



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)

Faculdade de Engenharia Química (FEQ)

Área de concentração

Desenvolvimento de Processos Químicos

**DESENVOLVIMENTO DE UMA UNIDADE VIRTUAL PARA
DESASFALTAÇÃO DE RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEO PARA
MAXIMIZAÇÃO DE ÓLEO DESASFALTADO E DAÍ ÓLEO LUBRIFICANTE**

Autora

Ayda Karina León Ayala

Orientadora

Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

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

Campinas – São Paulo

Março de 2011

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

León Ayala, Ayda Karina

L551d Desenvolvimento de uma unidade virtual para
desasfaltação de resíduos pesados de petróleo para
maximização de óleo desasfaltado e daí óleo lubrificante
/ Ayda Karina León Ayala. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo - Resíduos. 2. Extração supercrítica. 3.
Simulação. 4. Óleos lubrificantes. I. Maciel, Maria
Regina Wolf . II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Virtual unity development of heavy petroleum residues
deasphalting to maximize the deasphalted oil production, and
consequently, the lubricant oil production

Palavras-chave em Inglês: Oil - Waste, Supercritical extraction, Simulation,
Lubricating oils

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Jose Carlos Rodrigues Silva, Erika Tomie Koroishi Blini

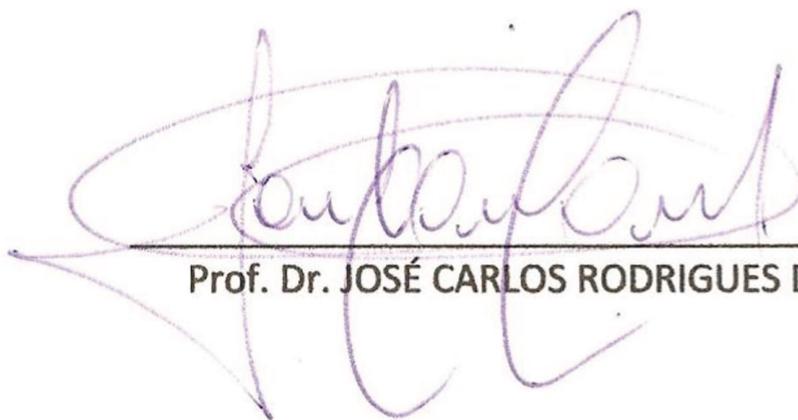
Data da defesa: 02/03/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

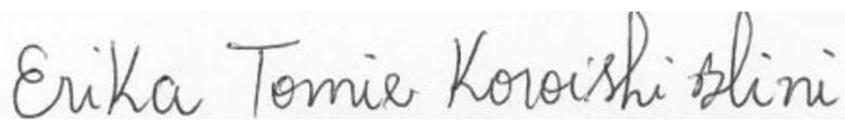
Dissertação de Mestrado ou Tese de Doutorado defendida por Ayda Karina León Ayala e aprovada em 02 de março de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.^a. Dr.^a. MARIA REGINA WOLF MACIEL – Orientadora



Prof. Dr. JOSÉ CARLOS RODRIGUES DA SILVA- Titular



Dr.^a. ERIKA TOMIE KOROISHI BLINI-Titular

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



Prof.ª Dr.ª. MARIA REGINA WOLF MACIEL – Orientadora

*Aos meus amados pais Alvarito e Rosita por serem meu
melhor exemplo e pelo apoio e amor que nunca faltaram na minha vida.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, aos meus pais, e aos meus irmãos Magaly, Mauricio e Luz Mary pelo apoio e carinho, mesmo na distancia, pela confiança e o exemplo de dedicação e superação.

A Deus por ter me permitido culminar satisfatoriamente uma etapa mais na minha vida.

À minha orientadora, a Professora Dr^a Maria Regina Wolf Maciel pela oportunidade e motivação.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Aos colegas do LOPCA e LDPS pela amizade

À Carolina e ao pessoal da H2 pela acolhida em suas casas.

A todos os amigos, especialmente a Lia, Henderson, Carolina, Marcio, Olga, Monica, Astrid, Guillermo, Oscar, Natalia, Pastel, Mario, Sandra e Natalie pela companhia y amizade....Obrigada por tantos momentos bons!!!

A Ru pelas sugestões, pelo imenso apoio e amor, e por compartilhar juntos este sonho.

“Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros foram.”

(Alexandre Graham Bell)

RESUMO

O aumento mundial na demanda de energia e o descobrimento de óleo pesado e viscoso por parte da PETROBRAS nos últimos anos têm incrementado o desenvolvimento de novas tecnologias no Brasil para o processamento deste tipo de petróleo, assim como a adequação dos processos já existentes nas refinarias, visando atingir os requerimentos do mercado ao se obter produtos leves de alto valor comercial. No caso da produção de *óleos lubrificantes* tem se aumentado a necessidade de se conhecer o potencial de produção dos resíduos da destilação do petróleo pesado. Dentro deste contexto, o estudo do processo de desasfaltação de resíduos de vácuo usando solventes supercríticos é de grande importância, já que permite a possibilidade de determinar as condições que maximizem o *óleo desasfaltado* (ODES) obtido a partir de uma carga determinada. O ODES após a separação de resinas, compostos aromáticos e naftênicos vai se transformar em óleo lubrificante. Neste projeto, é desenvolvida a simulação do processo de *Desasfaltação Supercrítica* de *resíduos de vácuo* de 13,1° API usando propano como solvente, no simulador comercial de processos *ASPEN HYSYS*® no estado estacionário e dinâmico. Análises do equilíbrio do sistema são feitas para conhecer o comportamento termodinâmico da mistura, testando diferentes modelos termodinâmicos no simulador com o intuito de se obter uma melhor representação do processo real. Alias, foi empregado um método de caracterização do resíduo de vácuo, baseado em propriedades medidas experimentalmente em outras dissertações e teses pertencentes ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado (LOPCA) da UNICAMP. Uma vez desenvolvida a unidade, são determinadas condições operacionais que permitam maximizar a quantidade de ODES obtido no processo por meio de planejamento fatorial é, também, estimado o tempo de extração mediante simulações realizadas no regime dinâmico. O rendimento e custo do processo usando propano como solvente são comparados àqueles obtidos pelo uso de dióxido de carbono, assim como a seletividade de ambos os solventes. Desta avaliação, foi encontrado que o propano oferece maiores vantagens na produção de um óleo desasfaltado de alta qualidade para a obtenção de óleo lubrificante.

Com o desenvolvimento da unidade virtual, pretende-se fazer uso da *simulação computacional* para refletir o processo industrial, possibilitando o estudo da influência de diversas variáveis mediante um número reduzido de corridas em planta piloto experimental, o qual se traduz numa diminuição de tempo, materiais e energia.

Palavras chaves: *resíduos de vácuo, óleos lubrificantes, desasfaltação supercrítica, simulação computacional, óleo desasfaltado (ODES).*

ABSTRACT

The increasing in global energy demand and the discovery of heavy crude oils by PETROBRAS in recent years have increased the development of new technologies in Brazil, for processing this type of oil as well as the adequacy of existing processes in refineries, in order to obtain light products of high commercial value, attending to the market requirements.

In the lubricating oil production has increased the necessity of recognize the production potential of the heavy oil distillation residues. Within this context, the study of the vacuum residue deasphalting process using supercritical solvents is of great importance, since it allows the possibility of determine the operational condition that maximize the deasphalted oil (ODES) from a specific feed. The ODES after resin, aromatics, and naphthenic compounds separation will be transformed in lubricating oil.

Therefore, in this research, is developed the simulation of the supercritical vacuum residue (13,1° API) deasphalting process, using propane as solvent, in the commercial simulator ASPEN HYSYS®. The simulations were made at steady and dynamic state. The thermodynamic behavior of the system was studied from equilibrium analysis of the mixture, testing different thermodynamic models, in order to obtain a better representation of the actual process. Moreover, a method was used to characterize the vacuum residue, based on experimentally data from other dissertations and theses pertaining to the Development Laboratory of Separation (LDPS) and Laboratory of Optimization, Project and Advanced Control (LOPCA) at UNICAMP. Once developed the simulation, are determine operating conditions that allows maximize the amount of ODES using experimental design, and also, the extraction time is estimate by dynamic simulations.

The yield and cost of the process using propane as solvent are compared by using carbon dioxide, as well as, the selectivity of both solvents, founding that propane offers major advantages in producing high quality oil deasphalted to obtain lubricant oil.

With the virtual unity development is intended to make use of computer simulation to reflect the industrial process, allowing the influence of several variables study by a small number of runs in an experimental pilot plant, which leads to save time, materials and energy.

SUMÁRIO

| | |
|--|---------------|
| RESUMO | I |
| ABSTRACT | VII |
| LISTA DE TABELAS..... | XII |
| LISTA DE FIGURAS..... | XIV |
| NOMENCLATURA | XVIII |
| CAPITULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS..... | - 1 - |
| 1.1 INTRODUÇÃO | - 1 - |
| 1.2 OBJETIVOS..... | - 6 - |
| CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | - 9 - |
| 2.1 PETRÓLEO | - 9 - |
| 2.1.1 Composição e classificação do petróleo | - 9 - |
| 2.1.2 Caracterização do petróleo | - 12 - |
| 2.1.3 Refino do petróleo | - 13 - |
| 2.1.4 Resíduos de vácuo..... | - 14 - |
| 2.2 ASFALTENOS | - 15 - |
| 2.2.1 Propriedades Físicas..... | - 20 - |
| 2.2.2 Comportamento Químico e Massa molar..... | - 21 - |
| 2.2.3. Solubilidade..... | - 22 - |
| 2.3 EQUILÍBRIO DE FASES | - 23 - |
| 2.3.1 Critérios de Equilíbrio..... | - 23 - |
| 2.3.2 Modelos termodinâmicos para equilíbrio de fases | - 25 - |
| 2.3.2.1 Equações cúbicas de estado | - 26 - |
| 2.3.2.2 Teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada (PC-SAFT) | - 27 - |
| 2.3.3 Representação gráfica do equilíbrio de fases | - 29 - |
| 2.3.3.1 Sistemas Binários | - 29 - |
| 2.3.3.2 Sistemas Ternários..... | - 31 - |
| 2.4 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO | - 36 - |
| 2.4.1 Desasfaltação | - 38 - |
| 2.4.1.1 Influência do tipo de solvente | - 38 - |
| 2.4.1.2 Influência da quantidade de solvente | - 40 - |
| 2.4.1.3 Influência do tempo de contato | - 41 - |
| 2.4.1.4 Influência da temperatura | - 41 - |
| 2.4.1.5 Influência da Pressão | - 42 - |

