

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**MONTAGEM E VALIDAÇÃO DE UNIDADE PILOTO PARA
PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES
DE OPERAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Autor: Leandro Lodi

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Campinas - São Paulo

Março 2011

LEANDRO LODI

**MONTAGEM E VALIDAÇÃO DE UNIDADE PILOTO PARA
PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES
DE OPERAÇÃO**

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Campinas – São Paulo

Março de 2011

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

L821m Lodi, Leandro
Montagem e validação de unidade piloto para
processo de desasfaltação em diferentes condições de
operação / Leandro Lodi. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo. 2. Asfalteno. 3. Extração com fluido
supercrítico. 4. Petróleo - Resíduos. I. Maciel Filho,
Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Assembly and experimental validation of deasphalting
pilot plant at different operating conditions

Palavras-chave em Inglês: Oil, Asphaltene, Supercritical fluid extraction,
Oil - Waste

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

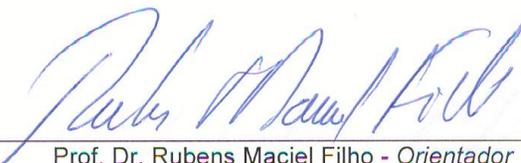
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Paula Sbaite Duarte dos Santos, Jones Erni Schmitz

Data da defesa: 22/03/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

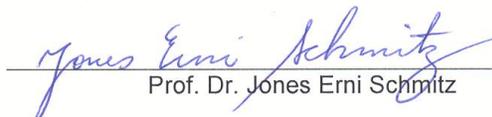
Dissertação de Mestrado defendida por Leandro Lodi e aprovada em 22 de março de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



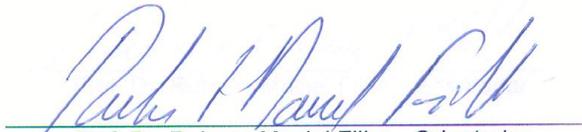
Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos



Prof. Dr. Jones Erni Schmitz

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, apresentada ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - *Orientador*

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Rosimbo e Margarida (in memoriam) aos meus irmãos e sobrinhos, a minha eterna companheira Sandra e toda sua família. A todos pelo incisivo estímulo aos estudos e pelo imenso amor depositados.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, pela orientação e ensinamentos.
- À Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, pela co-orientação e amizade.
- Aos meus pais, irmãos e sobrinho, minha esposa Sandra e toda sua família pelo amor e imenso incentivo.
- Aos meus amigos sinceros Viktor e Cibelem, Gilvan e Giovana pela confiança e amizade depositados durante todos os anos de convivência.
- Aos membros do meu grupo de trabalho, Viktor e Erika pela confiabilidade e responsabilidade durante o andamento deste trabalho.
- À amiga Claudete pelo empenho e dedicação do seu precioso tempo nas caracterizações das matérias primas e produtos;
- A todos os integrantes do laboratório LOPCA.
- Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A crescente demanda por óleos leves nas últimas décadas está forçando a indústria de petróleo a desenvolver processos novos e mais eficientes, além de adaptar e otimizar os existentes no processamento dos óleos crus pesados, extra-pesados e seus resíduos. A extração com diferentes solventes na região do supercrítico apresenta-se como alternativa técnica potencialmente viável quando comparada à extração convencional. O uso do fluido supercrítico possui algumas vantagens como: maior rendimento, melhor qualidade do produto óleo desasfaltado (ODES) e do asfalto, bem como a acessibilidade de recuperação do solvente.

Entretanto, um importante passo no estudo destes processos, para viabilização industrial, têm-se os testes em escala piloto, nos quais se inicia a definição das variáveis de processo e econômicas. Os processos piloto fazem parte de etapas importantes para definição da viabilidade ou não de um processo, fornecendo, ainda, importantes dados para as avaliações de segurança do processo e estabelecimento das salvaguardas, as quais estabelecerão um processo seguro para operadores e instalações.

Neste trabalho é apresentada uma proposta de montagem de unidade piloto para processo de desasfaltação em diferentes condições de operação. Tal processo servirá para pesquisa de novas alternativas com possibilidade de variações das condições de processo: temperatura, pressão e composição. O processo possibilitou que os resultados obtidos por meio dos experimentos sejam confiáveis e passíveis de implantação em processo industrial em grande escala.

Palavras-chave: Petróleo, Planta Piloto, Desasfaltação, Supercrítico.

ABSTRACT

The increase demand for light oils in the last decade is carrying to the petroleum industry to develop new processes and more efficient, besides to adapt and to optimize the existent process related to the crude oil (being heavy and extra - heavy) and its fractions obtained from distillation processing. Extraction process with different solvents in the supercritical area represents an alternative technique potentially viable when compared to conventional extraction. The supercritical fluid has specific advantages such as: higher yield, better quality of deasphalted oil and the asphalt, and also, the solvent recovery. Furthermore, experimental trials in a pilot scale are considered important tool to study these processes in terms of the operating and economic variables. In accordance to Seider and co-workers (2003), processes in pilot scale make part of the important steps for feasibility definition or not of them. In addition, the pilot process provides significant data for safe process and safety-guard evaluation, to apply in the safety of people and locations.

In this work is presented a proposal for assembling a deasphalting pilot unit which will be operated at different conditions (temperature and pressure) in the normal region (related to liquid phase) and supercritical region.

This study allowed to obtain important results regarding to screening variables of the deasphalting process. In the same sense, results showed that collected data are reliable and they might be used for the implantation in a large scale of the process.

Keywords: Oil, Pilot Plant, deasphalting, Supercritical.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
NOMENCLATURA	xv
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Justificativa.....	3
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo geral.....	5
2.2 Objetivos específicos.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Desenvolvimento de um processo químico	6
3.2 Processo piloto	8
3.3 Petróleo	9
3.3.1 Composição dos Petróleos Crus e dos Produtos Derivados.....	11
3.4 Solventes	13
3.4.1 Fluidos Supercríticos VS. Solventes Líquidos Tradicionais	18
3.4.2 Aplicações de Fluidos Supercríticos	19
3.4.3 Aspectos Econômicos do Uso de FSCs na Indústria	20
3.5 Processo de desasfaltação a propano.....	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Planta virtual	23
4.2 Condições de projeto	23
4.3 Descrição do equipamento	24
4.4 Descrição do processo.....	27
4.4.1 Utilidades.....	27

4.4.2	Cargas e estocagem de matérias-primas	28
4.4.3	Carga de petróleo.....	29
4.4.4	Estocagem e carga de propano	29
4.4.5	Estocagem e carga de CO ₂	31
4.4.6	Estocagem e carga de H ₂ O	32
4.4.7	Sistemas de indicação e controle de temperatura	33
4.4.8	Sistemas de indicação de Pressão.....	33
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	Melhorias do processo	35
5.2	Visualização da planta antes e depois.....	44
5.3	Fluxograma simplificado do processo	45
5.4	Limitações do processo	47
5.4.1	Carga de matéria prima.....	47
5.4.2	Limitações de pressão e temperatura.....	47
5.5	Procedimentos de operação	48
5.6	Manutenção e limpeza.....	50
5.7	Validação do processo com o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	51
6.	CONCLUSÕES	65
7.	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	66
7.1	Trocadores de calor.....	66
7.2	Novo sistema de bombeamento.....	66
7.3	Melhor eficiência de extração.....	66
7.4	Sistema de recuperação do solvente	67
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
ANEXOS	73	
ANEXO 1 - Diagrama de blocos das etapas de um processo.....	73	
ANEXO 2 - Especificações e desenhos da bomba de Propano	75	
ANEXO 4 – Metodologia analítica	81	
A 4.1 Introdução.....	81	

A 4.2 Materiais e Métodos	82
A 4.3 Análise de metais	83
A 4.4 Análise por varredura óptica (Turbiscan).....	83
A 4.5 Análise de viscosidade (cinemática)	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principais produtos petrolíferos Fonte: ENSPM-F1-2005.....	12
Figura 2 Curva PVT do CO ₂	14
Figura 3. Diagrama de fases para um componente puro	16
Figura 4. Planta virtual do processo de desasfaltação	23
Figura 2. Planta piloto de extração.	25
Figura 6. Regulador de pressão	28
Figura 7. Curva de pressão de vapor do propano	30
Figura 8. Curva de equilíbrio de fases do CO ₂	32
Figura 9. Booster projetado e sistema de resfriamento da linha de propano.....	36
Figura 10. Sistema de aquecimento extrator e separador, aquecedores de cerâmica.	38
Figura 11. Diminuição da linha, saída do extrator – entrada vaso separador.....	39
Figura 12. Incorporação das válvulas de bloqueio e micrométrica em um só sistema.....	40
Figura 13. Redução no comprimento do vaso separador.....	41
Figura 14. Redução nas linhas de coleta de amostra.	42
Figura 15. Modificação do sistema de exaustão.....	43
Figura 16. Vista frontal da planta antes das melhorias.....	44
Figura 17. Vista frontal da planta após as melhorias.....	45
Figura 18. Fluxograma simplificado do processo	46
Figura 19. Representação das regiões de extração	53
Figura 20. Análise Turbiscan – Alimentação (RV).....	57
Figura 21. ODES A1. Turbiscan	58
Figura 22. ODES A2. Turbiscan	59
Figura 23. ODES A3. Turbiscan	60
Figura 24. Análise Turbiscan - RASF A1	61
Figura 25. Análise Turbiscan - RASF A2	62
Figura 26. Análise Turbiscan - RASF A3	63
Figura 27. Amostra antes da extração	63
Figura 28. Amostra de ODES (esquerda) e RASF (direita)	64

Figura 29. Representação das propostas futuras..... 68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Atividades do grupo de pesquisa de desasfaltação	3
Tabela 2. Porcentagem em massa dos elementos químicos presentes no petróleo	12
Tabela 3. Propriedades críticas de espécies puras selecionadas	15
Tabela 4. Propriedades físicas médias de gases, fluidos supercríticos e líquidos	16
Tabela 5. Condições de temperaturas e pressões das extrações	52
Tabela 6. Comparação petróleo Alfa e usado nos testes	54
Tabela 7. Comparação ODES (Alfa) e obtidos nos testes	55
Tabela 8. Comparação RASF (Alfa) e obtidos nos testes	56

NOMENCLATURA

LEGENDAS

”	Medida em polegadas
kWh	Medida de potência elétrica em Quilowatt-Hora
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

α	Constante de proporcionalidade
ΔR	Varição da resistência
Δs	Diferença de potencial
ΔT	Varição de temperatura

SIGLAS

CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
DPQ	Departamento de Processos Químicos
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
ODES	Óleo desasfaltado

PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
RASF	Resíduo Asfáltico
RV	Resíduo de vácuo
FSC	Fluido supercrítico

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

1.1 Introdução

Desde que o homem iniciou a transformação da matéria, os processos de produção em larga escala fizeram parte do universo crescente que relaciona o homem com a evolução tecnológica.

As transformações da matéria foram aperfeiçoando-se ao longo do processo evolutivo. Com isso, as técnicas de pesquisa e desenvolvimento, bem como os próprios processos de transformação, também acompanharam essa evolução baseados na necessidade de abastecimento da crescente demanda gerada com o aumento populacional.

Os processos industriais aperfeiçoaram-se criando diversas etapas inseridas dentro do contexto macro que vai desde a ideia inicial de um novo processo até a produção propriamente dita. Essas etapas englobam estudos como: estudos científicos, avaliações físico-químicas das transformações da matéria, testes iniciais em pequena escala, simulações, avaliações de segurança, construção do processo, e finalmente, um contínuo acompanhamento durante o tempo de vida útil desse processo.

Dentro desse contexto, como alternativa aos testes em pequena escala, nasceram os processos chamados de plantas piloto. Tais processos reduzem significativamente o tempo de resposta e o custo da primeira concretização da ideia inicial. A grande vantagem nessa etapa é que com o tempo e o custo reduzidos obtêm-se dados importantes e vitais para o aprimoramento do processo podendo até gerar informações que levem ao abandono da ideia inicial, evitando assim, prejuízos futuros.

A proposta deste trabalho é descrever os processos de desenvolvimento, montagem e testes de uma unidade piloto de extração supercrítica no laboratório de Processos de Separação do Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química (FEQ – UNICAMP).

Introdução

A planta piloto é usada para processos de desasfaltação em condições normais e supercríticas, usando como matérias primas resíduos de petróleo, solvente derivados do próprio petróleo, água, CO₂, álcoois e outros compostos conforme necessidade.

1.2 Justificativa

A importância vital dos processos em escala piloto no contexto global de um processo industrial motivou o grupo de pesquisa a realizar um projeto de montagem e validação de uma unidade piloto no LOPCA/LPDS da FEQ da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Este projeto foi elaborado em conjunto com a FINEP e tem como objetivo descrever os processos de desenvolvimento, montagem e testes de uma unidade piloto de extração supercrítica no laboratório de Processos de Separação do Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química (FEQ – UNICAMP).

O projeto teve participação de uma equipe, que desenvolveu em conjunto às atividades, onde cada membro focou-se em questões particulares para o benefício do grupo e seu crescimento acadêmico profissional.

Na Tabela 1 são demonstrados os tópicos das atividades de cada membro do grupo.

Tabela 1: Atividades do grupo de pesquisa de desasfaltação

Integrantes do grupo de pesquisa	Contribuições do grupo
Viktor Osvaldo Cardenas Concha	Montagem da planta piloto; Extração de cortes leves ainda presentes no RV utilizando propano como solvente de extração. Estudo computacional do processo de desasfaltação (Aspen Plus); Avaliação dos produtos obtidos das diferentes amostras estudadas (RV 500°C +).
Erika Tomie Koroishi	-Ensaio de caracterização para avaliar o comportamento dos produtos obtidos na unidade de desasfaltação da refinaria; -Montagem, modificações e comissionamento da unidade piloto de desasfaltação supercrítica utilizando o solvente CO ₂ ; -Simulação utilizando o software desenvolvido por Rezende (1998); - Comissionamento e validação da unidade piloto de desasfaltação

	supercrítica utilizando o solvente propano.
Leandro Lodi	<ul style="list-style-type: none">- Montagem da planta piloto:<ul style="list-style-type: none">a) Decisão de não recuperar o solvente em um primeiro momento e validar apenas a extração;b) Inserção de aquecimento nas linhas de alimentação de solvente ao extrator para possibilitar o melhor controle da temperatura na extração;c) Inserção de aquecimento na válvula e linha de saída de RASF do extrator para evitar a solidificação do mesmo durante a retirada do extrator;d) Instalação de vaso de alimentação pressurizado para possibilitar o uso de solventes na fase líquida nas condições ambiente, tais como água, álcoois, gasolinas, querosenes;e) Instalação de mais uma bomba conectada ao vaso pressurizado para possibilitar futuros testes com os solventes líquidos citados acima no item d;- Rediscussão do conceito do processo e reavaliação do procedimento para retirada das amostras;- Validação da planta piloto com a realização de testes de extração com GLP e comparação com os resultados dos processos de extração a propano realizado nas plantas de Petrobras. Análise dos dados apresentada no item 5.7 – Validação da planta piloto com GLP.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Montagem, partida e validação dos equipamentos da uma unidade piloto no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) - UNICAMP usando como produto de extração resíduos de petróleo e como solvente extrator o GLP.

2.2 Objetivos específicos

- Possibilitar a obtenção de dados que permitam a comparação com métodos tradicionais de desasfaltação;
- Permitir a variação em grande amplitude das variáveis de processo, tais como pressão, temperatura e composições tanto dos solventes quanto dos resíduos de petróleo;
- Possibilitar a operação, nas fases líquida e supercrítica de diferentes solventes extratores, tais como, H₂O, CO₂, álcoois e derivados de petróleo;
- Tornar um processo de fácil operação sem restrições aos futuros pesquisadores e seus trabalhos;
- Selecionar equipamentos, *lay out* e segurança do processo levando em consideração as propriedades físico-químicas das substâncias que serão utilizadas, bem como, as variações das condições de processo que o sistema será submetido;
- Instalar um processo seguro e confiável aos pesquisadores e às instalações do LDPS/FEQ.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Desenvolvimento de um processo químico

Desde a ideia inicial até a concepção de um projeto propriamente dito são necessárias importantes etapas de avaliações envolvendo estudos bibliográficos, análises de segurança, testes em plantas piloto, simulações, projetos detalhados, discussões dos resultados e projeto final.

Conforme apresentado no ANEXO 1 a criação do processo é definida como a primeira etapa de um conjunto de avaliações, as quais, fazem parte da primeira decisão da viabilidade do mesmo. Esta etapa seguida da identificação simplificada do problema e estudos bibliográficos inclui a criação de um banco de dados preliminar com as informações de todas as substâncias que farão parte deste.

Posteriormente, os experimentos em bancada apresentam os primeiros resultados reais bem como os primeiros dados do processo, incluindo velocidade de reação, comportamento do sistema frente às mudanças de temperatura e pressão, separação de fases e dificuldades de obtenção do produto desejado.

Com essas informações pode-se fazer a seleção dos equipamentos envolvidos e a primeira avaliação econômica de viabilidade. Encontra-se nesse ponto a primeira etapa de uma das decisões do processo, caso a avaliação econômica não seja promissora certamente o abandono do processo será inevitável, uma vez que, com o avanço das próximas etapas certamente o custo será aumentado tornando o processo ainda mais inviável.

Tendo na primeira etapa a possibilidade do lucro bruto ser favorável, prossegue-se com as avaliações em paralelo expostas a seguir:

a) Avaliação da possibilidade do processo ser controlável. Nesta etapa é feita a avaliação da possibilidade de controle do processo em questão, bem como sua árvore de controle, seu fluxo de controle e simulação dinâmica para certificação do controle das variáveis em questão.

Revisão bibliográfica

b) Síntese do processo detalhado, métodos numéricos e algoritmos. Aqui são importantes as avaliações dos métodos de separações que serão necessários para o desenvolvimento do projeto. Também é necessária a avaliação da primeira lei da termodinâmica que fornecerá dados para o custo e dimensionamento do sistema energético envolvido. Por fim, a integração energética finaliza essa etapa otimizando os processos de troca térmica, possibilitando a redução dos custos energéticos aumentando assim a viabilidade do projeto.

c) Desenvolvimento de uma situação padrão. Nesta etapa começam as etapas de desenvolvimento dos projetos de engenharia. Primeiramente ocorre a criação do fluxograma do processo com a seleção dos equipamentos e a integração entre eles, para posteriormente propor um *lay out* do processo. O mais importante nesta etapa é o desenvolvimento de testes criteriosos em planta piloto, os quais, em conjunto com as outras etapas consolidarão um conjunto de informações que serão consideradas em uma nova avaliação sobre a continuação ou abandono do processo, dependendo de sua viabilidade. Caso o mesmo não seja promissor é solicitada uma reavaliação dessa etapa, pelo fato de que a consolidação das informações contidas nesse ponto pode variar muito de acordo com os critérios seguidos, podendo, a partir de uma avaliação mais detalhada das informações, tornar o processo que antes era inviável a ser viável economicamente.

