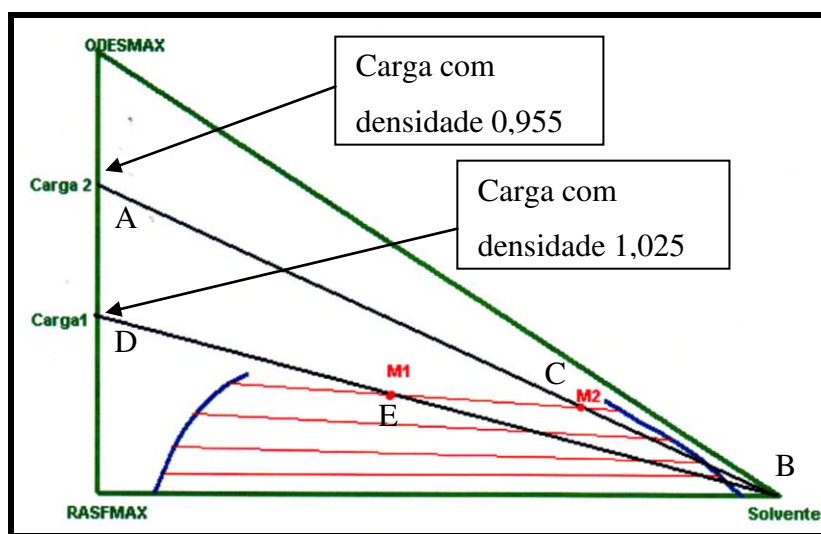


Figura 5. Diagrama de equilíbrio

Por meio da Figura 5 pode-se concluir que:

- se o RV possui densidade 1,025 a razão propano/óleo, ou seja, com pouco ODES e muito RASF, a razão propano/óleo (RPO) mínima, calculada pela regra da alavanca ED/EB, será igual a  $60/40 = 1,5$  (ponto M1);
- se o RV possui densidade 0,955, portanto mais rico em ODES e com pouco RASF a razão propano/óleo (RPO) mínima, calculada pela regra da alavanca CA/CB, será igual a  $87/13 = 6,7$  (ponto M2);

Pelo diagrama, percebe-se que para qualquer RPO menor que 6,7, no segundo caso (M2), não se irá obter a formação de duas fases extratora e, conseqüentemente, da interface.

Baseado nessa avaliação é possível ver o quanto é fundamental avaliar a carga na unidade pelos diagramas antes que ela seja carregada à unidade. Estas considerações



evidenciam a necessidade de se definir primeiramente o corte do resíduo para uma operação segura em uma unidade de desasfaltação.

Outro ponto importante, que pode ser observado no diagrama é que para uma mesma RPO a extração será mais fácil quando a densidade da carga for mais alta, ou seja, maior concentração de asfaltenos e menor concentração de ODES.

Finalmente, um fator muito importante para a operação de uma coluna extratora é que quanto menor a densidade da carga, ou seja, maior a concentração do ODES, mais instável será a operação da coluna, pois trabalha-se mais próximo ao ponto crítico do diagrama. Nesse caso, pequenas variações na temperatura do sistema leva a grandes variações do rendimento do ODES. Segundo estudos industriais:

- ✓ RPO de 4 é favorável à produção de ODES para a unidade de craqueamento.
- ✓ RPO de 8 é favorável à produção de ODES para a unidade de lubrificantes.
- ✓ RPO de 5 é adequado à produção de ODES para a unidade de craqueamento para rendimentos menores que 40% de ODES e valor ótimo de controle de estabilidade da coluna extratora.

### **2.3.3 Razão solvente/carga para desasfaltação**

A razão solvente/carga é uma variável extremamente importante em todos os processos de extração. No caso da desasfaltação, a razão propano/óleo (RPO) pode variar consideravelmente devendo ser definida em função das características da carga, do solvente, dos produtos pretendidos e também da temperatura e pressão da extração. Todas essas variáveis descritas definem o diagrama de equilíbrio que, em última análise, é quem define a RPO. Para cada tipo de carga haverá uma RPO mínima para uma operação eficiente, conforme visto no item 2.3.2.

### **2.3.4 Processo de desasfaltação a propano**

A desasfaltação por solvente consiste em um processo extração após da destilação a vácuo e é encontrado nas refinarias de petróleo. Antes do uso desse processo, 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).

No passado, o processo de desasfaltação estava limitado apenas à geração de carga para a produção de óleos lubrificantes. Porém posteriormente passou a ser utilizado como um dos processos “fundo de barril” para a produção de cimento asfáltico comumente chamado de asfalto e produção de carga para o processo de craqueamento catalítico para a valorização das frações mais pesadas de petróleo (FARAH, 2013).

O processo de desasfaltação a propano tem por objetivo extrair por ação de um solvente, no caso propano líquido a alta pressão, frações lubrificantes de alta viscosidade e de grande valor comercial contidas no resíduo da etapa de destilação a vácuo. A produção desse gasóleo, que seria impossível de obter por meio de destilação, torna-se viável por meio da utilização de um solvente apropriado que é o propano. Esse é usado devido às suas propriedades únicas como solvente, pois, a baixas temperaturas (38 - 60°C), as parafinas são muito solúveis em propano, mas em temperaturas maiores (em torno de 93°C) os hidrocarbonetos têm baixa solubilidade 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 à 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. O processo deve operar próximo ao valor ótimo dessa razão para obter um balanço favorável entre boa separação e custo. Essa conclusão foi obtida após realizarem-se testes da variação de rendimento em óleo

desasfaltado (ODES) em função da razão solvente/óleo observando um comportamento não linear. O óleo pesado pode ser completamente solúvel em pequenas quantidades de solvente. Com a adição de mais solvente o sistema resultou na separação das fases e na precipitação de asfaltenos. Esses trabalhos certamente promoveram o uso de fluidos quase críticos e supercríticos para uso como solventes na desasfaltação de óleo.

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 42,48 bar, de modo que permite trabalhar a pressões próximas as do CO<sub>2</sub>, reduzindo assim os gastos com compressão. Ainda, o poder solvente do propano é maior que o do dióxido de carbono. Além disso, ele 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, seja 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 o dióxido de carbono como solventes de extração e obtiveram como resultado que operar com propano líquido resulta em 25% menos custo que com CO<sub>2</sub>.

O processo de desasfaltação na forma industrial é realizado com o solvente propano em uma coluna conforme representada na Figura 6. Nela é possível visualizar que o RV é introduzido pelo distribuidor na metade superior da coluna e diluído em propano. Na metade inferior é introduzido o propano puro que acende a coluna e em contra corrente ao RV vai em direção ao topo da coluna carregando consigo o extrato. Na parte inferior da coluna tem-se a saída do refinado como corrente de fundo.

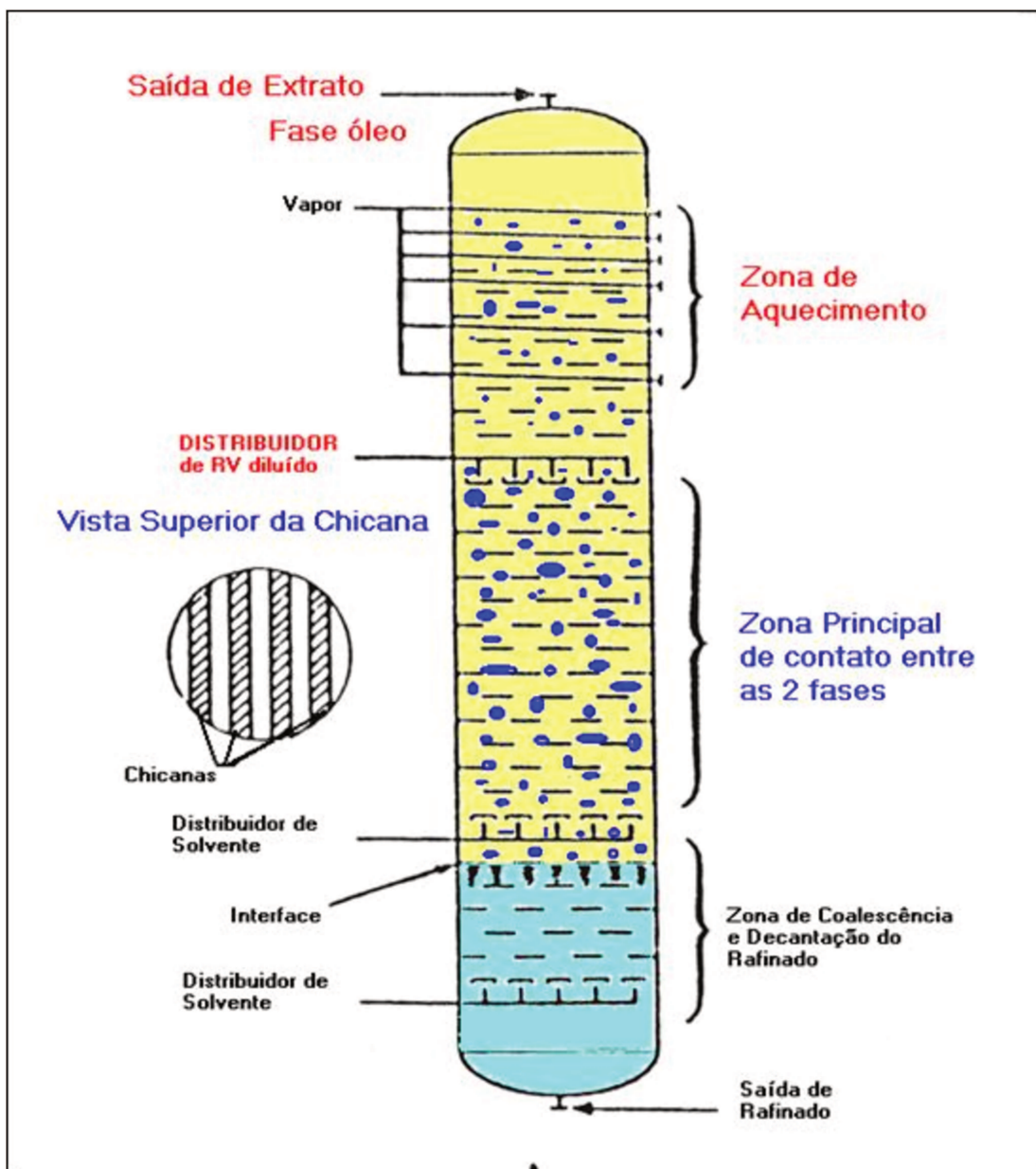


Figura 6. Esquema da torre de desasfaltação

Fonte: Unidade de Processamento Industrial

### 2.3.5 Processo Solexol

Tendo surgido no ano de 1952, o processo Solexol usou um conceito similar ao propano, o qual consistiu na 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. Para processar o óleo de peixe, esse processo também usa propano como solvente conforme ilustrado na Figura 7. Neste processo, pequenas variações na temperatura afetam o poder do solvente de uma maneira similar àquela vista na desasfaltação (McHUGH *et al.*, 1986).

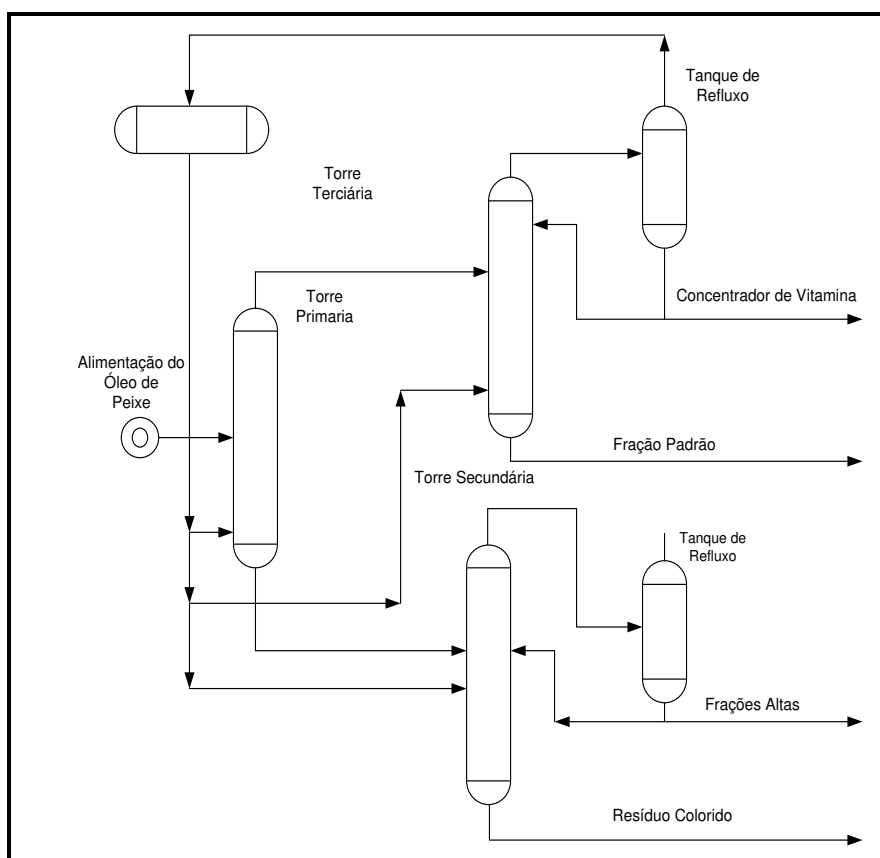


Figura 7: Diagrama Esquemático do Processo Solexol.

Adaptado de McHUGH e KRUKONIS, 1994.

### 2.3.6 Processo Rose

Finalmente em 1976, surgiu o processo ROSE (*Residuum Oil Supercritical Extraction*). Comparado aos processos anteriores, o processo ROSE também não é, estritamente falando, um processo de extração supercrítica. Ele é composto de um primeiro estágio de extração feito nas condições líquidas, no qual ganha vantagens na solubilidade do solvente próximo às condições críticas em vários estágios de extração/separação.

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

As resinas presentes na solução separadas dos asfaltenos são retiradas através de aquecimento do butano próximo da temperatura crítica. Nesse ponto, 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. GEARHART e GARWIN (1976) apresentam o esquema do processo ROSE aplicado à desasfaltação, como mostra a Figura 8.

Como a principal tecnologia de desasfaltação disponível na indústria, o processo ROSE é capaz de extrair óleo desasfaltado (ODES), de alta qualidade, dos asfaltenos a partir de resíduos atmosféricos, resíduos de vácuo ou de outras matérias-primas. Dependendo da seletividade do solvente, o ODES pode ser uma matéria-prima excelente para o craqueamento catalítico, hidrocraqueamento ou para misturas de óleo lubrificante.

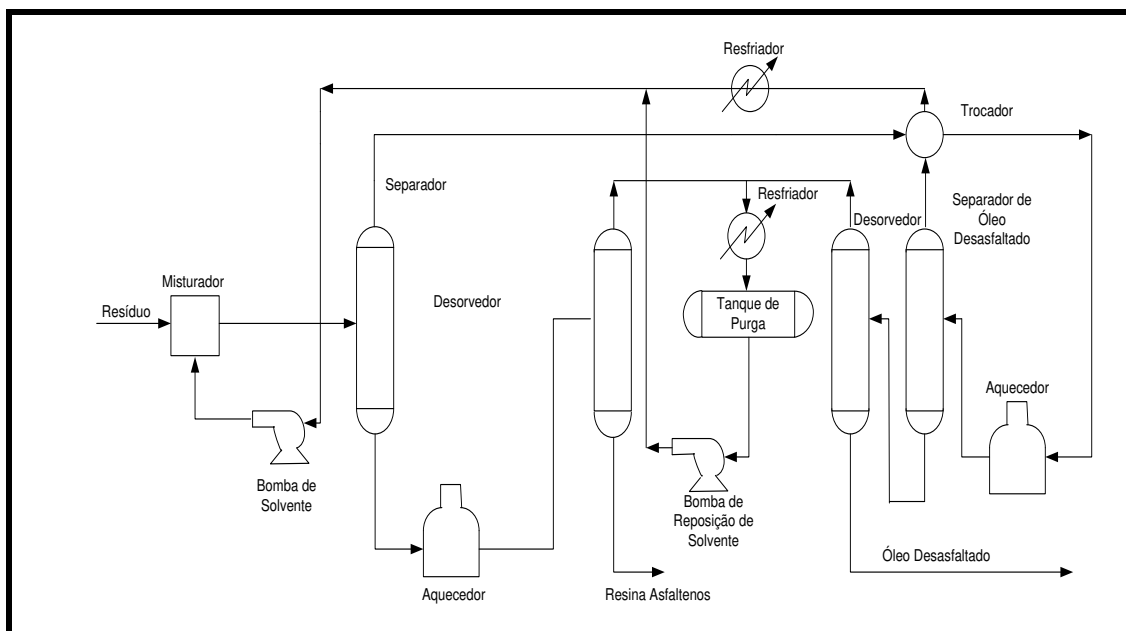


Figura 8: Diagrama Esquemático do Processo Rose usando Fluido Supercrítico.

Fonte: McHUGH e KRUKONIS, 1994.

O uso do fluido supercrítico tem algumas vantagens como: maior rendimento e melhor qualidade do produto ODES e do produto asfalto e também a recuperação do solvente supercrítico, reduzindo significativamente os custos operacionais quando comparado a outros processos de desasfaltação por solvente (KOROISHI *et al.*, 2007).

### 2.3.7 Simulação processo ROSE

#### *Modelos Termodinâmicos*

Para a simulação de um processo é necessário estabelecer um modelo termodinâmico apropriado, pois dele dependerão os cálculos de propriedades de misturas, condições de equilíbrio, dimensionamento e operação de equipamentos (CÁRDENAS, 2010).

A escolha do modelo é dada em função de algumas características em conjunto com a disponibilidade de parâmetros de interação ou a possibilidade de estimá-los. No caso do simulador *ASPEN PLUS®*, para a determinação do modelo termodinâmico pode-se

seguir uma rota pré-estabelecida, conforme Figura 9. Nessa figura, no caso do petróleo, segue-se a linha compostos polares e não-eletrólitos.

Na Figura 10 pode observar-se que para pressões abaixo de 10 bar e tendo disponibilidade dos parâmetros de interação podem ser usados os modelos NRTL, UNIQUAC e Wilson; para pressões acima de 10 bar, com disponibilidade de parâmetros, podem ser usados modelos correlativos: 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 e SR-Polar; para pressões acima de 10 bar, sem disponibilidade de parâmetros, podem ser usadas equações de estado preditivas: PRKS ou RKSMHV2.

Com base nos estudos e pesquisas realizadas um dos modelos mais adequados para as simulações com compostos de petróleo foi o PSRK (CÁRDENAS, 2010; QUIRINO, 2009).

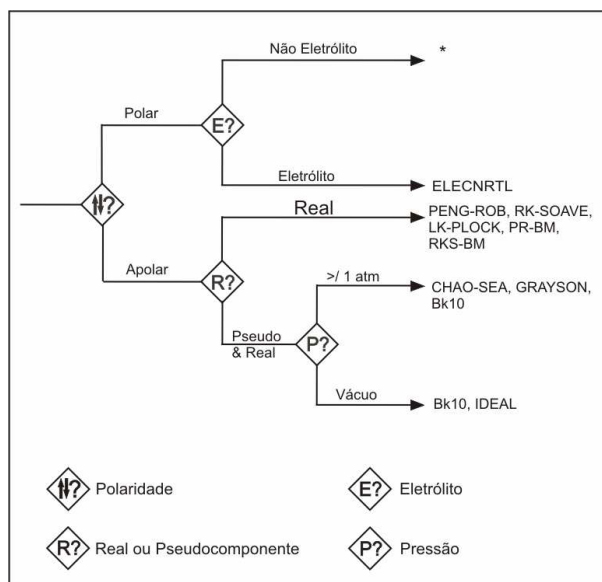


Figura 9. Rota para a determinação do modelo termodinâmico

FONTE: ASPEN PLUS<sup>®</sup> Versão 13 (2004).



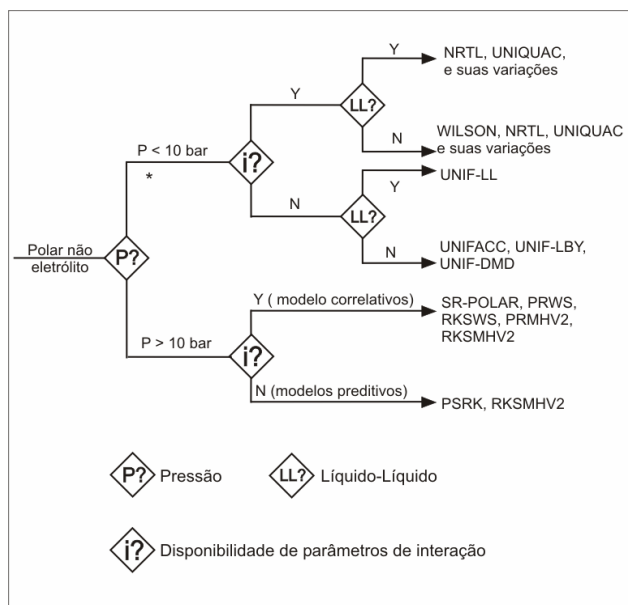


Figura 10. Rota para a determinação do modelo termodinâmico

FONTE: *ASPEN PLUS*<sup>®</sup> Versão 13 (2004).

### 2.3.8 Efeito Joule-Thomson

Nos processos de extração reportados neste trabalho um dos fenômenos que ocorre é o chamado efeito Joule-Thomson (Castellan, 1975). Esse fenômeno ocorre na válvula de expansão que separa o extrator do separador. Durante a transferência do extrato (ODES) juntamente com o solvente do extrator para o separador ocorre uma depressurização do sistema pelo orifício da válvula. A mistura contendo o solvente e ODES durante a depressurização se resfria por causa da mudança de fase do solvente de líquido ou supercrítico para gasoso.

Nos sistemas gasosos, cada gás tem uma temperatura acima da qual o coeficiente Joule-Thomson é negativo chamado de temperatura de inversão de Joule-Thomson (Castellan, 1975). Isso quer dizer que se uma substância estiver acima da sua temperatura de inversão e passar por um processo de depressurização essa substância irá se aquecer, como é o caso do hidrogênio e o hélio à temperatura ambiente. Mas se essa substância estiver abaixo da sua temperatura de inversão, a substância, passando pelo mesmo processo de depressurização, irá se resfriar. Praticamente todas as substâncias exceto o hidrogênio e

o hélio têm sua temperatura de inversão muito alta, por isso, os processos de despressurização na sua grande maioria sofrem resfriamento.

Para a indústria de processamento de petróleo e gás, o processo que envolve o efeito Joule Thomson é mais barato e simples, naturalmente, o mais limitado, não sendo suficientemente flexível para tratar adequadamente qualquer tipo de gás natural produzido. Por isso, é utilizado somente quando a composição do gás é tal que necessita apenas de um ajuste no teor dos componentes mais pesados, para o acerto do seu ponto de orvalho, a fim de permitir o seu transporte por gasodutos sem que ocorra condensação (QUELHAS *et al.* 2012). O processo consiste em uma compressão inicial (opcional) e resfriamento do gás antes da sua despressurização na válvula, onde ocorre a liquefação dos componentes mais pesados, formando uma mistura bifásica, que é separada em um vaso. A pressão de controle do vaso depende do ponto de orvalho do gás e da pressão de destino (consumidor) e, portanto, se a pressão do gás úmido não for suficientemente alta, será necessária uma etapa adicional de compressão (QUELHAS *et al.*, 2012).

No processo piloto estudado foi favorecido o efeito contrário ao abordado por QUELHAS, ou seja, a mistura contendo o solvente mais os compostos de petróleo foi mantida aquecida antes da despressurização. Com isso, o solvente permanece mais distante possível do seu ponto de orvalho para que, após a despressurização da mistura, o solvente passe para a fase vapor dentro do separador separando-se do ODES promovendo, com isso, uma boa separação do solvente e do ODES.

### **2.3.9 Condensação Retrógrada**

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

Na região próxima do ponto crítico, a solubilidade é extremamente dependente da temperatura e da pressão. Nessa região,  $Pr \leq 1,3$ , quaisquer aumentos de pressão ou temperatura geram enormes variações de solubilidade. Nesse caso, 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). Essas características do sistema levam à ocorrência do fenômeno chamado de comportamento retrógrado 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. Assim, esses dois efeitos são concorrentes e em um determinado nível de pressão, chamado de pressão de cruzamento e se compensam tendo como efeito resultante nulo na solubilidade do composto. A pressão de cruzamento das isotermas de solubilidade representa a pressão limite na qual os 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 11 mostra o diagrama de fases de um gás apresentando condensação retrógrada.

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.

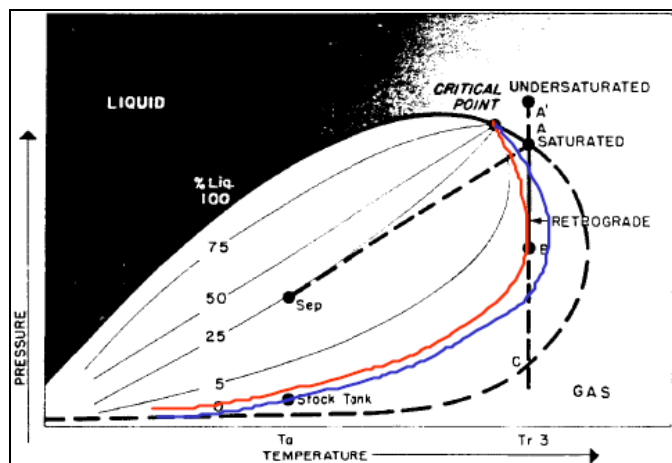


Figura 11. Diagrama de fases de gás condensado retrógrado

Fonte: GALEANO (2007)

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 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.