| | |
|---|---------|
| 2.5 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA | - 43 - |
| 2.5.1 Fluidos supercríticos..... | - 43 - |
| 2.5.1.1 Propano Supercrítico | - 44 - |
| 2.5.1.2 Dióxido de carbono Supercrítico | - 45 - |
| 2.5.2 Vantagens do processo de extração supercrítica | - 45 - |
| 2.5.3 Evolução do processo de extração supercrítica | - 46 - |
| 2.5.4 Termodinâmica do equilíbrio de fases em condições supercríticas | - 48 - |
| 2.6 PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO SUPERCRÍTICA | - 53 - |
| 2.7 ESPECIFICAÇÕES DO ÓLEO DESASFALTADO | - 57 - |
| 2.8 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO | - 59 - |
| | |
| CAPÍTULO 3. ESTUDO COMPUTACIONAL DO EQUILÍBRIO DE FASES DAS MISTURAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO | - 61 - |
| 3.1 METODOLOGIA | - 61 - |
| 3.1.1 Definição dos componentes..... | - 63 - |
| 3.1.1.1 Caracterização da molécula de asfalto no simulador..... | - 64 - |
| 3.1.1.2 Caracterização do óleo lubrificante | - 67 - |
| 3.1.2 Seleção do Modelo Termodinâmico | - 68 - |
| 3.1.2.1 Modelos baseados em equações de estado..... | - 68 - |
| 3.1.2.2 Modelo PC-SAFT | - 70 - |
| 3.1.3 Especificação das Condições Termodinâmicas | - 71 - |
| 3.1.4 Geração dos diagramas no simulador..... | - 72 - |
| 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES | - 75 - |
| 3.2.1 Caracterização do Asfalto | - 75 - |
| 3.2.2 Caracterização do Óleo Lubrificante..... | - 78 - |
| 3.2.3 Parâmetros do Modelo PC-SAFT | - 81 - |
| 3.2.4 Diagrama de fases Binários Sistema Propano-Óleo..... | - 82 - |
| 3.2.4.1 Diagramas Pressão – Composição | - 82 - |
| 3.2.4.2 Diagramas Pressão – Temperatura..... | - 84 - |
| 3.2.5 Diagramas de fase ternários Sistema Asfalto-Óleo-Propano | - 87 - |
| 3.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO | - 93 - |
| | |
| CAPÍTULO 4. DESENVOLVIMENTO DA UNIDADE VIRTUAL DE DESASFALTAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO | - 94 - |
| 4.1 METODOLOGIA | - 94 - |
| 4.1.1 Caracterização das correntes de entrada | - 95 - |
| 4.1.2 Seleção do Modelo Termodinâmico | - 98 - |
| 4.1.3 Elaboração da Planta no Estado Estacionário..... | - 98 - |
| 4.1.4 Rodadas Preliminares..... | - 100 - |

| | |
|---|----------------|
| 4.1.5 Análise de Resultados | - 100 - |
| 4.1.6 Comparação dados da Simulação Vs. Experimentais | - 100 - |
| 4.1.7 Planejamento Fatorial | - 101 - |
| 4.1.8 Determinação das melhores condições de operação da coluna | - 102 - |
| 4.1.9 Reciclo do solvente | - 103 - |
| 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES | - 103 - |
| 4.2.1 Caracterização do Resíduo de Vácuo | - 103 - |
| 4.2.2 Desenvolvimento da unidade de desasfaltação no estado estacionário | - 107 - |
| 4.2.3 Comparação com dados experimentais..... | - 112 - |
| 4.2.4 Planejamento fatorial de experimentos | - 114 - |
| 4.2.5 Determinação das melhores condições de operação da coluna | - 120 - |
| 4.2.6 Reciclo do solvente | - 123 - |
| 4.2.7 Requerimentos energéticos do processo | - 127 - |
| 4.2.8 Propriedades dos produtos obtidos..... | - 127 - |
| 4.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO..... | - 129 - |
| CAPÍTULO 5. SIMULAÇÕES EM REGIME DINÂMICO | - 130 - |
| 5.1 METODOLOGIA..... | - 130 - |
| 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES | - 133 - |
| 5.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO..... | - 137 - |
| CAPÍTULO 6. SIMULAÇÕES USANDO CO₂ COMO SOLVENTE NO ESTADO ESTACIONÁRIO. . | - 138 - |
| 6.1 SELETIVIDADE DO CO₂ E QUANTIDADE NECESSARIA..... | - 138 - |
| 6.1.1 Análise de sensibilidade | - 141 - |
| 6.1.1.1 Efeito da Razão Solvente/Óleo | - 142 - |
| 6.1.1.2 Efeito da razão de n-heptano | - 144 - |
| 6.1.1.3 Efeito da Temperatura..... | - 145 - |
| 6.1.1.4 Efeito da pressão | - 146 - |
| 6.2 SEPARAÇÃO E RECICLO DO SOLVENTE E CO-SOLVENTE | - 148 - |
| 6.2.1 Quantidade de produtos obtida..... | - 151 - |
| 6.3 CUSTOS PRELIMINARES DO PROCESO | - 152 - |
| 6.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO..... | - 154 - |
| CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES | - 155 - |
| 7.1 CONCLUSÕES | - 155 - |
| 7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | - 157 - |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | - 158 - |

ANEXO I. ESTIMATIVA DA TEMPERATURA DE EBULIÇÃO, DE PROPRIEDADES CRÍTICAS E DO FATOR ACÊNTRICO. - 165 -

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|---------|
| Tabela 1. Comparação dos diferentes trabalhos realizados dentro do grupo de pesquisa. | - 5 - |
| Tabela 2. Propriedades químicas de algumas moléculas de asfaltenos propostas na literatura- | 20 - |
| Tabela 3. Comparação das equações e regras de mistura de Peng Robinson e Soave Redlich Kwong. Fonte: Hyprotech, 2003..... | - 26 - |
| Tabela 4. Efeito da temperatura de extração sobre o rendimento e a qualidade dos produtos ODES e RASF. | - 42 - |
| Tabela 5. Propriedades críticas do propano | - 44 - |
| Tabela 6. Determinação da razão ótima solvente/óleo..... | - 55 - |
| Tabela 7. Análises típicas do Óleo lubrificante LUBRAX SL. | - 59 - |
| Tabela 8. Tipos de diagramas de equilíbrio construídos e modelos usados na construção..... | - 62 - |
| Tabela 9. Propriedades da molécula de asfalteno proposta por Verstraete et al., 2010..... | - 64 - |
| Tabela 10. Principais propriedades do resíduo leve de vácuo de petróleo árabe medidas experimentalmente. | - 65 - |
| Tabela 11. Comparação de propriedades entre o resíduo de vácuo da molécula de asfalteno escolhida e o resíduo de vácuo Gamma..... | - 66 - |
| Tabela 12. Propriedades usadas para a caracterização do Óleo Lubrificante | - 67 - |
| Tabela 13. Comparação da faixa de aplicabilidade dos modelos PR e SRK. Fonte: Hyprotech, 2003 | - 69 - |
| Tabela 14. Propriedades estimadas para representar o asfalteno..... | - 76 - |
| Tabela 15. Cálculo do fator acêntrico | - 76 - |
| Tabela 16. Parâmetros calculados para o Óleo caracterizado (17,5 °API)..... | - 82 - |
| Tabela 17. Comparação propriedades entre o óleo caracterizado e o dotriacontano. | - 83 - |
| Tabela 18. Viscosidade a 80°C dos cortes obtidos a partir da destilação molecular do Resíduo de Vácuo do Petróleo Gamma (Dados obtidos de Ballesteros 2009). | - 96 - |
| Tabela 19. Faixas de ebulição e cortes usados na geração de pseudo-componentes. | - 97 - |
| Tabela 20. Correlações empregadas para a estimativa de propriedades dos pseudo-componentes gerados. | - 97 - |
| Tabela 21. Dados experimentais obtidos da unidade de desasfaltação da RLAM.(Fonte: Waintraub, 2000)..... | - 100 - |
| Tabela 22. Fatores e níveis para o primeiro planejamento fatorial proposto..... | - 101 - |
| Tabela 23. Fatores e níveis para o segundo planejamento fatorial proposto. | - 101 - |
| Tabela 24. Matriz de planejamento fatorial com variáveis codificadas. | - 102 - |
| Tabela 25. Desvio relativo das propriedades do resíduo de vácuo. | - 105 - |
| Tabela 26. Parâmetros utilizados para a simulação no estado estacionário..... | - 107 - |
| Tabela 27. Resultados da simulação no estado estacionário usando o modelo PSRK. | - 108 - |