Com a possibilidade do processo ainda ser promissor segue-se para a etapa de detalhamento. Nessa etapa são necessárias as avaliações de detalhamento dos equipamentos envolvidos, das utilidades, da estimativa do capital e dos custos, incluindo os custos fixos com a montagem do processo e os custos variáveis (despesas) com a produção. Para o bom desenvolvimento dessa etapa, são necessárias trocas de informações com as etapas de simulação e controle, pré-avaliação da posta em marcha e a possibilidade da adição de outros equipamentos não envolvidos até o momento. Nessa fase estão compreendidas as avaliações de segurança do processo como HAZOP e de itens relacionados à segurança, que serão dispostos nos relatórios dos testes em laboratório e em planta piloto.

De posse dos dados chega-se em mais uma etapa de decisão sobre a continuação do projeto ou não. Nessa etapa pergunta-se se o projeto ainda é possível. Em caso negativo, será necessário também questionar à equipe do projeto se o mesmo ainda é promissor

retorna-se à fase de desenvolvimento, caso contrário abandona-se o mesmo. Em caso afirmativo, torna-se necessária a apresentação de todos os resultados até o momento.

Para a etapa de apresentação é necessário que a mesma seja feita de forma oral a toda equipe de projeto e principalmente aos patrocinadores. Nesta apresentação são explanadas todas as etapas desenvolvidas até o momento, bem como as principais decisões e principalmente as avaliações econômicas envolvidas, pois essa é a etapa final onde o projeto estará definido e será executado.

Todos os questionamentos levantados durante a apresentação também deverão ser levados em conta e rigidamente avaliados para a próxima etapa.

Uma vez encerradas todas as etapas anteriores o projeto está decidido e será implantado. Com isso, inicia-se o projeto final para a construção e posta em marcha. Nesta etapa são elaborados os fluxogramas de equipamentos, isométricos das tubulações, *lay out* dos equipamentos, diagramas da instrumentação e malhas de controle, elaboração do software de controle e cronograma de construção.

Finalmente para a implantação de um projeto químico qualquer, segue-se o cronograma de construção e montagem com posterior posta em marcha pela equipe pré-determinada de acompanhamento. Essa equipe irá acompanhar o processo até que se atinja o estado estacionário e a definição dos parâmetros operacionais pré-estabelecidos nas etapas de conceito e testes já descritas.

3.2 Processo piloto

Conforme Seider et al. (2003) um processo em planta piloto é um sistema suficientemente capaz de produzir quantidades de produtos, os quais possam ser avaliados e testados. Poucos processos, os quais incluem as reações químicas podem ser construídos sem que estes antes sejam produzidos em plantas piloto. O investido tempo e custos despendidos com os testes podem ser de extrema preciosidade para um passo importante na concepção e construção do novo processo.

Dentre os principais passos a serem avaliados nos processos em planta piloto podem ser destacados como:

Revisão bibliográfica

- a) Definição dos tempos estimados durante a concepção conceitual do projeto. Na elaboração do projeto conceitual sempre é levada em conta a estimativa de produção para a determinação da capacidade do processo proposto. Diante disso, surge a necessidade de definir a estimativa dos tempos de cada etapa. Nos processos pilotos esses tempos são reavaliados e comparados com os propostos no conceito e nas simulações ocorrendo, se necessário, ajustes nos tempos propostos anteriormente;
- b) Avaliação das etapas de reação, eficiência e geração de subprodutos. Nos processos em unidade piloto esses dados, bem como o tempo de processo poderão ser confirmados.
- c) Sistematização da operabilidade do processo. Todas as etapas do processo as quais abrangem o processo desde as cargas das matérias primas até a retirada do produto final, envolvem inúmeras etapas operacionais. Neste caso, as avaliações em planta piloto servem para determinar como cada etapa poderá ser executada, ou seja, como inserir a matéria prima, como retirar o produto do reator e como proceder com as etapas posteriores de tratamento final. Nessa sistematização de operabilidade e de vital importância à segurança dos processos, dos operadores e instalações.
- d) Avaliação das etapas de controle: Processos em pequena escala também podem fornecer importantes dados na avaliação das malhas de controle adotadas durante as simulações.

Com isso, as etapas citadas e quaisquer outros comportamentos diferentes dos encontrados na literatura ou estimados deverão ser rigidamente relatados à equipe de projeto, pois essas informações servirão para tornar o processo mais competitivo ou até mesmo determinar as mudanças das etapas do processo, que impossibilitarem a produção propriamente dita.

3.3 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

Revisão bibliográfica

variáveis de substâncias estranhas 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”.

O petróleo não é uma mistura homogênea de hidrocarbonetos, e tão pouco uma mistura uniforme. 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 presença outros elementos, tais como, enxofre, nitrogênio, oxigênio, e metais (vanádio, ferro e cobre).

A caracterização e o estudo da química do petróleo tornam-se complexos devido à existência de inúmeros 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 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.

3.3.1 Composição dos Petróleos Crus e dos Produtos Derivados

Os petróleos crus apresentam características físicas e químicas muito variáveis de um campo de produção a outro, inclusive dentro da mesma jazida. A classificação mais simples, mas não menos importante quanto aos resultados econômicos é a classificação em 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 num sistema fechado sobre pressão e temperatura elevada. As características físico-químicas das amostras obtidas foram estudadas e comparadas com o petróleo cru original.

Cárdenas et al. (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.

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 a outro as proporções das diferentes frações obtidas são muito variáveis. Além disso, pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais são encontrados nessa mistura coloidal. A Tabela 2 exibe a composição elementar média do petróleo.

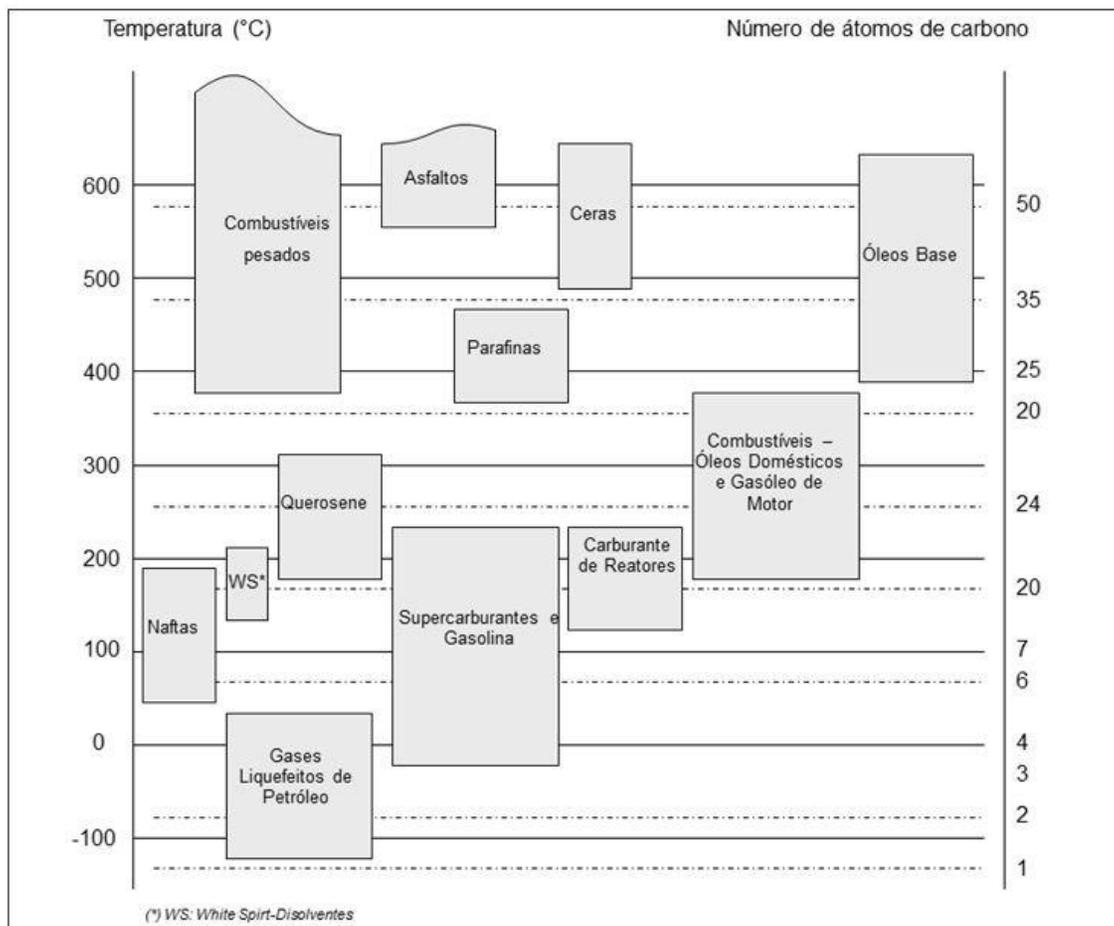


Figura 1. Principais produtos petrolíferos Fonte: ENSPM-F1-2005

Tabela 2. 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

3.4 Solventes

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).

Na Figura 2 observa-se a representação gráfica de todos os estados de equilíbrio possíveis de uma substância pura, no caso o CO_2 . No gráfico podem-se distinguir zonas de uma única fase sólida, líquida e gasosa, zonas onde coexistem duas fases em equilíbrio e a linha tríplice onde as três fases se encontram em equilíbrio a uma única pressão e temperatura. O ponto crítico (indicado na figura) é definido pela sua temperatura T_c , pressão P_c e volume específico V_c .

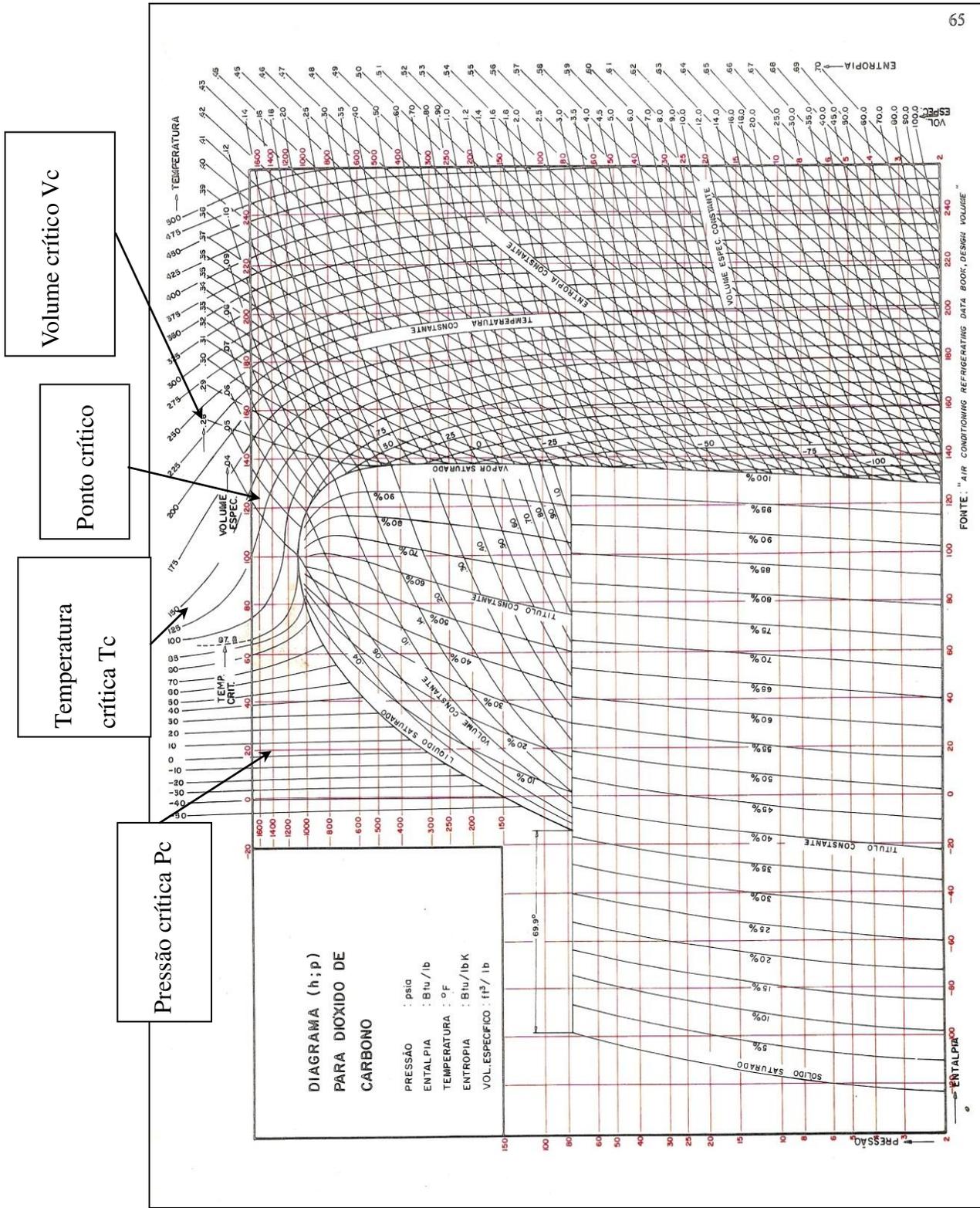


Figura 2 Curva PVT do CO₂

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 sólidos, líquidos ou gás e denominam-se fluidos supercríticos. Uma definição mais adequada seria aquela dada por DARR & POLIAKOFF (1999), a qual: 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 ³ /mol)
Água	18,02	647,1	220,55	55,9
Dimetil éter	42,00	400,0	52,40	178,0
Dióxido de carbono	44,01	304,2	73,83	94,0
Etano	30,07	305,3	48,72	145,5
Etanol	46,07	513,9	61,48	167,0
Etil acetato	88,11	523,3	38,80	286,0
Etileno	28,05	282,3	50,40	131,0
n-Hexano	86,00	507,5	30,1	368,2
Propano	44,10	369,8	42,48	200,0

FONTE: Tese Cardenas 2010

Uma visão mais simplificada da Figura 3 se obtém projetando dita 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 inferiormente a zona supercrítica. Acima do ponto crítico de uma substância pura não pode existir equilíbrio líquido-vapor.

Conforme Figura 3 podemos perceber a ocorrência das três fases: sólida, líquida e gasosa em função da relação pressão versus temperatura.

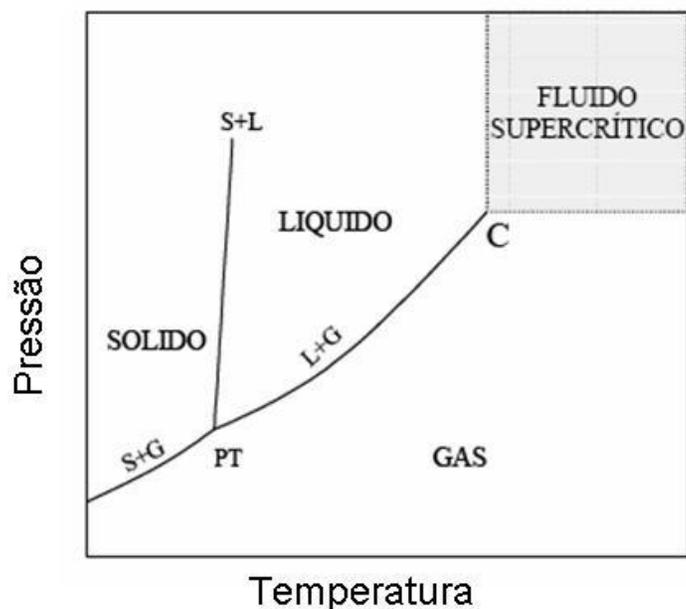


Figura 3. Diagrama de fases para um componente puro

Propriedades Físicas dos Fluidos Supercríticos

Como se pode 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 a 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, fluidos supercríticos e líquidos

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

Fonte: ESPINOZA, 2001.

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

difusão uma ordem de magnitude superior e viscosidades 100 vezes menores às dos solventes líquidos resultam numa grande penetração do fluido em matrizes sólidas com altas velocidades de transferência de soluto no fluido supercrítico. Adicionalmente, em regiões onde um FSC (fluido supercrítico) 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 seu poder solvente constitui uma característica chave que pode ser usada para controlar comportamentos de fase, processos de separação (extração supercrítica), velocidades e seletividades em reações químicas e morfologias em processos de materiais.

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

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

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

3.4.1 Fluidos Supercríticos VS. Solventes Líquidos Tradicionais

As operações de separação que utilizam dos FSCs 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 tem um destaque, além de serem substitutos em aplicações clássicas, suas características únicas permitem explorar novas aplicações, muitas das quais tem sido levadas rapidamente a escala industrial. Os três fluidos mais utilizados na tecnologia de fluidos supercríticos são: dióxido de carbono, água e propano.

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

Água supercrítica 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 CO₂, como a água supercrítica, são vistos como solventes verdes que permitem gerar processos ambientalmente amigáveis com recuperação e reciclo de contaminantes.

O propano compete em muitas aplicações supercríticas ou quase críticas com o dióxido de carbono, sendo assim é inevitável uma comparação entre ambos. Como pode ser observado na Tabela 3, o propano tem uma pressão crítica de 4,2 MPa, de modo que permite trabalhar a pressões mais baixas que as do CO₂, reduzindo assim os gastos com compressão, ainda, o poder solvente do propano é maior que o do dióxido de carbono.

Também não é tóxico, mas seu uso está mais restrito por ser um solvente inflamável. Destaca-se que o propano está ganhando popularidade, seja por suas propriedades termo físicas, 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 CO₂.

3.4.2 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, e posteriormente em extração de aromas, corantes na indústria farmacêutica e cosmética. Atualmente existem plantas similares nos Estados Unidos, França e Itália; China e Coreia contam com plantas de extração supercrítica para obtenção de produtos farmacêuticos; Índia para extração de espécies e aromas; plantas de escala mediana na Espanha e Inglaterra aplicam cromatografia supercrítica para a obtenção de nutracêuticos e os Estados Unidos opera uma das maiores plantas do mundo em fabricação de pinturas.

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

- Extração, refino e fracionamento de óleos comestíveis, graxas e ceras: A extração refere-se à separação de alguns solutos presentes em materiais naturais sólidos, tais como sementes, frutos ou casca de cítricos. O termo refino se aplica à separação de determinados compostos como 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;
- Extração de aromas, espécies e óleos essenciais (UDAYA SANKAR, 1994) e extração de terpenos de óleos cítricos (BUDICH *et al.*, 1999);

Revisão bibliográfica

- Aplicações farmacêuticas: Os fluidos supercríticos podem ser usados para encapsular drogas em matrizes poliméricas, fracionar misturas de proteínas e esterilizar organismos bacterianos;
- Cromatografia supercrítica: Esta técnica permite separar compostos de elevada massa molar e termolábeis que não podem ser separados por cromatografia gasosa;

Outras aplicações dos fluidos supercríticos

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

3.4.3 Aspectos Econômicos do Uso de FSCs na Indústria

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

- ✓ A produção mundial de óleos, 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;

Revisão bibliográfica

- ✓ 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.