## 2.4 Conclusão

Na revisão bibliográfica foram abordadas informações sobre as características da matéria prima, do petróleo e dos solventes usados. Da mesma forma, foi abordado o comportamento dos solventes na fase supercrítica, bem como suas principais aplicações

dentro dos processos de extração supercrítica. Também, foram abordados alguns efeitos que acontecem durante as extrações e que podem explicar o comportamento do sistema em relação à pressão, temperatura e transferência de calor como: o efeito Joule-Thompson e a condensação retrógrada.

Um dos fatores mais importantes abordados foi a relação das variáveis que determinam funcionamento de um processo de desasfaltação como a RPO em função da carga aplicada e a qualidade do produto final.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão abordados os equipamentos, instalações, assim como as metodologias analíticas usadas no trabalho.

#### 3.1 Descrição do equipamento

A planta piloto desenvolvida pelos LOPCA/LDPS/VALPET com o apoio da FINEP foi projetada para representar, em nível laboratorial, o processo de desasfaltação convencional usado na indústria e atuar em estado supercrítico. Além disso, serve como modelo para validar as simulações, as quais foram feitas no simulador comercial *Aspen Plus®* apresentadas nos trabalhos de CÁRDENAS (2010) e QUIRINO (2009). O equipamento pode ser considerado versátil devido à sua flexibilidade em relação aos solventes de extração e por facilitar alterações na operação.

O equipamento de extração do LOPCA/LDPS é um sistema de alta pressão com fluxo variável (semi-contínuo) para extração a altas pressões podendo chegar a pressões de 600bar 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. As resistências de aquecimento tipo cordões são usados para manter a temperatura constante nas válvulas e evitar a precipitação do soluto sólido devido à despressurização na seção de extração. As pressões tanto no extrator, como no separador são medidas por manômetros (marca Zürich). As temperaturas no extrator e separador são medidas por termopares acoplados na parte interna e externa dos dispositivos e controladas por controladores Coel – HW500. Na Figura 12, pode-se observar o fluxograma do processo, onde são apresentados os equipamentos e tubulações que representam o processo de extração.

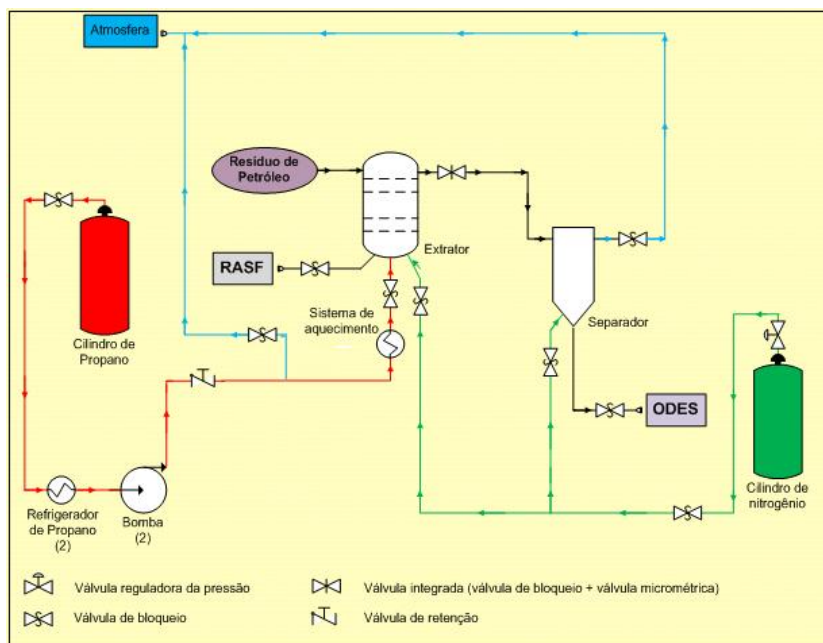


Figura 12. Fluxograma do processo em escala piloto

Fonte: KOROISHI, 2010.

Na Figura 13, observa-se a vista frontal da planta piloto com os equipamentos.

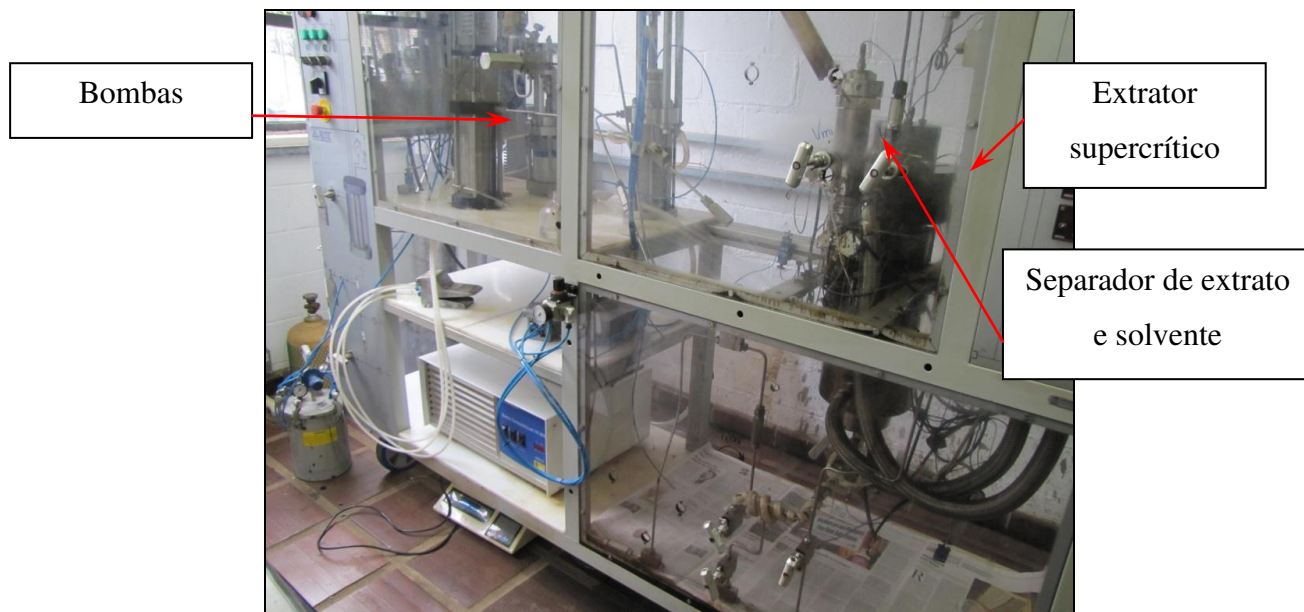


Figura 13. Planta piloto de extração.

Fonte: KOROISHI, 2010.

Na Figura 14, observa-se o extrator supercrítico e o separador sendo os principais equipamentos do processo, onde são realizadas as extrações e as separações do extrato (ODES) do solvente.

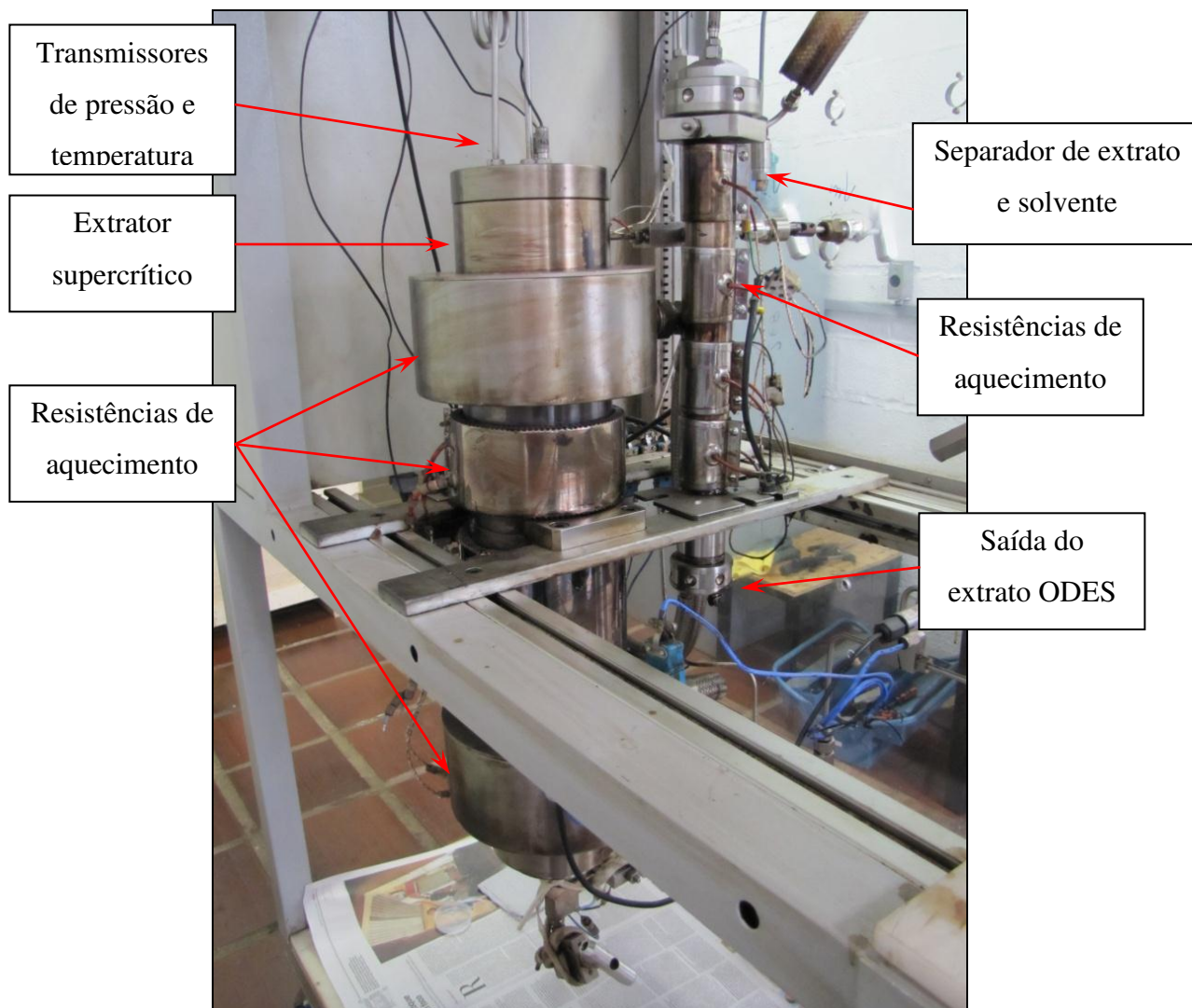


Figura 14. Extrator supercrítico.

Fonte: LODI, 2011.

De uma forma mais detalhada, o processo pode ser dividido em três etapas: entrada, extração, saída e recuperação do solvente.



#### Primeira etapa: Entrada

Este módulo é constituído por 03 linhas paralelas que permitem tanto a entrada do solvente como a de um cosolvente, assim como os gases responsáveis pela limpeza do sistema.

Para a introdução do solvente existem duas bombas de deslocamento positivo (desenvolvidas pela Empresa de Automação e Controle Industrial AUTIC). As bombas podem operar em paralelo e serem programadas de maneira simultânea, caso necessário. As bombas apresentam um fluxo de 1 L/min e 120 mL/min e uma pressão máxima de 400 bar em ambas. 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 cosolvente na linha.

Para garantir o escoamento do solvente e do cosolvente no estado líquido, foi anteriormente concebido no projeto de construção da planta piloto um sistema de refrigeração (TECNAL – Banho Termostatizado TE – 184). Sistema este com indicação digital de temperatura do fluido refrigerante (mistura etileno glicol + água) que resfria toda a linha, mantendo o fluido bombeado na fase líquida.

#### Segunda etapa: Extração

É composta por um extrator de 3L projetado para trabalhar até a pressão de 600bar com um aquecimento interno controlado construído em Aço Inox 316L. No interior do extrator encontram-se dois termopares que medem a temperatura de operação e dois sensores de pressão. Ao redor, tanto na parte superior como inferior dele, encontram-se resistências 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-se, assim, o retorno da mistura para as bombas quando elas estiverem fora de operação.

#### Terceira etapa: Saída

O fluido proveniente do módulo de extração passa por uma válvula de bloqueio e, em seguida, 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.

Um cordão de aquecimento em volta da válvula micrométrica e das tubulações evita a possibilidade de obstrução das linhas com o resfriamento excessivo dos compostos de petróleo dissolvidos. O separador apresenta também, externamente, resistências de aquecimento na parte superior e inferior; sendo, assim, a temperatura torna-se um parâmetro importante no processo de separação. O separador, construído em Aço Inox 316L, formado por recipiente de 1L está limitado a trabalhar com pressão até 15 bar e temperaturas até 500°C.

### **3.2 Descrição operacional do processo**

Para a descrição do processo serão relatadas as operações de forma lógica com o funcionamento do sistema em questão, ou seja, respectivamente, serão descritas a carga das matérias primas, a operação dos equipamentos durante o processo de extração e a manutenção e a limpeza.

#### **3.2.1 Carga de petróleo**

O petróleo (nome fantasia ALFA) a ser carregado é pré-aquecido à temperatura de, aproximadamente, 80°C para possibilitar a carga no extrator. Caso o petróleo, em temperatura ambiente, não apresente problema de escoamento não é necessário o seu pré-aquecimento. A quantidade deve ser de no máximo 1L (em torno de 1 kg). Conforme testes, caso a quantidade exceda 1L, ao iniciar o bombeamento do solvente, o petróleo acaba sendo arrastado para o separador. Isso ocorre porque a razão solvente óleo fica na região de uma única fase no diagrama de equilíbrio impossibilitando a separação das fases.

Para o solvente, foi usado um cilindro de 45kg com propano tendo no seu interior um tubo indutor; assim, quando a bomba de alimentação for acionada bombeará unicamente a fase líquida para o extrator conforme necessidade.

Para o bombeamento do propano é usada uma bomba com capacidade em torno de 1 L/min a 100 bar e para o CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e etanol é usada uma bomba e 120 mL/min a 400 bar,

ambas de deslocamento positivo tipo pistão. Os acionamentos são feitos de forma manual pelo comando de um acionador de alimentação de ar comprimido tipo pedal.

Ainda sobre o bombeamento de propano e  $\text{CO}_2$ , também na construção da planta piloto foi instalado um sistema de resfriamento incluindo a linha de saída do cilindro de estocagem até a bomba e a câmara da bomba. Isso se fez necessário para evitar a mudança da fase líquida para a fase gasosa dentro do próprio equipamento, o que causaria o processo chamado de cavitação. Na Figura 15 é apresentado o possível caso de mudança de fase e como foi evitada a cavitação. Processo esse que faz com que o líquido passe para o estado vapor dentro das tubulações e equipamentos impedindo, com isso, o bombeamento.

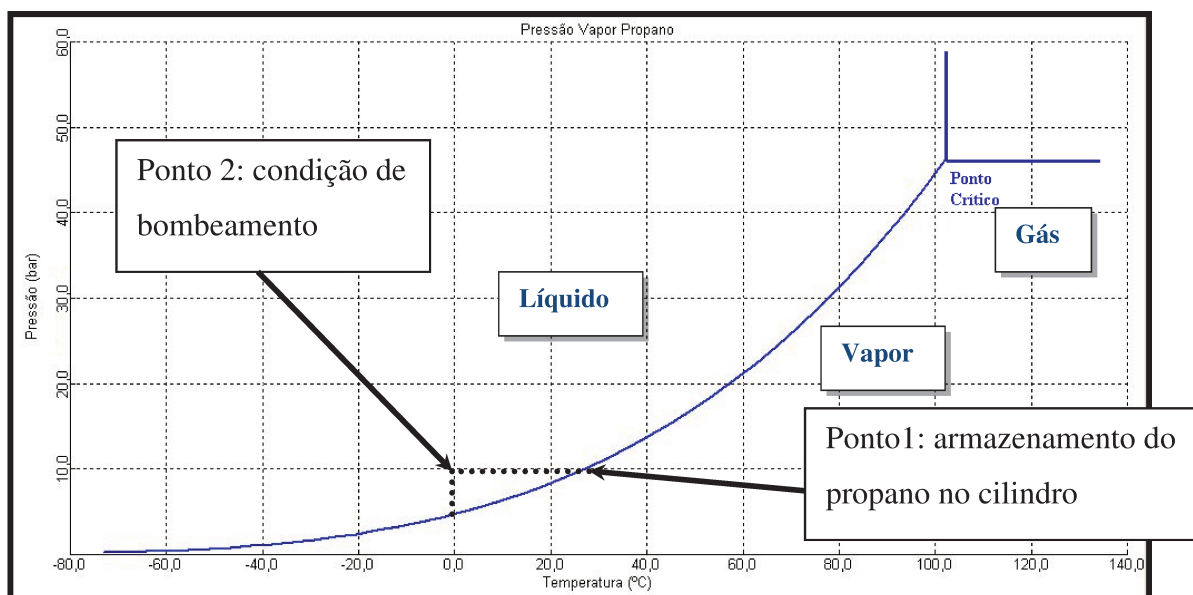


Figura 15. Curva de pressão de vapor do propano

Fonte: Curva simulada Aspen Plus ®

### 3.2.2 Estocagem e carga de $\text{CO}_2$

Para o  $\text{CO}_2$  é usado um cilindro de 12 kg. Esse cilindro de estocagem contém um tubo indutor (pescador) imerso na fase líquida até próximo ao fundo do vaso. Assim, quando a bomba de alimentação for acionada bombeará unicamente a fase líquida para o extrator conforme necessidade.

Para o bombeamento do CO<sub>2</sub> é usada uma bomba de deslocamento positivo tipo pistão com a capacidade em torno de (120 mL/min a 400 bar). O equipamento possui, também, um sistema de câmara de resfriamento que possibilita mantê-lo a temperaturas mais baixas conforme necessidade do solvente a ser bombeado.

O acionamento da bomba é feito de forma manual pelo comando de um acionador de alimentação de ar comprimido tipo pedal.

Para o bombeamento de CO<sub>2</sub>, também, foi instalado um sistema de resfriamento incluindo a linha de saída do cilindro de estocagem até a bomba e a câmara da bomba. Isso se fez necessário devido às propriedades físico-químicas do solvente evitando a possibilidade de mudança da fase líquida para a fase gasosa dentro do próprio equipamento causando o processo chamado cavitação. Na Figura 16, é apresentado um exemplo de mudança de fase e como o processo de bombeamento pode ser otimizado para evitar a cavitação.

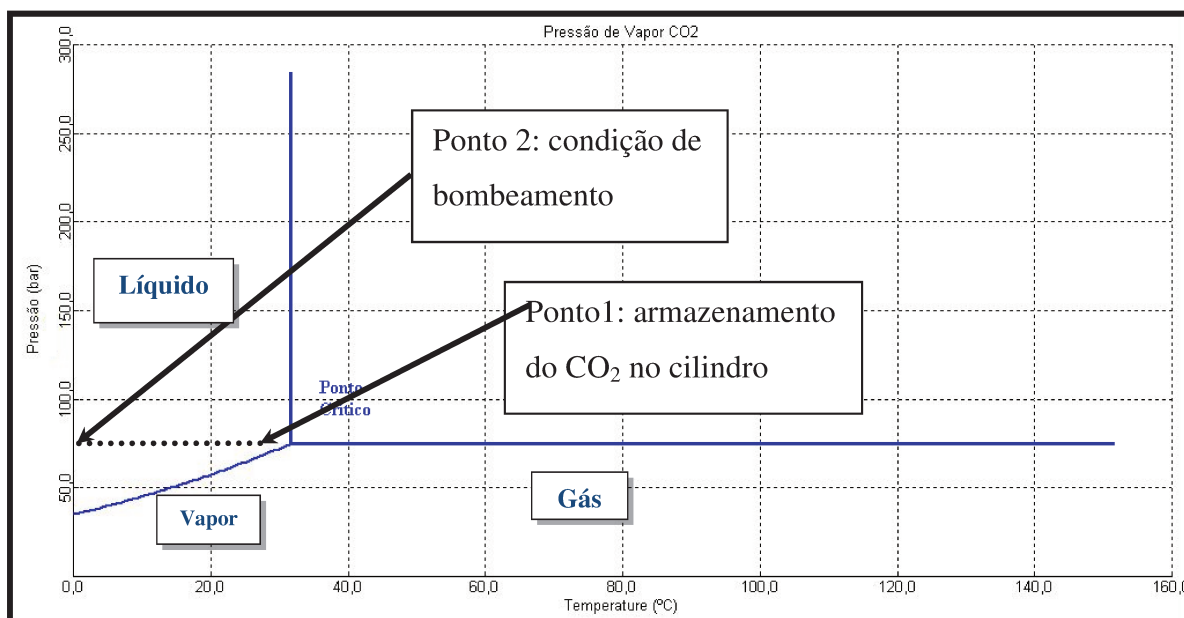


Figura 16. Curva de equilíbrio de fases do CO<sub>2</sub>

Fonte: Curva simulada Aspen Plus ®

### 3.2.3 Croqui simplificado do processo

A Figura 17 mostra a representação simplificada do processo. O croqui apresenta as partes mais importantes do equipamento que foi usado para as extrações.

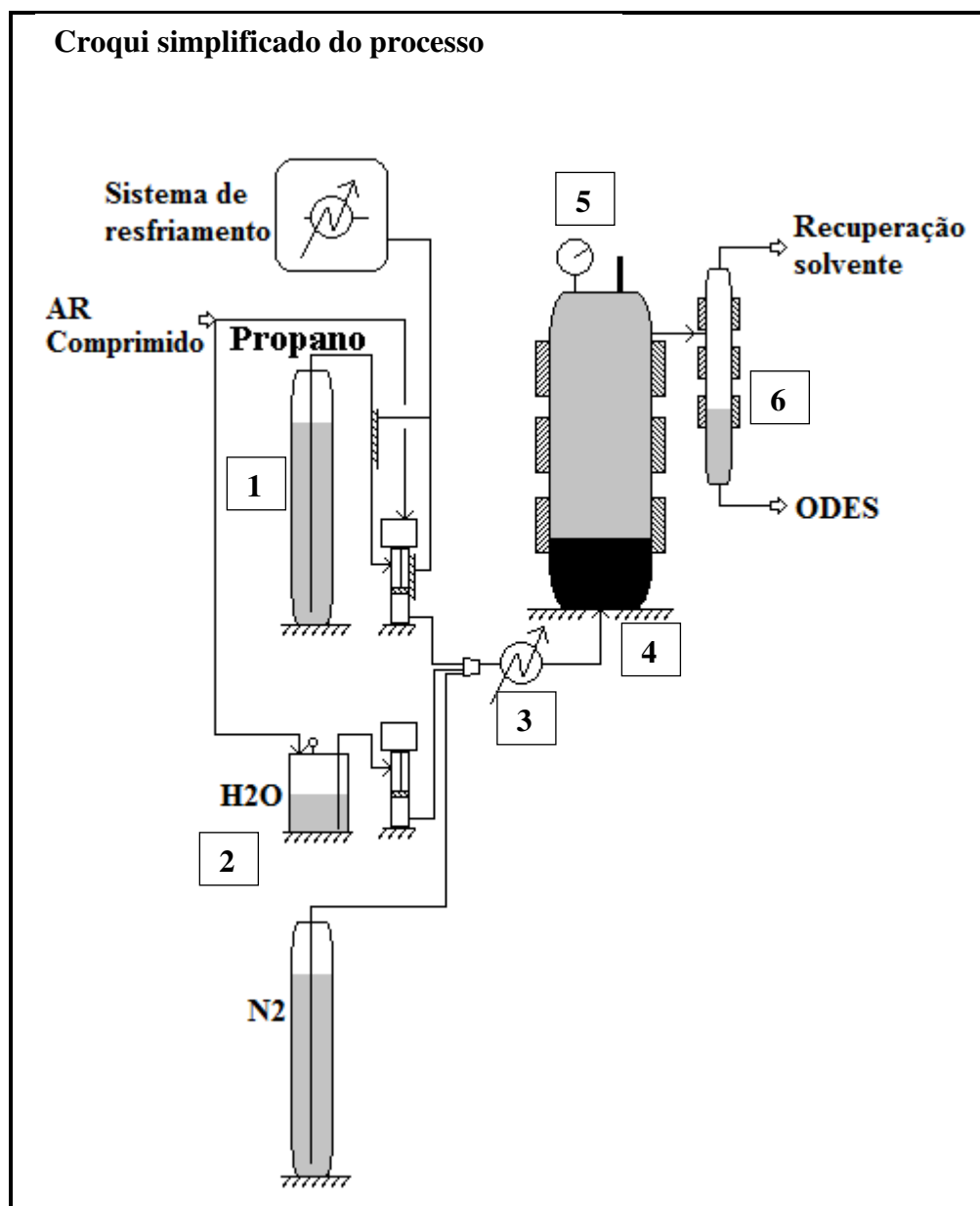


Figura 17. Croqui simplificado do processo

Fonte: LODI, 2011.

- 1 - Sistema de bombeamento do solvente com resfriamento nas linhas e bomba.
- 2 - Sistema de bombeamento dos solventes líquidos (pressurizado).

- 3 - Trocador de calor para pré-aquecimento dos solventes.
- 4 - Extrator com sistema de aquecimento.
- 5 - Sistema de medição de pressão (analógico e digital).
- 6 - Sistema recuperação ODES com aquecimento.

No processo baseado no croqui da Figura 17 é possível fazer extrações com solventes líquidos e gasosos nas condições ambientes. Os líquidos são armazenados no recipiente descrito como recipiente que contém H<sub>2</sub>O e os gasosos comprimidos na forma líquida e armazenados no cilindro identificado como propano. Esse cilindro possui um tubo indutor interno prolongado até o fundo para que seja possível a retirada do solvente na fase líquida.