| | |
|--|-------|
| Tabela 28. Balanço de massa para cada pseudocomponente usando o modelo PSRK.....-- | 108 |
| - | |
| Tabela 29. Parâmetros do modelo PC-SAFT para os pseudo-componentes gerados. | 111 - |
| Tabela 30. Resultados da simulação no estado estacionário usando o modelo PC-SAFT..... | 111 - |
| Tabela 31. Balanço de massa para cada pseudo-componente usando o modelo PC-SAFT. ... | 112 - |
| Tabela 32. Desvio relativo dos rendimentos preditos usando os modelos PSRK e PC-SAFT versus os experimentais obtidos da literatura. | 112 - |
| Tabela 33. Matriz de resultados do primeiro planejamento proposto | 115 - |
| Tabela 34. Matriz de resultados do novo planejamento fatorial proposto..... | 116 - |
| Tabela 35. Análise de variância para o modelo obtido..... | 119 - |
| Tabela 36. Ensaio computacionais usando a metodologia da máxima inclinação..... | 121 - |
| Tabela 37. Principais propriedades da corrente que sai pelo topo da coluna. | 122 - |
| Tabela 38. Balanço de massa do solvente na coluna de extração..... | 123 - |
| Tabela 39. Equivalência dos nomes das correntes e as abreviaturas usados no esquema.... | 124 - |
| Tabela 40. Requerimento energético do processo completo. | 127 - |
| Tabela 41. Propriedades calculadas e experimentais do óleo desasfaltado. | 128 - |
| Tabela 42. Propriedades calculadas e experimentais do resíduo asfáltico. | 128 - |
| Tabela 43. Comparação dados viscosidade com recomendações encontradas na literatura.. | 128 |
| - | |
| Tabela 44. Resultados da simulação da coluna extratora usando CO ₂ como solvente. | 139 - |
| Tabela 45. Resultados da simulação da coluna extratora usando CO ₂ como solvente e pre-diluição do resíduo de vácuo..... | 140 - |
| Tabela 46. Requerimento energético no processo de separação e reciclo do solvente e co-solvente para o processamento de 2,880 l/d de resíduo de vácuo com uma razão solvente/óleo de 40:1. | 151 - |
| Tabela 47. Comparação quantidade e características dos produtos obtidos mediante a extração com propano e CO ₂ | 152 - |
| Tabela 48. Comparação custos operacionais preliminares dos processos de extração com CO ₂ e propano. | 153 - |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|--------|
| Figura 1. Distribuição das fontes de energia mundial. FONTE: Speight, 2006..... | - 9 - |
| Figura 2. Representação simplificada do petróleo. FONTE: Speight, 2006. | - 10 - |
| Figura 3. Esquema simplificado do processo de refino. FONTE: Simão, 2004..... | - 13 - |
| Figura 4. Estrutura microscópica de partículas de asfalto. Fonte: Luo e Gu, 2009 | - 16 - |
| Figura 5. Estrutura de asfaltenos de cru da Venezuela..... | - 17 - |
| Figura 6. Estrutura de asfaltenos do cru Maya | - 17 - |
| Figura 7. Estrutura de asfaltenos de um resíduo de cru da Venezuela | - 18 - |
| Figura 8. Modelo da estrutura de asfalto proposto por Groenzin e Mullins..... | - 18 - |
| Figura 9. Estruturas de asfaltenos propostas por Leon e Siskin | - 19 - |
| Figura 10. Estrutura de asfalto de uma molécula de massa molar média ($M=827$ g/mol) .. | - 19 - |
| Figura 11. Estrutura de asfalto de um resíduo leve de vácuo de cru árabe | - 20 - |
| Figura 12. Contribuições energéticas à equação de SAFT. | - 28 - |
| Figura 13. Diagrama de Fases P-T para o sistema Óleo Lubrificante – Propano. Fonte: McHugh e Krukonis, 1986. | - 30 - |
| Figura 14. Representação do equilíbrio de fases do sistema Óleo desasfaltado-Propano a partir de testes experimentais em células PVT. Fonte: Waintraub et. al, 2000. | - 31 - |
| Figura 15. Equilíbrio ternário do tipo I. Fonte: Treybal, 1982..... | - 32 - |
| Figura 16. Equilíbrio ternário do tipo II. Fonte: Treybal, 1982..... | - 33 - |
| Figura 17. Outros diagramas do equilíbrio de sistemas ternários Tipo II. | - 34 - |
| Figura 18. Equilíbrio ternário do tipo III. Fonte: Treybal, 1982..... | - 34 - |
| Figura 19. Representação diagramas ternários da mistura asfaltenos-óleo-propano a três diferentes temperaturas. Fonte: McHugh e Krukonis,1994 | - 35 - |
| Figura 20. Diagrama pseudo-ternário de fases para n-butano e o sistema formado pelos resíduos de vácuo do cru Athabasca, a 120°C e 415 psia. | - 36 - |
| Figura 21. Variação do rendimento de asfaltenos com o número de carbonos do solvente. Fonte: Speight, 2006..... | - 38 - |
| Figura 22. Partículas de asfalto precipitadas (a) com n-pentano (b) com n-propano. Fonte: Luo e Gu, 2009..... | - 40 - |
| Figura 23. Variação no rendimento de asfaltenos com a proporção solvente/carga. Fonte: Speight, 2006..... | - 41 - |
| Figura 24. Diagrama Esquemático do Processo de Refino de Óleo Lubrificante com Propano. Fonte: McHugh e Krukonis,1994. | - 53 - |
| Figura 25. Diagrama Esquemático do Processo ROSE. Fonte: McHugh e Krukonis, 1994..... | - 54 - |
| Figura 26. Planta de desasfaltação com solvente RLAM (Os equipamentos sombreados operam em condições supercríticas). Fonte: Waintraub et al.2000. | - 55 - |
| Figura 27. Diagrama de Mollier da recuperação supercrítica do solvente. | - 56 - |

| | |
|--|------|
| Figura 28. Etapas na construção dos diagramas de equilíbrio de fases no simulador | 63 - |
| Figura 29. Janela usada para a geração dos diagramas P-T em Infochem Multiflash. | 73 - |
| Figura 30. Janela usada na criação dos diagramas P-x em <i>ASPEN PLUS</i> [®] | 74 - |
| Figura 31. Janela usada na criação dos diagramas ternários em <i>ASPEN PLUS</i> [®] | 75 - |
| Figura 32. Janela de modificação dos parâmetros do componente puro. | 77 - |
| Figura 33. Curva PEV gerada pelo simulador para o Óleo caracterizado (17,5 API)..... | 78 - |
| Figura 34. Propriedades Críticas do Óleo caracterizado (17,5 API) obtidas no simulador | 79 - |
| Figura 35. Diagrama de fases do Óleo caracterizado (17,5 API) obtido no simulador | 80 - |
| Figura 36. Efeito da pressão sobre o volume molar do Óleo caracterizado (17,5 API). | 80 |
| Figura 37. Efeito da temperatura sobre o volume molar do Óleo caracterizado (17,5 API). | 80 |
| Figura 38. Correlação entre número de segmentos do componente puro e a massa molar para substâncias saturadas..... | 81 - |
| Figura 39. Correlação entre o diâmetro do segmento do componente puro e a massa molar para substâncias saturadas..... | 81 - |
| Figura 40. Correlação entre a energia de dispersão do componente puro e a massa molar para substâncias saturadas..... | 82 - |
| Figura 41. Diagrama P-x da mistura Propano-Óleo caracterizado (17,5 API)..... | 83 - |
| Figura 42. Diagrama de fases binário P-T obtido para o sistema Propano-Óleo (Óleo de densidade 17,5° API) com o modelo SRK. | 84 - |
| Figura 43. Diagrama de fases binário P-T obtido para o sistema Propano-Óleo (Óleo de densidade 17,5° API) com o modelo PSRK. | 85 - |
| Figura 44. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de PR (a) 5 bar e (b) 30 bar. | 87 |
| Figura 45. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando PR (a) 40 bar e (b) 45 bar..... | 87 |
| Figura 46. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de SRK (a) 5 bar e (b) 30 bar | 88 |
| Figura 47. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de SRK (a) 40 bar e (b) 45 bar | 89 |
| Figura 48. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de PSRK (a) 5 bar e (b) 35 bar | 90 |
| Figura 49. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de PSRK (a) 40 bar e (b) 45 bar | 90 |
| Figura 50. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de PC-SAFT (a) 5 bar e (b) 35 bar | 91 |
| Figura 51. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de PC-SAFT (a) 5 bar e (b) 35 bar | 91 |

| | |
|--|---------|
| Figura 52. Esquema da metodologia empregada para a criação da unidade virtual de desasfaltação. | - 94 - |
| Figura 53. Curva PEV estendida para o Petróleo Gamma (Dados obtidos de Santos 2005). ... | - 96 - |
| Figura 54. Esquema do processo de desasfaltação..... | - 98 - |
| Figura 55. Coluna de extração Líquido-Líquido usada para a simulação no <i>ASPEN HYSYS</i> [®] | - 99 - |
| Figura 56. Pseudo-componentes gerados e suas principais propriedades..... | - 103 - |
| Figura 57. Curva de destilação do Resíduo de Vácuo caracterizado. | - 104 - |
| Figura 58. Massa molar vs. Porcentagem de Destilado calculado para o Resíduo de Vácuo. - | 104 - |
| Figura 59. Densidade vs. Porcentagem de Destilado calculado para o Resíduo de Vácuo. ... | - 105 - |
| Figura 60. Viscosidade do resíduo de vácuo fornecida e calculada..... | - 106 - |
| Figura 61. Distribuição de cortes das frações obtidas se a fração de petróleo caracterizada fosse fracionada..... | - 106 - |
| Figura 62. Coluna de extração Líquido-Líquido no <i>flowsheet</i> do simulador..... | - 107 - |
| Figura 63. Correlação entre número de segmentos do componente puro e a massa molar para substâncias aromáticas..... | - 109 - |
| Figura 64. Correlação entre a energia de dispersão do componente puro e a massa molar para substâncias aromáticas..... | - 110 - |
| Figura 65. Correlação entre o diâmetro do segmento do componente puro e a massa molar para substâncias aromáticas..... | - 110 - |
| Figura 66. Comparação entre dados experimentais do rendimento em ODES e calculados pelo simulador..... | - 113 - |
| Figura 67. Comparação entre dados experimentais da temperatura no topo da coluna e calculados pelo simulador. | - 114 - |
| Figura 68. Efeito das variáveis temperatura, pressão e razão solvente/óleo na recuperação de óleo desasfaltado. | - 117 - |
| Figura 69. Valores observados e valores preditos pelo modelo para o rendimento em óleo desasfaltado. | - 118 - |
| Figura 70. Superfície de resposta em função da temperatura e a pressão para uma razão solvente/óleo de 10:1..... | - 120 - |
| Figura 71. Separação de pseudo-componentes nas correntes de saída da coluna extratora.- | 122 - |
| - | |
| Figura 72. Curva PEV para o DAO, o resíduo de vácuo e o resíduo asfáltico..... | - 123 - |
| Figura 73. Esquema de processo de separação do solvente. | - 124 - |
| Figura 74. Principais condições e composição das correntes no processo de separação do solvente dos produtos obtidos..... | - 125 - |
| Figura 75. Esquema de processo com o reciclo de solvente à coluna de extração..... | - 126 - |
| Figura 76. Condições e fluxos das correntes de propano, recuperada, fresca e alimentada ao processo..... | - 127 - |