3.5 Processo de desasfaltação a propano

A desasfaltação por solvente consiste em um processo de extensão da destilação a vácuo, atualmente, é um processo adicionado às refinarias de petróleo. Antes do uso deste 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).

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 gásóleo, 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 as 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 a sua densidade. Dessa maneira, a magnitude das mudanças de temperatura e pressão no propano resulta em resultados diferenciados comparando com outros líquidos (WILSON *et al.*, 1936).

ZHAO *et al.* (2005) observaram que a razão solvente/óleo utilizada na desasfaltação supercrítica é uma das variáveis mais importantes. 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 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 resultou na divisão 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.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Planta virtual

Como base para a seleção de quais equipamentos seriam necessários ao processo foram levadas em consideração simulações obtidas nos trabalhos CÁRDENAS (Tese Doutorado 2010) e KOROISHI (Tese Doutorado 2010) desenvolvidos nos próprios laboratórios LOPCA e LPDS/ UNICAMP pelo software ASPEN Plus[®] conforme Figura 4.

A Figura 4 mostra um processo virtual o qual foi usado como base para o desenvolvimento do processo piloto apresentado neste trabalho.

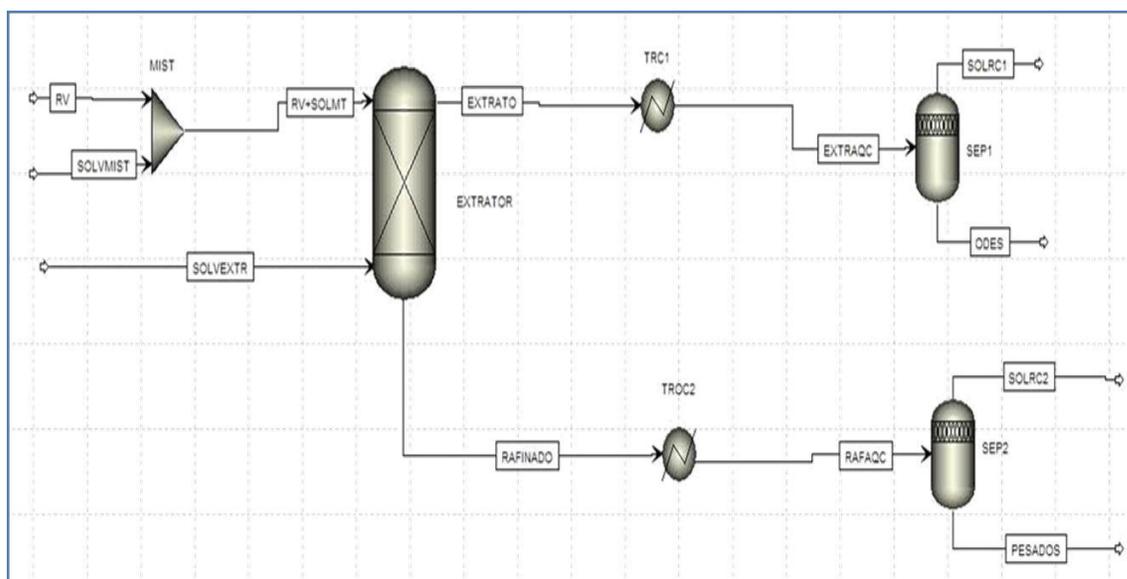


Figura 4. Planta virtual do processo de desasfaltação

Fonte: CÁRDENAS (Tese Doutorado 2010)

4.2 Condições de projeto

Para a concepção de um projeto, tanto em escala industrial como em escala piloto, sempre são levadas em consideração como parâmetros de projeto, as condições físico

químicas das substâncias envolvidas, ou seja, os limites os quais o processo será submetido em termos de pressões, temperaturas, composição das substâncias e necessidade de produção. Esses parâmetros determinarão a configuração do processo, bem como seu dimensionamento e principalmente seu grau de proteção.

As condições, que foram estabelecidas para o processo em questão foram baseadas em dois critérios principais:

1º - Necessidade do desenvolvimento dos testes com as substâncias descritas neste trabalho;

2º - Condições físico-químicas das substâncias descritas na Tabela 3.

4.3 Descrição do equipamento

A planta piloto desenvolvida pelo LOPCA/LDPS e CENPES/PETROBRAS com o apoio da FINEP, foi projetada para representar a nível laboratorial o processo de desasfaltação convencional e atuar em estado supercrítico, além de servir como modelo para validar as simulações, as quais foram feitas no simulador comercial Aspen Plus[®] 2006 apresentadas nos trabalhos de KOROISHI.(2010) e CÁRDENAS.(2010). O equipamento pode ser considerado versátil devido a sua flexibilidade em relação aos solventes de extração e por facilitar alterações na operação.

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

Materials e métodos

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 (Coel – HW500).

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

Na Figura 5, observa-se unidade piloto instalada no LOPCA/LDPS.

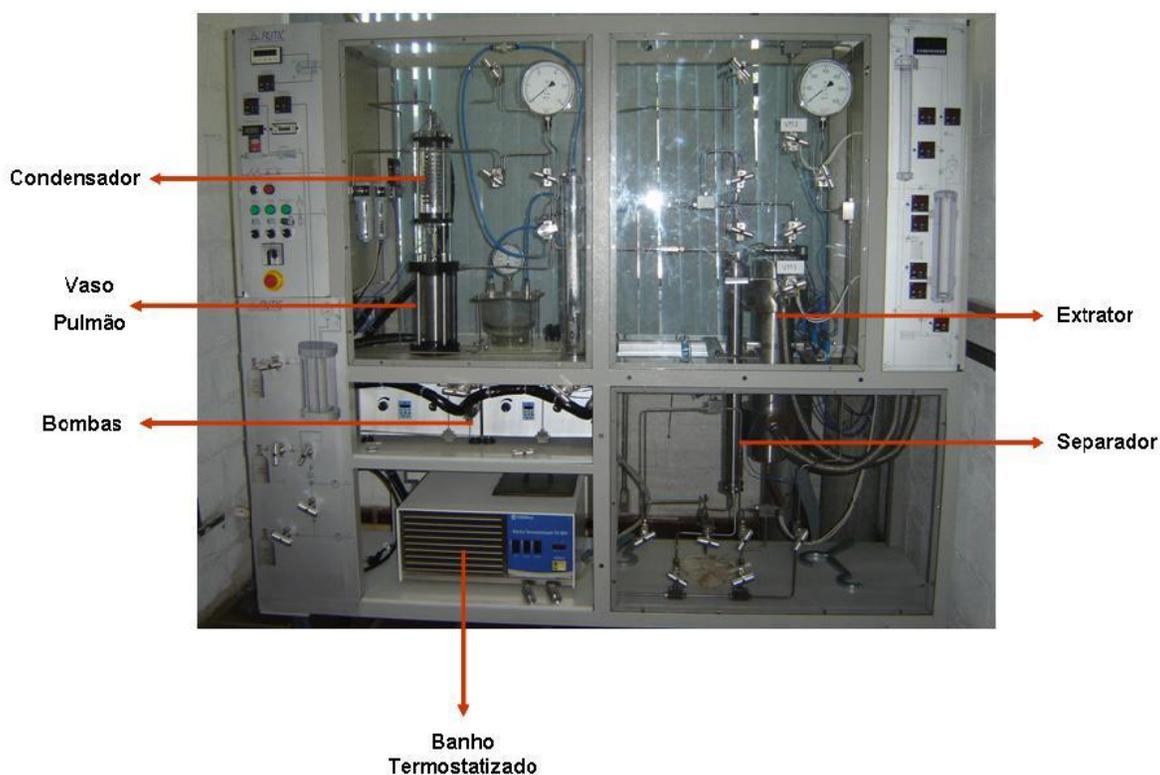


Figura 2. Planta piloto de extração.

Primeira etapa: Entrada

Este módulo é constituído por 3 linhas paralelas que permitem tanto a entrada do solvente como de um co-solvente, assim como os gases responsáveis pela limpeza do sistema.

Para a introdução do solvente existem duas bombas de deslocamento positivo (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 co-solvente na linha.

Para garantir o escoamento do solvente e do co-solvente no estado líquido, utiliza-se um sistema de refrigeração (TECNAL – Banho Termostatizado TE – 184) com indicação digital de temperatura do fluido refrigerante (mistura etilenoglicol + água) que resfria toda a linha, mantendo o fluido bombeado na fase líquida. Mais detalhes desse sistema serão apresentados no item 4.4.4.

Segunda etapa: Extração

É composta por um extrator de 3L projetado para trabalhar até 700 bar com um aquecimento interno controlado construído em Aço Inox 316L. No interior do extrator encontram-se um termopar que mede a temperatura de operação e um sensor de pressão. Ao redor, tanto na parte superior como inferior, 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 refluxo da mistura. Nas tubulações de saída do extrator existe a linha de medição de pressão com válvula de segurança ou escape.

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, capas 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.

Na tubulação de saída do separador há um manômetro (ZÜRICH PLN-2) que permite monitorar a pressão interna do separador, na mesma tubulação encontram-se dois filtros (FESTO), que impedem a passagem de impurezas ao totalizador de fluxo (DWYER – GFM-2111).

Quarta etapa: Recuperação de solvente

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

4.4 Descrição 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 descritos a necessidade das utilidades, carga das matérias primas, operação dos equipamentos durante o processo de extração e finalmente a manutenção e limpeza.

4.4.1 Utilidades

As utilidades necessárias a este processo foram:

- ✓ Ar comprimido com a pressão de alimentação de 7 bar em linha de ½". Foram instaladas também reguladores de pressão conforme Figura 6 – Regulador de

pressão nos pontos de alimentação aos equipamentos conforme necessidade e que serão descritos abaixo juntamente com às cargas das matérias primas;



Figura 6. Regulador de pressão

- ✓ Alimentação de energia elétrica em 220volts e potência em torno de 10 kWh para as resistências elétricas e painel de controle.

4.4.2 Cargas e estocagem de matérias-primas

Para as cargas das matérias-primas serão descritas todas as possibilidades do equipamento sem necessariamente ocorrerem todas durante o mesmo processo de extração, ou seja, embora a matéria-prima a ser extraída seja sempre petróleo, os solventes de extração podem variar em cada novo experimento.

4.4.3 Carga de petróleo

O petróleo a ser carregado precisa ser pré-aquecido a temperatura em torno de 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 em função do tamanho do extrator deve ser de no máximo 1L (em torno de 1 kg). Conforme testes, caso a quantidade exceda 1L, aos iniciar o bombeamento, com o solvente ainda na fase gasosa, o petróleo acaba sendo arrastado para o separador. Isso ocorre porque o solvente na fase gasosa pode ficar enclausurado embaixo da fase líquida do petróleo.

4.4.4 Estocagem e carga de propano

Para estocagem de propano é usado um cilindro de 45 kg com propano nas fases líquida e gasosa. Como a necessidade do uso dessa matéria prima está condicionada à fase líquida, 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 propano é usada uma bomba de deslocamento positivo tipo pistão com capacidade em torno de (1 L/min a 100 bar). O acionamento é feito de forma manual pelo comando de um acionador de alimentação de ar comprimido tipo pedal. O controle da vazão de alimentação pode ocorrer em função do número de acionamentos do comando manual por tempo.

Para o bombeamento de propano 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 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 7 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 gasoso dentro das tubulações e equipamentos impedindo, com isso, o bombeamento.

No ANEXO 2 são apresentadas as especificações e desenhos da bomba, conforme o fabricante.

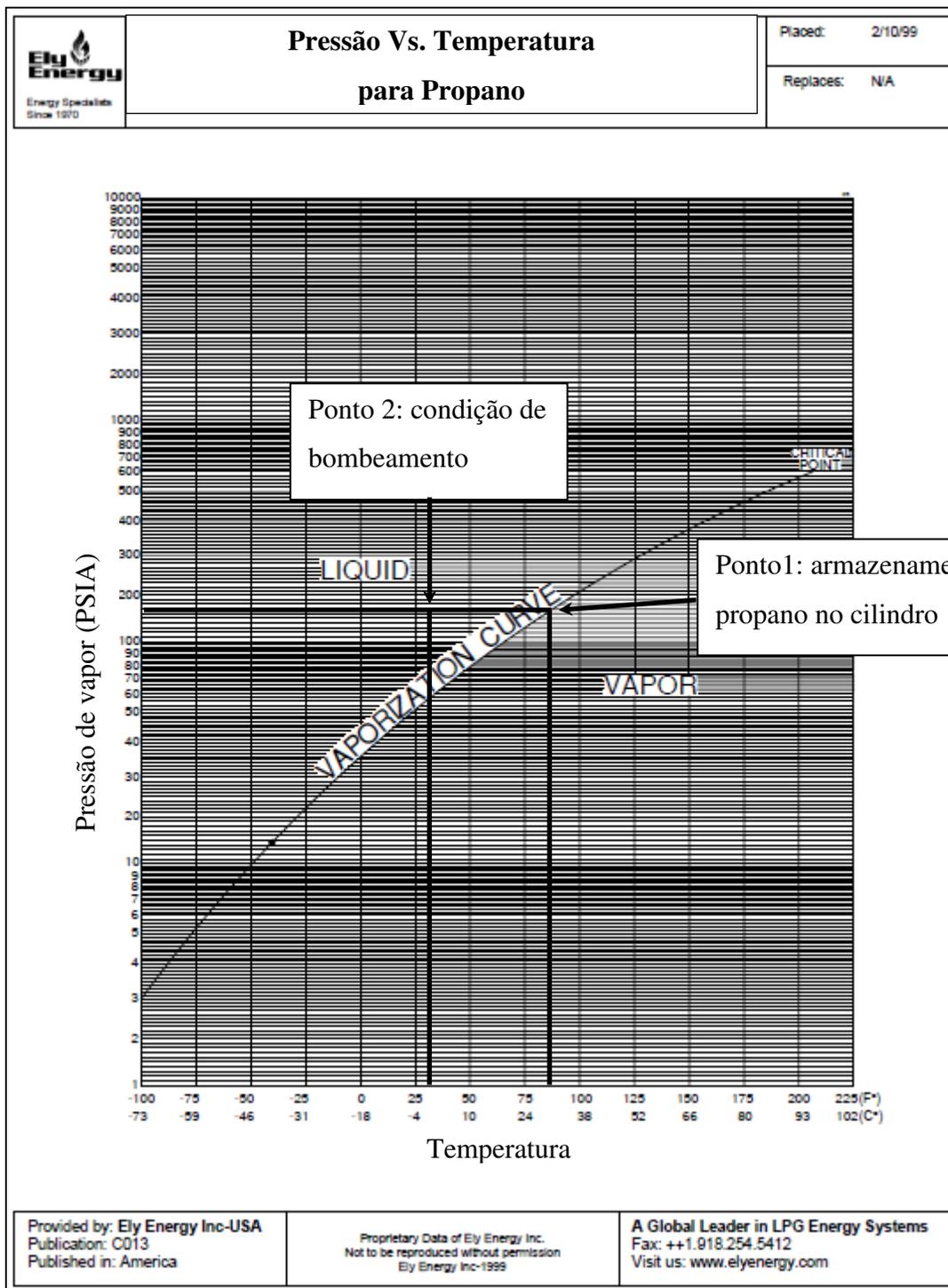


Figura 7. Curva de pressão de vapor do propano

4.4.5 Estocagem e carga de CO₂

Para estocagem de propano é usado um cilindro de 12 kg com CO₂ nas fases líquido e gasoso. Como a necessidade do uso dessa matéria prima está condicionada à fase líquida, 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 CO₂ 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 relacionado à curva de equilíbrio de fases.

O acionamento é feito de forma manual pelo comando de um acionador de alimentação de ar comprimido tipo pedal. O controle da vazão de alimentação pode ocorrer em função do número de acionamentos do comando manual por tempo.

Para o bombeamento de CO₂ 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 8 é apresentado um exemplo de mudança de fase e como o processo de bombeamento pode ser melhorado para evitar a cavitação.

No ANEXO 3 - Especificações e desenhos da bomba de CO₂ e H₂O são apresentados as especificações e desenhos da bomba conforme o fabricante.

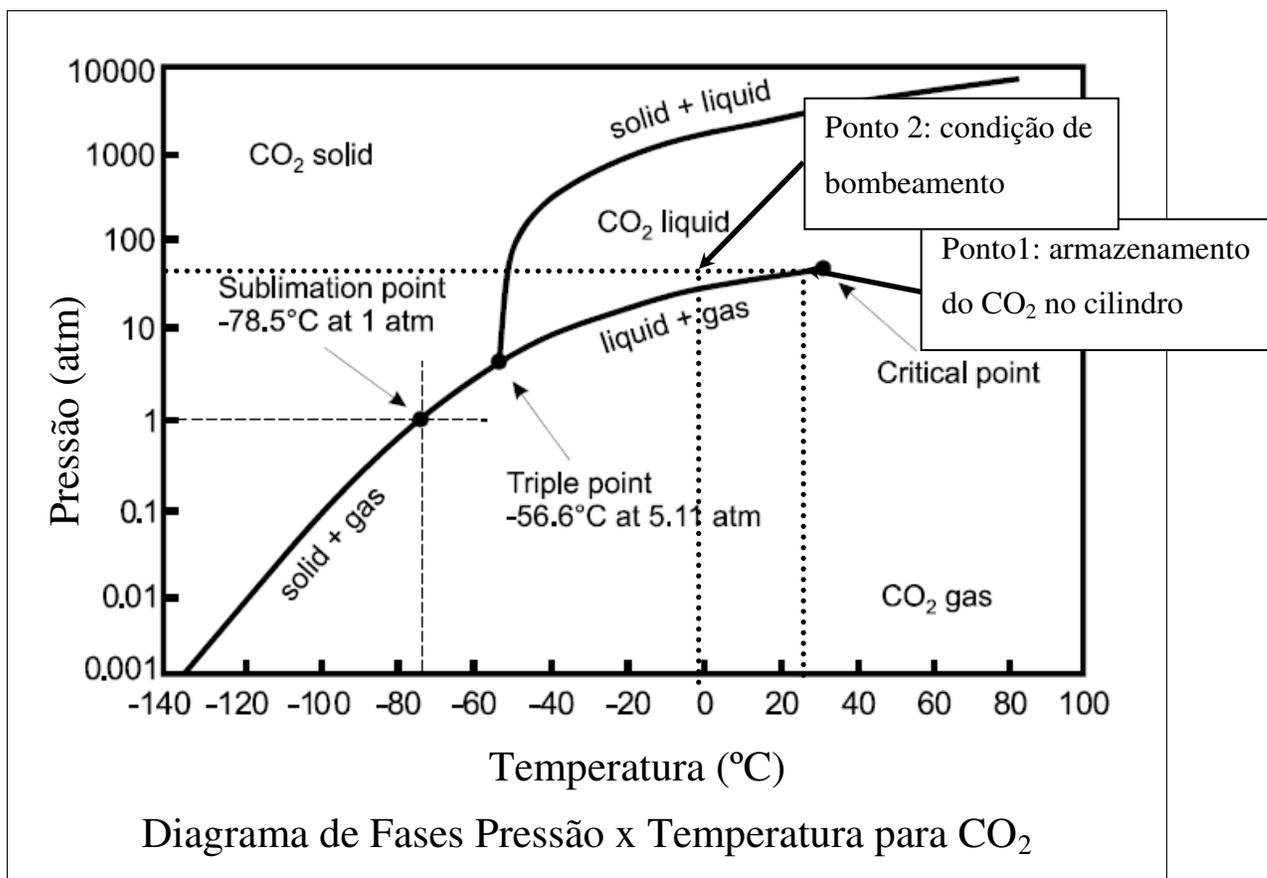


Figura 8. Curva de equilíbrio de fases do CO₂

Adaptado de: <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/CarbonDioxide.pdf>

4.4.6 Estocagem e carga de H₂O

Para estocagem de H₂O é usado um cilindro de 5L com água na fase líquida. Esse vaso de estocagem também contém um tubo indutor (pescador) imerso na fase líquida até próximo ao fundo. O vaso é pressurizado com ar comprimido a pressão mínima de 1,5 bar, pressão necessária requerida pela bomba a sua jusante.