A necessidade de um sistema de resfriamento para o bombeamento dos solventes gasosos nas condições ambientais de temperatura e pressão foi descrita no item 3.2.2. Também foi adicionado um novo trocador de calor na entrada dos solventes ao extrator. Essa necessidade se deu pelo fato de que o bombeamento do solvente a temperatura ambiente diminuía a temperatura interna do extrator dificultando o processo de extração.

### **3.2.4 Carga de matéria prima**

Para a carga da matéria prima, obtida a partir de um petróleo ALFA, é necessária a abertura da tampa superior do extrator e colocação da amostra de RAT ou RV pré-aquecidas no interior do vaso. Após a colocação, é feito o fechamento da tampa com a colocação dos parafusos e aperto. Esse aperto é necessário que seja sempre em forma cruzada para que não ocorra o desnivelamento da tampa e possibilidade de vazamentos quando o equipamento atingir altas pressões.

### **3.2.5 Procedimentos de operação**

Para a correta operação, manutenção, limpeza e operação segura do processo é necessário seguir alguns passos como:

- 1- Ligar o sistema de exaustão do laboratório.

- 2- Verificar se o sistema de válvulas encontra-se limpo com todas as linhas e válvulas desobstruídas. Todas as válvulas do sistema naturalmente devem estar fechadas quando o equipamento não estiver em operação.
- 3- Ligar o banho térmico responsável pelo fornecimento dos fluidos refrigerantes que trocam calor com o solvente na sucção das bombas.
- 4- Alimentar a amostra à coluna de extração e fechar.
- 5- 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.
- 6- Verificar a existência de qualquer vazamento de gás no processo através da pressurização do equipamento e observação visual nas conexões.
- 7- Realizadas as etapas anteriores, alinhar a coluna de extração 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.
- 8- Alinhar a coluna de extração com a coluna de separação através do conjunto de duas válvulas. Abrir a válvula de bloqueio e manter a válvula micrométrica fechada.
- 9- Dar partida às bombas de solvente e deixar a pressão na coluna subir até o nível desejado em cada teste.
- 10- Nesse 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 na sua pressão pré-determinada.
- 11- Ajustar a vazão da bomba de solvente e a abertura da válvula para que o sistema opere em estado estacionário.
- 12- Monitorar as variáveis de processo constantemente e efetuar as correções necessárias no *setpoint* dos controladores e vazões durante a extração.
- 13 - Durante a extração a cada minuto retirar a amostra de ODES contida na coluna de separação pela válvula de fundo.
- 14- Finalizada a extração, desligar o sistema de aquecimento do solvente e da coluna extratora.
- 15- Parar a bomba de solvente e bloquear a entrada de solvente para a coluna de extração.

- 16- Isolar o sistema de alimentação de solvente fechando as válvulas de bloqueio necessárias.
- 17- Iniciar a depressurização das colunas por meio das válvulas micrométricas que ligam a coluna de extração à coluna de separação.
- 18- Após a pressão das colunas ter atingido a pressão atmosférica alinhar as válvulas do cilindro de CO<sub>2</sub> e carregar o extrator com aproximadamente 10kgf/cm<sup>2</sup> para a descarga do RASF pelas válvulas de fundo.
- 19- Abrir a válvula de fundo do extrator e realizar a coleta do material RASF.
- 20- Realizar a limpeza do sistema para evitar o entupimento de linhas e bloqueio de válvulas.
- 21- Caso ainda tenha resíduo de solvente de extração na linha, esse pode ser liberado por meio da coifa. Cabe ressaltar que um sistema de tubos para liberar esse solvente em excesso foi montado e direcionado o mais próximo possível da saída do sistema de exaustão.

Os procedimentos de manutenção, limpeza e segurança encontram-se nem anexo (Anexo 8.6 e 8.7).



### **3.3 Métodos analíticos**

As principais análises realizadas nas amostras são: resíduos de carbono, de metais, viscosidade, teor de enxofre, avaliação da presença de asfaltenos por meio de varredura óptica (Turbiscan), SimDis e Coque. Essas análises foram fornecidas pela REPLAN. Abaixo são apresentados os métodos analíticos. As análises de viscosidade, densidade e massa molar foram desenvolvidas na Unicamp e CENPES. Cabe ressaltar que, em alguns casos, certas análises não puderam ser realizadas devido a problemas com amostras (pouca quantidade) ou equipamento em manutenção. Porém, a falta dessas análises não prejudicaram o bom desempenho dos trabalhos.

#### **3.3.1 Análise de metais**

O níquel (Ni) e o vanádio (V) estão presentes no petróleo em grande quantidade e, geralmente, encontram-se associados às moléculas de asfaltenos, concentrando-se nos resíduos da destilação.

Os ensaios para determinação de metais são importantes, pois conhecendo a quantidade de metais presentes se torna possível avaliar os futuros problemas que possam surgir com incrustações em reatores e tubulações utilizadas no processamento, evitando também problemas de envenenamento de catalisadores que venham a ser utilizados (SANTOS, 2005).

Dentre as técnicas analíticas empregadas para a determinação de metais em petróleo e seus derivados pode-se citar: absorção atômica e raio X. O método utilizado para análise de metais foi o método ISO 14594 -1997. Neste trabalho foram analisados ferro, níquel e vanádio.

#### **3.3.2 Análise por varredura óptica (Turbiscan)**

A metodologia empregada na preparação e análise das amostras é descrita no método ASTM D7061-06. O equipamento utilizado para análise por varredura óptica

(Turbiscan) é denominado espectrofotômetro de varredura óptica, fabricado pela Formulation, modelo Turbiscan MA 2000 Heavy Fuel e o software utilizado foi o Software TurbiSoft® Version 1.2.1. Analisou-se, através deste software, o perfil de floculação dos asfaltenos e precipitação (*backscattered* e *transmission*) e os perfis de transmissão obtidos.

A análise por dispersão óptica, aplicada no equipamento espectrofotômetro de varredura (*Scan*) óptica (Turbiscan) está fundamentada na aplicação de uma fonte de luz ( $\lambda = 850 \text{ nm}$  ou  $0,85 \mu\text{m}$ ) que atravessa a cubeta cilíndrica contendo a amostra e dois sensores medem a quantidade de luz transmitida (*transmission*), que representa a clarificação, e a quantidade de luz espalhada (*backscattering*), que representa a sedimentação, a  $45^\circ$ . A fonte de luz movimenta-se verticalmente, varrendo a cubeta e medindo a transmissão e o espalhamento em função da posição do tubo. O número de separabilidade é calculado pelo software do equipamento. Na Figura 18 é mostrado o esquema do equipamento utilizado.

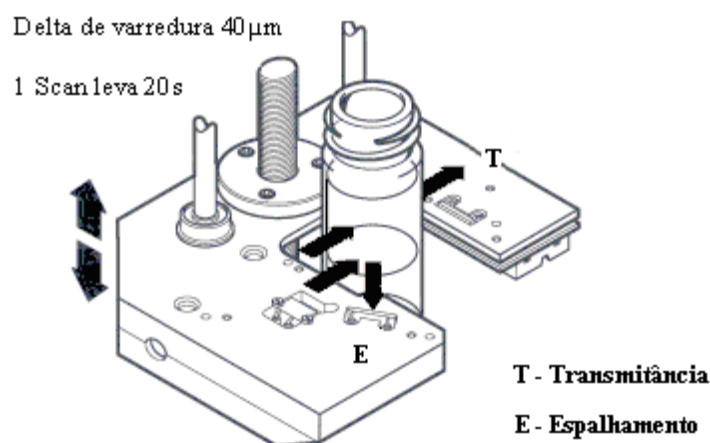


Figura 18: Esquema do equipamento.

### 3.3.3 Teor de Enxofre

A determinação da concentração de enxofre no petróleo e seus derivados é uma etapa importante no processo produtivo. Dessa forma, a determinação do enxofre no petróleo não é somente interesse da química analítica, mas, sobretudo, de importância industrial, econômica e ambiental (BARMAN *et al.*, 2001; HEILLMANN *et al.* 2004; KELLY *et al.*, 1994 apud MELLO, 2007).

As seguintes técnicas analíticas: fluorescência de raio X, difração de ultra-violeta e detector de infra-vermelho são utilizadas para a determinação de enxofre em petróleo e seus derivados. Para determinação do teor de enxofre utilizou-se o método ASTM D2622-08.

### 3.3.4 Análise de viscosidade (cinemática) e densidade

Para determinação da viscosidade cinemática utilizou-se o Viscosímetro Stabinger SVM 3000, da marca Anton Paar. Na Figura 19 é apresentada a foto do viscosímetro. O viscosímetro *Stabinger SVM 3000* é um viscosímetro de rotação com geometria cilíndrica.

O equipamento é constituído de dois sistemas de medição, como se observa na Figura 20. O primeiro é formado por um par de cilindros concêntricos rotacionais coaxiais, que medem a viscosidade dinâmica da amostra, e o segundo é formado por sistema de oscilação na forma de um tubo “U”, através do qual é medida a massa específica da amostra (SAVIOLI LOPES, 2010).



Figura 19: Viscosímetro Stabinger SVM 3000.

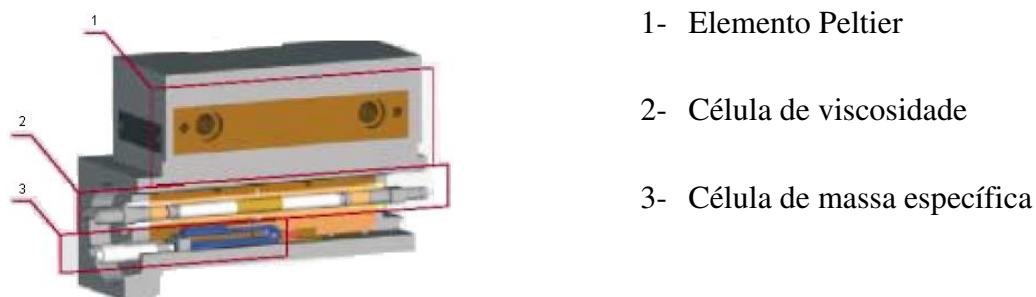


Figura 20: Células de medição completa.

### 3.3.5 Análise de massa molar

As análises de massa molar média foram realizadas utilizando cromatografia de permeação em gel (GPC). O cromatógrafo GPC MAX modelo VE 2001 (Viscotek) com uma pré-coluna com duas colunas em série de Phenogel com dimensões de 300 x 7,8mm e tamanho de partícula de 5 $\mu$ m, sendo que a primeira coluna com capacidade de separação de moléculas de massa molar 100-3000 Da (50 Å) e a segunda de 500-6000 Da (100Å). As amostras foram diluídas em tetrahydrofurano (THF) grau HPLC até uma concentração de 0,1 mg/mL. Posteriormente, as amostras foram filtradas com membranas de 0,45  $\mu$ m (Millipore Corp.). As amostras foram injetadas no cromatógrafo com temperatura de forno de 40 °C, fase móvel de THF com fluxo de 0,7 mL/min, volume de injeção de 100  $\mu$ L, UV 340 nm e tempo de corrida de 65 minutos para cada amostra. A determinação da distribuição da massa molar dos compostos foi feita por curva de calibração, traçando dados de massa molar vs. Volume de retenção utilizando uma seleção de padrões de poliestireno (PS580, PS1300, PS2497, PS5460, PS8864, PS12347, PS16953 E PS28500) e padrões de hidrocarbonetos (naftalenos, tetralina, heptamolibdato amônio e carbazol) com massa molar de 580 – 28500 g/gmol (TOVAR, 2012).

### 3.3.6 Análise de destilação simulada SimDis

A destilação simulada (HT-SIMDIS-GC ou simplesmente SimDis) foi realizada usando um cromatógrafo gasoso da série 7890A (AgilentTecnologies®) com injetor on-column (COC) e detector de ionização de chama (FID), configurado pela Wasson-ECE

Instrumentation® seguindo a norma ASTM D 7169 que corresponde a destilação simulada com PFE de 720°C. As amostras foram injetadas com um volume de 1,0 µL com um injetor automático. A programação de temperatura no injetor foi de 50°C até 430°C a 15°C/min com fluxo de coluna de 22,5 mL/min e no forno 40°C até 430°C a 10°C/min por 5 minutos, o tempo final do método foi de 44 minutos. Uma coluna capilar de sílica fundida de alta temperatura (fase estacionária de Polidimetilsiloxano, 6 m de comprimento, 0,53 mm diâmetro interno, 0,15 mm de espessura do filme, Wasson). O sistema computacional de aquisição de dados foi Chemstation e o software AscentSimDis for HPChem A06.01 foi utilizado para processar os dados adquiridos a partir das análises cromatográficas. Como resultado, a curva SimDis representa a porcentagem em peso de petróleo cru destilado em relação às diferentes temperaturas. Um das principais desvantagens desse método é a impossibilidade de medir o ponto inicial da ebulição das amostras, como produto da perda de voláteis durante o seu condicionamento (Sotelo, 2006).

### **3.3.7 Análise para determinação do micro resíduo de carbono.**

O resíduo de carbono é usado para denotar o resíduo carbonáceo formado após evaporação e pirólise de um derivado de petróleo. O resíduo não é completamente composto de carbono, mas é um coque que pode ser obtido por aquecimento (SPEIGHT, 2001). O método usado para determinar o resíduo de carbono foi o método ASTM D 4530-06.

### **3.3.8 Análise para determinação de massa molar**

As análises de massa molar média foram realizadas utilizando cromatografia de permeação em gel (GPC). O cromatógrafo GPC MAX modelo VE 2001 (Viscotek) com uma pré-coluna com duas colunas em série de Phenogel com dimensões de 300 x 7,8mm e tamanho de partícula de 5µm, sendo que a primeira coluna com capacidade de separação de moléculas de massa molar 100-3000 Da (50 Å) e a segunda de 500-6000 Da (100Å). As amostras foram diluídas em tetrahydrofurano (THF) grau HPLC até uma concentração de

0,1 mg/mL. Posteriormente, as amostras foram filtradas com membranas de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore Corp.). As amostras foram injetadas no cromatógrafo com temperatura de forno de 40 °C, fase móvel de THF com fluxo de 0,7 mL/min, volume de injeção de 100  $\mu\text{L}$ , UV 340 nm e tempo de corrida de 65 minutos para cada amostra. A determinação da distribuição da massa molar dos compostos foi feita por curva de calibração, traçando dados de massa molar vs. Volume de retenção utilizando um set de padrões de poliestireno (PS580, PS1300, PS2497, PS5460, PS8864, PS12347, PS16953 E PS28500) e padrões de hidrocarbonetos (naftalenos, tetralina, heptamolibdato amônio e carbazol) com massa molar de 580 – 28500 g/gmol (TOVAR, 2012).

### 3.3.9 Análise de coque

A análise de coque foi realizada segundo a norma ASTM D7582. Essa é uma análise gravimétrica em quem a variação da massa de uma amostra, em uma atmosfera controlada, é registrada repetidamente em função da temperatura ou tempo, ou ambos. A massa da amostra pesada é de 1g e todas as medições são feitas pelo sistema. O controle da temperatura é feito normalmente em rampa desde a temperatura ambiente até uma temperatura específica e mantida durante um tempo pré-definido. A variação da massa da amostra é registrada repetidamente durante todo o procedimento. Para a análise termogravimétrica de amostras de carvão e coque a umidade e cinzas análises estão completas quando a amostra atinge uma constante de massa pré-definida nos parâmetros operacionais instrumentais. Alternativamente, a medição da umidade e cinza podem ser consideradas completas após o aquecimento da amostra por um período fixo de tempo. Na análise de matéria volátil, as amostras são pesadas após aquecimento a 950 ° C e mantida a esta temperatura durante 7 minutos.

### 3.4 Conclusão

Nesse capítulo foi apresentada a descrição da planta piloto e seus acessórios, além das metodologias analíticas usadas. Também, foram apresentados procedimentos de operação e segurança, bem como do funcionamento da planta piloto.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados, as análises e as discussões sobre as extrações que foram desenvolvidas ao longo do trabalho.

### 4.1 Extrações de ODES com Propano

Foram realizadas extrações utilizando-se o propano como solvente de extração de resíduo atmosférico (RAT) e resíduo de vácuo (RV) nas condições subcríticas (líquido) e supercríticas. Essas extrações foram realizadas com vistas à comparação do desempenho do processo piloto com o processo industrial de desasfaltação e, também para avaliar o desempenho do solvente propano na extração de parafinas das amostras de RV e RAT quando submetido a outras pressões e temperaturas diferentes das usadas nos processos industriais.

Foram executadas extrações de ODES das amostras de resíduo de vácuo °API 8,5 e de resíduo atmosférico °API 12 usando como solvente o propano.

O procedimento de extração das amostras foi executado seguindo as etapas a seguir:

- Ligou-se o sistema de resfriamento da bomba de propano e linha que liga o cilindro a bomba.
- Acionou-se o sistema de exaustão de gases.
- Colocou-se uma amostra de 800mL de resíduo de petróleo denominado RV ou RAT para aquecimento em estufa próximo a 80°C.
- Após, foi aberta a tampa do extrator e colocada a amostra de resíduo dentro do extrator acionando o aquecimento com o *set point* na temperatura determinada em cada experimento.
- Com a amostra já dentro do extrator ele foi fechado. Em seguida, foi aberto o sistema do propano, bem como as válvulas que ligam o cilindro até o extrator, permanecendo fechadas as válvulas de saída do extrator.
- Com o banho termostático indicando zero grau Celsius, foi iniciado o bombeamento do propano. As válvulas, de saída do extrator, permaneceram fechadas até que a pressão atingisse um valor pré-determinado conforme cada experimento (Tabela 5).

- Atingida a pressão desejada, o sistema era deixado em repouso por 30 minutos a temperatura e a pressão pré-determinadas, relativas à curva de pressão de vapor da fase supercrítica do propano. Essa operação permitiu que uma possível quantidade de RASF que estivesse na parte superior do extrator decantasse para o fundo.
- Após o tempo de 60 minutos, em conjunto, foram abertas as válvulas de saída do extrator em direção ao vaso de expansão e iniciado o bombeamento do propano. Esta etapa é a mais crítica, pois nesse caso é necessário sincronizar a abertura das válvulas de saída do extrator para saída do propano com o bombeamento, mantendo a pressão e temperatura pré-estabelecidas dentro do extrator. Esse procedimento de bombeamento é mantido em torno de 15 minutos. Cabe ressaltar que o bombeamento do solvente durante a extração é necessário para que a pressão no extrator diminua e o solvente mude de fase deixando o ODES extraído no extrator, saindo somente o solvente na forma de vapor ou gás.
- Finalizado o tempo de bombeamento do solvente, as válvulas de saída do extrator foram fechadas e deu-se por encerrada a etapa de extração.
- Executou-se a abertura do fundo do vaso separador para a retirada da amostra.
- Finalmente, a pressão do extrator foi aliviada para a atmosfera lentamente levando em torno de 15 minutos.
- Finalizada a despressurização, iniciou-se a etapa da retirada da amostra do RASF no fundo do extrator. Para isso, ainda, com o sistema aquecido as válvulas de saída do extrator novamente foram fechadas e adicionou-se a esse em torno de  $10\text{kgf/cm}^2$  de  $\text{CO}_2$  para poder retirar a amostra já que esta encontra-se extremamente viscosa e necessita de pressão dentro do vaso. O  $\text{CO}_2$  foi escolhido para evitar qualquer contato de oxigênio com os combustíveis aquecidos dentro do equipamento.
- Com o extrator pressurizado abriu-se a válvula de fundo do extrator e foi coletada a amostra de RASF.
- Encerrada a retirada de amostra de ODES, foi drenado o restante de RASF como resíduo, despressurizando o extrator pelas válvulas superiores enviando os gases para a atmosfera e desligado o sistema de aquecimento.



- Finalmente, deixou-se o sistema abaixar a temperatura até alcançar a temperatura ambiente. Após, foram abertos o extrator e vaso separador para limpeza com solvente para o próximo teste.

Na Tabela 5, são apresentados os valores de pressão e temperatura em que os testes de extração com solvente propano da amostra de resíduo de vácuo (RV) foram realizados. Nota-se que uma extração ocorreu na fase subcrítica (líquida) e outra na fase supercrítica. A referência do ponto crítico do propano é indicada com os valores da coluna denominada ponto crítico.

Tabela 5. Condições das extrações com o Propano

Condições	SUBCRÍTICAS	PONTO CRÍTICO	SUPERCRÍTICAS
	(SB)		(SC)
<b>Temperatura °C</b>	65	96,65	120
<b>Pressão (bar)</b>	60	42,48	80
<b>Volume da carga (mL)</b>	600	-	600
<b>Tempo de extração (min)</b>	60	-	60

A Figura 21, simulada no *ASPEN PLUS*®, representa a curva de pressão de vapor do solvente propano ilustra graficamente as regiões de pressão e temperatura, nas quais os testes foram realizados. A amostra extraída na fase subcrítica (líquida), indicada com a sigla SB, está acima da linha de equilíbrio líquido-vapor. Já a amostra extraída na fase supercrítica indicada como SC está acima do ponto crítico, indicado como Ponto Crítico. Na mesma figura é possível também visualizar as condições de temperatura e pressão que o processo de desasfaltação ocorre nas refinarias, conforme informações do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES - Petrobrás). Esse ponto é indicado como R e está na fase subcrítica (líquida). Esta figura facilita o entendimento do processo de extração e as regiões onde elas ocorrem.

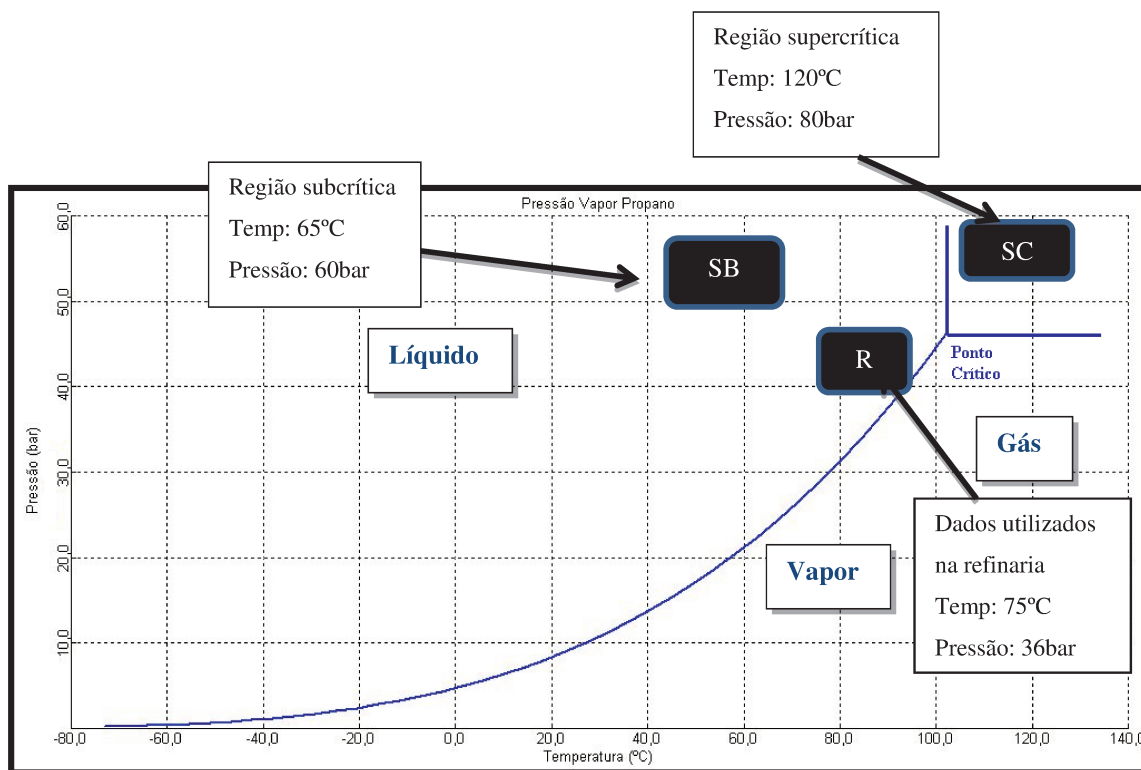


Figura 21. Representação das regiões de extração

Fonte: Curva simulada Aspen Plus ®

A Tabela 6 apresenta a caracterização físico-química das amostras utilizadas. Neste caso, foi usada uma amostra de RV e outra de RAT de um petróleo Alfa como matéria-prima. As principais análises realizadas foram: Enxofre total, teores de ferro, níquel, vanádio, micro resíduo de carbono e número de separabilidade. O número de separabilidade determina a predominância de asfaltenos ou parafinas (compostos formadores do ODES) na amostra.

Tabela 6. Matérias primas RV e RAT usadas na extração com Propano

<b>Propriedades</b>	<b>Alimentação</b>	
	<b>RV</b>	<b>RAT</b>
<b>Enxofre total</b>	0,79	0,7268
<b>(% massa)</b>		
<b>Ferro (mg/Kg)</b>	5,4	7,1
<b>Níquel (mg/Kg)</b>	52,6	11,2
<b>Vanádio (mg/Kg)</b>	45,5	17,5
<b>Asfaltenos (%)</b>	4,97	11,77
<b>Número de</b>	4,01	5,23
<b>separabilidade</b>		
<b>Massa Molar</b>	2463	2188
<b>(g/gmol)</b>		
<b>°API</b>	8,5	12
<b>Densidade</b>	1,007	0,9297
<b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	(20°C)	(100°C)

Na Tabela 7 é possível visualizar um comparativo entre os resultados das análises da amostra inicial (RV) e das correntes de produtos obtidas após as extrações óleo desasfaltado (ODES) e resíduo asfáltico (RASf), tanto para a extração realizada na fase subcrítica (líquida) quanto para a extração na fase supercrítica.