| | |
|--|---------|
| Figura 77. Esquema de processo com especificações fluxo-pressão e controladores. | - 132 - |
| Figura 78. Composições de equilíbrio dos pseudocomponentes. | - 133 - |
| Figura 79. Variação dos fluxos com o tempo | - 134 - |
| Figura 80. Perfil de Temperatura ao longo da coluna..... | - 134 - |
| Figura 81. Perfil de temperatura com o tempo no topo da coluna. | - 135 - |
| Figura 82. Perfil de temperatura nas correntes de saída da coluna extratora..... | - 136 - |
| Figura 83. Perfil de fluxos dos pseudocomponentes extraídos. | - 136 - |
| Figura 84. Esquema da coluna de desasfaltação de resíduos de vácuo usando CO ₂ como solvente. | - 138 - |
| Figura 85. Recuperação de pseudo-componentes mediante a extração com CO ₂ | - 139 - |
| Figura 86. Esquema de processo de extração com pre-diluição..... | - 140 - |
| Figura 87. Recuperação de pseudo-componentes mediante a extração com CO ₂ e pre-diluição do resíduo de vácuo com n-heptano..... | - 141 - |
| Figura 88. Variação do rendimento mássico em ODES com a razão solvente/óleo..... | - 142 - |
| Figura 89. Recuperação de pseudo-componentes mediante pre-diluição do resíduo de vácuo com n-heptano e extração com 1,5 e 3 l/h de CO ₂ , respectivamente. | - 143 - |
| Figura 90. Recuperação de pseudo-componentes mediante pre-diluição do resíduo de vácuo com n-heptano e extração com 4 e 6 l/h de CO ₂ , respectivamente. | - 143 - |
| Figura 91. Variação do rendimento mássico em ODES com a razão n-heptano/óleo..... | - 144 - |
| Figura 92. Recuperação de pseudo-componentes mediante a extração com CO ₂ e pre-diluição do resíduo de vácuo com 1,44 e 1,68 l/h de n-heptano respectivamente. | - 145 - |
| Figura 93. Variação do rendimento mássico em ODES com a temperatura de alimentação. - | 146 - |
| Figura 94. Variação do rendimento mássico em ODES com a pressão de extração..... | - 147 - |
| Figura 95. Recuperação de pseudo-componentes na extração com com uma razão solvente/óleo em volume de 40:1..... | - 148 - |
| Figura 96. Esquema da separação e reciclo do solvente e co-solvente..... | - 149 - |
| Figura 97. Principais propriedades e composições das correntes de separação de CO ₂ e n- heptano do ODES..... | - 150 - |
| Figura 98. Principais propriedades e composições das correntes de separação CO ₂ do RASF- | 151 |

NOMENCLATURA

Letras Latinas

a^{assoc} : mudança na energia devido às interações em pontos de associação

a^{chain} : mudança na energia devido à formação de moléculas

a^{seg} : energia livre dos segmentos esféricos

a^{res} : energia livre resultante

C: Carbono

C_1 : Concentração do componente i na fase 1

C_2 : Concentração do componente i na fase 2

C_n : Hidrocarbonetos com n átomos de carbonos na estrutura

d: Densidade

dG: Diferencial energia livre de Gibbs

dln: Diferencial da função logaritmo natural

$d\mu$: Diferencial potencial químico

f: Fugacidade

\hat{f} : Fugacidade do componente puro na solução

GC: Gás combustível

H: Hidrogênio

K: Coeficiente de distribuição

k^{AB} : Volume de associação efetivo

k_{ij} : Parâmetro de interação binária

K_{UOP} : Fator de caracterização de Watson

L: Líquido

LI: Primeira fase líquida no equilíbrio

LII: Segunda fase líquida no equilíbrio

m: Número de segmentos

MW: Massa molar

n: Número de componentes da mistura

N: Nitrogênio

O: Oxigênio

P: Pressão

P-T: Pressão Temperatura

P-x: Pressão-Composição

R: Constante universal dos gases

R²: Coeficiente de determinação

RV: Resíduo da destilação a vácuo

S: Enxofre

SG: Densidade em relação á agua

T: Temperatura

Tx: Temperatura-Composição

T_B: Temperatura de ebulição

V: Volume

x_i: Fração molar do componente i na fase líquida

y_i: Fração molar do componente i na fase vapor

z_i: Fração molar do componente i

Z: Fator de compressibilidade

Letras gregas

ΔE^V : Energia de vaporização

ΔH^V : Calor de vaporização

δ : Parâmetro de Solubilidade

ϵ/k : Parâmetro de energia de dispersão

ϵ^{AB}/k : Energia de Associação

μ : Potencial químico

v : Volume molar

σ : Diâmetro do segmento

γ : Tensão Superficial

$\hat{\phi}$: Coeficiente de fugacidade

ω : Fator acêntrico

Superescritos

α, β : Fases existentes em um determinado sistema

π : Número de fases em um determinado sistema

L: Líquido

V: Vapor

Subscritos

i: Componente i da mistura

j: Componente j da mistura

c: Estado crítico de uma variável

r: Estado reduzido de uma variável

Abreviaturas

Bpt: Curva de ponto de bolha

Comp: Componente

Crit Pt: Ponto crítico

CRUS: Petróleos crus

DEST: Destilação

Dewpt: Curva de ponto de orvalho

E. E. : Estado estacionário

Exp: Experimental

FGLP: Unidade de fracionamento de GLP

GC-EOS: Equações de estado com contribuição de grupos

HDTD: Unidade de hidrotratamento de Diesel

HDTQ: Unidade de hidrotratamento de Querosene

NFCC: Naftas provindas do FCC

NREF: Nafta reformada

REC: Recuperado

Rend: Rendimento

UDASF: Unidade de desasfaltação

Siglas

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API: American Petroleum Institute

CCR: Resíduo Carbônico Conradson

CENPES: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello

CONCAWE:

CSP: Pressão crítica de solução

CST: Temperatura crítica de solução

DCCR: Delineamento Composto Central Rotacional

ELL: Equilíbrio líquido-líquido

ELLV: Equilíbrio líquido-líquido-vapor

EOS: Equações de estado

FCC: Craqueamento catalítico fluidizado

FEQ: Faculdade de Engenharia Química

FINEP: Financiadora de estudos e projetos

GLP: Gás liquefeito de petróleo

GNV: Gás natural veicular

GOL: Gasóleo leve

GOP: Gasóleo pesado

LCO: Óleo combustível leve

LDPS: Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação

LOPCA: Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado

LSCT: Temperatura crítica inferior de solução

NBP: Normal Boiling Point

OCC: Óleo Combustível

ODES: Óleo Desasfaltado

PC-SAFT: Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory

PEV: Ponto de Ebulição Verdadeiro

PETROBRAS: Petróleo Brasileiro S. A.

PHCT: Perturbed Hard Chain Theory

PR: Peng Robinson

PSRK: Predictive Soave Redlich Kwong

PVT: Pressão-Volume-Temperatura

RASF: Resíduo asfáltico

RAT: Resíduo destilação atmosférica

RELAM: Refinaria Landulpho Alves

ROSE: Residuum Oil Supercritical Extraction

RSM: Metodología de Superfícies de Resposta

SAFT: Statistical Associating Fluid Theory

SAFT-VR: Statistical Associating Fluid Variable Range

SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

SDA: Solvent Deasphalting

SEC: Cromatografia Exclusão de tamanho

SPD: Short Path Distillation

SRK: Soave Redlich Kwong

TBP: True boiling point

USCT: Upper Solution Critical Temperature

UNICAMP: Universidade Estadual de Campinas

UNIFAC:

VPO: Osmometría de Pressão de Vapor

CAPITULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O objetivo da destilação a vácuo é recuperar as frações leves ainda contidas nos resíduos da destilação atmosférica, já que normalmente estes resíduos têm uma quantidade de óleos recuperáveis, obtendo-se diesel pesado, gasóleo e resíduos de vácuo. Os resíduos de vácuo são constituídos por uma mistura de óleo pesado, asfaltenos, resinas, parafinas e naftenos; esta mistura pode ser separada por meio da desasfaltação obtendo-se óleo desasfaltado e, a partir dele, o óleo lubrificante, após processos posteriores.

Normalmente, as propriedades desejadas em um óleo lubrificante são: baixa tendência à formação de carvão, alto índice de viscosidade, alta resistência à oxidação e estabilidade térmica. Para atingir estas propriedades, é necessária a eliminação dos asfaltenos, ceras parafínicas, naftenos e resíduos pesados mediante o uso de um solvente que seja capaz de remover todos os componentes indesejáveis, separadamente, com a finalidade de se recuperar como subprodutos com alto valor comercial. Nas refinarias, os solventes escolhidos normalmente são alcanos de baixa massa molar como propano líquido, butano líquido, ou ainda a mistura de ambos os solventes (Speight, 2006).

O processo de desasfaltação a solvente (SDA) tem sido utilizado por mais de 50 anos na indústria de refino do petróleo. No entanto, neste processo convencional, o solvente era recuperado mediante evaporação. Em 1979, surge o processo ROSE (*Residuum Oil Supercritical Extraction*) como uma alternativa eficiente energeticamente ao efetuar a recuperação do solvente no estado supercrítico. As vantagens oferecidas ao se comparar o processo ROSE com a desasfaltação tradicional (SDA) são: altos rendimentos e melhor qualidade de ODES, e redução dos custos operacionais na recuperação do solvente (Iqbal et al. 2008).

As pesquisas desenvolvidas durante os últimos anos nesta área visam o aprimoramento do processo mediante melhoras nos equipamentos usados (Yakovlev et al. 2003, Ziganshin et al. 2007, Sultanov, 2009) e determinação experimental de melhores condições de operação (Zhao

et al. 2006). Além disto, o estudo de processos após a obtenção do óleo desasfaltado foi abordado nas pesquisas de Morel e Gragnani (2008), Iqbal et al. (2008) e Sámano (2010).