Para o bombeamento da água pode ser usada uma bomba de deslocamento positivo tipo pistão com a capacidade cerca de 120mL/min.

O acionamento é feito de forma manual pelo comando acionador de alimentação de ar comprimido tipo pedal. O controle da vazão de alimentação pode ocorrer em função do número de acionamentos do comando por unidade de tempo.

Esse sistema pode também usar diferentes solventes para a extração, bastando apenas, que o composto (solvente) na CATP (condições ambientes de temperatura e pressão) esteja na fase líquida, como por exemplo, álcoois e outros derivados de petróleo etc.

No ANEXO 3 são apresentadas as especificações e desenhos da bomba conforme o fabricante.

4.4.7 Sistemas de indicação e controle de temperatura

Para o sistema de aquecimento foram instaladas resistências tipo capas térmicas que envolvem os equipamentos (extrator e separador), alimentadas com tensão de 220volts.

Para o extrator foram instaladas três resistências tipo capas com a potência somada de 2000watts e para o separador foram instaladas quatro resistências com potência somada de 1000watts.

Para o aquecimento das linhas de carga de propano entre a bomba/extrator e descarga de produto de fundo do extrator foram utilizadas resistências tipo cordão de aquecimento envolvendo as linhas em forma espiral.

Todas as resistências elétricas têm sistema de controle automático com indicação da temperatura e possibilidade de variação de *set point* conforme necessidade. Esses sistemas de controle são compostos por *displays* de leitura com termopares tipo J e resistências ligadas a controladores, ou seja, para cada resistência ou conjunto de resistências necessariamente tem-se um sistema de controle.

4.4.8 Sistemas de indicação de Pressão

Os indicadores de pressão são compostos por indicadores analógicos e digitais ligados aos equipamentos. Para maior segurança foram instalados no extrator dois instrumentos medidores de pressão: um tipo digital com display de leitura, unidade seladora

Materiais e métodos

e capacidade de variação de pressão atmosférica até 1000 bar, outro tipo tubo de *pitot* com leitura analógica em um ponteiro com variação de pressão atmosférica até 600 bar.

A indicação de valores nos instrumentos de controle do bombeamento e no separador é digital, com um indicador em cada um dos sistemas citados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Melhorias do processo

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

Por muitas oportunidades tentou-se colocar o equipamento em partida para a realização dos experimentos iniciais, no entanto alguns problemas durante a execução foram observados e alterações foram necessárias.

Como já mencionado anteriormente o aparelho é dividido em quatro partes: entrada, extração, saída e recuperação de solvente. Sendo assim, são descritas as alterações efetuadas em cada uma delas, buscando o melhor funcionamento do equipamento.

Primeira parte: Entrada

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

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

Para realizar o deslocamento dos solventes, observou-se que as bombas projetadas inicialmente não atendiam às necessidades do projeto, sendo assim, foram necessárias outras bombas. O motivo de substituir as bombas já existentes é que elas além de apresentarem cavitação constante, apresentavam uma vazão muito baixa para necessidades do projeto, além de não alcançar a pressão desejada dentro do extrator.

Depois de pesquisar sobre quais seriam os dispositivos apropriados para deslocar o propano chegou-se a conclusão que os *boosters* eram os mais adequados (Figura 9). Sendo assim, projetou-se um *booster* com as especificações apropriadas para o sistema montado e em seguida foram substituídos. O *booster* construído tem como vantagens: bombeamento nos dois sentidos; alcance de pressões de até 163 bar (regulada pela linha de ar comprimido, envolvendo questões de segurança e instalação do laboratório), apresenta fluxos de aproximadamente 1000 mL/min (fluxos estes muito acima dos apresentados pelas bombas anteriores). Além disso, o sistema de resfriamento consegue manter a temperatura necessária para bombear o propano em estado líquido.

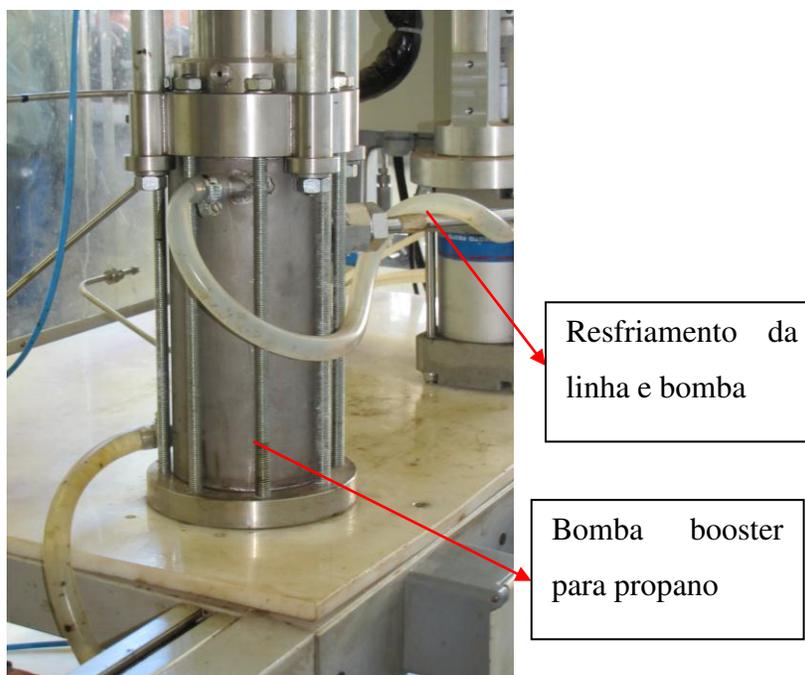


Figura 9. Booster projetado e sistema de resfriamento da linha de propano

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

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

O sistema de resfriamento continua o mesmo (banho termostatizado TE – 184), não necessitando de alterações, pois esse consegue manter o resfriamento necessário.

Segunda parte: Extração

Quanto ao sistema de extração, no que se refere ao extrator, dimensões e especificações técnicas, não foram alteradas. Em relação ao sistema de aquecimento realizou-se um estudo e conseqüente modificação. As resistências adaptadas ao extrator mostraram-se incapazes de para alcançar à temperatura de operação desejada. Assim, novas resistências foram dimensionadas, sendo 4 capas ou anéis formados por placas cerâmicas, as quais proporcionam um aquecimento mais rápido, uniforme e eficiente do que o anterior. O conjunto de resistências foi colocado nas extremidades do extrator e na parte intermediária permitindo um aquecimento uniforme do sistema. As novas resistências foram projetadas para trabalharem até 1000 watts, potência suficiente para alcançar as temperaturas desejadas no extrator (Figura 10).

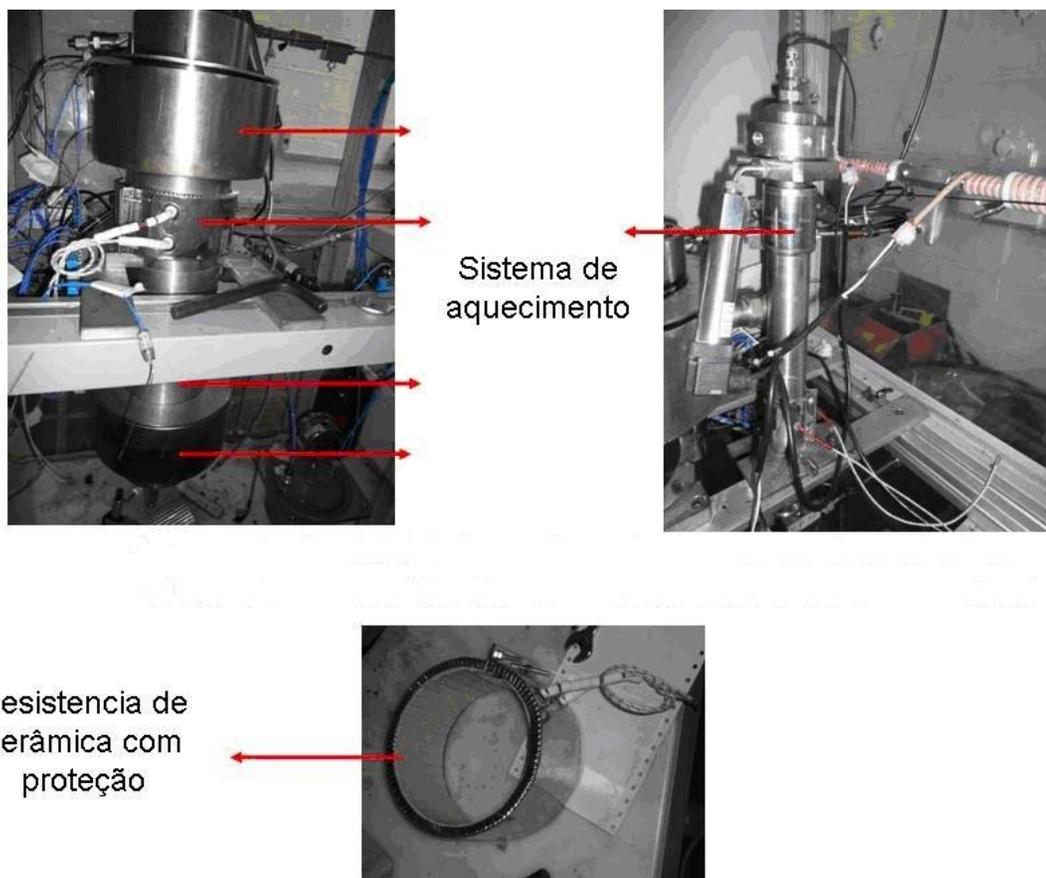


Figura 10. Sistema de aquecimento extrator e separador, aquecedores de cerâmica.

Terceira parte: Saída

As modificações realizadas nesta seção do equipamento foram as seguintes: o caminho a ser percorrido pelo extrato (solvente + material extraído), desde a saída do extrator até a entrada no vaso separador teve uma diminuição no comprimento da linha. O objetivo foi facilitar o caminho do extrato evitando, qualquer tipo de precipitação neste percurso ou expansão do solvente (Figura 11).

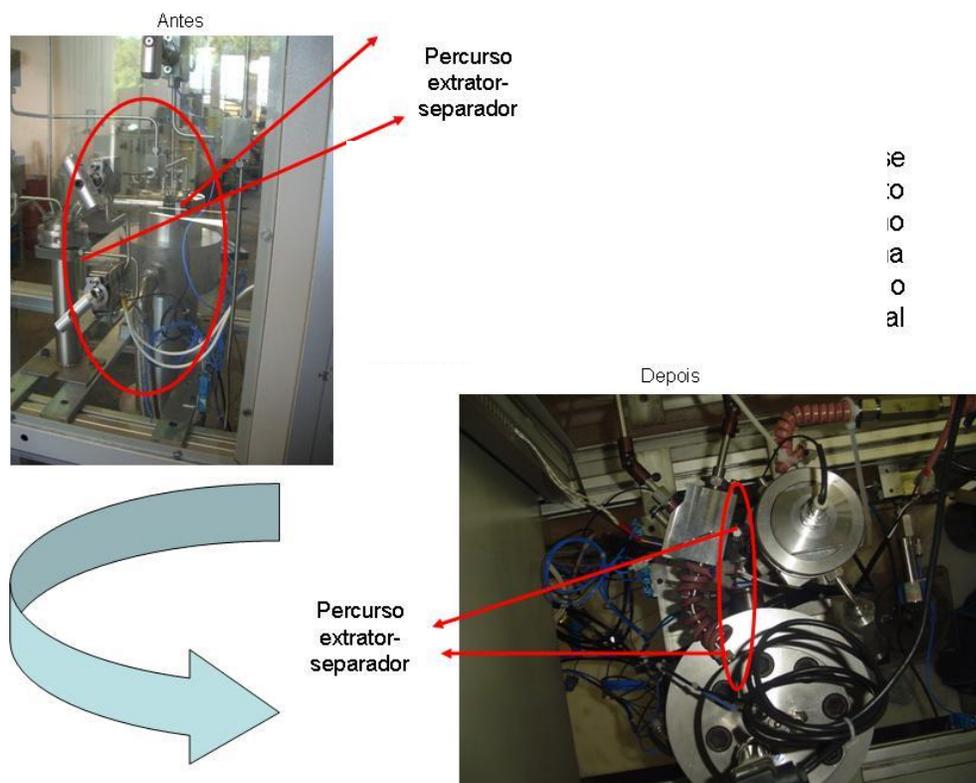


Figura 11. Diminuição da linha, saída do extrator – entrada vaso separador.

Outra modificação realizada foi no sistema de válvulas. O percurso entre o extrator e o separador apresentava duas válvulas independentes, uma de bloqueio e outra micrométrica. Com a modificação, as duas válvulas foram incorporadas tornando-se uma só, a qual realiza as duas funções respectivamente. Essa válvula apresenta também um sistema de aquecimento com a finalidade de manter a mesma temperatura ou uma temperatura aproximada àquela que sai do extrator, evitando perdas de extrato na sua passagem pela válvula (Figura 12).

Referente à estrutura física do vaso separador também houve algumas modificações, uma delas foi a diminuição no comprimento do vaso em 15 cm para possibilitar a coleta de uma quantidade maior de amostra que ficaria retida nas paredes internas do separador, além da alteração na entrada do extrato proveniente do extrator. Essa se encontrava na parte superior do vaso e foi transferida para o centro do vaso com a finalidade de facilitar a separação do solvente e do ODES (Figura 13).

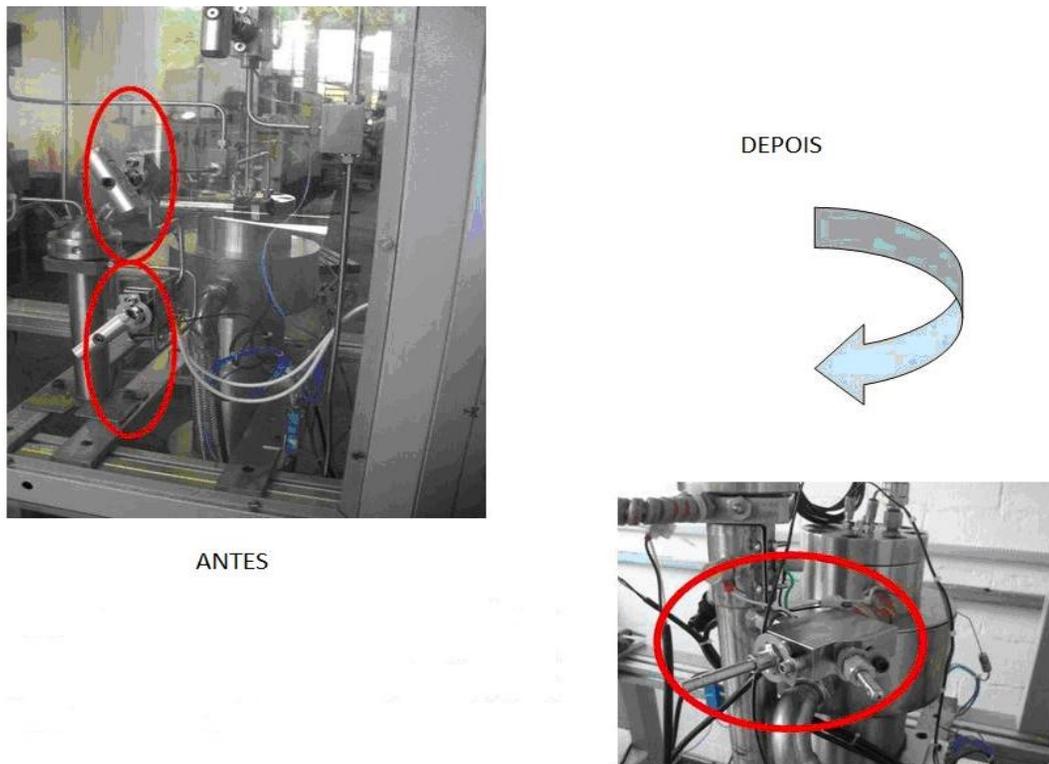


Figura 12. Incorporação das válvulas de bloqueio e micrométrica em um só sistema.

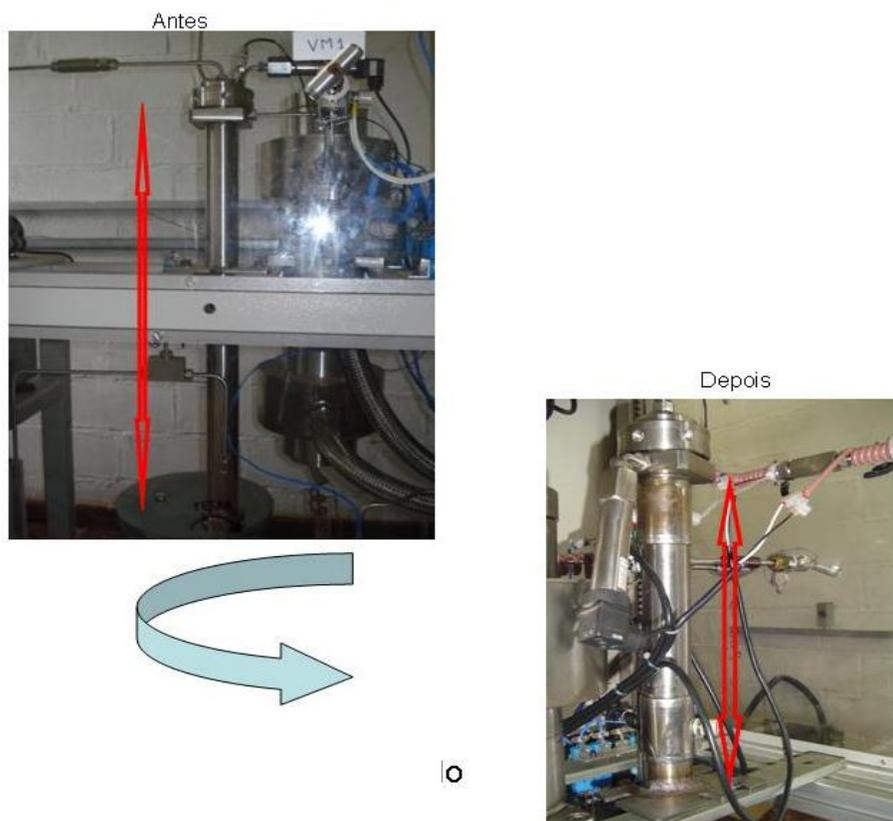


Figura 13. Redução no comprimento do vaso separador.