Conforme Tabela 7, inicialmente, pode-se comparar a amostra RV (matéria-prima) com as duas amostras de RASf obtidas nas duas fases de extração (subcrítico e supercrítico). Percebe-se nesse caso, que os valores do teor de enxofre nas duas correntes de RASf permaneceram acima da corrente de alimentação e, conseqüentemente, as correntes de ODES tiveram a suas concentrações de enxofre diminuídas. Os teores dos metais(ferro, níquel, vanádio) na corrente de ODES tiveram seus valores menores do que na corrente de entrada do sistema (RV).

Tabela 7. Comparação da matéria-prima (RV) com as correntes extraídas nas fases subcrítica e supercrítica usando propano como solvente

ANÁLISES	RV (matéria prima)	Subcrítico		Supercrítico	
		ODES	RASF	ODES	RASF
<b>Enxofre (%)</b>	0,7995	0,5086	0,8495	0,5641	0,8553
<b>Vanádio (ppm)</b>	45,5	13,1	40,1	7,4	50,8
<b>Ferro (ppm)</b>	5,4	<1	4,5	4,2	7,2
<b>Níquel (ppm)</b>	52,6	4,2	43,0	7,6	61,1
<b>Número de separabilidade</b>	4,01	N.D	3,9	N.D	3,51
<b>Asfaltenos (%)</b>	4,97	1,69	5,15	3,34	6,14
<b>Massa molar (g/gmol)</b>	2463	1118	2294	995	2294
<b>Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s a 98,9°C)</b>	-	57,718	-	29,628	-
<b>°API</b>	8,5	-	-	-	-
<b>Densidade (20°C)</b>	1,007	-	-	-	-

N.D: não detectado

Na comparação dos valores das porcentagens dos metais entre os ODES das extrações supercríticas e subcrítica era esperado o contrário, ou seja, que os valores fossem mais baixos na extração supercrítica que na subcrítica. Porém, a explicação pode estar na comparação dos valores da porcentagem de asfaltenos dessas duas correntes, uma vez que, segundo Farah (2013), devido a se maior na extração supercrítica, eles podem ter carregado consigo os metais em forma de complexos orgânicos, como: quelatos da porfirina.

Da mesma forma que a porcentagem de asfaltenos, era esperado valor menor de enxofre para o ODES da corrente supercrítica em comparação com o ODES da corrente subcrítica. A provável causa é que em extrações de temperaturas mais altas o equilíbrio das

fases permanece muito próximo do ponto crítico do diagrama de fases, com isso, como nos processos reais há possibilidade de mistura entre as fases.

O número de separabilidade, por sua vez, não houve floculação na amostra das correntes de ODES, demonstrando que nessa amostra ocorre a predominância de compostos de baixa massa molar. As porcentagens de asfaltenos e massa molar das correntes de ODES são mais um indicativo que essas correntes são predominantemente de óleos leves diferente da corrente de entrada do sistema.

Já na comparação dessas variáveis entre a corrente de entrada RV e as duas correntes de RASF é possível perceber a sua semelhança nos valores obtidos de todas as amostras. Isso demonstra que foram obtidos bons resultados, pois era esperado que o RASF, que é a corrente de fundo do extrator, fosse uma corrente rica em asfaltenos muito parecida com a amostra inicial que é composta pelo resíduo da extração a vácuo (RV) do processo industrial, composto predominante de asfaltenos. Por fim, a análise de viscosidade apresentou valores baixos indicando um produto (ODES) composto basicamente de hidrocarbonetos de baixa massa molar.

Os valores da porcentagem de asfaltenos na comparação da amostra inicial (RV) com as duas correntes de RASF demonstram que houve concentração desse composto. Esse comportamento é visto como positivo. Na comparação do RV com as correntes de ODES pode-se perceber que as concentrações de asfaltenos ficaram abaixo da amostra de entrada mostrando que as extrações ocorreram de forma satisfatória concentrando os asfaltenos na corrente de fundo do extrator. Entretanto, na comparação das correntes de ODES pode-se perceber uma incoerência, pois a corrente de ODES da extração supercrítica deveria ser menor que a extração subcrítica o que não ocorreu, a reanálise para confirmação não foi possível devido à manutenção do equipamento analítico.

Logo, diante das avaliações da Tabela 7, é possível verificar o bom desempenho das extrações observado na separação da amostra inicial em duas correntes bem definidas: uma corrente de topo rica em hidrocarbonetos leves (ODES) e outra de fundo rica em hidrocarbonetos pesados, os asfaltenos (RASF). Na comparação entre as duas condições de extração (subcrítica e supercrítica) pode-se perceber que os valores de massa molar e

viscosidade para o ODES, obtidos na fase supercrítica, são mais baixos indicando que a fase supercrítica é mais seletiva aos compostos de baixa massa molar.

A Tabela 8 apresenta um comparativo entre a amostra inicial (RAT) e as correntes de produtos obtidas após as extrações óleo desasfaltado (ODES) e resíduo asfáltico (RASf). Da mesma forma que a tabela anterior, a Tabela 8 também mostra as duas extrações feitas nas diferentes fases: na fase subcrítica (líquida) e fase supercrítica.

Tabela 8. Comparação da matéria-prima (RAT) com as correntes extraídas nas fases subcrítico e supercrítico usando propano como solvente

ANÁLISES	RAT	Subcrítico		Supercrítico	
	(matéria prima)	ODES	RASf	ODES	RASf
<b>Enxofre (%)</b>	0,7268	0,5711	0,8497	0,4223	0,7511
<b>Vanádio (ppm)</b>	7,1	16,5	59,7	6,4	39
<b>Ferro (ppm)</b>	11,2	10,8	19,7	<1	7,7
<b>Níquel (ppm)</b>	17,5	13,7	42,8	<1	41,3
<b>Número de separabilidade</b>	11,77	N.D	3,24	N.D	4,77
<b>Asfaltenos (%)</b>	5,23	2,32	8,04	4,04	6,51
<b>Massa molar (g/gmol)</b>	2188	1129	2701	833	2264
<b>Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s)</b>	241,143 (100°C)	20,587 (98,9°C)	-	5,2582 (98,9°C)	-

N.D: não detectado

Conforme Tabela 8, inicialmente, pode-se comparar a amostra RAT (matéria-prima) com as duas amostras de RASf obtidas nas duas fases de extração: subcrítico e supercrítico. Percebe-se nesse caso, que os valores do teor de enxofre permaneceram bem abaixo nas correntes de ODES em relação à corrente de entrada RAT. Para os teores de

ferro, níquel e vanádio, somente a corrente de ODES extraído com o solvente na fase supercrítica teve uma boa redução. Isso pode ter ocorrido, uma vez que, em algum momento, ocorreu um aumento da vazão do solvente para a extração subcrítica, aproximou à linha de equilíbrio entre a região de uma e duas fases vindo a arrastar parte da fase inferior para a corrente de topo.

O número de Separabilidade apresentou valor apenas na corrente de alimentação e nas correntes de RASF, significando, com isso, uma corrente com a presença de asfaltenos.

A massa molar mais uma vez confirma a diferença entre a composição entre as correntes de ODES, RASF e RAT, em que os leves saem nas correntes de extrato enquanto que os resíduos pesados com a predominância de asfaltenos saem pelas correntes de refinado.

Para a viscosidade, nesse caso, foi possível analisar as duas correntes de ODES e os valores apresentados indicam claramente que a predominância dessas correntes é de hidrocarbonetos leves. Os valores da porcentagem de asfaltenos na comparação da amostra inicial (RV) com as duas correntes de RASF demonstram que houve concentração desse composto. Esse comportamento é visto como positivo. Na comparação do RV com as correntes de ODES pode-se perceber que as concentrações de asfaltenos ficaram abaixo da amostra de entrada mostrando que as extrações ocorreram de forma satisfatória concentrando os asfaltenos na corrente de fundo do extrator. Na comparação entre as correntes de ODES pode-se fazer a mesma analogia da Tabela 7.

Isso demonstra que foram obtidos bons resultados, pois era esperado que o RASF, que é a corrente de fundo do extrator, fosse uma corrente rica em asfaltenos muito parecida com a amostra inicial.

Para o rendimento, de ODES em relação às amostras iniciais, das extrações com o uso do propano como solvente foi possível determinar por um balanço de massa geral, com a quantificação das amostras, que permaneceu entorno de 30% (V/V) para a amostra de RAT e 20% (V/V) para as amostras de RV.

Portanto, conforme as avaliações da Tabela 8 é possível verificar o bom desempenho das extrações observado na separação da amostra inicial em duas correntes bem definidas: uma corrente de topo rica em hidrocarbonetos leves (ODES) e outra de

fundo rica em asfaltenos. E, ainda, na comparação entre as duas condições de extração (subcrítica e supercrítica) pode-se perceber que os valores de massa molar e viscosidade para o ODES, obtidos na fase supercrítica, são mais baixos indicando que a fase supercrítica é mais seletiva aos compostos de baixa massa molar.

Dando seguimento às comparações entre os resultados obtidos, na Tabela 9 foram comparadas todas as amostras de ODES obtidas das diferentes condições de extração com o solvente propano.

Tabela 9. Comparação dos resultados de ODES nas diferentes condições de extração.

ANÁLISES	Extração com RV			Extração com RAT	
	Condições da refinaria	Subcrítico	Supercrítico	Subcrítico	Supercrítico
	ODES	ODES	ODES	ODES	ODES
<b>Enxofre (%)</b>	0,5526	0,5086	0,5641	0,5711	0,4223
<b>Vanádio (ppm)</b>	9,6	13,1	7,4	16,5	6,4
<b>Ferro (ppm)</b>	<1	<1	4,2	10,8	<1
<b>Níquel (ppm)</b>	<1	4,2	7,6	13,7	<1
<b>Número de separabilidade</b>	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
<b>Asfaltenos (%)</b>	2,56	1,69	3,34	2,32	4,04
<b>Massa molar (g/gmol)</b>	978	1118	995	1129	833
<b>Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s a 98,9°C)</b>	9,2749	57,718	29,628	20,587	5,2582

N.D: não detectado

Diante do exposto na Tabela 9, pode-se observar que os resultados referentes ao teor de enxofre nas diferentes extrações permaneceram bastante aproximados. Inicialmente,



os teores de enxofre (%) eram de 0,7268 e 0,7995 para as matérias primas RAT e RV, sucessivamente, após as extrações, todas as correntes obtiveram valores abaixo de 0,5711, indicando, que as extrações foram seletivas a esse composto.

As extrações demonstraram-se, também, seletivas à retirada dos metais analisados. Isso indica que, como o processo industrial, o piloto também consegue ser seletivo a esses compostos na corrente do ODES.

O número de separabilidade, por sua vez, não foi detectado em nenhuma das amostras apresentadas na Tabela 9. Isso indica a ausência de asfaltenos, uma vez que o número de separabilidade avalia a formação da floculação dos asfaltenos.

A análise de massa molar permaneceu dentro da faixa de valores aceitáveis para uma corrente rica em ODES. Como essa corrente de topo tem o propósito de ser avaliada como matéria-prima na produção de lubrificantes e seus derivados ou craqueamento (FCC), a faixa de massa molar nas análises é totalmente aceitável devido a gama de compostos obtidos quando correntes do petróleo são fracionadas.

Para os valores da viscosidade, apresentados na Tabela 9, é possível perceber que o ODES, obtido na extração da fase subcrítica, permaneceu com seu valor acima das demais, indicando que a extração nessa fase não foi tão seletiva em relação aos leves quanto as outras extrações.

Os valores da porcentagem de asfaltenos na comparação da amostra inicial (RV) com as duas correntes de RASF demonstram que houve concentração desse composto. Esse comportamento é visto como positivo. Na comparação do RV com as correntes de ODES pode-se perceber que as concentrações de asfaltenos ficaram abaixo da amostra de entrada mostrando que as extrações ocorreram de forma satisfatória concentrando os asfaltenos na corrente de fundo do extrator. Na comparação entre as correntes de ODES pode-se fazer a mesma analogia da Tabelas 7 e 8.

Como mais um objetivo do trabalho, também foi feita uma comparação do desempenho da extração do processo piloto Unicamp com a simulação de um processo industrial. Para tanto, foram analisados os dados de duas curvas SimDis de amostras de ODES, uma obtida da amostra extraída na planta piloto Unicamp na condição supercrítica (ODES Planta Piloto SC) e outra obtida de uma simulação industrial obtida pelo software

*Aspen Plus®* (ODES SIM SC), tendo como dados de entrada do simulador a curva SimDis da mesma amostra usada na extração piloto.

Os resultados são apresentados na Figura 22, em que é possível perceber a semelhança na tendência da composição de massas molares médias das duas amostras após as extrações. As curvas de porcentagem destilada em função da temperatura demonstra que essa semelhança passa ser mais aproximada a partir dos cortes em torno de 400°C. Antes da temperatura de 400°C a semelhança não é acentuada, pelo fato de que o método de simulação usado necessita de compostos de baixa massa molar na mistura, isso, faz com que os primeiros cortes da destilação sejam a temperatura baixas.

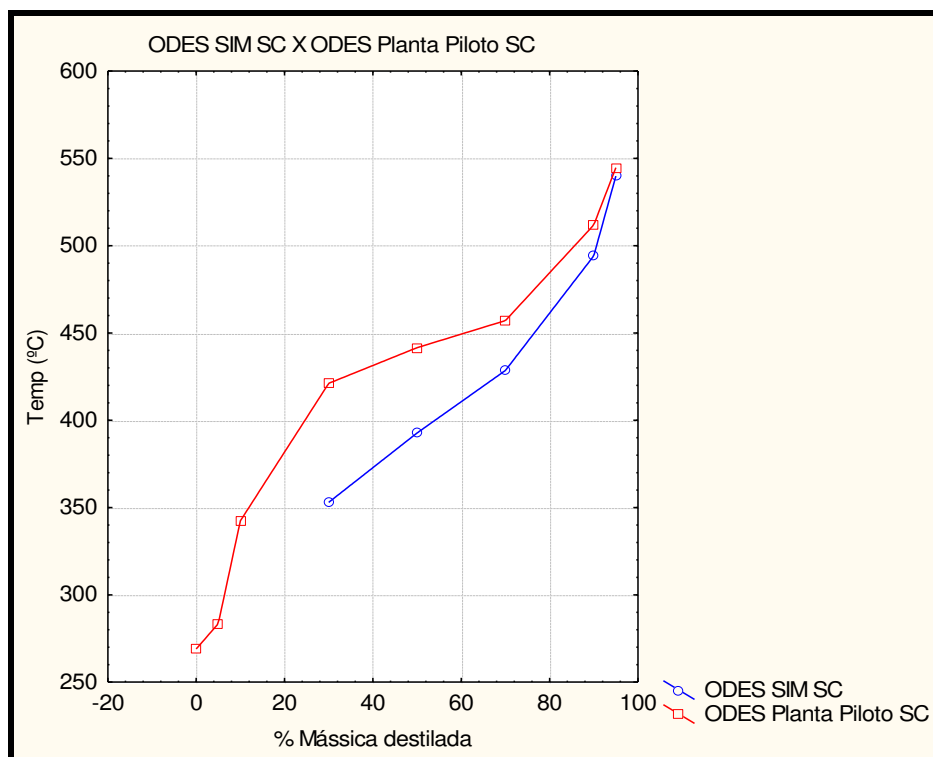


Figura 22. Comparativo do ODES simulado e Planta Piloto

Na Figura 23 é realizada uma comparação dos resultados SimDis de três ODES obtidos de três diferentes formas com o mesmo solvente propano. Nessa figura, um resultado foi obtido por simulação a partir de uma amostra de RV (ODES SIM SC), o outro obtido no processo piloto, por meio da extração supercrítica de uma amostra de RV (ODES

Planta Piloto SC) e, finalmente, o terceiro obtido no processo de desasfaltação da Petrobras (ODES Petrobras).

Antes da comparação dos resultados da Figura 23, é necessário ressaltar que o processo piloto Unicamp opera no modo semi-contínuo, enquanto que o processo industrial, no qual foi obtida a amostra (ODES Petrobras), opera no modo contínuo. Isso significa que a comparação entre eles está restrita à avaliação qualitativa entre as correntes, enquanto não é possível fazer uma comparação quantitativa, ou seja, comparar a eficiência entre os processos e nem a comparação das razões de alimentação carga e solvente. Também, é necessário esclarecer que as amostras iniciais de petróleo que foram usadas em cada processo não são as mesmas. O RV utilizado nas extrações em piloto e para a geração da curva SimDis da simulação é o mesmo e proveniente da mistura de uma campanha de petróleos brasileiros, não favorável à desasfaltação; os dados coletados da planta industrial, por sua vez, foram derivados de uma amostra de um petróleo leve importado. Essas observações não invalidam a possibilidade de comparação qualitativa das amostras obtidas.

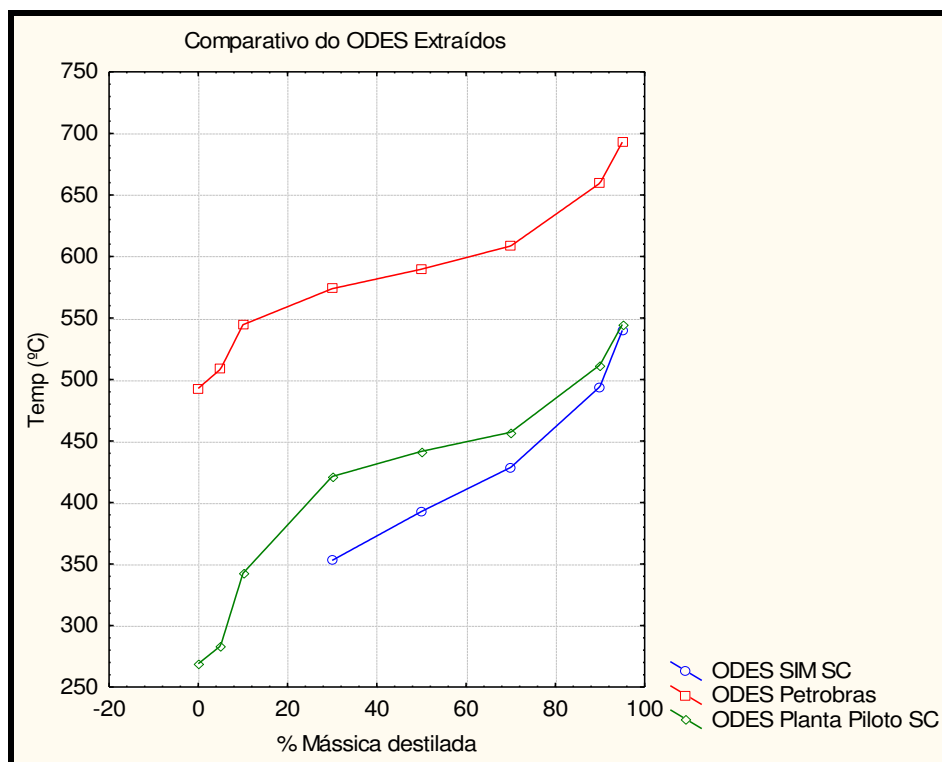


Figura 23. Comparativos entre ODES de diferentes processos

No gráfico da Figura 23, é possível observar que, embora a amostra de ODES do processo Petrobras (ODES Petrobras) seja derivada de um petróleo leve, a sua corrente de ODES obteve um comportamento de uma mistura composta por hidrocarbonetos de maior temperatura de ebulição e conseqüentemente maior massa molar que as outras duas amostras, a de ODES simulado na condição supercrítica (ODES SIM SC) e a de ODES obtido pela extração na planta piloto (ODES Planta Piloto SC). Essa diferença entre a amostra Petrobras com as outras duas pode ser explicada pelo fato do processo Petrobras trabalhar com o solvente na fase quase crítica e as outras duas amostras foram obtidas com o solvente na fase supercrítica, sendo essa fase muito mais seletiva aos compostos de menor massa molar.

#### **4.2 Extração de ODES com solvente Etanol**

Como mais uma proposta deste trabalho, foram realizadas também extrações usando a matéria prima, resíduo de destilação a vácuo (RV) de um petróleo industrial (ALFA), com etanol como solvente de extração. Esta proposta foi definida pelo fato de que foram encontradas pesquisas que envolvessem o álcool como solvente para compostos derivados de petróleo. Além disso, o etanol é uma fonte renovável e apresenta características tanto polares quanto apolares favoráveis à diluição de compostos apolares característicos das moléculas orgânicas que compõem o petróleo. Cabe ressaltar, também, que o etanol é bastante usado em extrações supercríticas como cosolvente, ou seja, ele é misturado juntamente com outro solvente para tornar a mistura (solvente + cosolvente) mais favorável à extração.

Os procedimentos das extrações foram executados conforme procedimento a seguir:

- aqueceu-se uma amostra de 800mL de RV em estufa;
- com o extrator aberto foi colocada essa amostra dentro;
- em seguida completando-se com etanol o restante do volume do extrator (2200mL);
- após foi fechada a tampa do extrator e iniciado o aquecimento;
- com o aquecimento gradual foram controladas a temperatura e pressão para que elas ficassem dentro dos valores pré-estabelecidos para cada extração;

- atingidas a pressão e temperatura pré-estabelecidas foi mantido o processo em repouso para que ocorresse a extração por 60 minutos;
- atingido esse tempo foi iniciado o bombeamento com mais solvente para separar o ODES extraído e enviá-lo ao separador;
- o bombeamento foi executado em torno de 30 minutos. Cabe ressaltar que o tempo de extração foi considerado de 90 minutos (somados os tempos de repouso + bombeamento) pelo fato de que também durante o bombeamento do solvente a extração continuava ocorrendo;
- conforme ocorria o bombeamento. O ODES mais o etanol que depositavam no separador escoavam por um trocador de calor com temperatura de 50°C. Esse procedimento foi executado para que ocorresse resfriamento da mistura e possibilidade de coleta nos frascos de amostras;
- finalizada a coletas das amostras foi cessado o bombeamento, desligado o sistema de aquecimento e aliviada a pressão do extrator até que atingisse a pressão atmosférica;

A caracterização do etanol é apresentada na Tabela 10. Pode-se observar que foi usada uma matéria-prima industrial com um grau de pureza de 99,5 (% vol.), valor este próximo a uma matéria-prima com pureza analítica (P.A), de baixo custo e fácil aquisição.

Tabela 10: Caracterização do Etanol (solvente usado)

<b>Álcool Etílico</b> <b>(99,5 %)</b>	<b>Resultados</b>
<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,79
<b>Grau alcoólico (% vol)</b>	99,75
<b>Grau alcoólico (% peso)</b>	99,60
<b>Acidez total (mg/L)</b>	13,2
<b>Condutividade (µS/m)</b>	<500
<b>Odor</b>	Característico
<b>Aspecto</b>	Incolor

Fonte: Ficha fabricante Chemco

Na Tabela 11, pode-se observar a composição da amostra de matéria-prima derivada do petróleo (RV - °API 8,5). Esta amostra foi a mesma usada para a extração com propano e o valores abaixo já foram apresentados também no item 4.6.

Tabela 11. Caracterização do RV usado na extração com Etanol

<b>Propriedades</b>	<b>Alimentação (matéria prima)</b>
<b>Enxofre total (% massa)</b>	0,79
<b>Ferro (mg/Kg)</b>	5,4
<b>Níquel (mg/Kg)</b>	52,6
<b>Vanádio (mg/Kg)</b>	45,5
<b>Asfaltenos (%)</b>	4,97
<b>Número de separabilidade</b>	4,01
<b>Massa Molar (g/gmol)</b>	2463
<b>°API</b>	8,5
<b>Densidade (20°C)</b>	1,007

A Tabela 12 mostra as condições de extração em que foram executados os testes com o solvente etanol. Esta tabela mostra também, como referência, as condições de temperatura e pressão do ponto crítico do solvente (etanol). Comparando-se os valores das temperaturas e pressões das extrações com os valores do ponto crítico, pode-se observar que foram feitas uma extração na fase líquida (subcrítica) e duas extrações na fase supercrítica do solvente.

Tabela 12. Condições de temperaturas e pressões (Solvente etanol)

<b>Condições</b>	<b>Condições da extração (subcrítico)</b>	<b>Ponto Crítico</b>	<b>Condições da extração (supercrítico)</b>	
<b>Temperatura (°C)</b>	170	240	270	300
<b>Pressão (bar)</b>	85	61,48	80	120
<b>Volume da carga (mL)</b>	800	-	800	800
<b>Tempo de extração (min)</b>	90	-	90	90

A Figura 24 representa a curva de pressão de vapor do solvente etanol e ilustra graficamente as regiões de pressão e temperatura nas quais os testes foram realizados. A amostra extraída na fase subcrítica (líquida) está acima da linha de equilíbrio líquido-vapor. Já a amostra extraída na fase supercrítica está acima do ponto crítico indicado como ponto crítico. A diferença das temperaturas entre as duas extrações supercríticas ocorreu devido a limitação no controle da temperatura durante a operação, ou seja, é possível aquecer o sistema, mas não é possível resfriá-lo. Por isso, a extração é feita na temperatura final do aquecimento.