No campo da simulação computacional do processo de desasfaltação supercrítica tem se desenvolvido algumas pesquisas dentre as quais se destacam: a de Mehl et al. (2009) que investigaram o rendimento em ODES a partir de um resíduo atmosférico de petróleo, usando o propano em condições supercríticas na extração e não somente na recuperação do solvente, e a de Cao et al. (2010) na qual reproduziram o processo industrial de desasfaltação de um resíduo de vácuo usando como solvente misturas de butano (n-butano, isso-butano) e de buteno (1-buteno, isso-buteno trans-2-buteno e cis-2buteno).

Uma parte fundamental no desenvolvimento computacional do processo de desasfaltação supercrítica é o entendimento da termodinâmica do equilíbrio de fases das misturas envolvidas no sistema, já que o equilíbrio termodinâmico determina a solubilidade do soluto a ser extraído pelo solvente. Wilson et al. (1936) representaram o equilíbrio binário óleo-propano e o equilíbrio ternário asfalteno-óleo-propano mediante diagramas de fases e relacionaram estes diagramas com o processo de desasfaltação, analisando o comportamento das fases em cada estágio do processo. Outras representações mais recentes do equilíbrio de fases a partir de dados experimentais são dadas por Siauw (1997) e Waintraub (2000). Na primeira pesquisa é representado o equilíbrio ternário de um sistema formado por resíduo de vácuo e butano. Na segunda pesquisa é representado o equilíbrio binário propano-óleo desasfaltado e é analisado o efeito da pressão/temperatura na formação das fases.

Zou et al. (2007) desenvolveram um diagrama de fases binário da mistura resíduo de vácuo-pentano usando tomografia de transmissão com raios X para detectar o número de fases presentes sob determinadas condições. Em Budant (2008) foram determinados dados experimentais do equilíbrio entre gasóleo pesado, resíduo atmosférico e petróleo cru (Marlim de origem brasileiro) usando propano e n-butano como solventes e ainda, com a adição de co-solventes.

A modelagem do equilíbrio de sistemas formados por frações de petróleo e alcanos de baixa massa molar torna-se difícil devido à grande diferença de tamanho entre as substâncias

envolvidas e a baixa concentração do soluto no solvente. Contudo, resultados satisfatórios têm sido obtidos com o uso de equações de estado associadas a regras de mistura na modelagem destes tipos de sistemas. Deve-se levar em conta que as equações do estado apresentam menor precisão na região próxima ao ponto crítico da mistura. Zhao et al.(2006) modelaram o equilíbrio de fases de resíduo de petróleo de origem chinesa com sistemas de hidrocarbonetos leves, usando a equação de estado de Soave Redlich Kwong (SRK). Wudong et al. (2009) analisaram o efeito de diferentes modelos termodinâmicos no processo de extração supercrítica, e observaram que a equação de estado de Predictive Soave Redlich Kwong (PSRK) proporciona os resultados mais precisos.

Esta dissertação faz parte do projeto intitulado: “*Desenvolvimento de metodologia de desasfaltação supercrítica*”, fruto de uma parceria entre Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Petróleo Brasileiro S.A. (CENPES/PETROBRAS) e Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS)/ Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) pertencentes à Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Os trabalhos realizados dentro do desenvolvimento do projeto são citados a seguir:

- Em Quirino (2009) foi estudado o processo de desasfaltação supercrítica de um petróleo pesado a partir de simulações computacionais, usando um petróleo disponível na base de dados do simulador empregado. O equilíbrio de fases foi avaliado mediante a criação de diagramas de fases ternários para a mistura óleo-asfalteno-solvente. Uma análise de sensibilidade foi conduzida de modo a avaliar a influência das principais variáveis operacionais no processo.
- Em Rivarola (2009) foi estudado o mecanismo da agregação e precipitação de asfaltenos, utilizando espalhamento de luz dinâmica para quantificar a variação do tamanho das partículas de asfalteno com o tempo. Além disso, foi desenvolvida uma planta piloto de desasfaltação supercrítica de resíduo de petróleo, assistida por meio de simulações para avaliar a influência das principais variáveis no processo em estudo.

- Em Koroishi (2010) uma unidade piloto de desasfaltação supercrítica de resíduos de petróleo foi desenvolvida. Testes iniciais foram feitos usando como solvente dióxido de carbono, encontrando-se que pressões extremamente altas eram requeridas para a operação da unidade. Como consequência, o solvente foi alterado para o propano, com o qual se realizaram inúmeros testes para a adequação das condições operacionais, atingindo um ótimo desempenho da unidade.
- Em Cárdenas (2010) foi estudado em escala piloto o processo de desasfaltação supercrítica de resíduos pesados e ultrapesados do petróleo obtidos por destilação a vácuo e por destilação molecular, com o fim de comparar os resultados obtidos por meio deste processo e da extração líquido-líquido (procedimento hoje utilizado para desasfaltação a nível de laboratório). Além, foi realizada a modelagem computacional do processo e também foi estudada a extração supercrítica o quase-crítica de asfaltenos e resinas de resíduos de petróleo.

Na Tabela 1 a seguir são resumidos estes trabalhos, dando ênfase às contribuições e diferenças de cada um deles, assim como também são apresentadas as principais características e contribuições da presente pesquisa.

Tabela 1. Comparação dos diferentes trabalhos realizados dentro do grupo de pesquisa.

| Projeto de Pesquisa | Software empregado | Solvente | Molécula de asfalto | Diagramas binários | Diagramas ternários | Modelo Termodinâmico | Tipo de petróleo desasfaltado |
|---------------------|------------------------------|---------------------------|--|--------------------|--|---|---|
| Quirino, 2009 | ASPEN PLUS® | Propano | Loh et al, 2007 (Massa molar:827 g/mol) Siskin et al, 2006 (Massa molar:1244 g/mol) | Não | Sim Óleo usado: N-eicossano | PSRK ¹ | Petróleo BOSCAN (°API : 10,1) |
| Rivarola, 2009 | ASPEN PLUS® | Propano e CO ₂ | Zhang e Greenfield, 2007 Massa molar: 701 g/mol | Não | Sim Óleo usado: N-docosano | PSRK | Petróleo Tio Juana Pesado (venezuelano) API:12,1 |
| Cárdenas, 2009 | ASPEN PLUS® | Propano | Altamirano et al., 1986 (Massa molar: 2022 g/mol) | Não | Sim Óleo usado: N-eicossano | PSRK | Resíduo de vácuo, Petróleo Colorado |
| León, 2010 | ASPEN PLUS®, ASPEN HYSYS® | Propano e CO ₂ | Verstraete et al, 2010 (Massa molar:2700 g/mol) | Sim | Sim Óleo caracterizado no Laboratório: 17,5 API | PR ² SRK ³ PSRK PC-SAFT ⁴ | Resíduo de vácuo, Petróleo Gamma (°API : 13,1) |

¹ Predictive Soave Redlich Kwong

² Peng Robinson

³ Soave Redlich Kwong

⁴ Teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada

1.2 OBJETIVOS

Dentro do contexto de pesquisa exposto anteriormente e como contribuição ao desenvolvimento do projeto, o objetivo geral desta dissertação de mestrado é o desenvolvimento de uma unidade virtual para desasfaltação supercrítica de resíduos de vácuo do petróleo pesado em regime estacionário e dinâmico no simulador de processos *ASPEN HYSYS*[®].

Sendo assim, os objetivos específicos para atingir o objetivo geral do projeto são:

- a) Criação e caracterização de uma molécula de asfalto de alta massa molar no simulador mediante a estrutura molecular e a estimativa de propriedades a partir de correlações existentes na literatura, uma vez que nos trabalhos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa LOPCA/LDPS tem sido caracterizadas moléculas de menor massa molar (conforme mostrado na Tabela 1) e as propriedades foram estimadas diretamente no simulador com as correlações padrão;
- b) Geração de diagramas binários e ternários de equilíbrio de fases no simulador comparando o desempenho obtido mediante o uso de diferentes modelos termodinâmicos, incluindo o modelo PC-SAFT. Com o diagrama binário é possível determinar a temperatura crítica mínima da solução (LCTS) e uma faixa de condições operacionais que conduzam a uma alta qualidade e rendimento em ODES;
- c) Caracterização do resíduo de vácuo do petróleo pesado (GAMMA de 13,1°API) no simulador a partir de informação obtida no desenvolvimento de uma tese de doutorado (Santos, 2005) nos Laboratórios LOPCA e LDPS.
- d) Desenvolvimento da simulação do processo de desasfaltação supercrítica do resíduo pesado em estado estacionário, usando propano como solvente e validação dos resultados com dados experimentais;
- e) Determinação das condições operacionais que maximizem o rendimento em ODES de boa qualidade para a posterior obtenção de óleo lubrificante, usando técnicas de planejamento fatorial de experimentos e a metodologia da máxima inclinação;
- f) Simulação do processo de recuperação e reciclo do solvente;

- g) Desenvolvimento da simulação no regime dinâmico para calcular os tempos de extração;
- h) Desenvolvimento da simulação do processo de desasfaltação do resíduo de vácuo usando como solvente CO₂ supercrítico;
- i) Comparação do desempenho dos solventes testados em relação a rendimento e custo do processo.

Como contribuição desta dissertação, destacam-se os seguintes itens:

- Representar o processo industrial de desasfaltação de resíduo de vácuo do petróleo Gamma com ótima aproximação das propriedades reais ao adotar procedimentos de caracterização baseados em dados experimentais dos fluidos pertencentes aos sistemas estudados;
- Possibilitar a análise da influência das variáveis que afetam o processo, assim como, possíveis estudos de otimização e de análise de *retrofit*, tanto em planta industrial quanto piloto;
- Introduzir no processo de desasfaltação ganhos operacionais tais como redução de tempos de processamento e aumento da quantidade dos materiais obtidos, principalmente rendimento em óleo desasfaltado;
- Aprimorar a caracterização do resíduo, do extrato desasfaltado e do resíduo asfáltico obtidos como resultado da simulação do processo, permitindo usar as principais propriedades destas substâncias em futuros estudos e simulações;
- Contribuir com o *up-grade* dos petróleos pesados.