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

No sistema de coleta da amostra, o caminho para realizar esse processo também foi modificado como se pode observar na Figura 14.

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

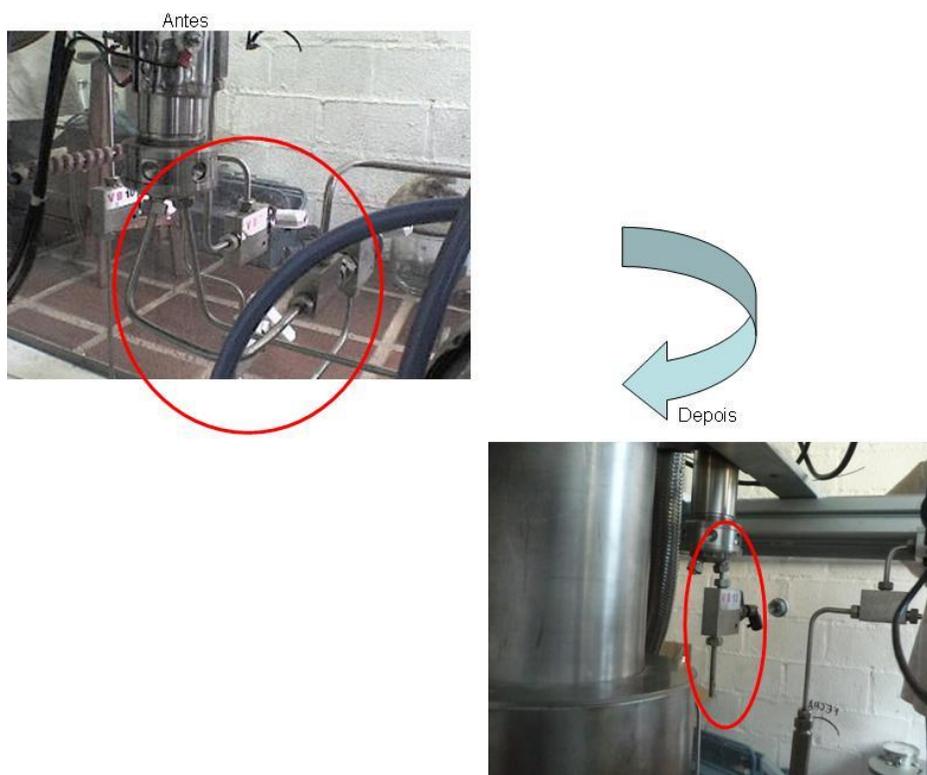


Figura 14. Redução nas linhas de coleta de amostra.

Quarta etapa: Recuperação do solvente

Neste módulo não foram realizadas modificações, entretanto, devido aos problemas encontrados no funcionamento do equipamento optou-se em momentaneamente não realizar o processo de recuperação do solvente somente para esta amostragem, porém a proposta de recuperação será indicada como uma nova proposta desse trabalho. Como melhoria para essa montagem foi colocado um sistema de exaustão foi colocado para a liberação do solvente. Esse sistema de exaustão foi projetado levando em conta o solvente (o propano é um gás considerado pesado com tendência a ficar na região inferior do ambiente), a área interna de toda a estrutura do equipamento (Figura 15).

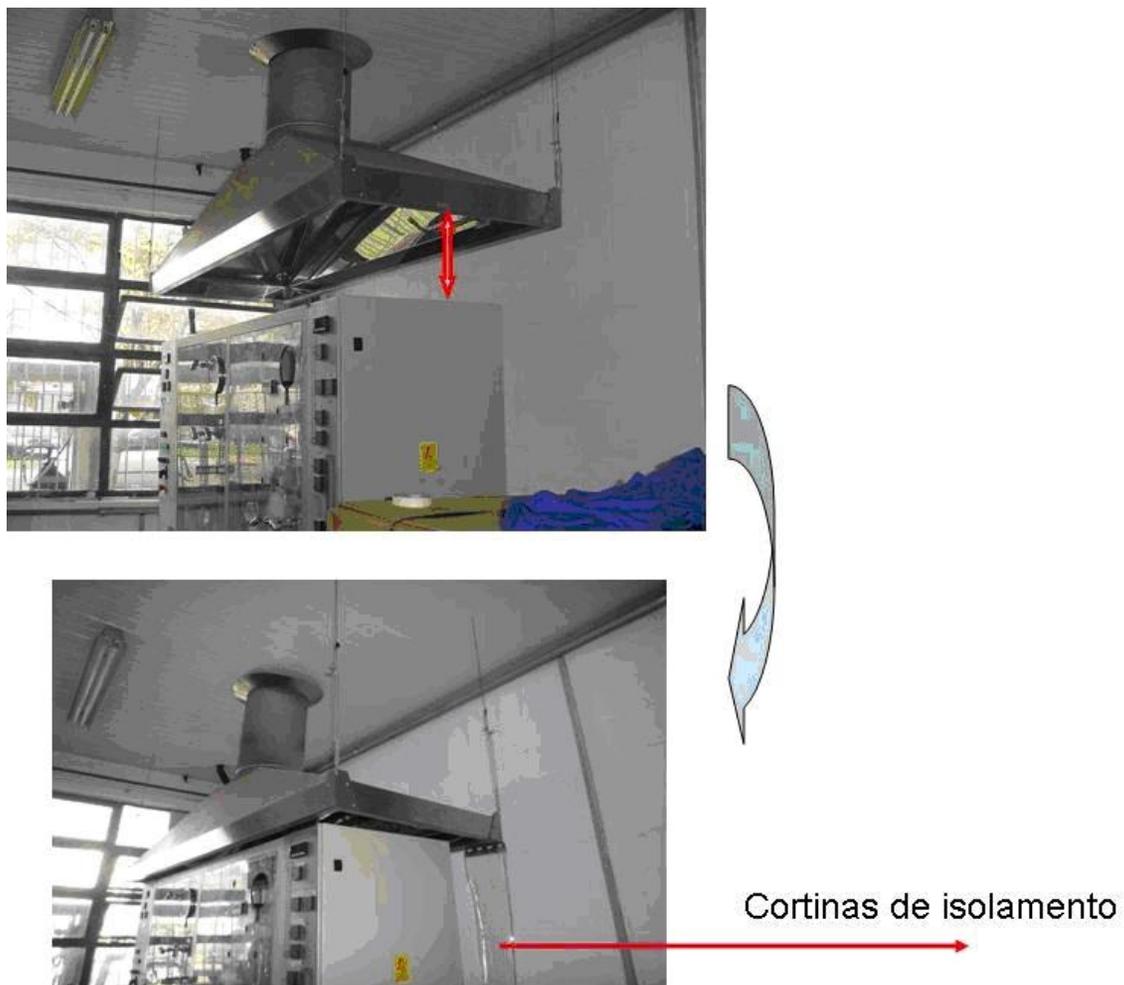


Figura 15. Modificação do sistema de exaustão.

5.2 Visualização da planta antes e depois

As Figuras 16 e 17 apresentam um comparativo do processo piloto antes e depois das alterações efetuadas. A retirada de válvulas proporcionou melhor controle das variáveis de pressão e vazões durante as extrações.



Figura 16. Vista frontal da planta antes das melhorias



Figura 17. Vista frontal da planta após as melhorias

5.3 Fluxograma simplificado do processo

A Figura 18 mostra a representação simplificada do processo. Um croqui representa as partes mais importantes do equipamento.

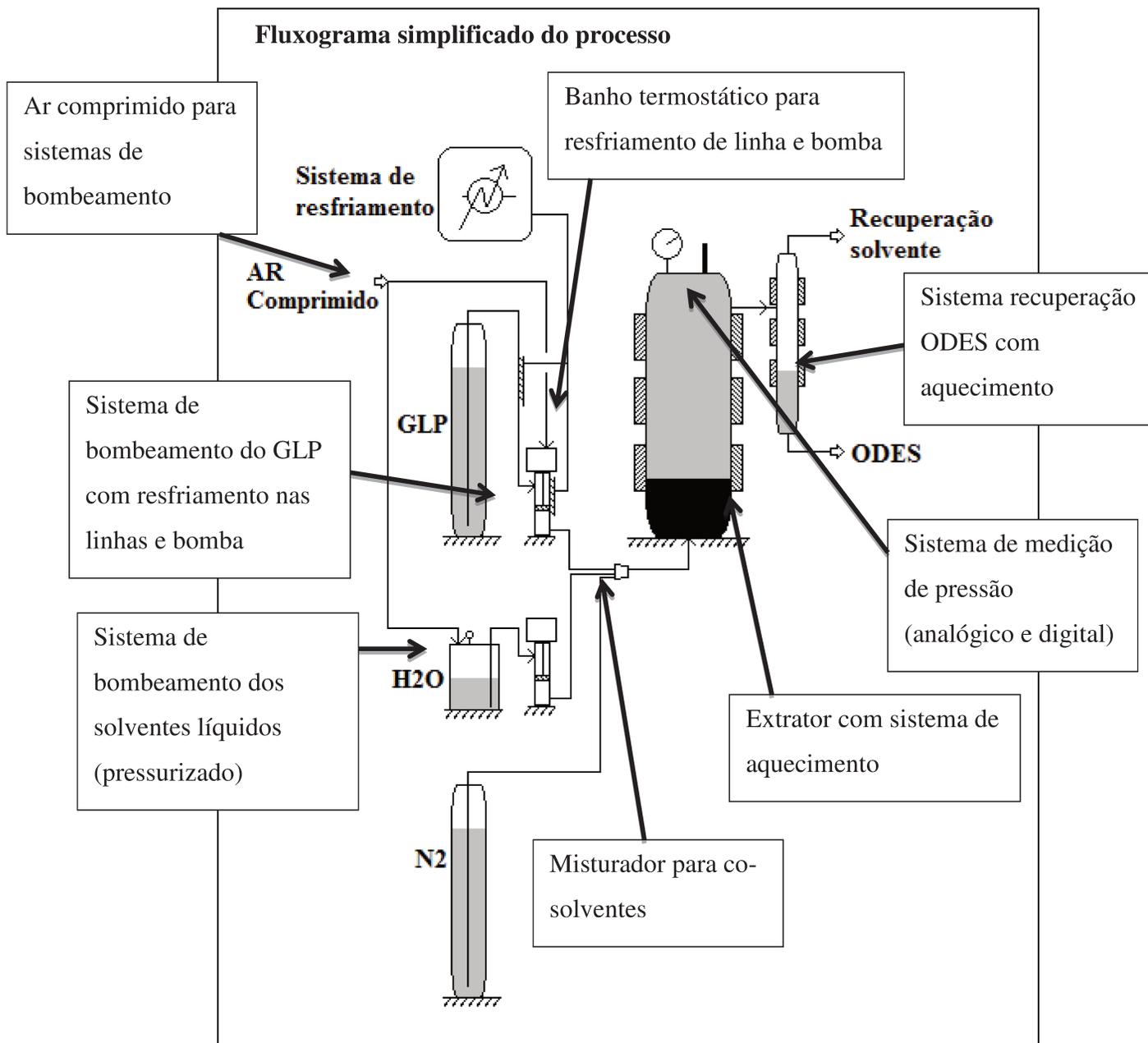


Figura 18. Fluxograma simplificado do processo

5.4 Limitações do processo

Com base no modelo de equipamento proposto serão descritas neste item algumas limitações às quais o equipamento está submetido. Estas limitações se devem às características mecânicas estruturais, bem como as limitações em termos de operabilidade para que não sejam comprometidos os resultados e a segurança dos pesquisadores e dos equipamentos envolvidos.

5.4.1 Carga de matéria prima

Conforme testes realizados para a extração de óleo desasfaltado (ODES) usando como solvente o propano e como matéria prima o resíduo de vácuo (RV) foi observada a limitação na quantidade de carga da matéria prima.

Mesmo o extrator possuindo um volume de 3 litros a quantidade máxima de RASF que pôde ser carregada foi em torno de 1 litro. Acima desse valor, o solvente inicialmente na forma gasosa acaba incorporando-se ao RASF fazendo com que ele seja deslocado para o separador sem que haja a extração, invalidando o procedimento. Caso isso ocorra é necessária abertura, limpeza e o reinício do procedimento.

5.4.2 Limitações de pressão e temperatura

Para a limitação da pressão e temperatura do processo devem ser seguidas as especificações do fabricante, as quais fazem parte das especificações técnicas do extrator, ou seja, pressão máxima de 700 bar e temperatura máxima 500 °C para o extrator.

Convém ressaltar também o tipo de aquecimento empregado no sistema e suas particularidades. Como o aquecimento é feito por resistências elétricas jamais poderá ser acionada qualquer resistência sem controle. Isso se deve ao fato de que as resistências elétricas quando acionadas continuamente podem elevar a valores acima de 1000°C, ou seja, ao rubro. Assim, por se tratar de um processo com altas pressões podem ocorrer problemas como: rompimento de algum equipamento exceder o limite máximo permitido de pressão para os equipamentos, incêndio por se tratarem de produtos com baixa temperatura de autoignição em relação aos limites de trabalho implantados.

Contudo, os limites de trabalho para os equipamentos são extremamente importantes para o desenvolvimento de um trabalho seguro para os pesquisadores e instalações.

5.5 Procedimentos de operação

Para a correta operação do processo é necessário seguir alguns passos tais como:

- 0- Ligar o sistema de exaustão do laboratório;
- 1- 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;
- 2- Ligar o banho térmico responsável pelo fornecimento dos fluidos refrigerantes que trocam calor com o solvente na sucção das bombas;
- 3- Regular a pressão na saída da válvula de alimentação de solvente de *make-up* para que a pressão do cilindro de propano fique em equilíbrio com o cilindro interno do *booster* e garantir que o solvente esteja no estado líquido;
- 4- Regular a pressão da válvula do cilindro de N₂ com a finalidade de manter uma leve pressão no *Header* de nitrogênio impedindo a entrada de oxigênio;
- 5- Alimentar a amostra à coluna de extração e fechar;
- 6- Alinhar o cilindro de N₂ para as colunas de extração e separação, em seguida abrir as válvulas que alinham estes vasos com o *header* de N₂;
- 7- Purgar durante 10 minutos o ar contido nestes vasos com N₂. Após a purga as colunas devem ser isoladas e, em seguida, alinhadas para o sistema de vácuo;
- 8- Feito vácuo nas colunas parar o sistema de vácuo, isolar as colunas e, em seguida, alimentar lentamente solvente para as colunas de extração e separação;
- 9- Ligar o sistema de pré-aquecimento de solvente e aquecimento da coluna de extração e aguardar até que esta variável atinja as condições de processo. Neste ponto a pressão da coluna de extração tende a subir devido ao aquecimento do solvente já presente;
- 10- Verificar a existência de qualquer vazamento de gás no processo através da pressurização do equipamento e observação visual nas conexões;

Resultados e discussões

- 11- Realizadas as etapas anteriores, alinhar a coluna de separação com o vaso pulmão de solvente abrindo a válvula de bloqueio. Uma válvula de retenção impede o retorno para o vaso de separação caso a pressão esteja maior no vaso de separação;
- 12- Alinhar a coluna de extração com a coluna de separação através do conjunto de duas válvulas. Abrir a válvula de bloqueio e manter a válvula micrométrica fechada;
- 13- Dar partida as bombas de solvente e deixar a pressão na coluna subir até o nível de processo;
- 14- Neste ponto a válvula micrométrica deve ser lentamente aberta a fim de iniciar a operação do sistema. A abertura da válvula deve ser tal que a pressão da coluna de extração seja mantida no seu nível previamente determinado;
- 15- Ajustar a vazão da bomba de solvente e a abertura da válvula para que o sistema opere em estado estacionário;
- 16- Monitorar as variáveis de processo constantemente e efetuar as correções necessárias no *setpoint* dos controladores e vazões;
- 17- Desligar o sistema de aquecimento do solvente e da coluna de extração;
- 18- Reduzir a vazão das bombas para um nível mínimo a ser determinado de acordo com a faixa de vazão das mesmas;
- 19- Bloquear a entrada de solvente para a coluna de extração e imediatamente após esta ação, parar as bombas;
- 20- Isolar o sistema de *make up* e de alimentação de solvente fechando as válvulas de bloqueio necessárias;
- 21- Aumentar a pressão de N₂ na saída da válvula reguladora e conseqüentemente no *header*;
- 22- Iniciar a despressurização das colunas por meio das válvulas micrométricas que ligam as colunas de extração e separação ao *header* de N₂;
- 24- Após a pressão destas colunas ter atingido a pressão do *header* de N₂, alinhar N₂ para as colunas e efetuar o *stripping* do resíduo e do produto extraído durante 15 minutos com N₂;
- 25- Abrir as colunas e realizar a coleta do material;
- 26- Realizar a limpeza do sistema para evitar o entupimento de linhas e bloqueio de válvulas;

27- Caso ainda tenha resíduo de solvente de extração na linha, 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 perto possível da saída da coifa.

5.6 Manutenção e limpeza

Tão importantes quanto à 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 CO₂ até a pressão 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 a alimentação do painel que alimenta as resistências e instrumentos;
- g) Executar a abertura dos equipamentos e limpá-los com solvente apropriado;
- h) Manter o sistema de exaustão ligado por pelo menos mais 2 horas após a finalização da limpeza para que todo o solvente evaporado seja exaurido do ambiente de trabalho.

Por meio desse procedimento os riscos aos pesquisadores e equipamentos certamente serão minimizados, ocorrendo assim, uma operação segura e confiável.

5.7 Validação do processo com o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

Para a validação do processo em questão foram executados testes de extração de ODES de amostras de resíduo de vácuo (RV) usando como solvente GLP. Antes e durante os testes de extração foram executados também testes de estanqueidade nas linhas e equipamentos.