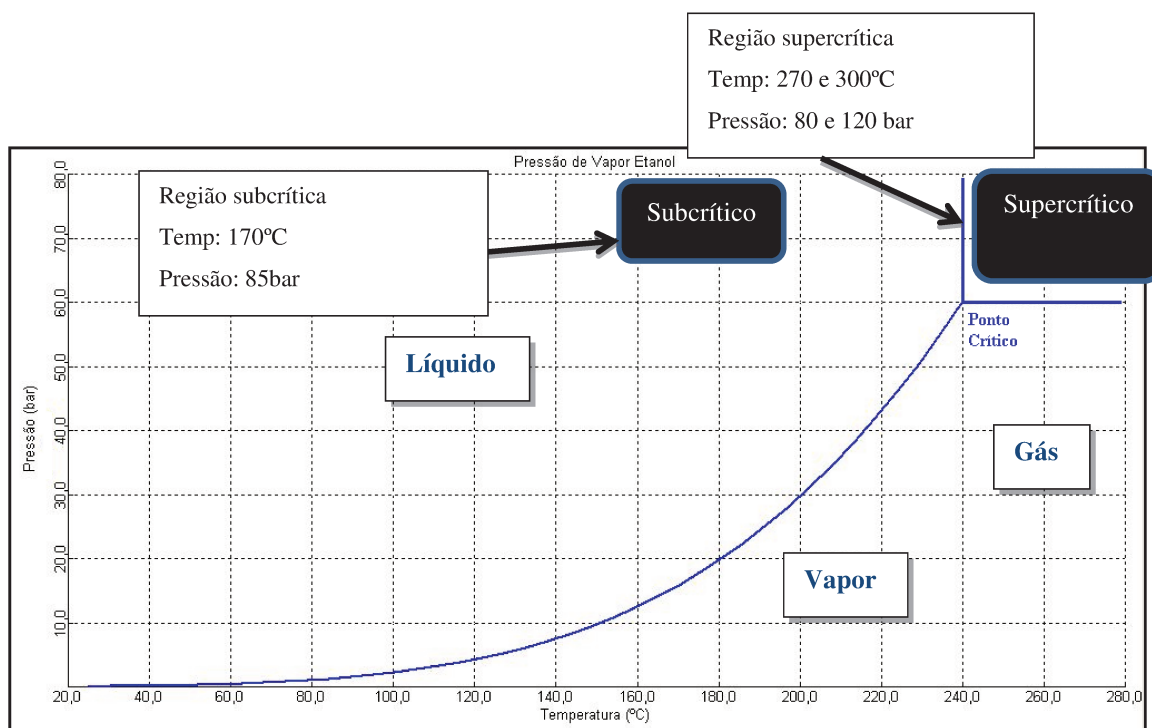


Figura 24. Representação das regiões de extração

Fonte: Curva simulada Aspen Plus ®

As amostras coletadas foram armazenadas em frascos de vidro transparente. A amostra quando coletada em um recipiente único separou em duas fases. Uma fase ficou dissolvida no próprio etanol (Figura 25 A) e a outra fase ficou depositada no fundo do recipiente que só foi possível dissolvê-la com querosene (Figura 25 B).

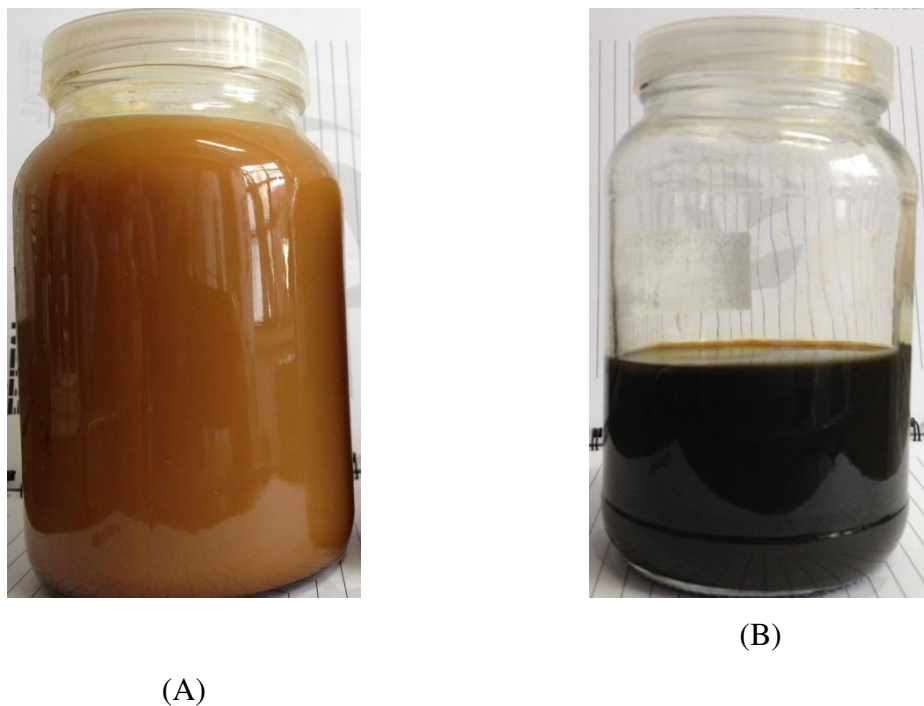


Figura 25: Amostras coletadas da extração com etanol

As amostras que estavam dissolvidas em etanol foram concentradas através de um rotoevaporador para posterior análise. A Figura 26 mostra o sistema de evaporação rotativa que foi usado para evaporar o etanol.



Figura 26: Concentração da amostra no evaporador rotativo



Na Tabela 13, podem ser observados os resultados das análises da amostra inicial comparados com as correntes de ODES e RASF das três extrações.

Tabela 13. Resultados da extração com Solvente etanol

ANÁLISES	RV (matéria prima)	Subcrítico		Supercrítico			
		ODES	RASF	Condição 1		Condição 2	
		ODES	RASF	ODES	RASF	ODES	RASF
<b>Enxofre total</b> (% massa)	0,79	0,64	0,73	0,60	0,75	0,56	0,71
<b>Ferro (mg/Kg)</b>	5,4	4,7	21,9	5,1	23,8	3,5	44,9
<b>Níquel (mg/Kg)</b>	52,6	10,9	15,1	23,8	38,9	5,5	20,8
<b>Vanádio (mg/Kg)</b>	45,5	9,2	31,0	25,1	32,8	22,7	35,2
<b>Viscosidade cinemática</b> (mm <sup>2</sup> /s)	-	-	-	74,58 (50°C)	-	100,22 (50°C)	-
<b>°API</b>	8,5	-	-	18	-	16	-
<b>Densidade</b> (g/cm <sup>3</sup> )(20°C)	1,007	-	-	0,9404	-	0,9545	-
<b>Resíduo de carbono</b>	-	3,11	8,59	2,03	10,73	1,31	11,24

De acordo com os resultados da Tabela 13, pode-se observar que os valores da % enxofre total teve uma pequena diminuição em relação à amostra inicial (RV), mas não tão acentuada quanto na extração com o solvente propano. Já para a comparação com os teores dos metais ferro, níquel e vanádio as correntes de RASF ficaram bem acima dos valores das correntes de ODES e também da amostra inicial. Isso representa que a extração foi seletiva a esses compostos, ou seja, a corrente de fundo do extrator (RASF) que é rica em asfaltenos concentrou os metais. Esses resultados são considerados satisfatórios, porque tornaram a corrente superior do extrator rica em ODES com baixa concentração desses, o que era esperado.

Ainda dentro da Tabela 13, é possível analisar a viscosidade de duas correntes de ODES e perceber que a viscosidade revela uma mistura de hidrocarbonetos de baixa massa molar. A comparação de °API entre as correntes, por sua vez, determina que da amostra inicial caracterizada como asfalto com °API < 15, porém segundo Farah (2013) a classificação de extrapesado está na faixa de  $19 > \text{°API} \geq 15$ . Para o rendimento das extrações com o uso do etanol como solvente foi possível determinar por um balanço de massa geral, com a quantificação das amostras, que permaneceu entorno de 15% (V/V) de ODES em relação à amostra inicial (RV) para todas as amostras de RV. A Tabela 14 apresenta uma análise SimDis que determina a porcentagem mássica destilada em determinada temperatura. Essa análise pode ser considerada como uma simulação de processo de destilação, pois separa os componentes por sua massa molar em função da temperatura aplicada.

Tabela 14. Resultados da análise SimDis da extração com Solvente etanol

	<b>Ponto de Ebulição (Subcrítico) (°C)</b>	<b>Ponto de Ebulição (Supercrítico - Condição 1) (°C)</b>	<b>Ponto de Ebulição (Supercrítico - Condição 2) (°C)</b>
<b>Recuperado (% mássica)</b>			
<b>IBP</b>	226,4	208,8	230,4
<b>5</b>	315,4	257	301,6
<b>10</b>	351	317,4	332,8
<b>20</b>	394,4	371	371
<b>30</b>	423,4	404,2	398,6
<b>40</b>	445,8	429,8	421,2
<b>50</b>	466,6	450,6	440,6
<b>60</b>	489,6	472,4	459,6
<b>70</b>	515,6	497,4	481,8
<b>80</b>	548,4	528,6	508,8
<b>85</b>	569	549,2	526,4
<b>90</b>	594,8	575,6	549,2
<b>95</b>	632,2	614,4	583,4
<b>FBP</b>	688,4	683,2	667,4
<b>BP (°C)</b>	Recuperado (%vol)	Recuperado (%vol)	Recuperado (%vol)
<b>400</b>	16,3	19,6	23,5

Os valores da análise SimDis, apresentados na Tabela 14, demonstram que à medida que as condições de temperatura e pressão aplicadas as extrações vão aumentando, o processo se torna cada vez mais seletivo aos compostos de menor massa molar, ou seja, para uma mesma porcentagem de massa destilada, a temperatura em que os compostos da mistura destilaram foram menores nos casos em que a extração teve a maior temperatura e pressão aplicadas ao extrator, por exemplo: durante a análise para a destilação de 50% da massa relativa a mistura original a amostra que teve a menor temperatura de destilação foi a que foi aplicada ao extrator as maiores temperatura e pressão de 300°C e 120bar. Isso quer dizer que, nessa amostra, a média da massa molar está menor que a média das outras duas extrações.

Também na Tabela 14, a sigla BP indica que foram feitos cortes nas frações durante as análises na temperatura de 400°C. Nesses casos, é possível visualizar que quanto maior a pressão e temperatura aplicadas ao extrator, o solvente é mais seletivo aos compostos de menor massa molar pelo fato que na mesma temperatura (400°C) a porcentagem de destilado acumulado foi maior na temperatura de 300°C e pressão de 120bar. Isso se deve ao fato de que temperaturas mais elevadas acarretam uma maior seletividade, maior solvatação e menor solubilidade, conseqüentemente, menores rendimentos com maior qualidade. A Figura 27 ilustra os valores apresentados na Tabela 14.

Conforme a Figura 27, percebe-se que a seletividade das extrações fica acentuada para os compostos com temperatura de ebulição acima de 400°C, em que nessa faixa é mais fácil perceber a diferença da seletividade em função das temperaturas. Como pode-se perceber na temperatura de 500°C, por exemplo, a porcentagem de destilado durante a análise foi maior na extração que foram aplicadas a temperatura de 300°C.

Com isso, é possível mais uma vez confirmar que quanto maior a pressão e temperaturas aplicadas ao extrator maior será a seletividade do etanol para a extração dos compostos de baixa massa molar derivados de petróleo.

Na mesma figura, é possível visualizar a diferença das porcentagens destiladas das amostras de ODES e da amostra inicial de RV. Claramente, é possível perceber a diferença da composição média das diferenças das massas molares das amostras de e RV.

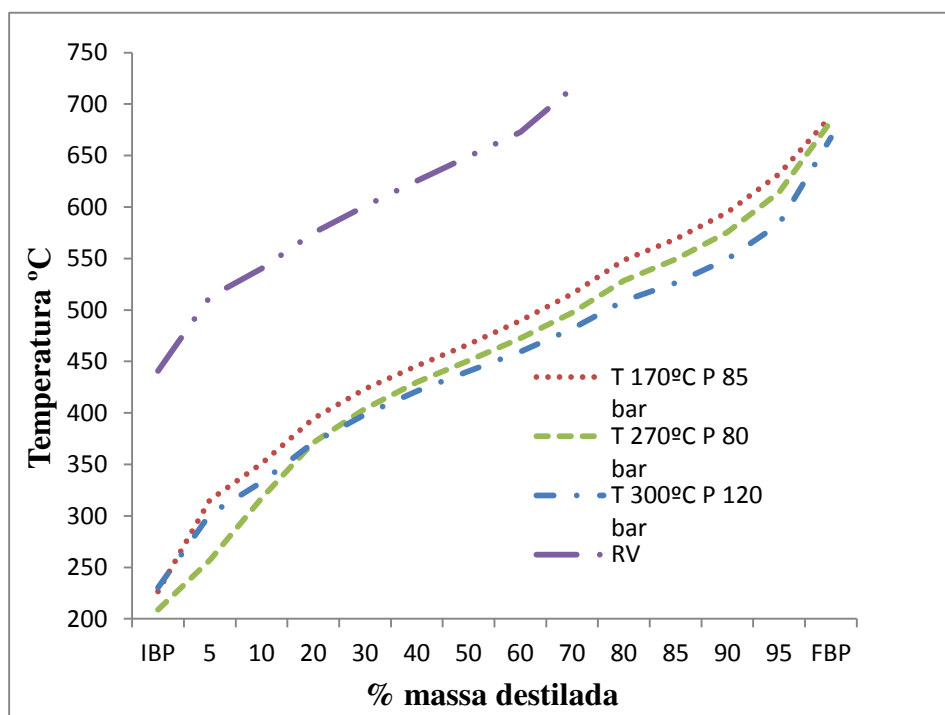


Figura 27: Gráfico de destilação simulada SimDis

Diante das avaliações feitas através das análises, é possível concluir que o solvente etanol, tanto na fase subcrítica quanto na supercrítica, tem a capacidade de extrair compostos derivados de uma amostra de resíduo de petróleo separando os asfaltenos dos compostos de menor massa molar.

Também, conclui-se que a seletividade do solvente etanol aos compostos de menor massa molar, na amostra de resíduo de petróleo, aumenta com o aumento da temperatura e pressão aplicadas durante a extração, ou seja, quanto maior a temperatura e pressão aplicadas durante a extração, menor será a massa molar média obtida na amostra de topo, caracterizada como ODES. Consequentemente, maior será a concentração de asfaltenos na corrente de fundo do extrator chamada de RASF (resíduo asfáltico). Esses resultados indicam um desempenho que pode ser considerado positivo do etanol como solvente para extração de derivados de petróleo.

### 4.3 Extração de ODES com solvente CO<sub>2</sub>

Foram realizadas extrações usando o CO<sub>2</sub> como solvente de extração das amostras de resíduos de petróleo atmosférico (RAT) e de vácuo (RV) na condição supercrítica do solvente.

Conforme LIU *et al.*, (1999) é possível extrair compostos parafínicos de baixa massa molar de uma amostra de petróleo com o uso de CO<sub>2</sub> como solvente de extração na fase supercrítica. Segundo o mesmo autor a porcentagem de ODES extraída, em relação à amostra inicial, com extração de CO<sub>2</sub> puro na fase supercrítica é baixa. Contudo, não invalidou a possibilidade de execução de tais extrações na planta piloto LOPCA/LPDS/Unicamp que teve como objetivo de reproduzir os resultados e entender o comportamento dessa extração. Com isso, é interessante ampliar os conhecimentos e os estudos futuros com o CO<sub>2</sub> como solvente de extração de compostos derivados de petróleo.

Foram executadas extrações de ODES das amostras de resíduo de vácuo (RV) e de resíduo atmosférico (RAT) usando como solvente o CO<sub>2</sub>.

Como procedimento de retirada das amostras foram executadas as seguintes etapas:

- Foi ligado o sistema de resfriamento da bomba de CO<sub>2</sub> e linha.
- Foi ligado o sistema de exaustão de gases.
- Foi colocada uma amostra de 800mL de resíduo da vácuo denominado RV (°API 10) ou RAT para aquecimento em estufa próximo a 80°C.
- Após, foi aberta a tampa do extrator e colocada a amostra do petróleo dentro acionando o aquecimento com o *set point* na temperatura determinada em cada experimento.
- Com a amostra já dentro do extrator ele foi fechado. Em seguida, foi aberto o sistema do CO<sub>2</sub>, bem como as válvulas que ligam o cilindro até o extrator, permanecendo fechadas as válvulas de saída do extrator.
- Com o banho termostático indicando -5°C foi iniciado o bombeamento do CO<sub>2</sub>. As válvulas de saída do extrator permaneceram fechadas até que a pressão atingisse um valor pré-determinado conforme cada experimento.
- Atingida a pressão desejada, o sistema era deixado em repouso por 60 minutos a temperatura e pressão pré-determinadas, relativas à curva de pressão de vapor da fase

supercrítica do CO<sub>2</sub>. Essa operação permite que uma possível quantidade de RASF que estivesse na parte superior do extrator decantasse para o fundo.

- Após o tempo de 60 minutos, em conjunto, foram abertas as válvulas de saída do extrator em direção ao vaso de expansão e iniciado o bombeamento do CO<sub>2</sub>. Esta etapa é a mais crítica, pois se necessita sincronizar a abertura das válvulas de saída do extrator para saída do CO<sub>2</sub> com o bombeamento mantendo a pressão e temperatura pré-estabelecidas dentro do extrator. Esse procedimento de bombeamento é mantido por em torno de 15 minutos.
- Finalizado o tempo de bombeamento do solvente, as válvulas de saída do extrator foram fechadas, e deu-se por encerrada a etapa de extração.
- Executou-se a abertura do fundo do vaso separador para a retirada da amostra.
- Finalmente, a pressão do extrator foi aliviada para a atmosfera lentamente levando em torno de 15 minutos.
- Finalizada a depressurização, iniciou-se a etapa da retirada da amostra do RASF no fundo do extrator. Para isso, ainda, com o sistema aquecido as válvulas de saída do extrator novamente foram fechadas e adicionou-se a esse em torno de 10kgf/cm<sup>2</sup> de CO<sub>2</sub> para poder retirar a amostra já que esta está extremamente viscosa e necessita de pressão dentro do vaso. O CO<sub>2</sub> foi escolhido para evitar qualquer contato de oxigênio com os combustíveis aquecidos dentro do equipamento.
- Com o extrator pressurizado abriu-se a válvula de fundo do extrator e foi coletada a amostra de RASF.
- Encerrada a retirada de amostra de ODES, foi drenado o restante de RASF como resíduo, depressurizando o extrator pelas válvulas superiores enviando os gases para a atmosfera e desligado o sistema de aquecimento.
- Finalmente, deixou-se o sistema abaixar a temperatura até alcançar a temperatura ambiente. Após foram abertos o extrator e vaso separador para limpeza com solvente para o próximo teste.

A Tabela 15 apresenta a caracterização físico-química das amostras utilizadas. Neste caso, foi usada, como matéria-prima, uma amostra de RV e outra de RAT de um petróleo Alfa.

As principais análises realizadas foram: teores enxofre de ferro, níquel, vanádio, micro resíduo de carbono e número de separabilidade. O número de separabilidade determina a predominância de asfaltenos ou parafinas (compostos formadores do ODES) na amostra.

Tabela 15. Matérias primas RV e RAT usadas na extração com solvente CO<sub>2</sub>

<b>Propriedades</b>	<b>Alimentação RV (matéria prima)</b>	<b>Alimentação RAT (matéria prima)</b>
<b>Enxofre total</b> (% massa)	0,7995	0,7268
<b>Ferro (mg/Kg)</b>	5,4	7,1
<b>Níquel (mg/Kg)</b>	52,6	11,2
<b>Vanádio (mg/Kg)</b>	45,5	17,5
<b>Asfaltenos (%)</b>	4,97	1,77
<b>Número de separabilidade</b>	4,01	5,23
<b>Massa Molar (g/gmol)</b>	2463	2188
<b>°API</b>	8,5	12
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)(20°C)</b>	1,007	0,9545
<b>Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s)</b>	-	241,143 (100°C)

A Tabela 16 apresenta as condições que as duas extrações foram realizadas. Nela é possível verificar pelos valores das temperaturas e pressões aplicadas às extrações que os dois casos ocorreram na fase supercrítica.

Tabela 16. Condições de temperaturas e pressões (Solvente CO<sub>2</sub>)

Condições	Ponto Crítico	Condições da extração 1 (supercrítico)	Condições da extração 2 (supercrítico)
Temperatura °C	31,05	110	135
Pressão (bar)	78,83	250	300
Volume da carga RAT (mL)	-	-	800
Volume da carga RV (mL)	-	800	-
Tempo de extração (min)	-	60	60

A Figura 28 representa a curva de pressão de vapor do CO<sub>2</sub> e ilustra graficamente a região de pressão e temperatura na qual os testes foram realizados. As duas extrações foram realizadas na fase supercrítica e estão acima do ponto crítico indicado na figura.

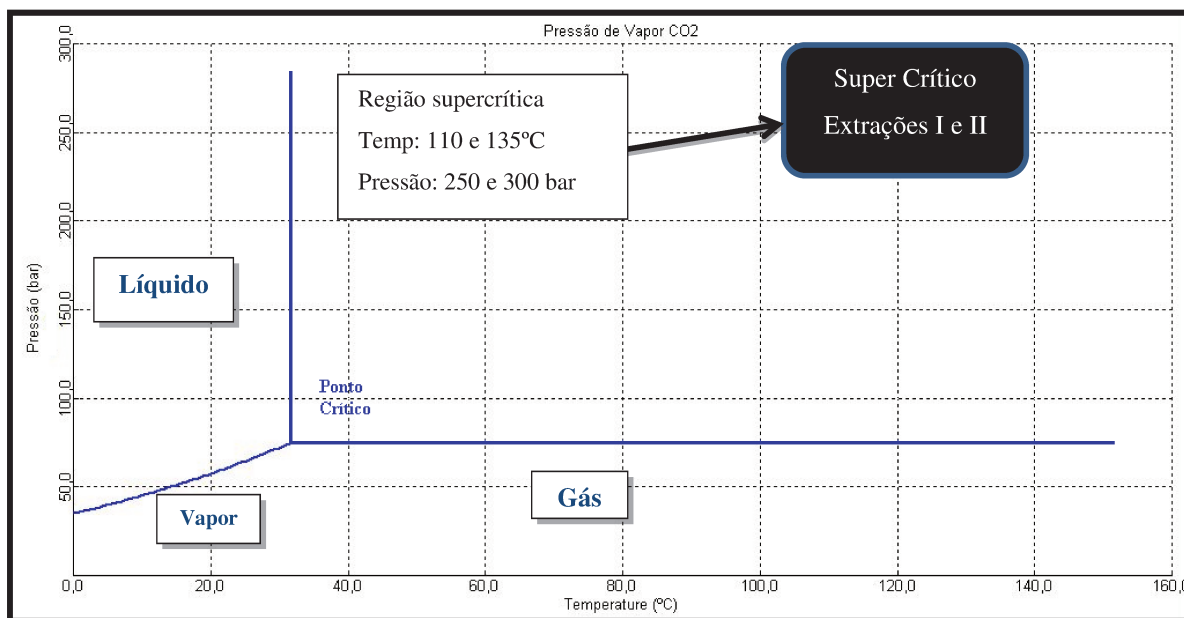


Figura 28. Representação das regiões de extração

Fonte: Curva simulada Aspen Plus ®



Na Tabela 17, são apresentados os resultados da extração I realizada com uma amostra de RV usando como solvente o CO<sub>2</sub>.

Tabela 17. Resultados da extração I com Solvente CO<sub>2</sub>

<b>ANÁLISES</b>	<b>RV (matéria prima)</b>	<b>Supercrítico ODES (extração I)</b>
<b>Enxofre total (% massa)</b>	0,79	0,6856
<b>Ferro (mg/Kg)</b>	5,4	4,1
<b>Níquel (mg/Kg)</b>	52,6	<1
<b>Vanádio (mg/Kg)</b>	45,5	1,5
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)(20°C)</b>	1,007	-

Analisando a Tabela 17, é possível perceber a redução na concentração do enxofre e dos teores de ferro, níquel e vanádio com relação a amostra inicial. Desse modo, é possível observar que a seletividade do CO<sub>2</sub> para a redução das concentrações desses metais é bastante significativa.

As análises, feitas no ODES, de porcentagem de asfaltenos, número de separabilidade, massa molar, °API e densidade não foram realizadas devido ao baixo rendimento da extração.

As análises da corrente de fundo do extrator denominada de RASF não foram realizadas pelo fato de que a quantidade de ODES extraído foi muito pequena, conforme mostradas nas figuras a seguir. Por isso, a amostra de RASF após a extração pode ser considerada igual à amostra de entrada, não sendo necessária, portanto, a sua caracterização.

Na Tabela 18, por sua vez, são apresentados os resultados da extração II realizada com uma amostra de RAT usando como solvente o CO<sub>2</sub>.

Tabela 18. Resultados da extração II com Solvente CO<sub>2</sub>

<b>ANÁLISES</b>	<b>RAT (matéria prima)</b>	<b>Supercrítico ODES (extração II)</b>
<b>Enxofre total (% massa)</b>	0,7268	0,4947
<b>Ferro (mg/Kg)</b>	7,1	3,5
<b>Níquel (mg/Kg)</b>	11,2	<1
<b>Vanádio (mg/Kg)</b>	17,5	<1
<b>°API</b>	12	-

Os valores da Tabela 18 comportam-se igualmente aos da Tabela 17, sendo possível perceber a redução na concentração do enxofre e dos teores de ferro, níquel e vanádio da amostra inicial. Também, nessa amostra o CO<sub>2</sub> mostra-se seletivos a esses compostos.

Novamente cabe ressaltar que as análises da corrente de fundo do extrator denominada de RASF não foram realizadas pelo fato de que a quantidade de ODES extraído, como corrente de topo, foi muito pouca (menor que 10 mL) Por isso, a amostra de RASF após a extração, como corretem de fundo, pode ser considerada igual a amostra de entrada, não sendo necessária, portanto a sua caracterização.

Nas Figuras 29 e 30 que representam as amostras coletadas é possível perceber que a quantidade obtida na corrente do ODES na duas extrações (I e II) foi muito reduzida a partir de 800mL da amostra inicial. Convém ressaltar que a quantidade real extraída nos dois casos foi um pouco maior que as apresentadas nas fotos, porém, uma parte dessas amostras ficou retida nas paredes do vaso separador.