O trabalho de dissertação foi sintetizado em 07 capítulos que compõem o presente texto. No Capítulo 1 são apresentados a introdução e os objetivos do trabalho realizado. O Capítulo 2 compreende uma ampla pesquisa bibliográfica visando atingir o estado da arte no que se refere ao: processo de desasfaltação, asfaltenos e suas principais características, equilíbrio de fases de misturas, extração supercrítica e modelagem e simulação de processos de extração. No Capítulo 3 apresenta-se o estudo computacional do equilíbrio de fases das misturas envolvidas no processo de desasfaltação de resíduos de vácuo de petróleo. O

desenvolvimento da simulação do processo em estado estacionário é abordado no Capítulo 4. Neste capítulo, são apresentadas a metodologia de caracterização do resíduo de vácuo, a construção da simulação em estado estacionário e a comparação com dados experimentais, a determinação das condições ótimas de operação e o processo de separação do solvente e reciclo. No Capítulo 5, apresenta-se a simulação em regime dinâmico do processo e as análises do tempo de extração obtido. A simulação desenvolvida usando CO₂ supercrítico como solvente no processo de desasfaltação é apresentada no Capítulo 6, juntamente com uma comparação em termos de rendimento e custo frente ao uso do propano como solvente. Por último, são apresentadas as conclusões obtidas e as sugestões de trabalhos futuros no Capítulo 7. Finalmente, encontram-se as referências bibliográficas utilizada nesta dissertação e o Anexo I (Estimativa das propriedades críticas dos asfaltenos).

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica desta dissertação. Abordam-se os principais conceitos relacionados ao tema de estudo proposto, como petróleo, asfaltenos, extração líquido-líquido, desasfaltação e fluidos supercríticos. Além disso, são apresentados os aspectos mais relevantes da termodinâmica do equilíbrio de fases a altas pressões e temperaturas, e inovações na modelagem dos processos de separação baseados na extração, especificamente o processo de desasfaltação.

2.1 PETRÓLEO

Petróleo é possivelmente a substância mais importante consumida na indústria moderna. A Figura 1 mostra a distribuição das fontes de energia mundial e pode ser observado que os combustíveis derivados do petróleo suprem mais da metade do requerimento energético mundial. A gasolina, o querosene e o diesel provém combustíveis para automóveis, tratores, caminhões e aeronaves. Óleos combustíveis e gás natural são usados para calefação, assim como para a geração de eletricidade. Produtos obtidos do petróleo constituem matérias básicas na produção de fibras sintéticas para as indústrias têxtil, plástica, de pinturas, de fertilizante e de inseticida, de sabonetes e de borracha sintética, dentre outras (Speight, 2006).

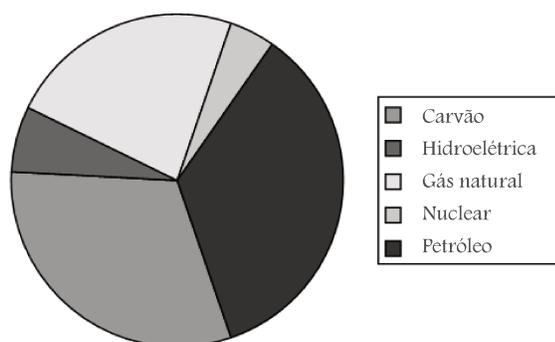


Figura 1. Distribuição das fontes de energia mundial. FONTE: Speight, 2006.

2.1.1 Composição e classificação do petróleo

Do ponto de vista químico, petróleo é uma mistura altamente complexa de hidrocarbonetos e possui ainda em sua composição menores quantidades de nitrogênio,

oxigênio e enxofre, e, pequenas quantidades de componentes metálicos. Em geral, as proporções dos elementos constituintes do petróleo variam nas seguintes faixas (Speight, 2006):

- Carbono: 83% a 87%
- Hidrogênio: 10% a 14%
- Nitrogênio: 0,1% a 2,0%
- Oxigênio: 0,05% a 1,5%
- Enxofre: 0,05% a 6,0%
- Metais (Ni e V): <1000 ppm

Estes elementos encontram-se agrupados formando desde metano até asfaltenos, com proporções variáveis de *parafinas* (hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares ou ramificadas), *naftenos* (hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis), *aromáticos* (insaturados contendo um ou mais núcleos aromáticos) e *heteroátomos* (normalmente nitrogênio, enxofre e oxigênio). Dentre estas grandes famílias, têm-se inúmeras espécies moleculares, que fazem com que a completa caracterização por componente seja muito difícil, além de ocasionar amplas variações nas características e propriedades do óleo cru. Na Figura 2, é mostrada uma representação simplificada das principais famílias constituintes do petróleo.

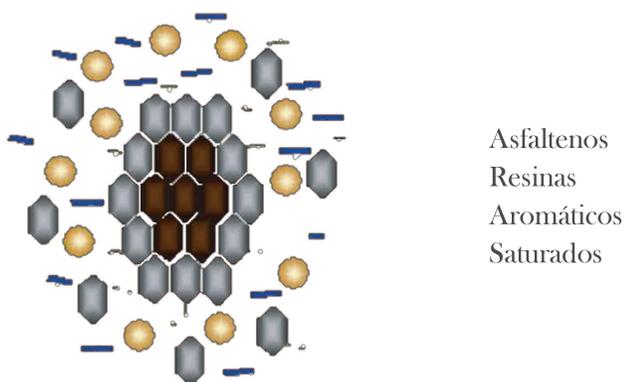


Figura 2. Representação simplificada do petróleo. FONTE: Speight, 2006.

Segundo Speight (2006), geralmente, o petróleo é classificado de acordo com os seguintes critérios:

- Família predominante dos hidrocarbonetos (parafínico ou asphaltênico);
- Gravidade API (leve, pesado e ultra pesado);
- Viscosidade (pesado e betume);
- Rendimento em destilados;
- Fator de caracterização de Watson (K_{UOP});
- Ponto de fluidez;
- Quantidade de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (Análise SARA).

Normalmente, todos estes critérios são levados em conta para classificar o petróleo e, assim, tentar prever suas propriedades e comportamento de acordo com seus principais constituintes. A análise SARA é uma das técnicas atuais mais usadas para caracterizar frações pesadas de petróleo, baseada no fracionamento seletivo através de adsorção cromatográfica.

O fator de caracterização de Watson (K_{UOP}) é uma relação entre a temperatura de ebulição e a gravidade específica a 60°F, de um hidrocarboneto determinado, definido pela seguinte equação:

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{SG(60/60)} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Na qual:

T_B : Temperatura de ebulição do hidrocarboneto em °R.

$SG(60/60)$: Densidade do hidrocarboneto a 60°F/Densidade da água a 60°F.

O critério do fator de caracterização de Watson (K_{UOP}) classifica o petróleo cru, ou a fração do petróleo cru, como: parafínico, naftênico ou aromático de acordo com o descrito a seguir (Aparicio et. al, 2002):

- $K_{UOP} \geq 13$ Cru Parafínico
- $11 \leq K_{UOP} \leq 12$ Cru Naftênico
- $K_{UOP} \leq 10$ Cru Aromático

O grau API, de sua sigla em inglês, *American Petroleum Institute*, é uma medida da densidade que descreve o quão pesado ou leve é o petróleo comparado com a água. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), óleos crus com grau API entre 10 e 22 são denominados “pesados”. Isso é devido à grande proporção de hidrocarbonetos de alta massa molar, tipicamente mais de 60 átomos de carbono por molécula. Esses óleos pesados ao passarem pelo processo de refino geram uma maior quantidade de compostos pesados, principalmente nas etapas de destilação atmosférica e destilação a vácuo (Budant, 2008).

2.1.2 Caracterização do petróleo

Devido à complexidade do petróleo, a determinação exata da sua composição é pouco provável. No entanto, existem alternativas para ter se uma ideia da composição e comportamento do mesmo; a mais conhecida e utilizada na atualidade é constituída por uma série de testes e chamada “*Crude Assay*”. Esta análise fornece a caracterização do petróleo e indica o comportamento deste durante o processo de refino. Usualmente, envolve a determinação de várias propriedades, tais como: grau API, conteúdo de enxofre, ponto de fluidez, viscosidade, conteúdo de sais, água, sedimentos e metais (conhecidas como “*Bulk Properties*”) além de fornecer os rendimentos em destilados (curva de ponto de ebulição verdadeiro, PEV).

Com este tipo de informação, é possível fazer caracterizações tanto de petróleo como de frações de petróleo em simuladores comerciais. É importante ressaltar que a análise “*Crude Assay*” pode ser feita para frações específicas do petróleo.

2.1.3 Refino do petróleo

Na Figura 3 é esquematizado de maneira simplificada o processo de tratamento do óleo cru numa refinaria.