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

- Foi ligado o sistema de resfriamento da bomba de GLP e linha;
- Foi ligado o sistema de exaustão de gases;
- Colocada uma amostra de 800mL de petróleo denominado “Alfa (°API 10)” para aquecimento em estufa próximo a 80°C;
- Após foi aberta a tampa do reator e colocada a amostra do petróleo dentro do extrator e acionado o aquecimento desse com o *set point* na temperatura determinada em cada experimento;
- Com a amostra já dentro do extrator, esse foi fechado. Foi aberto o sistema de GLP, 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 GLP. 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 30 minutos a temperatura e pressão pré-determinadas em cada experimento para que uma possível quantidade de RASF que estivesse na parte superior do extrator decantasse para o fundo;
- Após o tempo de 30 minutos, em conjunto, foi aberta as válvulas de saída do extrator em direção ao vaso de expansão e iniciado o bombeamento do GLP. Esta etapa é a mais crítica, pois se necessita sincronizar a abertura das válvulas de saída do extrator para saída do GLP 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, fecharam-se as válvulas de saída do extrator, e deu-se por encerrada a etapa de extração;

Resultados e discussões

- 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 fecharam-se as válvulas de saída do extrator novamente e adicionou-se a esse em torno de 10kgf/cm^2 de CO_2 para poder retirar a amostra já que esta está extremamente viscosa e necessita de pressão dentro do vaso. O 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 coletada a amostra de RASF;
- Encerrada a retirada de amostra de RASF foi drenado o restante de RASF como resíduo, despressurizado o extrator para a atmosfera pelas válvulas superiores enviando os gases para a atmosfera e desligado o sistema de aquecimento;
- Finalmente deixou-se o sistema diminuir até alcançar a temperatura ambiente, aberto o extrator e vaso separador para limpeza com solvente para o próximo teste.

Foram realizados três testes e os resultados são apresentados abaixo. Os resultados que são apresentados foram analisados conforme metodologias apresentadas no ANEXO 4.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de pressão e temperatura em que os testes de extração com solvente GLP da amostra de petróleo “Alfa (°API 10)” foram realizados.

Tabela 5. Condições de temperaturas e pressões das extrações

<i>Condições</i>	<i>Amostra A1</i>	<i>Amostra A2</i>	<i>Amostra A3</i>
Temperatura °C	85	75	100
Pressão (bar)	65	36	70

A Figura 19 apresenta as regiões de pressões e temperatura nas quais os testes foram realizados. As amostras A1 e A2 foram realizadas na região em que o solvente permanece na fase líquida e a amostra A3 foi realizada na região em que o solvente está na fase supercrítica.

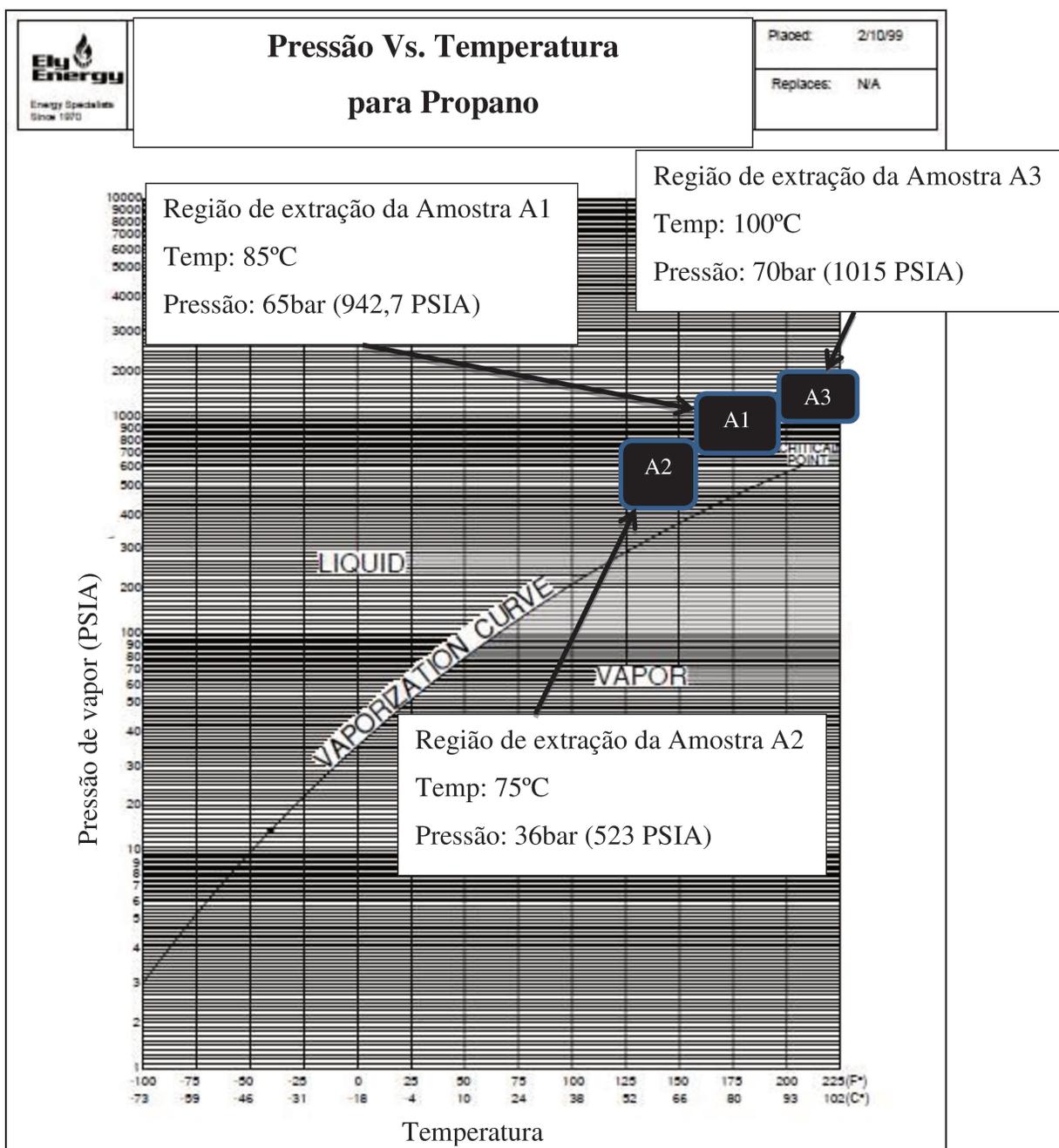


Figura 19. Representação das regiões de extração

Resultados e discussões

A Tabela 6 apresenta um comparativo entre a caracterização das amostras do mesmo petróleo, porém uma amostra refere-se à caracterização industrial e a outra se refere a que foi usada nos testes na planta piloto.

Tabela 6. Comparação petróleo Alfa e usado nos testes

<i>Ensaíos</i>	<i>Alfa (°API 10) Planta Industrial</i>	<i>Alimentação</i>
Viscosidade a 135°C (mm²/s)		594,03
Enxofre total (% massa)		3,3018
Ferro (mg/Kg)	0,8	4,2
Níquel (mg/Kg)	9,5	11,8
Vanádio (mg/Kg)	34,3	41,5
Micro Resíduo de Carbono (% massa)	19,62	29,13
Nº Separabilidade	9,34	6,52

Conforme a Tabela 6, na primeira classificação que relaciona a alimentação do RV da planta piloto e os valores industriais pode-se observar que os valores (Teor de Ferro, Níquel, Vanádio, Micro resíduo de carbono e número de Separabilidade) analisados da amostra usada na planta piloto estão um pouco acima da amostra caracterizada em planta industrial, embora, a matéria-prima tenha sido a mesma chamada de “Alfa (°API 10)”.

A Tabela 7 apresenta um comparativo dos resultados obtidos para o ODES no processo industrial com os resultados obtidos no processo piloto. Sendo que as amostras ODES A1, A2 e A3 foram extraídas em diferentes condições conforme explicado na Figura 19.

Tabela 7. Comparação ODES (Alfa) e obtidos nos testes

<i>Ensaio</i>	<i>ODES do Petróleo Alfa (°API 10) Planta Industrial</i>	<i>ODES A1</i>	<i>ODES A2</i>	<i>ODES A3</i>
Densidade 20°C		0,9229	0,9432	0,9814
Enxofre total (% massa)	2,25	3,1995	3,0488	2,8481
Viscosidade 135°C (mm ² /s)		15,755	22,118	27,028
Ferro (mg/Kg)	<1	<1	<1	<1
Níquel (mg/Kg)	<1	<1	<1	<1
Vanádio (mg/Kg)	<1	1,5	2,2	3,6
Nº Separabilidade	0,63	0,05	4,79	0,32

Conforme Tabela 7 percebe-se a comparação das amostras de ODES A1, A2 e A3 com a amostra industrial, pode-se observar que todos os valores (Teor de Enxofre total, Ferro, Níquel, Vanádio, Micro resíduo de carbono e número de Separabilidade) estão próximos com os valores de referência que são os industriais. Exceto o valor de Nº de separabilidade da amostra ODES A2 que está com seus valores acima dos valores industriais mostrando ser uma região onde a temperatura de extração talvez seja baixa fazendo com que o meio fique viscoso, dificultando a seletividade do solvente frente ao ODES.

Resultados e discussões

A Tabela 8 apresenta um comparativo dos resultados obtidos para o RASF no processo industrial com os resultados obtidos no processo piloto. Sendo que as amostras RASF A1, A2 e A3 foram extraídas em diferentes condições conforme explicado na Figura 19.

Tabela 8. Comparação RASF (Alfa) e obtidos nos testes

<i>Ensaíos</i>	<i>RASF Petróleo Alfa (°API 10)</i> <i>Planta Industrial</i>	<i>RASF A1</i>	<i>RASF A2</i>	<i>RASF A3</i>
Viscosidade a 135°C (mm²/s)		1559	1706	702,79
Enxofre total (% massa)		2,9757	3,3044	3,0911
Ferro (mg/Kg)	5,5	6,6	6,3	4,2
Níquel (mg/Kg)	15,5	10,8	12,4	11,6
Vanádio (mg/Kg)	44,2	42,0	41,6	42,1
Micro Resíduo de Carbono (% massa)	28,5	31,23	32,84	27,73
Nº Separabilidade	6,68	4,57	5,47	5,87

Conforme Figura 8 percebe-se a proximidade dos valores obtidos (Teor de Ferro, Níquel, Vanádio, Micro resíduo de carbono e número de Separabilidade) no processo piloto com os valores de referência, no caso RASF Alfa Industrial, mostrando a possibilidade de testes na planta piloto serem similares aos processos de desasfaltação a nível industrial.

Resultados e discussões

As Figuras 20 - 26 demonstram a Separabilidade das amostras. Esta análise é apenas qualitativa e dá uma ideia da composição da amostra, ou seja, se na amostra predominam asfaltenos ou parafinas que são compostos formadores do ODES.

A Figura 20 mostra a Separabilidade da amostra da alimentação (RV). Pode-se perceber que o gráfico mostra uma floculação bem acentuada da amostra. Isso significa que a concentração na amostra é predominantemente asfaltenos.

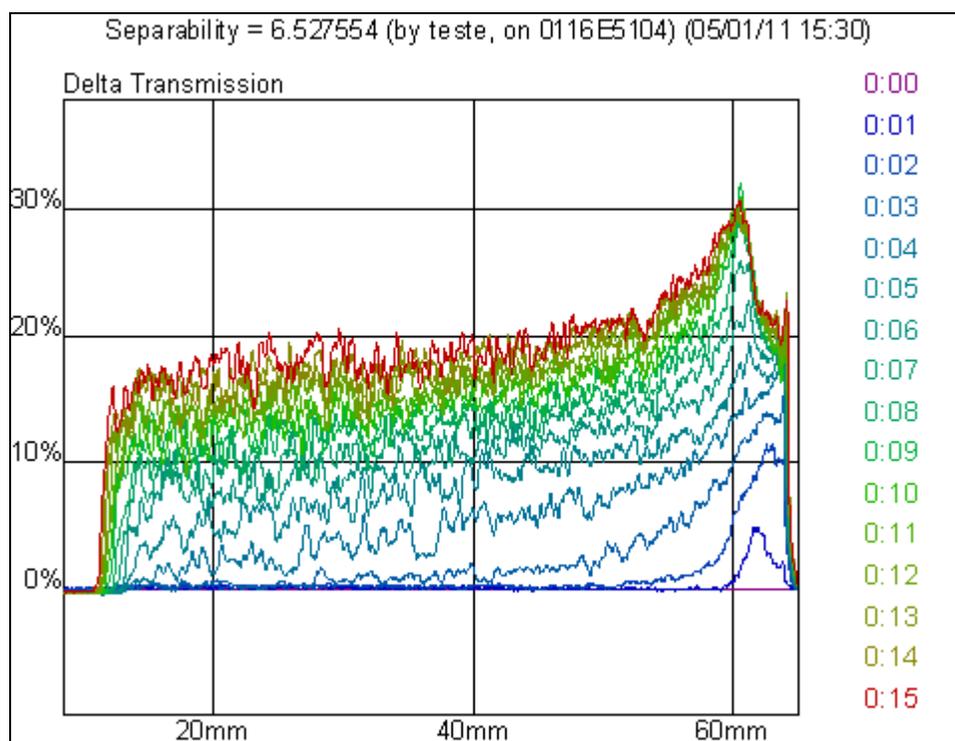


Figura 20. Análise Turbiscan – Alimentação (RV)

Resultados e discussões

A Figura 21 mostra a Separabilidade da amostra ODES A1. Pode-se perceber que o gráfico mostra que não houve floculação da amostra mostrando, assim, que a concentração nesta amostra é predominantemente de parafinas que são compostos formadores de ODES.

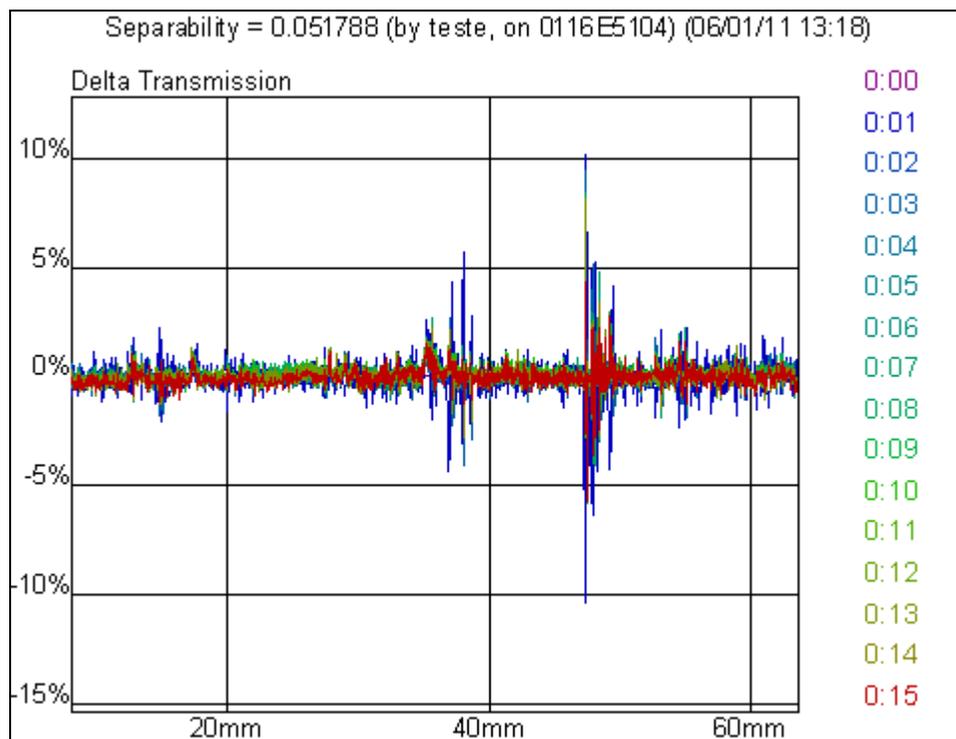


Figura 21. ODES A1. Turbiscan

A Figura 22 apresenta a Separabilidade da amostra ODES A2. Pode ser observado que o gráfico mostra uma composição com baixa floculação da amostra indicando que a concentração predominante é de parafinas, porém, com alguma concentração ainda remanescente de alsfaltenos. Isso demonstra que a temperatura usada para a extração, nessa etapa, pode ter sido muito baixa, tornando o meio mais viscoso e dificultando a seletividade e separação do solvente frente às parafinas formadoras do ODES.

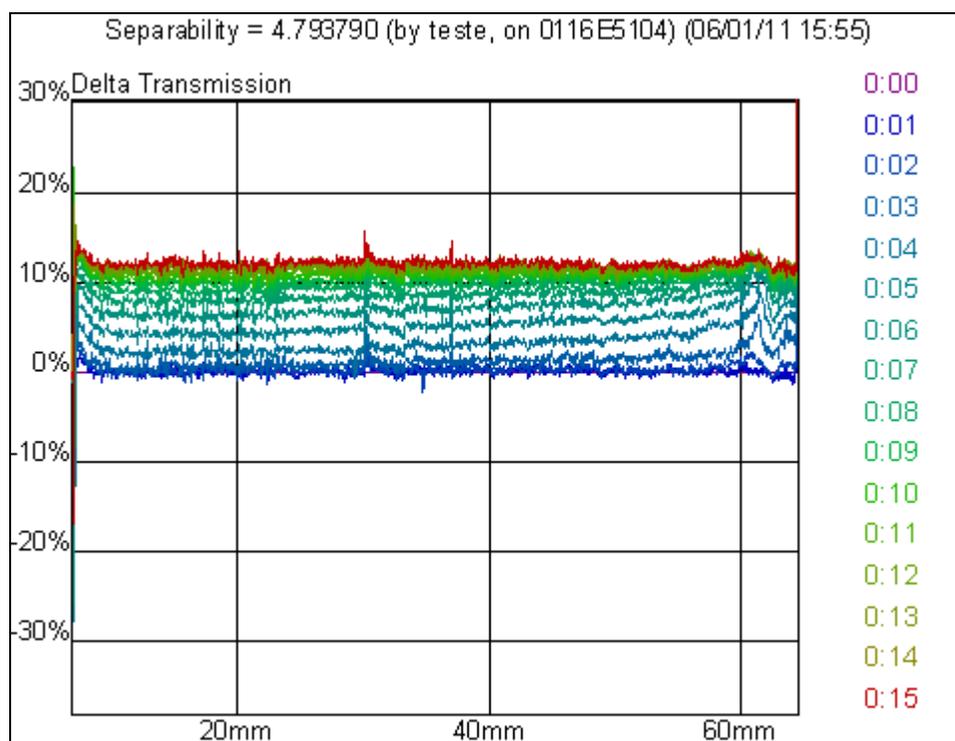


Figura 22. ODES A2. Turbiscan

Resultados e discussões

A Figura 23 mostra a Separabilidade da amostra ODES A3. Esta amostra está mais parecida com a amostra ODES A1 em que a composição está mais concentrada na composição das parafinas. Esta apresenta certa diferença em relação a ODES A1 pelo fato de que a extração foi executada na região supercrítica.