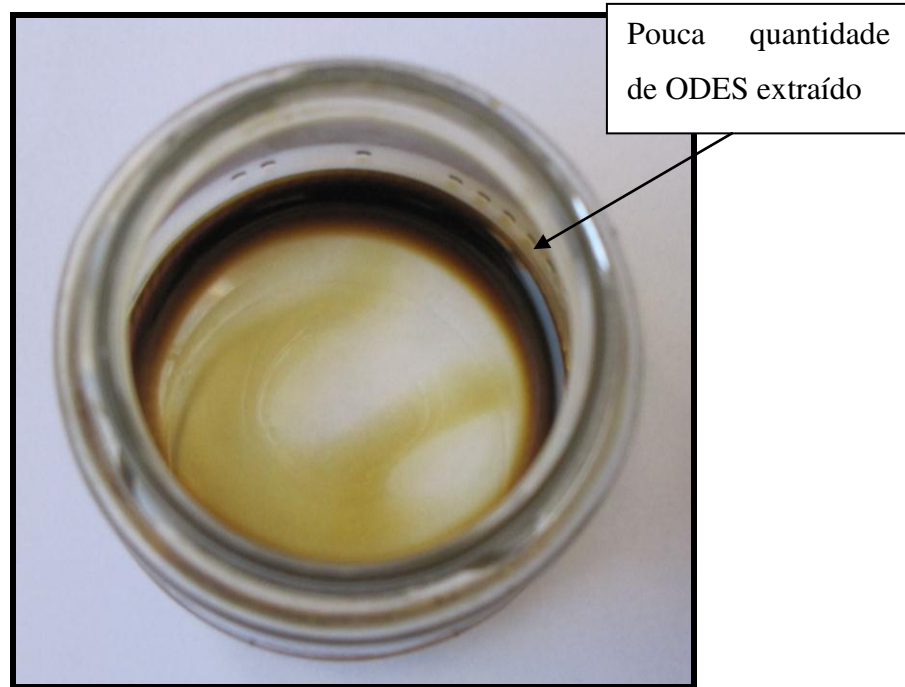


Figura 29: Amostra coletada na extração I com CO<sub>2</sub>

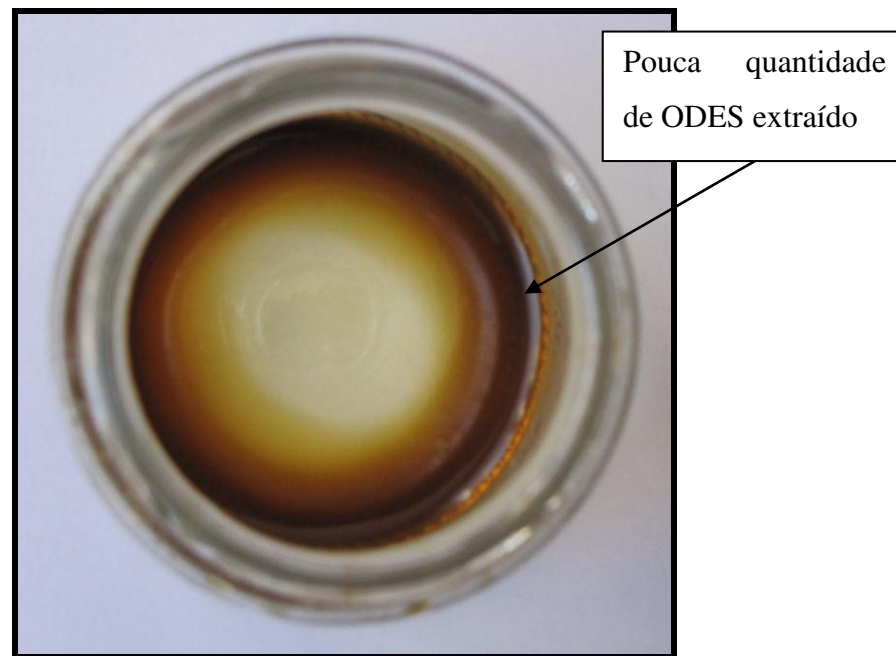


Figura 30: Amostra coletada na extração II com CO<sub>2</sub>

Com a quantidade de ODES extraído foi possível realizar as análises da destilação simulada (SimDis). Conforme Tabela 19, é possível avaliar os dados obtidos por SimDis das matérias primas (RV e RAT) e os ODES resultantes de cada extração respectivamente. A Figura 31 retrata graficamente os valores da Tabela 19.

Tabela 19. Resultados SimDis das matérias primas com seus respectivos ODES

<b>Recuperado (% mássica)</b>	<b>RV</b>	<b>Ponto de Ebulição Condição I (°C)</b>	<b>RAT</b>	<b>Ponto de Ebulição Condição II (°C)</b>
<b>IBP</b>	440,8	184,1	289,2	194,9
<b>5</b>	512,6	220,8	375,9	300,5
<b>10</b>	540,4	240,4	412,8	331,4
<b>20</b>	574,9	370,6	453,8	365,3
<b>30</b>	601	457,7	488,7	389,6
<b>40</b>	625,4	492,2	522,6	411,1
<b>50</b>	649,2	515,4	557,7	431,1
<b>60</b>	672,9	534,7	595,2	450,2
<b>70</b>	715,5	553,1	635,6	472,6
<b>80</b>	-	572,2	676,4	502,7
<b>85</b>	-	583,6	714,7	521,7
<b>90</b>	-	597,3	-	545,1
<b>95</b>	-	618,5	-	577,2
<b>FBP</b>	-	680,2	-	649,4
<b>BP (°C)</b>		Recuperado (%vol)		Recuperado (%vol)
<b>400</b>	-	-	-	27,6

Na Figura 31, pode-se primeiramente, comparar o ODES extraído da amostra de RV (ODES do RV) com a amostra original (RV). Observa-se que a porcentagem de massa destilada nas mesmas temperaturas foram muito diferentes indicando, com isso, que a massa molar média da corrente do ODES ficou bem abaixo da amostra inicial RV. Logo, conclui-se que houve separação dos compostos da baixa massa molar da mistura inicial original.

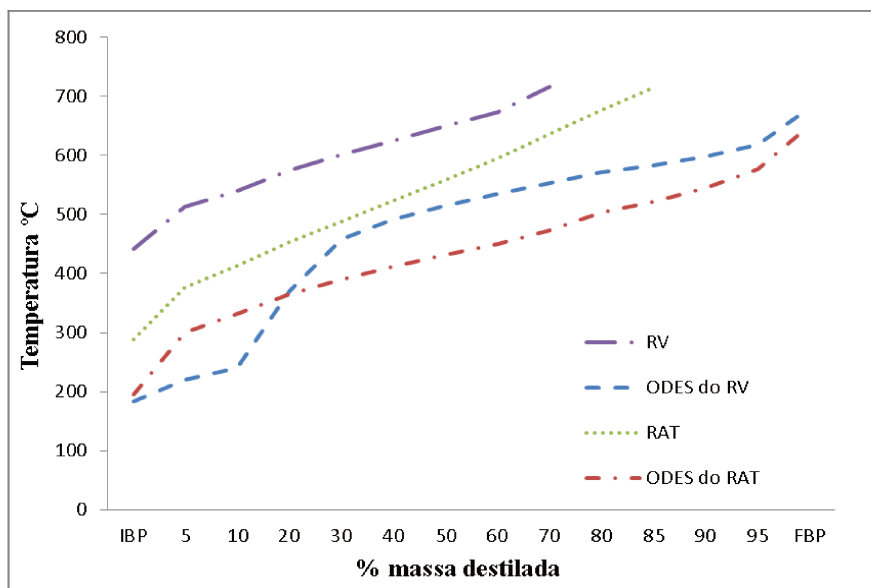


Figura 31: Gráfico de destilação simulada SimDis

Da mesma forma compara-se o ODES extraído da amostra de RAT (ODES do RAT) com a amostra original (RAT). Novamente, a porcentagem de massa destilada nas mesmas temperaturas foram muito diferentes indicando com isso, que a massa molar média da corrente do ODES ficou bem abaixo da amostra inicial RAT. Também, nesse caso, é concluí-se que houve separação dos compostos da baixa massa molar da mistura original.

As diferenças entre as porcentagens de massas destiladas às mesmas temperaturas do ODES do RAT e do ODES do RV se devem ao fato da amostra de RAT ter na sua composição uma maior porcentagem de compostos com baixa massa molar em comparação com o RV. Por isso, a composição das duas correntes de ODES apresentam valores diferentes, ou seja, o ODES do RAT apresenta massa molar média menor que o ODES do RV nas temperaturas acima de 350°C.

Para o rendimento, de ODES em relação às amostras iniciais, das extrações com o uso do CO<sub>2</sub> como solvente foi possível determinar por um balanço de massa geral, com a quantificação das amostras, que permaneceu menor que 1% (V/V) para as duas amostras de RAT e de RV.

De acordo com a avaliação dos resultados das extrações das amostras de RAT e RV usando solvente CO<sub>2</sub>, em condições supercríticas, observa-se a separação da amostra inicial em duas correntes: uma de ODES como corrente de topo do extrator, rica em compostos de

baixa massa molar; e, outra de RASF como corrente de fundo do extrator rica em asfaltenos favoráveis a produção de cimento asfáltico. Porém, a quantidade extraída nas duas extrações (I e II) foi muito reduzida, pelo fato do CO<sub>2</sub> usado para extração de compostos de alta massa molar derivados de petróleo ser bastante seletivo, mas com pouco rendimento. O fato da extração com o solvente CO<sub>2</sub> puro ser pouco seletivo aos compostos de alta massa molar já foi estudada Liu *et al.*, (1999). O rendimento poderia ter sido aumentado com o uso de um cosolvente. No entanto, a importância de se ter estudado esse solvente se dá ao fato de entender o seu comportamento como operação na planta piloto para possibilidades futuras do uso de cosolventes.

#### 4.4 Extração de ODES com Água

Assim, como última proposta desse trabalho, foram realizadas também extrações usando a matéria prima de resíduo de destilação a vácuo (RV) de um petróleo ALFA, com água como solvente de extração.

Os procedimentos das extrações foram executados conforme procedimento a seguir:

- Aquecida uma amostra de 800mL de RV em estufa.
- Com o extrator aberto foi colocada essa amostra dentro.
- Em seguida completado com água o restante do volume do extrator (2200ml).
- Após foi fechada a tampa do extrator e iniciado o aquecimento.
- Com o aquecimento gradual foram controladas a temperatura e pressão para que elas ficassem dentro dos valores pré-estabelecidos para cada extração.
- Atingidas a pressão e temperatura pré-estabelecidas foi mantido o processo em repouso para que ocorresse a extração por 60 minutos.
- Atingido esse tempo foi iniciado o bombeamento com mais solvente para separar o ODES extraído e enviá-lo ao separador.
- O bombeamento foi executado em torno de 30 minutos. Cabe ressaltar que o tempo de extração foi considerado de 90 minutos (somados os tempos de repouso + bombeamento) pelo fato de que também durante o bombeamento do solvente a extração continuava ocorrendo.
- Conforme era executado o procedimento de bombeamento o ODES mais a água depositavam no separador depois escoavam por um trocador de calor com temperatura de

50°C. Esse procedimento foi executado para que ocorresse resfriamento da mistura e possibilidade de coleta nos frascos de amostras. Finalizadas as coletas das amostras foi cessado o bombeamento, desligado o sistema de aquecimento e aliviada a pressão do extrator até que atingisse a pressão atmosférica.

A proposta dos testes de extração dos derivados de petróleo com água na fase supercrítica foi definida pelo fato de que pesquisas recentes indicam que é possível extrair e separar hidrocarbonetos leves através do uso da água na fase supercrítica ( $T_c = 647,1\text{K}$  e  $P_c = 220,55\text{ bar}$ ) (KAYUKAWA, 2009). Nestas condições, a água, entre outras funções, tem a capacidade de realizar craqueamento, formação de coque e separação das frações mais leves do petróleo.

Na Tabela 20 são apresentadas as análises da matéria prima resíduo de vácuo (RV).

Tabela 20. Caracterização do RV usado na extração com solvente  $\text{H}_2\text{O}$

<b>Propriedades</b>	<b>Alimentação RV (matéria prima)</b>
<b>Enxofre total (% massa)</b>	0,79
<b>Ferro (mg/Kg)</b>	5,4
<b>Níquel (mg/Kg)</b>	52,6
<b>Vanádio (mg/Kg)</b>	45,5
<b>Asfaltenos (%)</b>	4,97
<b>Número de separabilidade</b>	4,01
<b>Massa Molar (g/gmol)</b>	2463
<b>°API</b>	8,5
<b>Densidade (20°C)</b>	1,007

Na Tabela 21 são apresentados os valores das temperaturas e pressões que foram realizadas as duas extrações (I e II).

Conforme Tabela 21, com base nos valores da temperatura e pressão do ponto crítico da água, é possível perceber que as duas extrações ocorreram com o solvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) na fase supercrítica.

Tabela 21. Condições de temperaturas e pressões (Solvente H<sub>2</sub>O)

Condições	Ponto Crítico	Condições da extração I (supercrítico)	Condições da extração II (supercrítico)
Temperatura °C	373,94	430	420
Pressão (bar)	220,55	310	310
Volume da carga RV (mL)		800	800
Tempo de extração (min)		90	90

A Figura 32 representa a curva de pressão de vapor da H<sub>2</sub>O. A figura ilustra graficamente a região de pressão e temperatura a qual as extrações foram realizadas. As duas extrações foram realizadas na fase supercrítica está acima do ponto crítico indicado como ponto crítico.

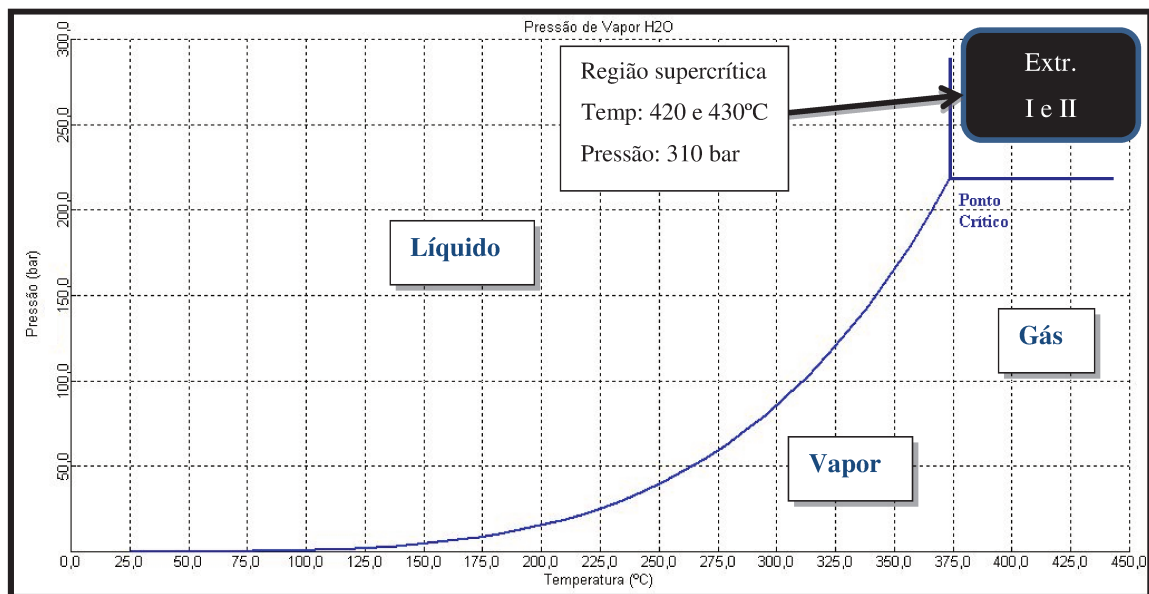


Figura 32. Representação das regiões de extração

Fonte: Curva simulada Aspen Plus ®



A Tabela 22 apresenta os resultados das análises, das duas extrações, realizadas na corrente de topo do extrator (ODES) e na corrente de fundo (RASf), o que possibilita comparar os valores com a amostra original de RV que foi introduzida ao equipamento para a realização dos experimentos.

Tabela 22. Resultados da extração com Solvente H<sub>2</sub>O

ANÁLISES	RV (matéria prima)	Supercrítico (extração I)		Supercrítico (extração II)	
		ODES	RASF	ODES	RASF
<b>Enxofre total</b> (% massa)	0,79	0,5984	0,6892	0,5842	0,6705
<b>Ferro (mg/Kg)</b>	5,4	<1	*149,8	<1	9,1
<b>Níquel (mg/Kg)</b>	52,6	4,3	41,4	4,1	53,1
<b>Vanádio</b> (mg/Kg)	45,5	7,7	46,5	7,6	54,8
<b>Viscosidade</b> <b>cinemática</b> (mm <sup>2</sup> /s)	-	9,428 (60°C)	-	8,555 (60°C)	-
<b>°API</b>	8,5	21	-	24	1,4
<b>Densidade</b> (g/cm <sup>3</sup> )(20°C)	1,007	0,8973		0,9006	1,0610
<b>Resíduo de</b> <b>carbono</b>	-	6,72	-	3,62	33,55

\* Valor desconsiderado

Conforme valores apresentados na Tabela 22, primeiramente, é possível comparar as análises da matéria prima RV usada como amostra inicial com a corrente de RASF das duas extrações (I e II). Os valores de enxofre, ferro, níquel e vanádio das correntes de RASF permaneceram muito próximos aos da amostra inicial (RV). Isso representa bons resultados pelo fato da corrente de RASF ser um produto de fundo do extrator rico em

asfaltenos que carrega consigo os compostos metálicos na forma de complexos metálicos chamados de quelatos de porfirina (FARAH, 2013).

Ainda, com relação a Tabela 22, é possível comparar novamente a amostra inicial com as correntes de ODES das duas extrações. Nesses casos, nota-se que os valores de enxofre, ficaram abaixo da amostra inicial mostrando o bom desempenho dessa extração na diminuição do enxofre na corrente de extrato. Para as porcentagens de ferro, níquel e vanádio os valores ficaram bem abaixo em relação à inicial, mostrando que também para a diminuição dos teores desses metais a extração com água supercrítica se mostrou eficiente.

Os valores baixos das viscosidades das duas correntes de ODES finalmente demonstram que o produto de topo é um produto rico em compostos de baixa massa molar. Quando os resultados de °API e densidade são comparados novamente é possível perceber a diferença entre as misturas de hidrocarbonetos da amostra inicial e as correntes de extrato (ODES). A amostra inicial com °API de 8,5 e densidade 1,007 demonstra ser uma mistura de compostos da massa molar média muito maior que as correntes de extrato com os valores de °API 21 e 24 com densidades de 0,8973 e 0,9006 respectivamente.

Na Tabela 23 são apresentados os valores das análises SimDis das correntes dos ODES extraído com água supercrítica.

Tabela 23. Resultados da análise SimDis da extração com Solvente H<sub>2</sub>O

Recuperado (% mássica)	RV	Temp 430°C	Temp 420°C
		Pressão: 310bar Ponto de Ebulição (°C)	Pressão: 310bar Ponto de Ebulição (°C)
<b>IBP</b>	440,8	132,3	111,8
<b>5</b>	512,6	175,4	158,9
<b>10</b>	540,4	201,9	193,2
<b>20</b>	574,9	241,3	242,7
<b>30</b>	601	285,7	290,5
<b>40</b>	625,4	329,6	338,4
<b>50</b>	649,2	375,2	386,1
<b>60</b>	672,9	419,5	433,1
<b>70</b>	715,5	465,1	482,1
<b>80</b>	-	515,1	531,5
<b>85</b>	-	542,5	557,8
<b>90</b>	-	573,1	586,1
<b>95</b>	-	611,3	621,5
<b>FBP</b>		678,3	688,9
<b>BP</b> (°C)		Recuperado (%vol)	Recuperado (%vol)
<b>400</b>	-	50,7	48,4

Na Figura 33 é possível avaliar os dados da Tabela 23 graficamente e comparar as diferenças das porcentagens dos destilados em função das temperaturas para as duas extrações.

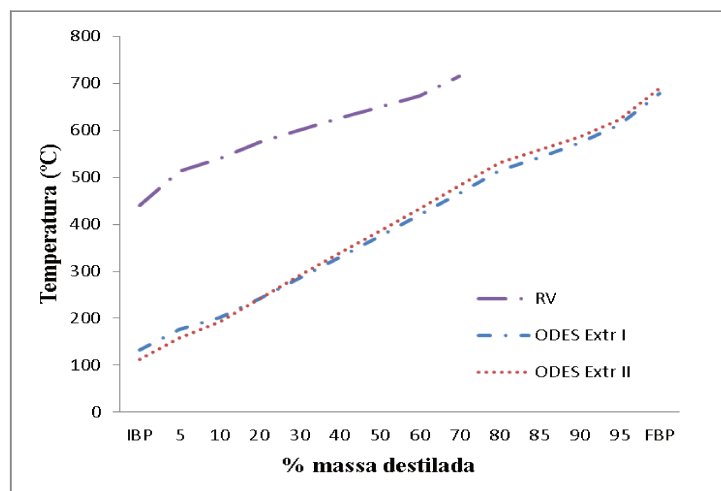


Figura 33: Gráfico de destilação simulada SimDis

Na Figura 33, pode-se analisar a similaridade entre as análises por meio da semelhança das duas curvas SimDis dos ODES (Extr I e II). Nessa figura é possível, também, avaliar a diferença das massas molares médias por meio das curvas de destilação simulada (SimDis) da carga (RV), ou seja, a massa molar média da carga (RV) é muito maior que as massas molares médias das amostras de ODES.

Na Figura 34 foram comparadas a três correntes do processo, a matéria prima RV (Carga), a corrente de RASF (Refinado) e a corrente de ODES (Extrato).

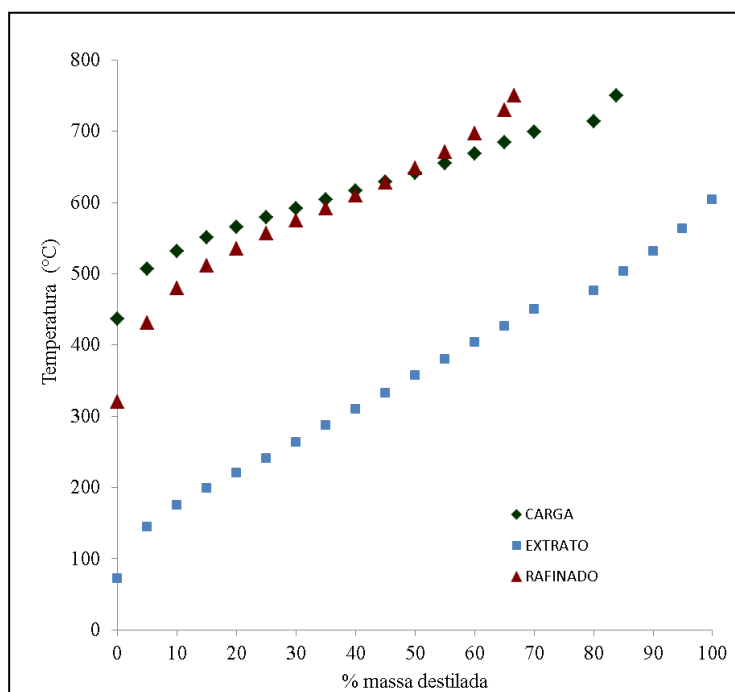


Figura 34: Gráfico de destilação simulada SimDis correntes extração II

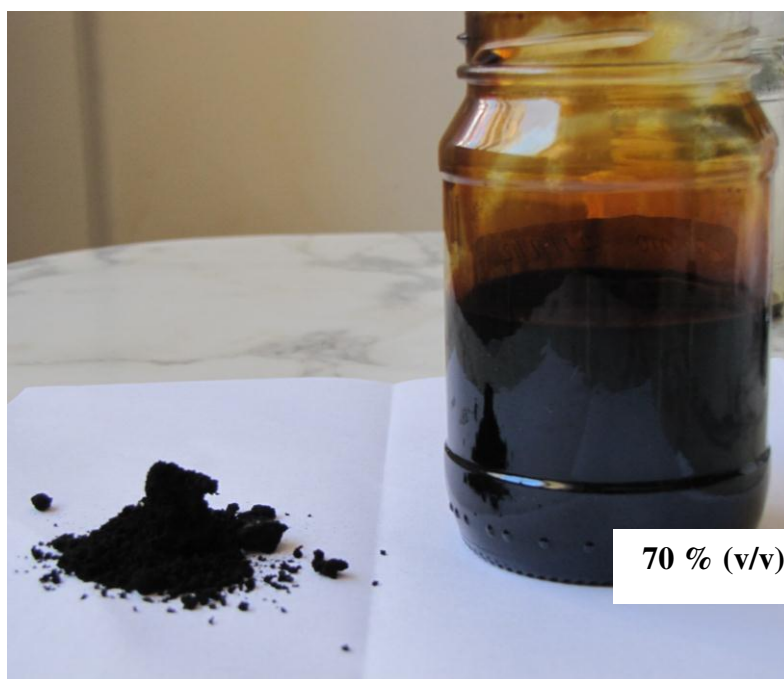
Na Figura 34, novamente, é possível perceber a diferença acentuada entre as massas molares médias das correntes da carga e RASF em relação a corrente de ODES por meio das diferenças das temperaturas de destilação.

A primeira extração, usando como solvente a água (extração I) foi realizada até obtenção de uma quantidade de ODES em torno de 70% v/v em relação à amostra inicial. Nesse caso, o produto de fundo do extrator (RASF) saiu no estado sólido com aspecto sólido. Por isso, foram feitas análises e comparações com análises de coque realizadas nos processos industriais. Os valores comparativos são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Comparativo das análises de Coque

<b>Análises</b>	<b>COQUE PROCESSO INDUSTRIAL</b>	<b>RASF Planta piloto (extração I)</b>
<b>Carbono Fixo (%m/m)</b>	89,04	30,13
<b>Cinzas (%m/m)</b>	0,13	0,17
<b>Matéria Volátil (%m/m)</b>	10,83	69,70

Na Tabela 24 percebe-se que o RASF obtido na extração I ainda não é totalmente coque, mas que se a extração fosse mantida por mais um tempo a possibilidade dessa ocorrência seria muito possível. A Figura 35 representa os produtos obtidos na primeira extração (I). O produto sólido à esquerda é o RASF e o produto à direita é o ODES.