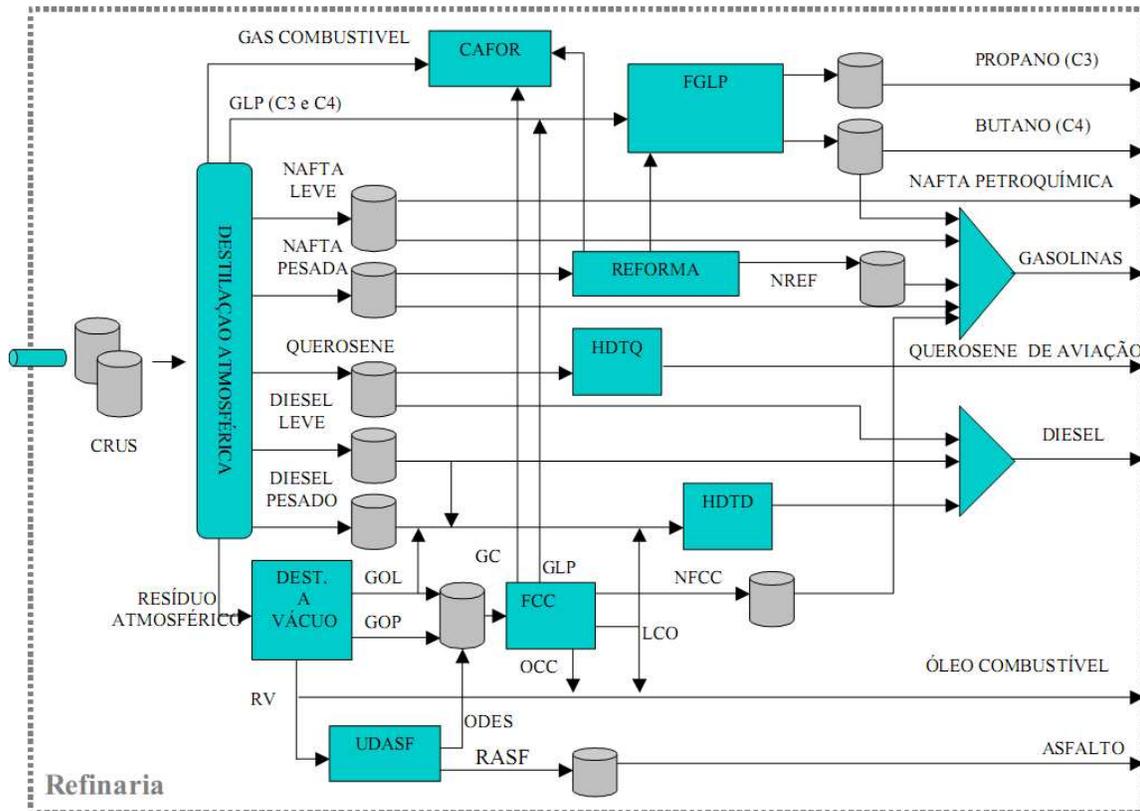


Figura 3. Esquema simplificado do processo de refino. FONTE: Simão, 2004

A primeira etapa no processo de refino é a destilação atmosférica, a partir da qual são geradas as frações que serão destinadas aos diversos processos da refinaria. A corrente de GLP obtida é enviada a unidade de fracionamento de GLP (FGLP) onde são retirados como produtos propano, butano e nafta. A nafta pesada é tratada na unidade de reforma para obter nafta reformada a partir da qual são obtidas as gasolinas. O querosene é enviado à unidade de hidrotratamento de querosene (HDTQ) para produzir querosene de aviação.

O resíduo da destilação atmosférica é levado para a segunda etapa, a destilação a vácuo, onde são obtidos o gasóleo leve (GOL), o gasóleo pesado (GOP) e os resíduos de vácuo.

Parte do GOL é conduzida com o diesel pesado a uma etapa de hidrotratamento de diesel (HDTD), e a outra parte vai para a unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), junto com o GOP. Na unidade de FCC, a carga entra em contato com um catalisador a uma temperatura elevada, ocasionando a ruptura das cadeias moleculares; desta forma é possível recuperar gases combustíveis e GLP. Além disso, nesta unidade são obtidos óleo combustível (OCC), óleo combustível leve (LCO) e naftas (NFCC).

O resíduo da destilação a vácuo (RV) é usualmente levado para a unidade de desasfaltação, que utiliza como solvente de extração o propano ou o n-butano para a produção de óleo desasfaltado (ODES), principal matéria prima para a obtenção de lubrificantes, e resíduo asfáltico (RASf) para a produção do asfalto.

O esquema de refino apresentado na Figura 3 é flexível a modificações operacionais, de modo a viabilizar a produção necessária de acordo com as demandas do mercado. Normalmente, as refinarias tentam manter seu esquema operacional tão flexível quanto possível economicamente.

2.1.4 Resíduos de vácuo

A crescente demanda por produtos refinados obtidos do petróleo e a maior existência de crus pesados (que contém uma maior quantidade de resíduos) tem aumentado o desenvolvimento de novas tecnologias e o aprimoramento das tecnologias existentes para o processamento dos resíduos de petróleo.

Existem dois tipos de resíduos no processamento do cru: atmosféricos (provenientes da destilação atmosférica com ponto de ebulição acima de aproximadamente 340°C) e de vácuo (provenientes da destilação a vácuo com temperaturas de ebulição acima de aproximadamente 540°C).

Os resíduos e o óleo cru pesado têm muitas semelhanças na composição, como por exemplo, na razão hidrogênio/carbono (1,2 – 1,4), alto conteúdo de metais e enxofre. Apesar

destas semelhanças, encontram-se também diferenças principalmente baseadas no fato de que os resíduos têm uma quantidade maior de asfaltenos, enxofre, nitrogênio e metais.

A composição específica do resíduo depende tanto da origem do óleo cru quanto do processo de refino. Normalmente, o resíduo de vácuo é constituído por uma mistura de óleo pesado, asfaltenos, resinas, parafinas e naftenos, com conteúdos de enxofre.

O comportamento térmico dos resíduos é a propriedade mais importante no entendimento da transformação em produtos no processo de refino. Como consequência, o conhecimento prévio do potencial da carga para produzir produtos leves é um aspecto muito importante na indústria petrolífera. Este ponto é facilmente abordado no caso de óleo cru, para o qual os testes padrão de destilação predizem os rendimentos em materiais leves que serão produzidos durante o refino. Quanto aos resíduos, a avaliação é mais complicada. Dentro deste contexto, técnicas de análises térmicas como a termogravimetria constituem ferramentas para a avaliação do potencial dos resíduos, a partir do conhecimento do comportamento térmico a altas temperaturas (Gonçalves, 2005). Outra técnica que está sendo amplamente estudada é a destilação molecular (Maciel et. al, 2006; Rocha et. al, 2009; Lopes et. al, 2008; Batistella et. al, 2007; Batistella et. al, 2006; Sbaite et. al, 2006). Por meio desta técnica é possível analisar frações pesadas de petróleo com tempos de operação extremamente curtos e condições de temperaturas brandas, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevadas massas molares e termicamente sensíveis.

2.2 ASFALTENOS

Os asfaltenos (Figura 4) são a fração mais pesada e polar encontrada no petróleo cru e constituem uma das principais causas de incrustações nas refinarias ao se depositar nos equipamentos de processo e linhas de transporte, ocasionando diminuição do volume, o qual se reflete no aumento dos custos de manutenção e produção. Além disso, frequentemente, são depositados na superfície de catalisadores causando sua desativação. Esta fração asfaltênica tem associada uma grande quantidade de enxofre, nitrogênio e metais. A associação intermolecular dos componentes metálicos e asfaltenos é uma das características mais complexas no estudo destes compostos.

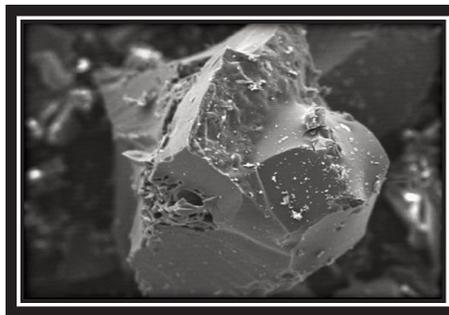


Figura 4. Estrutura microscópica de partículas de asfalteno. Fonte: Luo e Gu, 2009

Têm-se encontrado evidências que indicam que os asfaltenos consistem em anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, apresentando em menor proporção grupos funcionais ácidos e básicos que contém heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre dispersos no sistema. Também ocorre a presença de alguns metais, como vanádio e níquel. As resinas são moléculas de estruturas semelhantes aos asfaltenos apresentando menores polaridades e massas molares. A polaridade dos asfaltenos é justificada pela estrutura poliaromática da molécula e a presença dos heteroátomos (Da Silva, 2001).

Uma quantidade considerável de estudos estruturais de asfaltenos provenientes de diferentes óleos crus tem sido feitos durante muito tempo. As fórmulas químicas relacionadas diferem entre si, no entanto, há uma concordância quanto aos elementos químicos constituintes, presença de alguns grupos funcionais e predominância de grupos aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais. Como consequência desta concordância qualitativa, uma primeira hipótese levantada sugere que asfaltenos de diferentes origens podem apresentar uma estrutura molecular única, porém, ainda não se conseguiu um procedimento adequado, o qual dá origem a uma segunda hipótese (a mais aceita) na qual se assume que não existe uma molécula única dada à natureza complexa do petróleo e seu caráter polidisperso (Ting et. al, 2007).

Nos últimos anos, tem sido implementado o uso de técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear e infravermelho, visando obter uma maior informação do esqueleto carbônico dos asfaltenos e, assim, permitir a estimativa de propriedades químicas

durante operações de refino. Em Luo et. al (2010) foram precipitados asfaltenos usando três solventes diferentes. Os precipitados obtidos foram analisados usando um microscópio eletrônico de varredura para obter imagens das estruturas microscópicas dos asfaltenos.

Em todas as estruturas propostas há concordância em evidências que suportam a teoria de sistemas de anéis aromáticos policondensados com cadeias alifáticas e presença de heteroátomos. A seguir, é apresentado um resumo das principais moléculas apresentadas por diferentes pesquisadores em ordem cronológica mostradas nas Figuras 5 a 11.