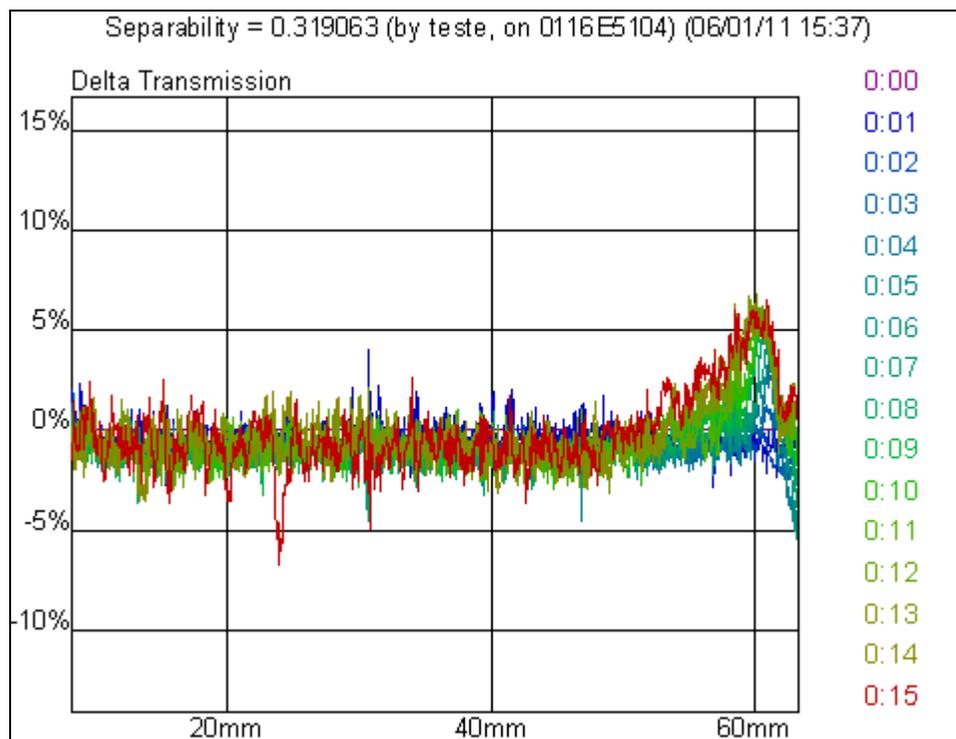


Figura 23. ODES A3. Turbiscan

Resultados e discussões

As Figuras 24, 25 e 26 mostram a Separabilidade da amostra RASF A1, A2 e A3. Percebe-se uma grande semelhança com a amostra de alimentação. Isso já era esperado porque a composição da amostra de alimentação em sua maioria é de asfaltenos e quantitativamente na amostra de alimentação a concentração de asfaltenos está em torno de 90% v/v em relação às parafinas.

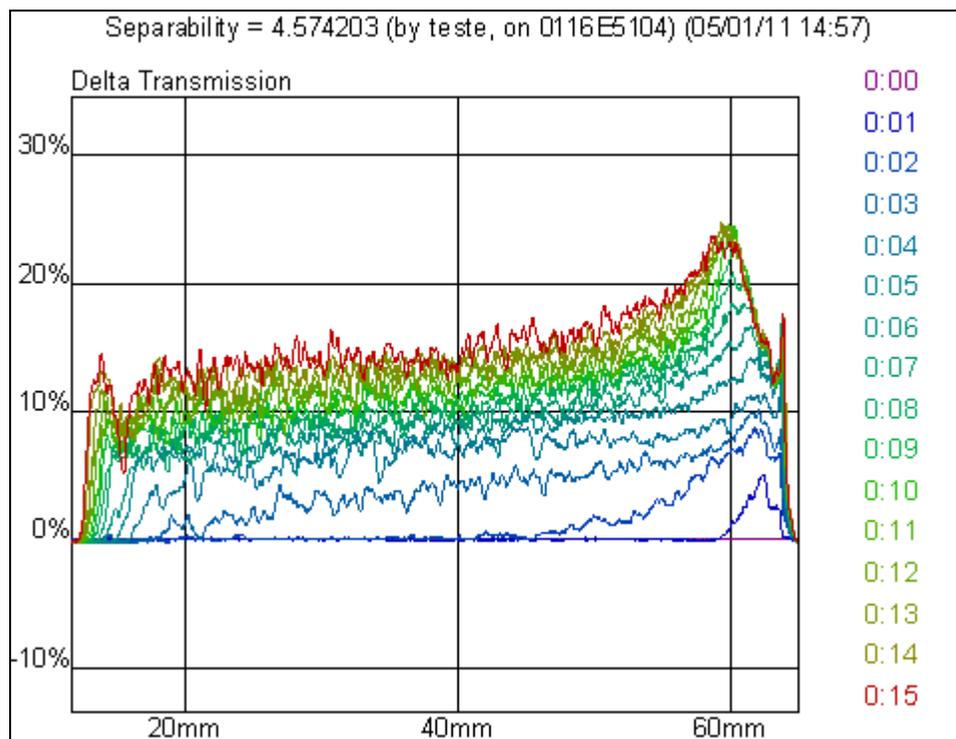


Figura 24. Análise Turbiscan - RASF A1

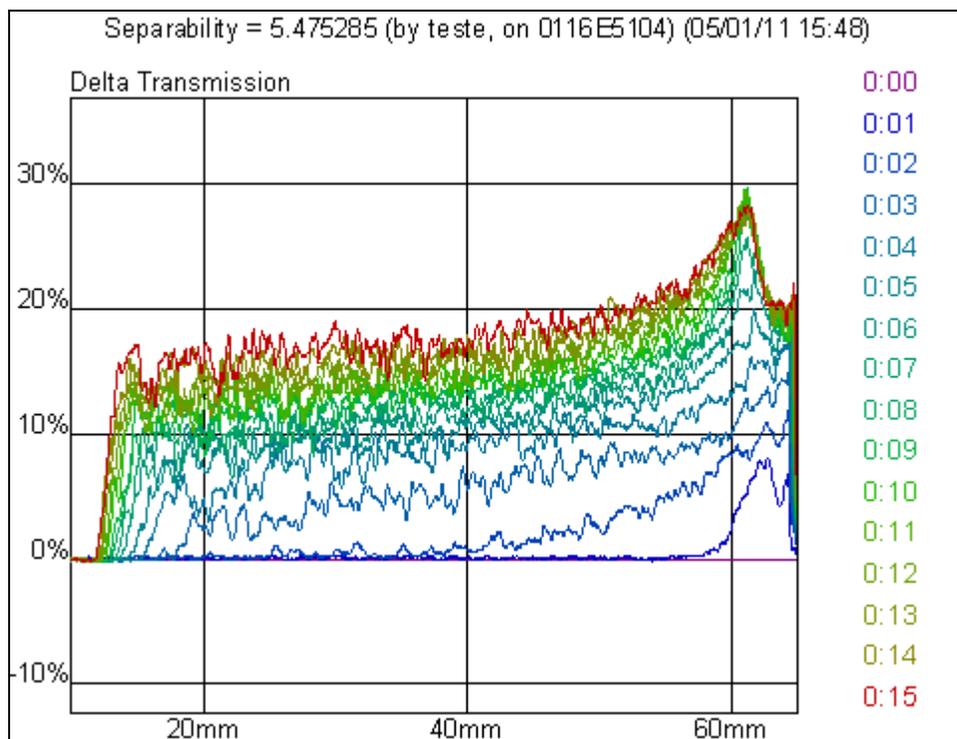


Figura 25. Análise Turbiscan - RASF A2

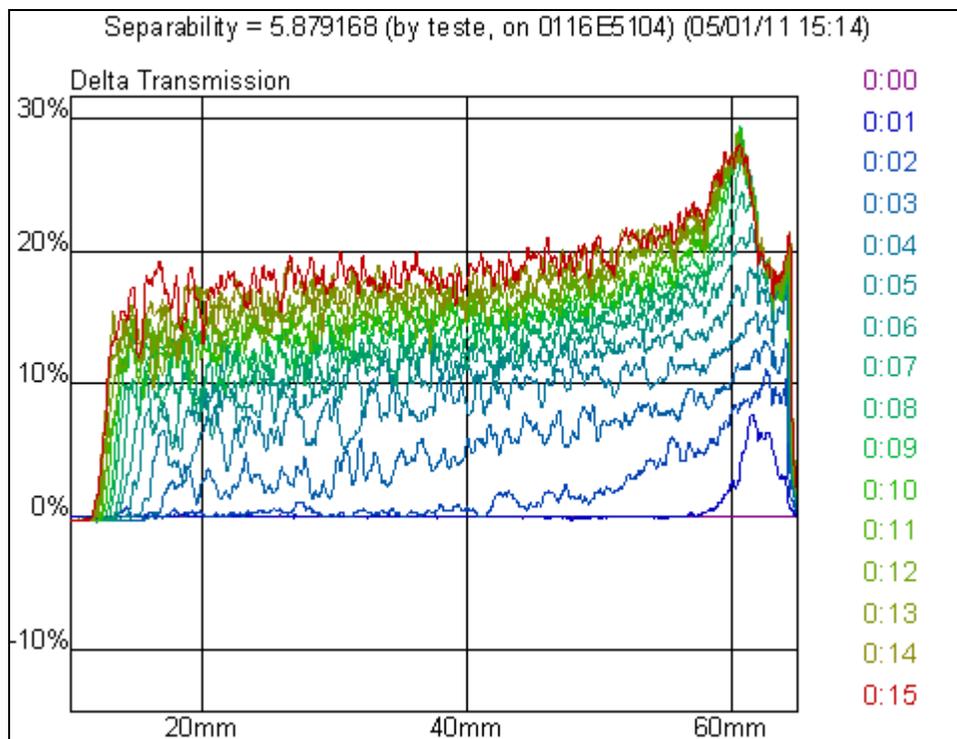


Figura 26. Análise Turbiscan - RASF A3

As Figuras 27 e 28 servem apenas para ilustrar as amostras usadas nos testes de extração de ODES das amostras de RV usando como solvente GLP. A Figura 27 refere-se à amostra de RV a qual foi adicionada ao equipamento. A Figura 28 mostra as amostras de ODES e RASF após a extração.



Figura 27. Amostra antes da extração



Figura 28. Amostra de ODES (esquerda) e RASF (direita)

6. CONCLUSÕES

As alterações do projeto inicial até a apresentação desse trabalho trouxeram benefícios para o funcionamento do equipamento em questão.

A troca da bomba de propano e a instalação de um sistema de resfriamento permitiram o correto bombeamento do solvente sem problemas de cavitação.

A instalação de cordões de aquecimento nas linhas de carga de solvente e descarga de RASF permitiu o controle de temperatura durante a extração e facilitou a descarga de RASF após a extração.

A diminuição do tamanho do separador permitiu a coleta de uma quantidade maior de amostra, conseqüentemente melhor qualificação da mesma.

A instalação do sistema de exaustão, por sua vez, eliminou o problema de permanência de gases dos solventes no laboratório. Os solventes na fase gasosa têm densidade maior que a do ar, com isso, tendem a permanecer mais próximos do chão causando mau cheiro e aumentando o risco de incêndios pela presença de componentes elétricos.

As melhorias das instalações elétricas propiciaram um sistema de fácil controle da temperatura e aumentaram a segurança dos equipamentos com a instalação de disjuntores de proteção.

O processo piloto de desasfaltação instalado no laboratório LDPS/DPQ, conforme apresentado nesse trabalho é de fácil operação e tem capacidade de trabalhar com larga escala de temperatura, pressão e composições de solventes, tornando-se assim, um equipamento versátil na pesquisa dos processos de extrações de derivados de petróleo.

A proposta de montagem de uma unidade piloto para extração com petróleo e seus derivados demonstrou ser capaz obter de resultados que possam representar uma nova opção de testes para da extração de produtos de petróleo.

7. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

7.1 Trocadores de calor

Conforme item 4.4.7 o processo piloto atual possui as resistências de aquecimento no vaso extrator como forma de manter a temperatura da extração. Desse modo, o solvente extrator entra no equipamento a temperaturas baixas de próxima de zero graus Celsius à temperatura ambiente. Assim, se torna difícil manter a temperatura constante na extração como variável pré-determinada.

Como nova proposta de melhoria poderá ser avaliado um sistema de trocador de calor entre a bomba de alimentação do solvente e o vaso extrator. Isso possibilitará um melhor controle de temperatura durante a extração pelo fato do solvente estar pré-aquecido antes de entrar no equipamento.

Tal proposta está apresentada na Figura 29.

7.2 Novo sistema de bombeamento

Conforme itens 4.4.4 a 4.4.6 o sistema de bombeamento de solvente é realizado por uma bomba de deslocamento positivo tipo pistão. Com isso, a vazão do solvente com o tempo é oscilatória dificultando o controle da pressão dentro do equipamento por ser essa etapa contínua.

Como proposta de facilitar o controle de pressão no vaso extrator poderá ser feito um estudo de substituição da atual bomba por uma de vazão contínua, facilitando assim o controle de pressão no extrator possibilitando também um fluxo mais estável dentro do equipamento.

Tal proposta está apresentada na Figura 29.

7.3 Melhor eficiência de extração

O sistema de extração atual da planta piloto em questão consiste em permear solvente por meio de uma amostra de petróleo extraíndo e carregando consigo o ODES. A esse sistema,

Sugestões Novos Trabalhos

devido às altas pressões necessárias aos testes, não foi possível adicionar um sistema de agitação seguro e sem vazamentos para melhorar a interação solvente/petróleo, com o propósito de possibilitar o aumento na eficiência da extração.

Para isso, pode ser avaliada uma possibilidade normalmente usada na indústria em questões semelhantes. A proposta consiste em colocar uma bomba em recirculação no próprio extrator fazendo a sucção de toda mistura contida no extrator pela parte inferior do vaso, retornando pela parte superior em circuito fechado com vazão suficiente para que seja causada uma boa mistura.

A bomba a ser instalada pode ser a atual usada para bombeamento do solvente, caso essa venha a ser substituída conforme proposta de item 7.1 por outro modelo. O fato de essa bomba ter fluxo variável com o tempo não invalida a possibilidade, pois, neste caso, o que importa é a ocorrência de uma boa mistura entre as fases por meio da agitação pelo bombeamento e não fluxo constante causado pela bomba.

Tal proposta está apresentada na Figura 29.

7.4 Sistema de recuperação do solvente

Para efeitos somente de testes o solvente usado nesse trabalho, após a extração, foi enviado diretamente à atmosfera, porém, o processo piloto instalado possui um sistema de recuperação do solvente que pode ser usado para recuperar o solvente e retorná-lo ao processo.

Para que isso seja possível uma nova proposta seria a reavaliação dos equipamentos e posta em marcha tornando possível a recuperação dos solventes usados.

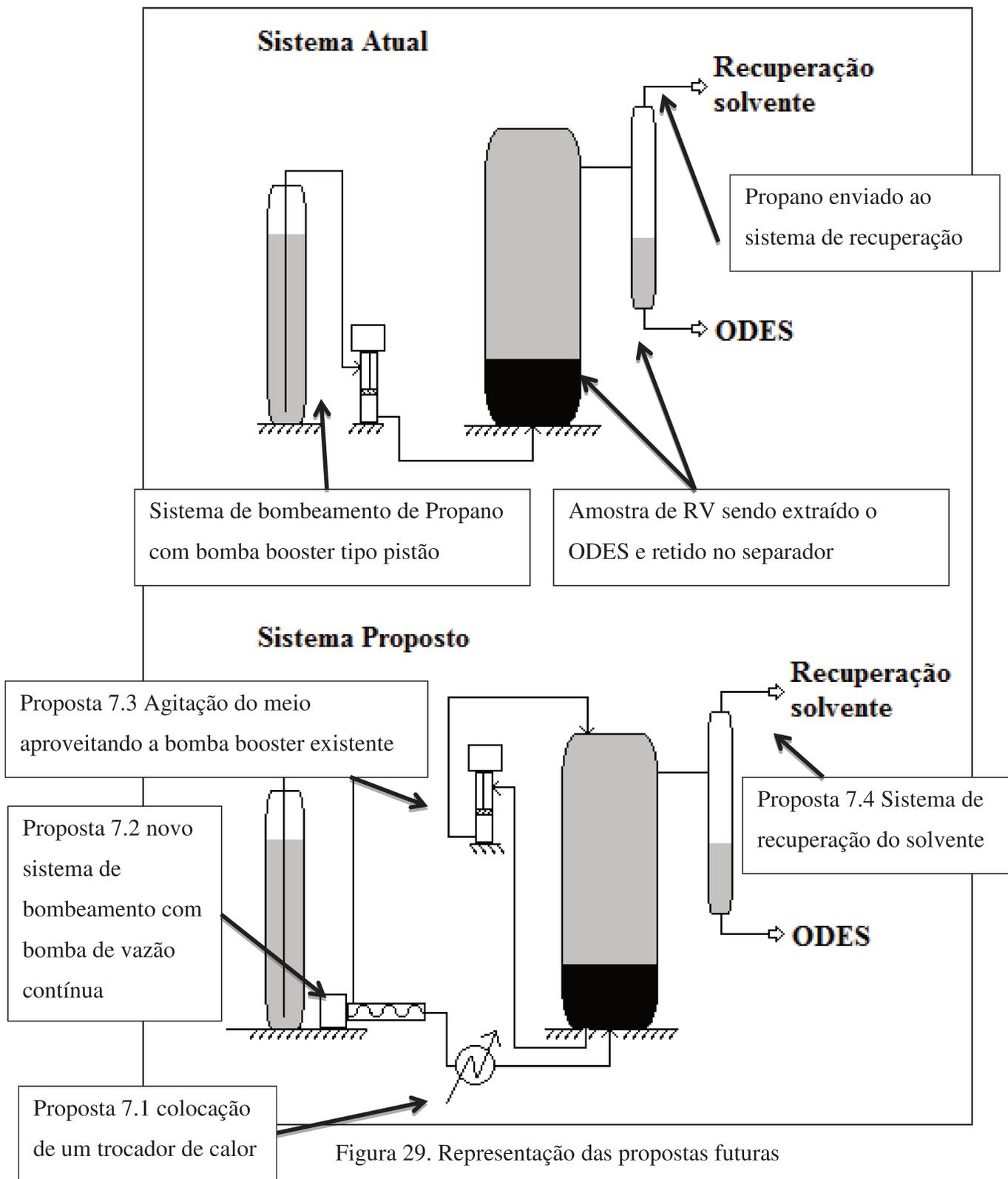


Figura 29. Representação das propostas futuras

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A FRAÇÃO PESADA DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL: PROPRIEDADES E IMPLICAÇÕES. Disponível em <http://www.dep.fem.unicamp.br/boletim/BE21/artigo_rahoma.htm>. Acesso em Fevereiro 2010.