Figura 35: Amostra coletada na extração I com solvente H<sub>2</sub>O

Na Figura 35 é possível perceber que o aspecto visual do RASF é sólido e tem aparência do coque obtido nos processos industriais.

Na Figura 36 é possível visualizar o ODES (à esquerda) e o RASF (à direita) obtidos na segunda extração (II).

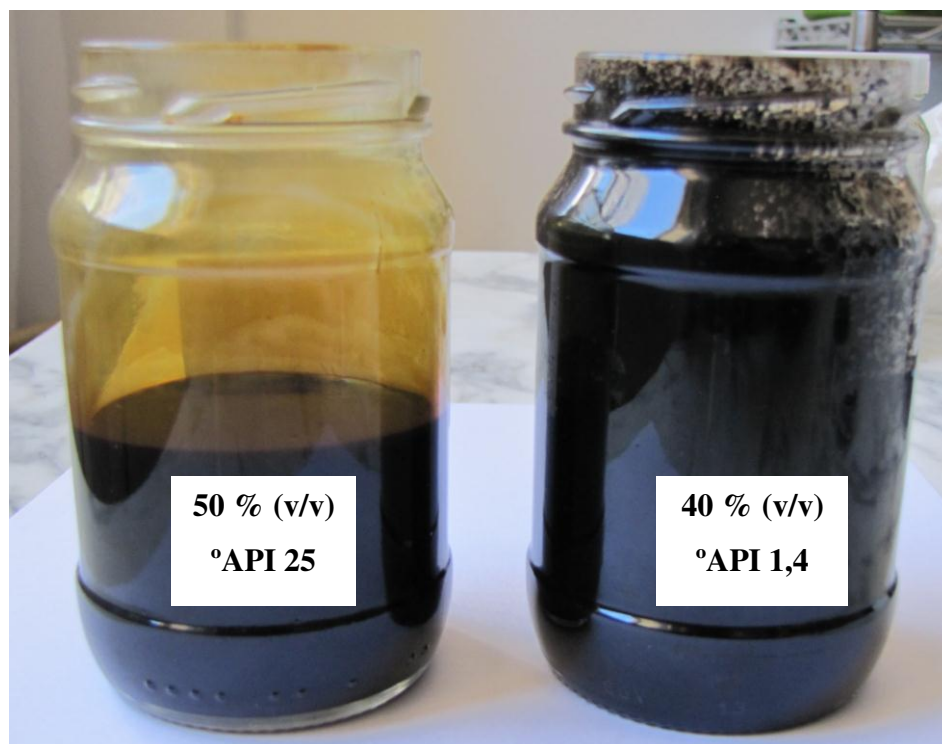


Figura 36: Amostra coletada na extração II com solvente H<sub>2</sub>O

A extração II foi finalizada quando uma quantidade de ODES obtida ficou em torno de 50% v/v em relação à amostra inicial. Com isso é possível verificar através da Figura 36 que o RASF é sólido com aparência da amostra inicial (RV) alimentada ao extrator e o ODES tem um aspecto líquido característico de uma mistura de parafinas de baixa massa molar.

Para o rendimento, de ODES em relação à amostra inicial (RV), das extrações com o uso da água no estado supercrítico como solvente foi possível determinar por um balanço de massa geral, com a quantificação das amostras, que permaneceu entorno de 50% (V/V) para a extração I e 40% (V/V) para a extração II.

Conforme análise dos dados acima relativos às extrações realizadas com H<sub>2</sub>O como solvente é possível concluir:

- 1) Primeiramente com a água na fase supercrítica, é possível separar, extrair e fazer craqueamento de compostos do petróleo.
- 2) Quanto maior o tempo de extração maior será a o craqueamento, extração e separação das moléculas maiores;
- 3) Finalmente, com o controle no tempo de extração é possível obter a qualidade desejada nas suas correntes (ODES e RASF). É importante ressaltar que as características obtidas nessas duas correntes serão sempre relacionadas às características da amostra inicial inserida no extrator, a temperatura e pressão aplicadas durante a extração e a relação solvente carga.

#### **4.5 Efeito Joule-Thomson**

Nas extrações feitas na planta piloto, o efeito Joule-Thomson apresentou-se apenas na forma de resfriamento dos solventes de extração. Ou seja, após a abertura da válvula que separa o extrator (alta pressão) do separador (pressão atmosférica), as misturas do solvente mais o ODES ao passarem pelo orifício da válvula sofreram despressurização e, conseqüentemente, mudança de fase dos solventes, ocorrendo, com isso, o resfriamento da válvula em todos os casos. Essas mudanças de fases dos solventes ocorreram da fase líquida para vapor ou da fase supercrítica para gasosa, dependendo das condições em que as extrações foram realizadas em cada caso.

#### **4.6 Simulação e análise de tendência**

Como mais um objetivo do trabalho foi realizada uma análise de tendência em função da variação da temperatura e da pressão aplicadas ao processo de desafaltação usando o solvente propano para extração de uma amostra caracterizada como resíduo de vácuo. Esta análise serve como avaliação da tendência para se obter produtos leves na corrente de topo e, conseqüentemente, produtos pesados (asfaltenos) na corrente de fundo.

A obtenção dos resultados foi feita em simulador pela impossibilidade de se realizar um número muito grande de extrações na planta piloto e análises químicas dos produtos. As simulações foram realizadas no software *Aspen Plus®* usando como dados de entrada do simulador para a geração dos pseudocomponentes a curva SimDis do RV usado nas extrações com os outros solventes.

Na Figura 36 é apresentado um diagrama dos equipamentos do processo simulado. Nele é possível verificar que o processo é composto por um misturador da corrente do RV com uma fração de solvente, um extrator de pratos, dois trocadores e dois separadores.

A relação das vazões RV para o propano no extrator foi mantida constante de 200kg/h para 1000kg/h para todas as simulações. Essa razão é considerada bem flexível para a operação de um processo extrator e favorece a produção de gásóleo para FCC. O modelo termodinâmico usado para as simulações foi o Predictive Soave Redlich-Kwong (PSRK). Esse modelo já foi estudado por Cárdenas, 2010 e Quirino, 2009 para a simulação de extração de petróleos pesados.

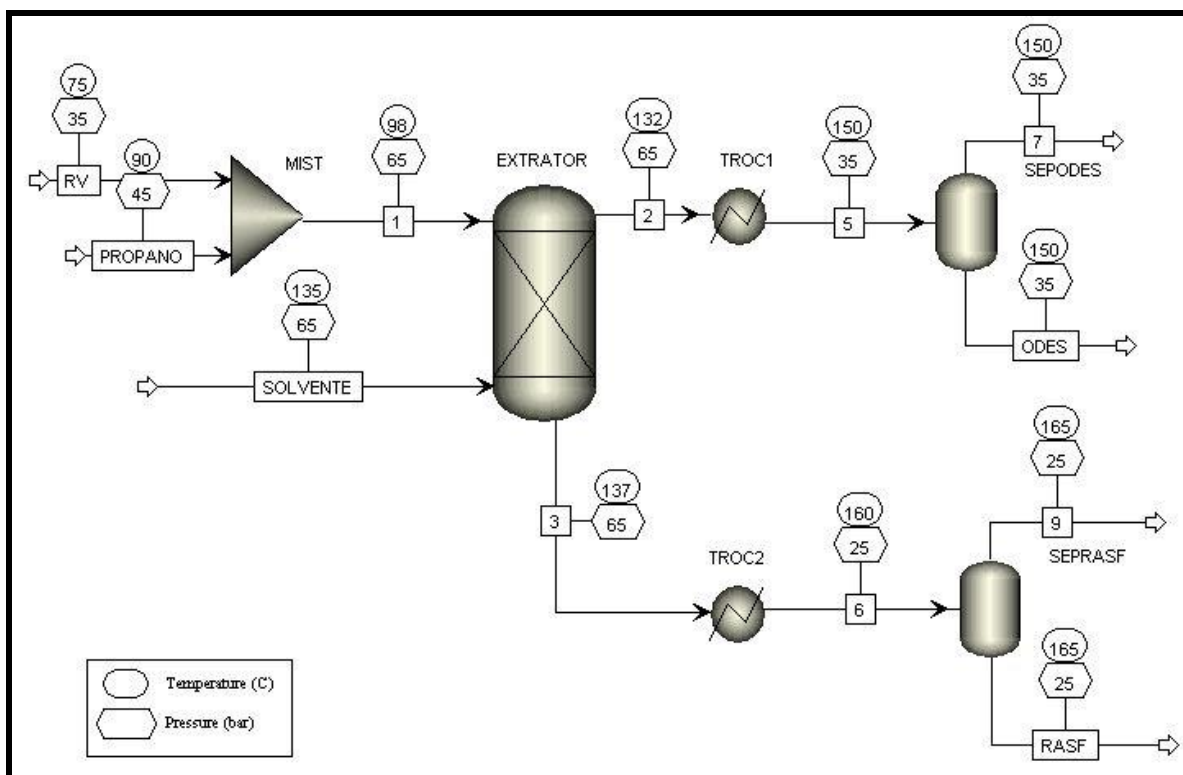


Figura 37: Simulação de desalfatização no *ASPEN PLUS®*



Os valores das temperaturas e das pressões que foram simulados permaneceram dentro dos limites da extração realizada na refinaria e a região supercrítica do solvente propano, ou seja, o planejamento estatístico para a realização das simulações teve seus limites mínimo e máximo entre 75°C e 120°C e pressões entre 36 e 80bar.

Como resposta às variações das temperaturas e das pressões para as simulações foram obtidas, para análise os dados do ODES e do RASF, os valores: °API, massa molar (MM), densidade da mistura (g/ml) e vazão das correntes (kg/h). Os dados foram calculados e discutidos por meio dos gráficos do *software* estatística 7.0.

Como primeira avaliação dos dados gerados nas simulações pode-se observar a Figura 38 que representa o comportamento de todas as respostas (°API, MM, densidade e vazão) em função da obtenção de um ODES de melhor qualidade e maior vazão.

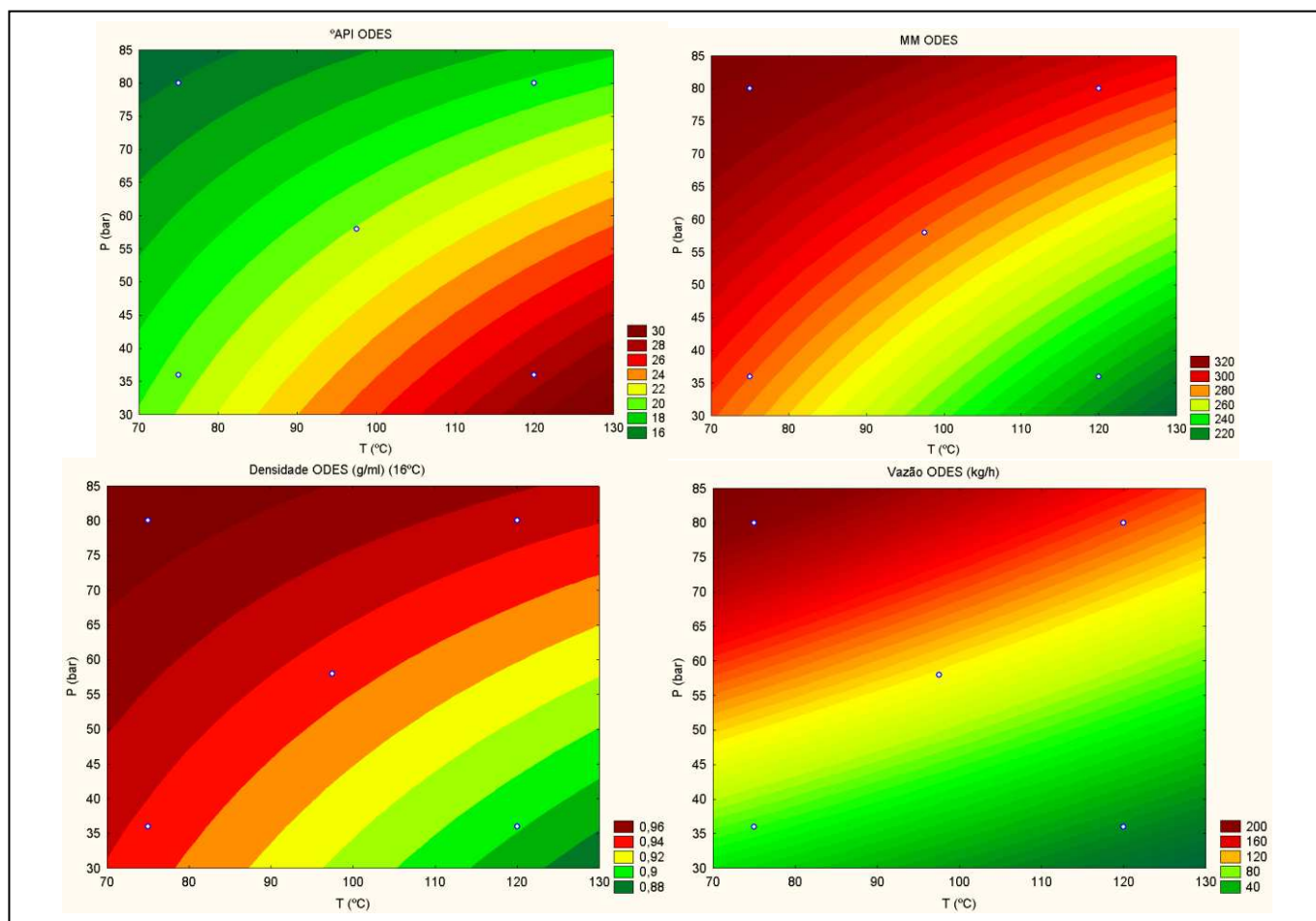


Figura 38: Resultados simulados para ODES no *software* Estatística 7.0

Inicialmente, na Figura 38, é possível avaliar a tendência a obtenção de um ODES com o mais alto °API dos pontos avaliados. Nesse caso, é possível perceber pelo primeiro gráfico que a tendência está situada nas regiões de altas temperaturas e baixas pressões caracterizadas pela fase supercrítica do solvente. Da mesma forma, para a obtenção de um ODES de massa molar (MM) mais baixa possível também a tendência está situada na mesma região supercrítica descrita para o °API. A densidade, por sua vez reflete a mesma tendência de apresentar bons valores de densidade baixa na região de baixas pressões e altas temperaturas caracterizada como início da região supercrítica.

Na avaliação da maior vazão possível para o ODES dentro dos dados analisados a tendência refletida foi a de acontecer as extrações nas regiões de baixas temperaturas e altas pressões, ou seja, extrações situadas na fase líquida do propano.

Por meio dessas avaliações feitas para o ODES é possível perceber que a tendência apresentada nos resultados práticos da planta piloto seguiram a mesma tendência das simulações, ou seja, extrações na região supercrítica do solvente tende a extrair um ODES de melhor qualidade, porém de menor quantidade obtida, ou seja menor vazão.

As variáveis MM, densidade e °API do ODES foram favorecidas pelo solvente na condição supercrítica. Já a vazão do solvente foi favorecida pela vazão do extrator estar na RPO de 5:1 condição boa para a obtenção tanto de um bom ODES quanto de um bom RASF.

Na Figura 39 será feita a avaliação dos dados gerados para o comportamento de todas as respostas (°API, MM, densidade e vazão) em função da obtenção de um RASF de melhor qualidade e menor quantidade, ou seja que contenha a menor concentração de leves possível nessa corrente.

Inicialmente, na Figura 39, é possível avaliar a tendência e não de comportamento a obtenção de um RASF com o mais baixo °API dos pontos avaliados. Nesse caso, é possível perceber pelo primeiro gráfico que a tendência está situada nas regiões de baixas temperaturas e altas pressões caracterizadas pela fase líquida do solvente.

Com isso, a tendência é de se ter um RASF mais isento possível de ODES e mais concentrado de asfaltenos.

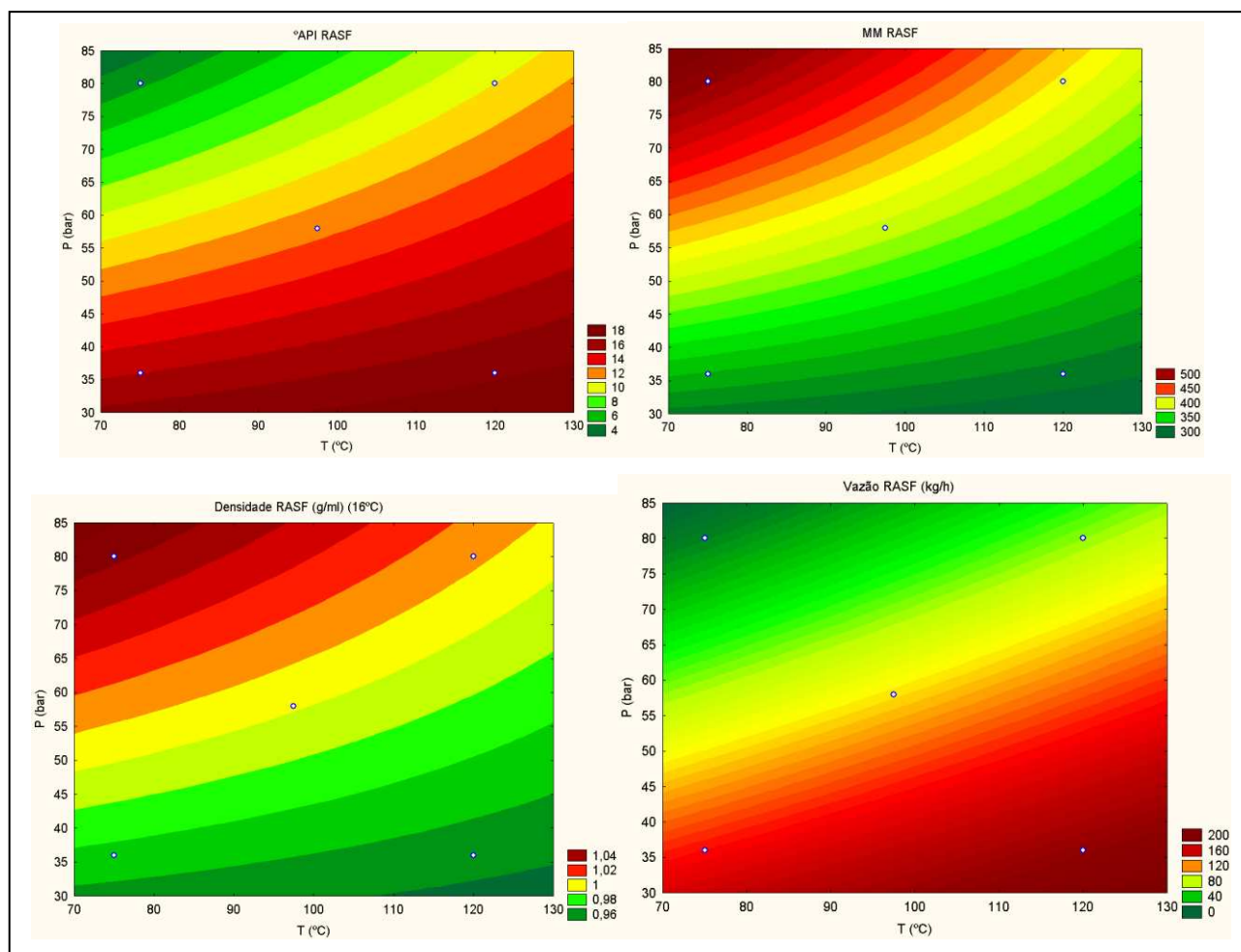


Figura 39: Resultados simulados para RASF no *software* Estatística 7.0

Da mesma forma para a obtenção de um RASF de massa molar (MM) mais alta possível também a tendência está situada na mesma região de extração líquida do solvente descrita para o °API.

A densidade, por sua vez reflete a mesma tendência de apresentar bons valores de densidade altas na região de altas pressões e baixas temperaturas caracterizada como a região onde o solvente encontra-se na fase líquida.

Para a avaliação da maior vazão possível para o RASF dentro dos dados analisados a tendência refletida foi a de acontecer as extrações nas regiões de altas temperaturas e baixas pressões, ou seja, extrações situadas na fase supercrítica do propano.

Nesse caso, as variáveis MM, densidade e °API do RASF foram favorecidas pelo solvente na condição líquida. Novamente a vazão do solvente foi favorecida pela vazão do

extrator estar na RPO de 5:1 condição boa para a obtenção tanto de um bom ODES quanto de um bom RASF.

Como nos processos reais é possível estabelecer as variáveis da coluna extratora para que seja possível a obtenção de um bom ODES ou de um bom RASF.

Por meio dessas avaliações feitas para o RASF é possível perceber que a tendência apresentada nos resultados práticos da planta piloto seguiram a mesma tendência das simulações, ou seja, extrações na região líquida do solvente tende a extrair um RASF de melhor qualidade, porém de menor quantidade obtida, ou seja menor vazão.

Finalmente é possível observar que as extrações do processo piloto refletiram as mesmas tendências dos processos simulados. Extrações nas regiões de altas temperaturas favorecem a obtenção de um ODES melhor qualidade, porém de menor quantidade e extrações nas regiões de mais baixas temperaturas favorecem a obtenção de um melhor cimento asfáltico (RASF).

#### **4.7 Avaliação das variáveis de processo**

Para a avaliação do desempenho das variáveis de processo que propiciassem um ODES de melhor qualidade das correntes de topo composta por resíduos leves e de fundo composta predominantemente de asfaltenos. Para isso, é possível analisar um comparativo entre os resultados obtidos para uma das variáveis chave que é a corrente de ODES. Pois, o processo de desasfaltação tem como um dos pontos principais a obtenção dessa corrente ou para craqueamento catalítico ou para obtenção de lubrificantes. Para a amostra de petróleo que foi usada nos testes em planta piloto era esperado que fossem obtidas correntes de ODES mais favoráveis ao craqueamento. Essa hipótese foi confirmada na avaliação dos resultados do ODES conforme Tabela 25. Os resultados desta tabela foram comparados apenas as extrações do RV nas condições supercríticas dos solventes. Pois, com essa matéria prima e nessas condições foi possível executar todas as extrações.

Analisando a Tabela 25, é possível afirmar que dentre os solventes comparados, para as extrações supercríticas, exceto o CO<sub>2</sub>, que a água no estado supercrítico foi o solvente a qual teve o melhor desempenho.

Tabela 25. Comparativo das extrações do RV com os solventes supercríticos

<b>ANÁLISES</b>	<b>RV (matéria prima)</b>	<b>Propano ODES</b>	<b>Etanol ODES (cond 1)</b>	<b>Etanol ODES (cond 2)</b>	<b>CO<sub>2</sub> ODES</b>	<b>H<sub>2</sub>O ODES (extr I)</b>	<b>H<sub>2</sub>O ODES (extr II)</b>
<b>Enxofre (%)</b>	0,7995	0,5641	0,60	0,56	0,6856	0,5984	0,5842
<b>Vanádio (ppm)</b>	45,5	7,4	25,1	22,7	1,5	7,7	7,6
<b>Ferro (ppm)</b>	5,4	4,2	23,8	3,5	4,1	<1	<1
<b>Níquel (ppm)</b>	52,6	7,6	5,1	5,5	<1	4,3	4,1
<b>Viscosidade (mm<sup>2</sup>/s)</b>	-	29,628 (98,9°C)	74,58 (50°C)	100,22 (50°C)	-	9,428 (60°C)	8,555 (60°C)
<b>°API</b>	8,5	-	18	16	-	21	24
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)(20°C)</b>	1,007	-	0,9404	0,9545	-	0,8973	0,9006
<b>Resíduo de carbono</b>			2,03	1,31	-	6,72	3,62

Esse desempenho é comparado com vistas ao melhor comportamento de cada variável: menores valores possíveis para o enxofre, metais, viscosidade, densidade e maiores valores possíveis para °API. Para a análise de resíduo de carbono dependendo desse valor o ODES pode ser destinado para lubrificantes ou para a unidade de craqueamento.

#### 4.8 Variáveis mais promissoras

As variáveis mais promissoras em relação às temperaturas, pressões e solventes os quais foram implantadas no processo piloto para análises dos resultados aconteceram com a extração da água na fase supercrítica. Conforme estudos realizados foi possível determinar, previamente, que a extração com água supercrítica além da separação e extração dos compostos mais leves ela ainda realiza craqueamento (KAYUKAWA 2009). Houve quebra das ligações dos compostos do petróleo fazendo com que ocorressem não só separação da mistura, mas também o rendimento da quantidade de leves obtida nessa corrente. Sendo

assim, conforme resultados apresentados na comparação entre as extrações com os diferentes solventes foi possível confirmar que as variáveis mais promissoras testadas na planta piloto com a amostra de petróleo em questão foram: o uso da água como solvente de extração na condição supercrítica.

#### **4.9 Destinação dos resíduos**

Todos os resíduos gerados durante os experimentos, tanto sólidos quanto líquidos, foram devidamente identificados e enviados para incineração conforme procedimentos do setor responsável da Faculdade da Engenharia Química da UNICAMP. Para a correta identificação dos recipientes, contendo os resíduos, foram preenchidas e coladas nos recipientes fichas padrão conforme anexo 8.4. Para a identificação e registro de todo o que foi gerado e destinado foi preenchida uma planilha (Anexo 8.5) e entregue ao setor responsável juntamente com todo o resíduo.

#### **4.10 Conclusão**

Conforme resultados analíticos, a partir de uma amostra de petróleo foi possível, separar de duas fases: uma rica em ODES e a outra rica em asfaltenos (RASf), com os solventes propano, CO<sub>2</sub>, água e etanol, na planta piloto LOPCS/LDPS/Unicamp.

O número das extrações foi limitado em função da segurança do processo, pois elevadas pressões e temperaturas aplicadas aos equipamentos levaram a equipe de trabalho a reduzir o número de extrações, reduzindo com isso, o risco da operação.

## 5. CONCLUSÕES

Após a elaboração, execução e tratamento dos dados foi possível concluir que o objetivo foi atingido e que muitas conclusões podem ser úteis a respeito da extração de compostos da baixa massa molar de uma amostra de resíduo de petróleo utilizando os solventes propano, etanol, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Primeiramente, em relação ao propano foi possível concluir que através de uma amostra de resíduo de petróleo pode-se separá-la em duas correntes, uma de óleo desasfaltado (ODES) e outra de resíduo asfáltico (RASf) com o solvente tanto na fase subcrítica quanto na supercrítica.

A fase supercrítica, porém é mais seletiva aos compostos de baixa massa molar chamados de parafinas, logo, quanto maior a temperatura e pressão aplicadas ao processo de extração, menor será a massa molar média dos compostos obtidos na amostra de topo (ODES) do extrator.

O etanol tanto na fase subcrítica quanto na supercrítica, tem a capacidade de extrair compostos derivados de uma amostra de resíduo de petróleo separando os asfaltenos dos compostos de menor massa molar chamados de parafinas, os quais podem ser usados como matérias primas para a produção de lubrificantes e envio à unidade de FCC.

Também, foi possível concluir que a seletividade do solvente etanol aos compostos de menor massa molar, na amostra de resíduo de petróleo, tem tendência a aumentar com o aumento da temperatura e pressão aplicadas durante a extração, ou seja, quanto maior a temperatura e pressão, menor será massa molar média obtida na amostra de topo, caracterizada como ODES. Consequentemente, maior será a concentração de asfaltenos na corrente de fundo do extrator chamada de RASf (resíduo asfáltico).

Esses resultados indicam um desempenho positivo do etanol como solvente para extração de derivados de petróleo.

Para a extração usando uma amostra de resíduo de petróleo ALFA com solvente CO<sub>2</sub> na fase supercrítica pode-se concluir que foi possível obter duas correntes, uma de ODES como corrente de topo do extrator, rica em parafinas favoráveis a produção de lubrificantes e outra de RASf como corrente de fundo do extrator rica em asfaltenos.

Porém, é possível determinar que a quantidade extraída nas duas extrações (I e II) foi muito reduzida tornando baixo o rendimento do processo.

Para a extração de compostos de uma amostra de resíduo de petróleo usando como solvente a água na fase supercrítica é possível concluir:

- 1) Primeiramente com a água na fase supercrítica foi possível separar, extrair e fazer craqueamento de compostos do petróleo.
- 2) Quanto maior o tempo de extração maior é a tendência ao craqueamento, extração e separação das moléculas maiores.
- 3) Quanto maior o tempo de extração, mais o produto de fundo (RASf) será parecido com o coque industrial, ou seja, maior será a quebra das moléculas maiores em menores.

É importante ressaltar que as características obtidas nessas duas correntes dependem das características da amostra inicial inserida no extrator.

As simulações feitas no software *Aspen Plus®*, associadas ao tratamento estatístico dos dados obtidos, contribuíram para demonstrar que o processo piloto Unicamp consegue reproduzir a mesma tendência dos processos industriais, ou seja, com a variação da pressão, temperatura tipo de solvente é possível obter composições pré-determinadas no extrato e no refinado.

Quanto ao processo piloto LOPCA/LDPS/Unicamp é possível a reprodução de um processo de desasfaltação industrial e também o estudo de outras extrações líquido-líquido e supercrítico com resíduos de petróleo.

Finalmente, o desenvolvimento desse projeto trouxe consigo novos conhecimentos na área de desasfaltação no Brasil e ampliou o conhecimento da técnica para que sejam possíveis novos estudos com vistas às novas alternativas de processos industriais.



## 6. CONTRIBUIÇÕES

Dentre as contribuições mais importantes desse projeto foram as pesquisas na área da desasfaltação no Brasil com diferentes solventes possibilitando novas perspectivas e ampliação das propostas para novos processos industriais.

As extrações apresentadas no processo piloto em 3 litros demonstram o domínio da técnica em processo piloto de uma quantidade até então desconhecida no Brasil. Dessa forma, será possível dar continuidade a novas extrações e novas pesquisas nessa área.

Pioneirismo no Brasil das extrações de compostos de resíduo de petróleo com água, CO<sub>2</sub> e etanol supercríticos o que pode abrir as portas para novas pesquisas e descobertas de novos processos.

Avanço do conhecimento teórico e principalmente prático no campo das extrações supercríticas tornado possível a elaboração, construção e instalação de novos equipamentos e processos para novas pesquisas nos laboratórios das Universidades Brasileiras.

### 6.1 Publicações

Publicações de alguns avanços da pesquisa em congressos internacionais:

- 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 (Anexo 8.4)

- ISSF 2012 10th International Symposium on Supercritical Fluids May 13-16, 2012 (Título: Experimental Study of a Pilot Plant Deasphalting Process in Supercritical Conditions. ISSF 2012, 10TF International Symposium on Supercritical Fluid. May 13 - 16, 2012., San Francisco, CA, USA.) (Anexo 8.5).

- EUAP - 3º Encontro Petrobras e Universidades de Novas Tecnologias para Avaliação de Petróleos- Rio de Janeiro – Agosto 2013.

- Artigo enviado para publicação na revista Petroleum Science and Technology (Anexo 8.3). Título: *Subcritical and Supercritical Deasphalting Process*. Outubro 2013.

## 6.2 Sugestões para novos trabalhos

Como proposta para novos trabalhos pode-se destacar o avanço no estudo da desasfaltação utilizando água e CO<sub>2</sub> com o objetivo de avaliar o comportamento dessa mistura nos petróleos. Essa proposta poderá trazer mais informações sobre o comportamento das misturas do petróleo com CO<sub>2</sub> e água nos poços de extração.

Outra linha de estudo considerada de grande importância é o desenvolvimento de estudos com petróleos do pré-sal com o intuito de se avaliar a influência da extração supercrítica em óleos com °API em torno de 30 e que contêm características de ponto de fluidez acima de 3°C. Essa condição poderá potencializar a formação de deposição de parafinas podendo traçar novas alternativas de processamento dos petróleos leves com o uso de solventes menos agressivos ao meio ambiente.

Não menos importante está o desenvolvimento em bancada de processos de desasfaltação contínuos, similares aos processos industriais, com propano e outros solventes. Com isso, será possível estabelecer, além da caracterização das correntes de extrato e refinado, a RPO que é uma variável necessária nos processos de desasfaltação industriais.

Outra linha de pesquisa importante a ser destacada é o estudo da desasfaltação do RV dos petróleos do pré-sal. Esses RVs misturados a outros de petróleos mais pesados poderão trazer benefícios como o suprimento da demanda de cimento asfáltico no mercado atual usando derivados dos petróleos do pré-sal considerados matéria prima abundante.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMESTICA, L. A., Wolf, E, E., Supercritical toluene and ethanol extraction of an Illinois No-. 6 coal. Department of Chemical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, USA, (1983).
- ANCHEYTA, J., Speight, J, G., Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua, Taylor & Francis Group, LLC, USA, (2007).
- BARMAN, B.N.;CEBOLLA. V.L.; MEHROTRA, A.K.;MANSFIELD, C. T. Petroleum and cola. Anal. Chem., v.73, p. 2791-2804, 2001 apud MELLO, P. A. Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Santa Maria: Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. Dissertação (Mestrado).
- BARRETO, R. C., Simulação de Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Agregados, Líquidos Regulares e Supercríticos, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo Instituto de Física, 2010.
- BERMEJO. M. D, M. J. Cocero, Supercritical water oxidation: A technical review, AIChE Journal 52 (11) (2006) 3933-3951.
- BERTOLDI, C., SILVA, C., BERNARDON, J. P., CORAZZA, M. L., FILHO, L. C., OLIVEIRA, J. V., CORAZZA, F. C., Continuous Production of Biodiesel from Soybean Oil in Supercritical Ethanol and Carbon Dioxide as Cosolvente. Energy Fuels, 2009, 23, 5165-5172.
- 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 CO<sub>2</sub>. **The Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 14, p. 105-114, 1999.
- CÁRDENAS, V. O. C. Estudo Experimental e Modelagem Matemática da Separação de Asfaltenos e Óleos Lubrificantes Provenientes do Resíduo de Petróleo por Desasfaltação Supercrítica. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. Tese (Doutorado).
- CÁRDENAS, V. O. C., Quirino, F. A. B., Koroishi, E. T., Rivarola, F. W. R., Medina, L. C., Wolf Maciel, M. R., Maciel Filho, R., 2009, Phase Behavior of Propane/crude Oil Mixture in Supercritical Fluid Extraction. *Chemical Engineering Transactions*, v. 17, p. 1597.
- CASTELLAN, G.B., Físico-Química. **Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.** Rio de Janeiro v 1, p 135-137, 1975.
- CHENG, Z., DING, Y., ZHAO, L., YUAN, P., YUAN W., Effects of Supercritical Water in Vacuum Residue Upgrading. **Energy & Fuels**, 2009.
- 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 5<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, 2000, Atlanta, USA. Atlanta, April 2000.
- 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.

- 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.
- 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., Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. Rio de Janeiro, 2013.
- 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.
- 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.
- GEARHART, J. A., GARWIN, L. ROSE process improves resid feed. **Hydrocarbon Processing**, v.55, n.5, p.125-128, 1976.
- HANNAY, J. B.; HOGARTH, J. On the Solubility of Solids in Gases. *Proceedings of the Royal Society*, Londres, v. 29, p. 324. 1879.
- HELLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN, K. G. Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave assisted digestion. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 380, n. 190-197, 2004 apud MELLO, P. A. Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema

- fechado. Santa Maria: Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. Dissertação (Mestrado).
- HENRIQUES, C. B., Caracterização prévia de petróleo com vistas à otimização de processos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- HENRIQUES, C. B., WINTER, A., KOROISHI, E. T., BUENO, M.I. M.S. MACIEL FILHO, R. Avaliação do efeito da agregação dos asfaltenos em petróleos nacionais. *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2010* (Artigo submetido), 2010 (b).
- HENRIQUES, C. B., WINTER, A., KOROISHI, E. T., MACIEL FILHO, R., BUENO, M.I. M.S. Estudo da influencia dos particulados no fenômeno de agregação dos asfaltenos por espectrometria de varredura óptica. *Química Nova* (Artigo submetido), 2010 (a).
- JAYARAMAN, A.; SAXENA, R.C.; Corrosion and its control in pretroleum refineries – a review. *Corros. Prefent. Contr.*, v. 42, p. 123-131, 1995 apud MELLO, P. A. Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Santa Maria: Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. Dissertação (Mestrado).
- KAYKAWA, T., Upgrading of Bitumen by Supercritical Water, **5th Upgrading an Refining Conference**, Edmonton, Alberta, Canada, 2009.
- KELLY, W. R.; PAULSEN, P. J.; MURPHY, K. E.; VOCHE JR., R. D.; CHEN, L. T. Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, v. 66, p. 2505-2513, 1994 apud MELLO, P. A. Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Santa Maria: Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. Dissertação (Mestrado).
- KOROISHI, E. T., QUIRINO, F. A. B., RIVAROLA, F. W., MEDINA, L. C., CONCHAS, V. O. C., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., Modelagem Termodinâmica

- do Comportamento de Fases de Um Processo de Desasfaltação Supercrítica **Petro & Química**, v. 296, 2007.
- KOROISHI, E.T. Desasfaltação Supercrítica de Resíduos de Petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. Tese (Doutorado).
- KOZHEVNIKOV, I.V., Nuzhdin, A.L., Martyanov, O.N., Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, 2010.
- KRITZER, P, E. Dinjus, An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems,
- LIU, Z.M., YANG, G.Y., LU, B.X., YAN, H.K., Phase equilibria of the CO<sub>2</sub> – Jiangsu crude Oil system and precipitation of heavy components induced by supercritical CO<sub>2</sub>. **Jornal of Supercritical Fluids** 16, 1999 27-31.
- LODI, L. Montagem e Validação de Unidade Piloto para Processo de Desasfaltação em Diferentes Condições de Operação. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011. Dissertação (Mestrado).
- LOPES, M. S. Caracterização das correntes do processo de destilação molecular aplicado a frações pesadas de petróleo e desenvolvimento de correlações da curva PEV. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 85p. Dissertação (Mestrado).
- 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.
- 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. A., SECKNER, A. J., YOGAN, T. J. High pressure phase behavior of octacosane and carbon dioxide. **Ind. Eng. Chem. Fundam.** 23:493, 1984 apud

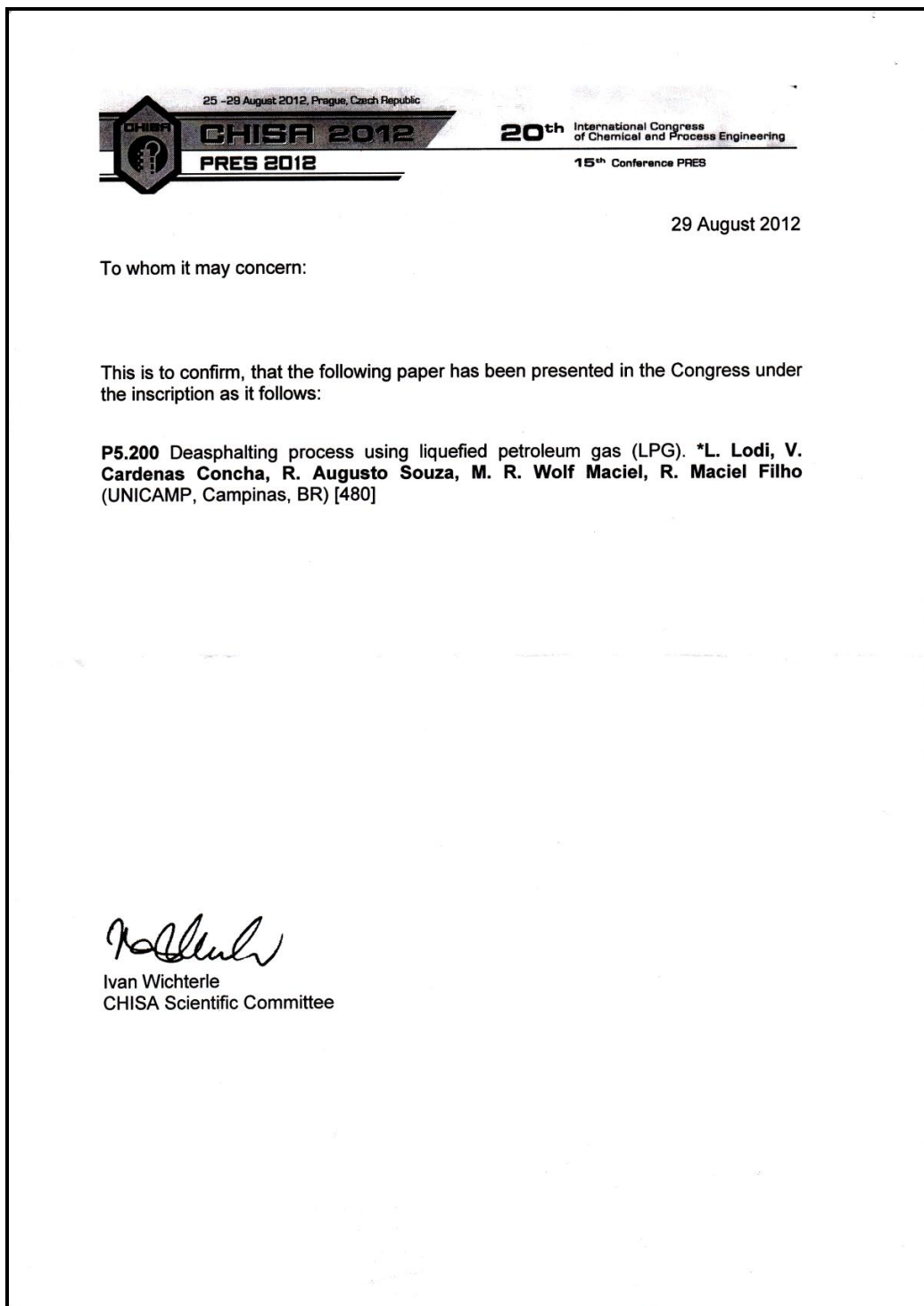
- McHugh, M. e Krukoni, V., *Supercritical Fluid Extraction- Principles and Practice*, Butterworths, 1994.
- McHUGH, M., KRUKONIS, V. *Supercritical Fluid Extraction- Principles and Practice*, Butterworths-Heinemann, 1994.
- QUELHAS, A.R., PASSOS, C.N., LAGE, D.F.S., ABADIE, E., SOUSA, E.C.M., CORDEIRO, F.G., KRAHL, I.M., FARAH, M.A., ARAÚJO, M.A.S., BRASIL, N.I., CAMARGO, P.R.C., PINTO, R.R.C. *Processamento de Petróleo e Gás. LTC – Livros Técnicos e científicos*. 2012, 81.
- 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.*
- SANTOS, P. S. D. *Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através dos processos de destilação molecular, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 187 p. Tese (Doutorado).*
- SAVAGE, P. E. A perspective on catalysis in sub- and supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids* 47 (3) (2009) 407.
- SAVIOLI LOPES, M. *Caracterizações especiais de combustíveis fóssil e renovável Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 129p. Dissertação (Mestrado).*
- SOTELO, F.F., *Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização de petróleo. Simulação de uma unidade de destilação atmosférica. Tese de doutorado, Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.*
- SPEIGHT, J. G. *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley and Sons, Inc., Canada, 2001.
- SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. New York: Marcel Dekker, 3<sup>th</sup> ed., 1999. 934p.



- TOVAR, L. P., Modelagem e simulação do processo de destilação molecular reativa visando à caracterização de petróleos nacionais. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- 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 AND CAMPAGNOLO, E.A., Conversion of a Deasphalting Unit For Use In The Process Of Supercritical Solvent Recovery. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol.17, n.3, 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.
- 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.

## 8. ANEXOS

### 8.1 Comprovação publicação CHISA 2012



## 8.2 Comprovação Publicação São Francisco EUA 2012

Certificado:



### Participation Letter

May 14, 2012

Viktor Oswaldo Cardenas Concha  
University of Campinas  
Sao Paulo, Brazil

Dear Viktor Oswaldo Cardenas Concha:

Thank you for participating in ISSF 2012: 10<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluid Technology.

This participation confirmation letter certifies that you attended ISSF 2012 that was held May 13 – 16, 2012 in the Hyatt Regency San Francisco, CA, USA and presented a poster presentation titled, "**Experimental Study of a Pilot Plant Deasphalting Process in Supercritical Conditions**". Viktor Oswaldo Cardenas Concha<sup>1</sup>, Leandro Lodi<sup>1</sup>, Roniel Souza<sup>1</sup>, Maria Regina Wolf Maciel<sup>1</sup>, Rubens Maciel Filho<sup>1</sup>, Lilian Camem Medina<sup>2</sup>, <sup>1</sup>University of Campinas, Sao Paulo, BRAZIL; <sup>2</sup>Petrobras, Rio de Janeiro, BRAZIL".



Janet Cunningham  
ISSF 2012 Symposium Manager

**8.3 Confirmação de envio do artigo revista *Petroleum Science and Technology***

08-Oct-2013

Dear Dr Lodi:

Your manuscript entitled "Subcritical and Supercritical Deasphalting Process" has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication in *Petroleum Science and Technology*.

Your manuscript ID is LPET-2013-0525.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to Manuscript Central at <http://mc.manuscriptcentral.com/lpet> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to <http://mc.manuscriptcentral.com/lpet>.

Thank you for submitting your manuscript to *Petroleum Science and Technology*.

Sincerely,

Petroleum Science and Technology Editorial Office

## 8.4 Ficha de identificação de resíduos

<b>RESÍDUO QUÍMICO</b>			
<i>Substitua esta frase com o nome da sua Unidade por extenso</i>			
Departamento:		Data ou período	
Laboratório:			
Responsável pelas informações:			
Resíduo gerado na análise de:		pH =	
<b>PREENCHIMENTO OBRIGATÓRIO</b>			
<b>O RESÍDUO CONTEM (preencha SIM OU NÃO para cada item)</b>			
HALOGENADOS		PRESENÇA DE ENXOFRE OU SUBSTÂNCIAS SULFURADAS	
ACETONITRILA		GERADOR DE CIANETOS	
METAIS PESADOS		AMINAS	
COMPOSTOS (Inclusive água)		PORCENTAGEM NO RESÍDUO	
<b>ATENÇÃO: Utilize apenas 75% do volume do frasco</b>			

## 8.5 Descrição dos resíduos gerados

<b>Laboratório/ Professor Responsável: LOPCA/LDPS/VALPET - Maria Regina/ Rubens Maciel</b>			
<b>Departamento: DDPP</b>			
<b>Responsável pelas Informações: Leandro Lodi</b>			
<b>COMPOSIÇÃO DO RESÍDUO</b>	<b>RECIPIENTE DE ARMAZENAMENTO</b>	<b>VOLUME DO RESÍDUO</b>	<b>VOLUME DO RECIPIENTE</b>
<b>Hidrocarbonetos derivados de petróleo + etanol</b>	<b>Bombonas padrão para resíduos líquidos</b>	<b>35 Litros</b>	<b>50 Litros</b>
<b>Hidrocarbonetos derivados de petróleo + etanol</b>	<b>Bombonas padrão para resíduos líquidos</b>	<b>25 Litros</b>	<b>50 Litros</b>
<b>Sólidos contaminados com petróleo</b>	<b>Bombonas padrão para resíduos sólidos</b>	<b>50 Litros</b>	<b>50 Litros</b>
<b>Sólidos contaminados com petróleo</b>	<b>Bombonas padrão para resíduos sólidos</b>	<b>50 Litros</b>	<b>50 Litros</b>
<b>9 frascos de pentano.</b>	<b>Garrafa âmbar 1 L</b>	<b>0,75 L</b>	<b>1 L</b>
<b>1 bombona de resíduos de petróleo, derivados de petróleo, álcool, óleo.</b>	<b>Bombonas padrão para resíduos líquidos</b>	<b>10 L</b>	<b>25L</b>
<b>2 bombonas de resíduos sólidos, frascos de vidro e plástico sujos com petróleo e solvente.</b>	<b>Bombonas padrão para resíduos sólidos</b>	<b>50L</b>	<b>50L</b>
<b>3 bombonas resíduos sólidos com latas e galões de plástico contaminados com amostras de petróleo.</b>	<b>Bombonas padrão para resíduos sólidos</b>	<b>50L</b>	<b>50L</b>

### 8.6 Manutenção e limpeza

Tão importantes quanto a execução dos testes, a manutenção e a limpeza fazem parte dos procedimentos para a correta operação da planta. Com isso, devem-se seguir alguns passos para diminuição dos riscos com o manuseio de solventes a altas temperaturas como apresentado a seguir:

- a) Após o término da extração fechar as válvulas de saída do extrator;
- b) Carregar o equipamento com CO<sub>2</sub> até que a pressão atinja em torno de 10 bar evitando, assim, a entrada de oxigênio no equipamento quente e com altas concentrações de solventes;
- c) Abrir a válvula de fundo lentamente e descarregar o RASF em recipiente apropriado;
- d) Após a completa descarga, aliviar a pressão do sistema via separador para a atmosfera;
- e) Deixar a temperatura dos equipamentos ficarem abaixo de 30 °C;
- f) Desligar o painel elétrico que alimenta as resistências e os instrumentos;
- g) Executar a abertura dos equipamentos e limpá-los com solvente apropriado;
- h) Manter o sistema de exaustão ligado por aproximadamente 2 horas após a finalização da limpeza para que todo o solvente evaporado seja exaurido do ambiente de trabalho.

### 8.7 Segurança na operação

Em relação ao *start up*, operação e finalização das atividades na planta piloto alguns itens devem ser levados em conta para uma operação segura que proteja os operadores, instalações e equipamentos. É importante ressaltar que este procedimento é válido para as operações com qualquer solvente e quaisquer pressões e temperaturas submetidas aos equipamentos e que também é necessário obedecer aos limites máximos de temperatura e pressão de projeto do extrator que são de 500°C e 600 bar, conforme item 3.1:

- 1 - Verificação do funcionamento do sistema de exaustão dos gases.
- 2 - Verificação dos equipamentos de proteção individuais quanto ao seu estado de conservação e seu uso correto dentro do ambiente de trabalho.
- 3 - Averiguação dos extintores de incêndio e sua localização estratégica em caso de necessidade. Verificação também do tipo de extintor necessário, no caso em questão foi assegurado extintor de pó químico apropriado às instalações elétricas.
- 4 - Leitura do plano de ação com rotas de fuga para a evacuação em caso de necessidade.
- 5 - Durante a operação verificar visualmente o comportamento dos controles automáticos em relação às variáveis mais críticas de operação como: pressões, temperaturas, vazões, possibilidades de vazamentos etc. Em caso de descontrole o botão de emergência deve ser acionado.
- 6 - Ao final do processo verificar a correta estocagem e identificação dos produtos da extração e resíduos gerados.
- 7 - Ao final fazer uma checagem completa dos equipamentos: desligamento da energia, despressurização, acondicionamento adequado dos produtos químicos.
- 8 - O sistema de exaustão deverá permanecer ligado por pelo menos uma hora para completa exaustão dos gases contidos no ambiente.

Seguindo esses procedimentos, os riscos certamente serão minimizados, ocorrendo assim, uma operação segura e confiável.