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

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

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.

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

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.

Referências bibliográficas

- 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.
- 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).
- HERNÁNDEZ, J. A. B. Estudo e caracterização de frações pesadas de petróleo obtidas da destilação molecular e definição das propriedades físico-químicas para a modelagem deste processo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. Dissertação (Mestrado).
- JO & MANUEL BENITO, GUILLERMO RIOS, ENRIQUE ORTEA, EVA FERNHDEZ, ANGEL CAMBIELLA, CARMEN PAZOS, JOSE COCA, **Design and construction of a modular pilot plant for the treatment of oil-containing wastewaters**. p.p 5-10, 2002
- KOROISHI, E.T. Desasfaltação Supercrítica de Resíduos de Petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. Tese (Doutorado).

Referências bibliográficas

- 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.
- MOTHÉ, C. G.; JUNIOR C. S. Petróleo pesado e ultrapesado. Reservas e produção mundial. **TN Petróleo**, v. 57, p. 76-81, 2007.
- RAMOS, A. C. S. Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação em Solvente Aromáticos Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização de Emulsões. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001. Tese (Doutorado).
- SANTOS, P. S. D. Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processos de destilação molecular, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 187 p. Tese (Doutorado).
- SAVIOLI LOPES, M. Caracterizações especiais de combustíveis fóssil e renovável Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 129p. Dissertação (Mestrado).
- SEIDER, W.D, SEADER. L.D, LEWIN.D.W, Product & Process Desing Principles. Second Edition, p.103-105, 2003.
- 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, 3th ed., 1999. 934p.

Referências bibliográficas

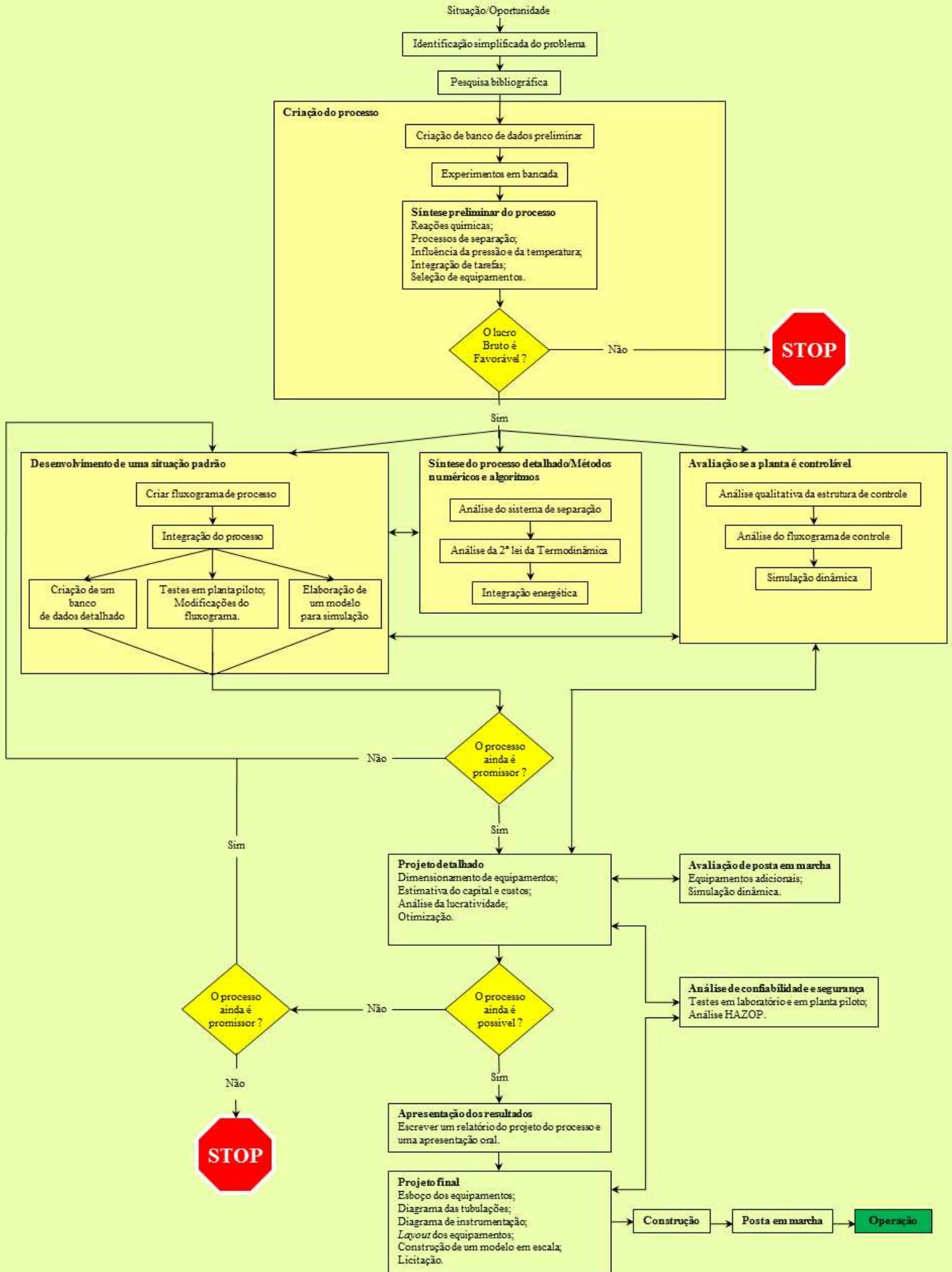
- UDAYA SANKAR, K. Supercritical Fluid Carbon Dioxide Technology for Extraction of Spices and Other High Value Bio-active Compounds. In: **Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials**, RIZVI, S.S.H. (Ed.), New York: Blackie Academic & Professional, 1998. Chapter 12, 257p.
- WARREN D. Seider, J. D. Seider, Daniel. R. Lewin. **Product & Process Design**. 2003. Synthesis Analysis, and Evaluation – Second Edition – John Wiley and Sons, Inc.. 103p.
- 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.
- WINTER, A. Caracterização de frações ultra pesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Dissertação (Mestrado).
- 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.

ANEXOS

ANEXO 1 - Diagrama de blocos das etapas de um processo

Projeto de Processos Químicos

(W.D.Seider, J.D. Seader, D.R. Lewin. Process Design Principles, De. Wálley, 1999.)



ANEXO 2 - Especificações e desenhos da bomba de Propano

Bomba de Propano

Início de fabricação 01 de Setembro de 2008

Bomba para alta pressão tipo Booster

Aplicação

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

Características: Construída em aço Inox 316 e embolo de aço inox com gaxeta de teflon+carbono grafite, haste de acabamento espelhado com tampa de gaxeta ajustável e selo de DOP.

Câmara para resfriamento do fluido com conexão de entrada de água rosca ¼" BSP.

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

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

Co2 62Bar= 354Bar no avanço e 403Bar no retorno.

Vazão: até 1 litro/Min a 100Bar.

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

Gases: Co2 e propano.

Conexões de saída= para tubo Ø ½" OD.

Itens Opcionais: Transdutor de pressão digital

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

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

Características

Dimensões em mm: **150x150x400**

Peso: 20 Kg.

Código Autic: **0**

Classificação Fiscal: **84123110**

Bomba de propano



ANEXO 3 - Especificações e desenhos da bomba de CO₂ e H₂O

Bomba de Pistão 100

Bomba do tipo booster para multiplicação de pressão.

Início de fabricação 07 de Janeiro de 2008

Bomba para CO₂ supercrítico.

Aplicação

Operação: por deslocamento positivo, com um pistão de inox 316L.

Vazão: até 120Ml/Minuto-100Bar.

Temperatura: - Possui cabeçote com entrada para refrigeração do gás, recomenda-se trabalhar a -5° C para evitar cavitação.

Operação: Opera com ar comprimido a 6Bar, tem regulador de pressão para limitar a pressão resultante.

Gases: Pode ser utilizada com CO₂ líquido.

Pressão Limite: 700Bar

Composição: Construída com pistão pneumático norma ISO, Corpo e êmbolo de inox, válvulas de retenção, cabeça de refrigeração e regulador de pressão pneumática.

Fonte de alimentação: Pneumática 6Bar, entrada com mangueira Ø6mm Interno.

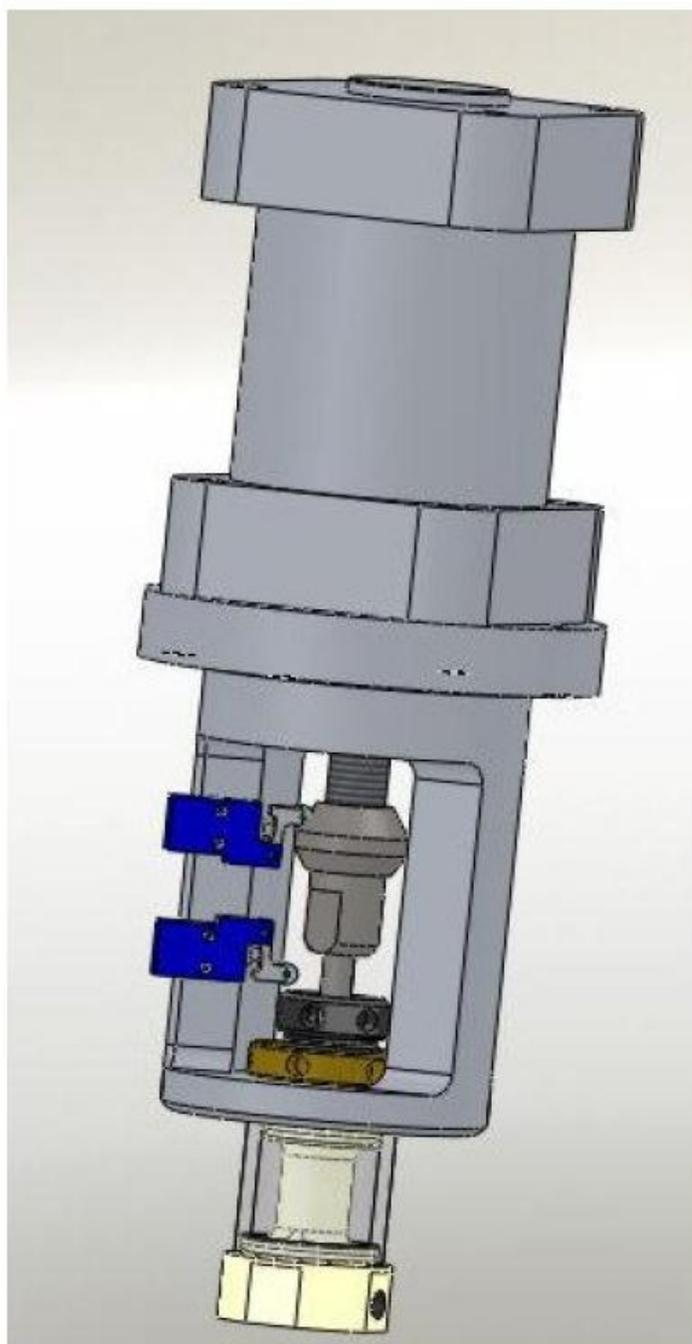
Características

Dimensões em mm: **L460XØ160**

Peso: 5 Kg.

Código Autic:**0251.0002.14**

Classificação Fiscal:**4004.0000.00**



mauricio@autic.com.br SAC 0800-135018 www.autic.com.br
AUTIC AUTOMAÇÃO E INSTRUMENTAÇÃO INDUSTRIAL FONE/FAX
Av. Rosa Belloto Grande ,584 Novo Cambuí 13023-130 Campinas -SP (0193)3251 8493

ANEXO 4 – Metodologia analítica

ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO PARA AVALIAR O COMPORTAMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA UNIDADE DE DESASFALTAÇÃO DA REFINARIA

A 4.1 Introdução

A indústria petrolífera vem sendo considerada madura tecnologicamente, entretanto, alguns fenômenos que ocorrem no dia-a-dia da produção e processamento do petróleo necessitam de uma descrição mais criteriosa de forma a obter uma completa avaliação do seu comportamento. Nesse contexto, situa-se a necessidade de uma melhor caracterização do petróleo bruto e de suas frações. Uma caracterização mais detalhada permite estabelecer estratégias e condições de processamento, visando um aproveitamento máximo das frações pesadas do petróleo (SANTOS, 2005). Além disso, a caracterização adequada dos constituintes de petróleo é uma informação indispensável para a determinação do comportamento termodinâmico e é, portanto, de grande importância para todas as operações de produção de petróleo, desde a estimativa das reservas existentes até os projetos para sua produção nas fases primária e suplementar, seu transporte, refino e a distribuição de seus produtos (A FRAÇÃO PESADA DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL: PROPRIEDADES E IMPLICAÇÕES, [2010]).

Diante da necessidade de conhecer o comportamento dos produtos obtidos em uma unidade de desasfaltação, partiu-se para o estudo por meio de ensaios de caracterização de uma carga processada na refinaria. O conhecimento do comportamento dos produtos obtidos é de fundamental importância para iniciar os experimentos em uma unidade piloto. Os ensaios de caracterização foram realizados com o intuito de avaliar os produtos obtidos da desasfaltação. As seguintes análises foram feitas: análise de resíduo de carbono, análise de metais, análise de teor de enxofre, avaliação da presença de asfaltenos por meio de varredura óptica (Turbiscan), determinação da viscosidade (cinemática) e da densidade.

O processamento dos petróleos nacionais vem ocasionando diversos problemas operacionais devido à ocorrência do fenômeno de agregação de asfaltenos. Como o

trabalho desenvolvido está relacionado ao estudo de asfaltenos (principal constituinte do resíduo asfáltico), encontram-se na literatura muitos estudos referentes à agregação dos asfaltenos. Este fenômeno interfere diretamente em muitos processos de separação. Para avaliar o comportamento dos produtos obtido na unidade de desasfaltação, foi realizado um estudo fundamentado na técnica de varredura ótica. Para avaliar o fenômeno de agregação em petróleos puros e suas misturas, realizou-se um trabalho em conjunto com a Refinaria de Paulínia (REPLAN) / PETROBRAS para avaliação do comportamento destas amostras. Os resultados obtidos neste trabalho resultaram na elaboração de dois artigos científicos (HENRIQUES, *et. al*, 2010a; HENRIQUES *et. al.*, 2010b).

Os materiais e a metodologia empregados nas análises de caracterização são apresentados a seguir.

A 4.2 Materiais e Métodos

As amostras caracterizadas e apresentadas a seguir têm como referência às metodologias apresentadas na tese de Doutorado KOROISHI (2010):

- Carga para a unidade de desasfaltação;
- Óleo desasfaltado;
- Resíduo asfáltico.

A metodologia para cada um dos métodos de caracterização empregados é descrita a seguir. As análises de resíduo de carbono, de metais, de teor de enxofre e a avaliação da presença de asfaltenos por meio de varredura ótica (Turbiscan) foram fornecidas pela REPLAN. Já as análises de massa molar por meio da osmometria de pressão de vapor, a determinação da viscosidade (cinemática e dinâmica) e da densidade foram conduzidas no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) / Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

A 4.3 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.

A 4.4 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° . 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 4.1 é mostrado o esquema do equipamento utilizado.

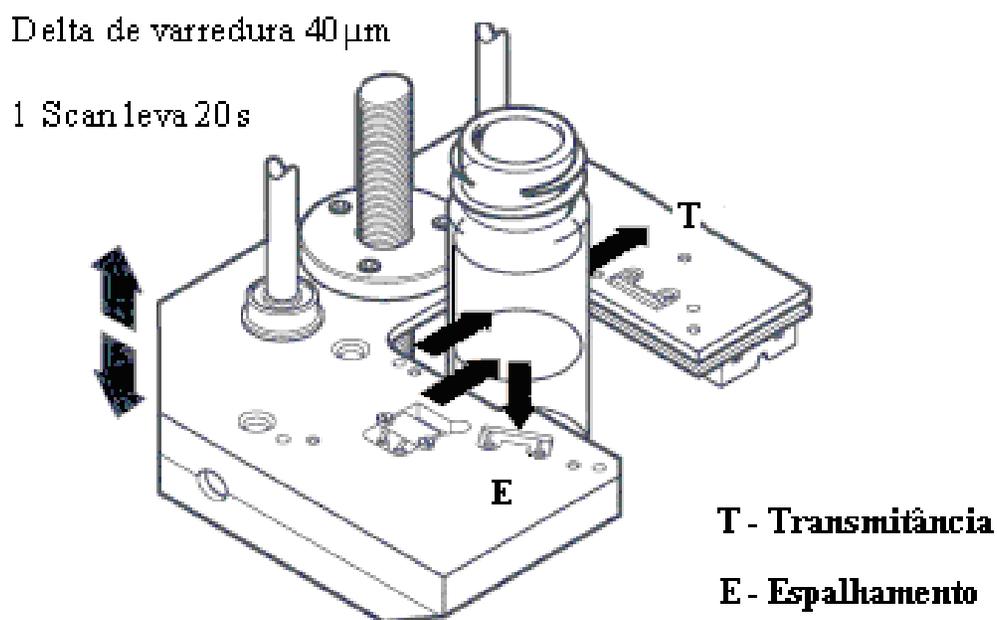


Figura 4.1: Esquema do equipamento.

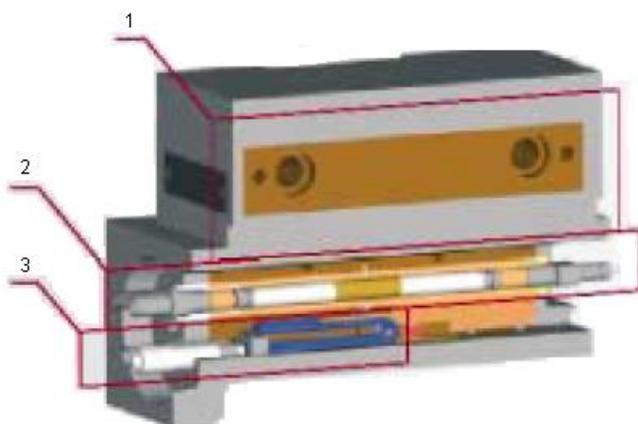
A 4.5 Análise de viscosidade (cinemática)

Para determinação da viscosidade cinemática utilizou-se o Viscosímetro Stabinger SVM 3000, da marca Anton Paar. Na Figura 4.2 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 4.3. 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 4.2: Viscosímetro Stabinger SVM 3000.



- 1- Elemento Peltier
- 2- Célula de viscosidade
- 3- Célula de massa específica

Figura 4.3: Células de medição completa (ADÃO et al., 2005).