- Speight, 1991

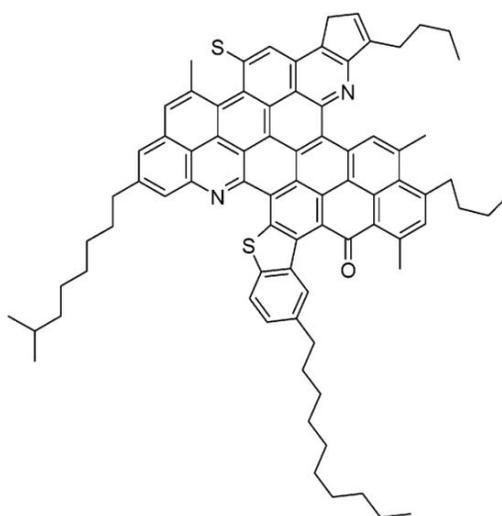


Figura 5. Estrutura de asfaltenos de cru da Venezuela

- Zajac, 1994

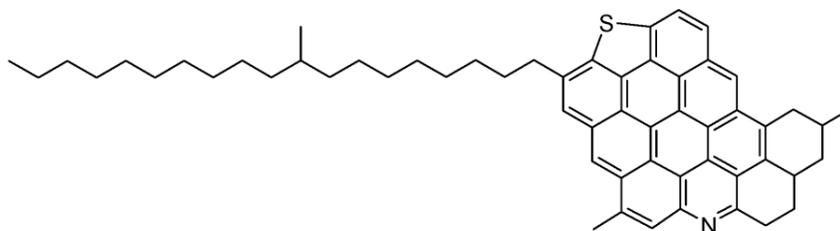


Figura 6. Estrutura de asfaltenos do cru Maya

- Murgich et al., 1996

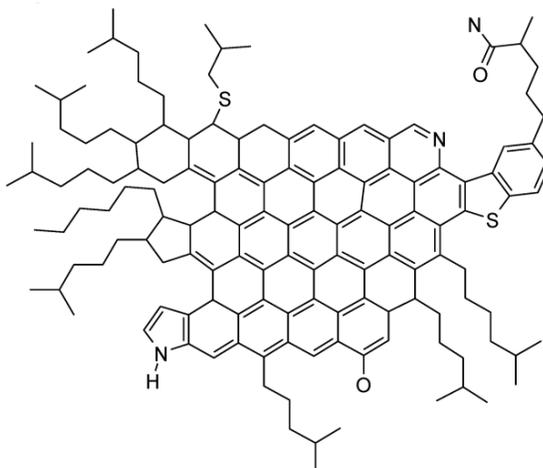


Figura 7. Estrutura de asfaltenos de um resíduo de cru da Venezuela

- Groenzin e Mullins, 2000

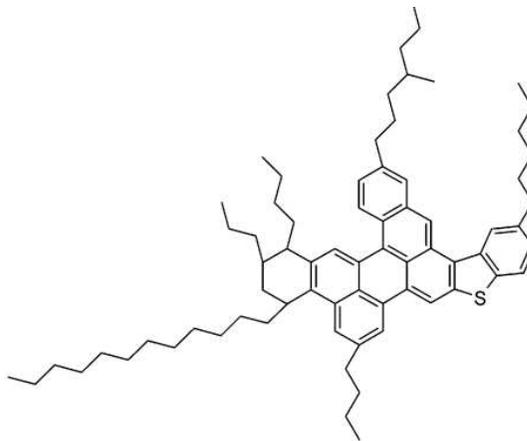


Figura 8. Modelo da estrutura de asfalto proposto por Groenzin e Mullins

- León et al., 2000 e Siskin et al., 2006

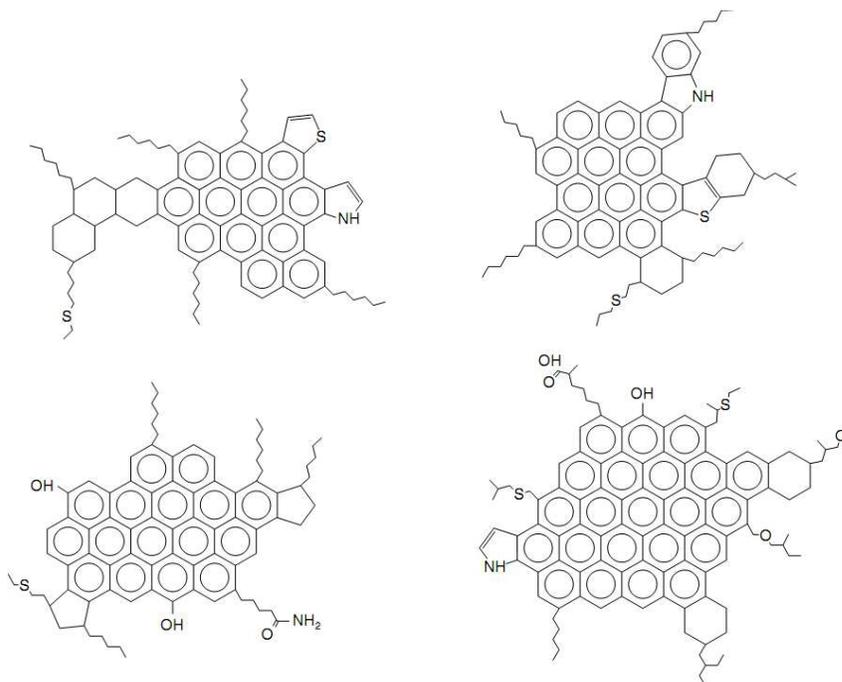


Figura 9. Estruturas de asfaltenos propostas por Leon e Siskin

- Loh et. al, 2007

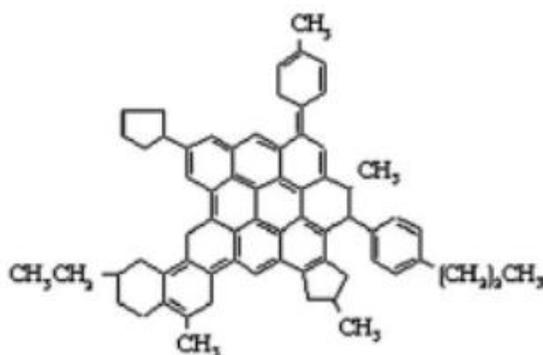


Figura 10. Estrutura de asfalteno de uma molécula de massa molar média ($M=827$ g/mol)

- Verstraete, 2010

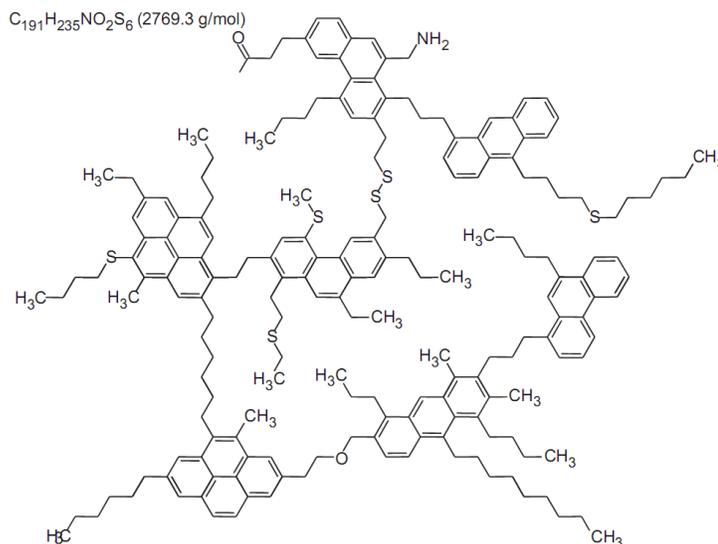


Figura 11. Estrutura de asfalto de um resíduo leve de vácuo de cru árabe

2.2.1 Propriedades Físicas

Em Pacheco-Sanchez et al. (2004), foram apresentadas algumas propriedades químicas de moléculas de asfaltenos propostas na literatura, como, por exemplo, a porcentagem de C, H, N, O, S obtida por análise elementar. Estas propriedades são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades químicas de algumas moléculas de asfaltenos propostas na literatura

| PROPRIEDADE | Groenzin e Mullins (2000) | Speight (1991) | Zajac et al., (1994) | Murgich et al., (1996) |
|-----------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------|---------------------------|
| Fórmula | $H_{98}C_{72}S_1$ | $H_{79}C_{80}N_2O_1S_2$ | $H_{63}C_{57}N_1S_1$ | $H_{159}C_{138}N_3O_2S_2$ |
| Massa molar (amu) | 995,64 | 1149,67 | 794,2 | 1955,95 |
| Análise Elementar (%) | | | | |
| C | 86,86 | 83,58 | 86,2 | 84,74 |
| H | 9,92 | 7,01 | 8 | 8,19 |
| N | - | 2,44 | 1,76 | 2,15 |
| O | - | 1,39 | - | 1,64 |
| S | 3,22 | 5,58 | 4,04 | 3,28 |
| Origem do óleo cru | Califórnia | Venezuela | Maya | Venezuela |

2.2.2 Comportamento Químico e Massa molar

As moléculas de asfaltenos normalmente variam em tamanho de 6 a 20 anéis. A alta massa molar dos asfaltenos é atribuída ao fato de que a unidade é repetida uma ou mais vezes e são unidas por meio de cadeias ou anéis saturados. Além disso, nota-se que quando a aromaticidade e a proporção de heteroátomos são aumentadas, a massa molar tende a aumentar.

A grande dificuldade na determinação da massa molar dos asfaltenos é principalmente devido ao fato de que eles apresentam baixa solubilidade nos líquidos comumente usados para a determinação. Além disso, a absorção em resinas conduz a discrepâncias e a precipitação de asfaltenos deve ser feita várias vezes antes da determinação. Assim, para obter resultados significantes é importante uma correta precipitação assim como uma escolha cuidadosa do método empregado (Speight et al., 2006).

Outra dificuldade na determinação da massa molar é a tendência dos constituintes asfaltênicos a formar agregados em soluções de hidrocarbonetos, a qual constitui uma das propriedades mais características deste tipo de espécies (Moschopedis, 1976).

A massa molar média determinada mediante técnicas como osmometria de pressão do vapor (VPO) ou cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) é altamente influenciada pelas condições das análises (temperatura, concentração de asfaltenos, polaridade do solvente). Por isto, as massas molares são reportadas na literatura como valores relativos às condições dadas e podem ser diferentes das massas das moléculas não associadas.

Logo, seja qual for o método empregado na determinação, estes sugerem que os asfaltenos formam agregados moleculares, mesmo que em soluções diluídas, e esta associação é influenciada pela polaridade do solvente, a concentração de asfaltenos e a temperatura à qual a determinação é feita (Speight, 2006).

O mecanismo exato da associação não tem sido conclusivamente estabelecido, mas pontes de hidrogênio e a formação de complexos de transferência de carga têm sido citados como responsáveis pela associação intermolecular (Yen, 1974).

2.2.3. Solubilidade

Os asfaltenos são frequentemente definidos como insolúveis em n-alcenos e solúveis em tolueno. O entendimento do fenômeno da auto-agregação dos asfaltenos, especialmente em nível molecular, é ainda incompleto. Embora se tenha conseguido significantes progressos no estudo do fenômeno por meio de técnicas modernas como *small-angle, x-ray*, nêutron e *light scattering*, medidas de viscosidade e condutividade, e medidas ultrassônicas, o conhecimento do mecanismo de agregação é ainda inconclusivo.

Os avanços feitos neste tema mostram que a agregação dos asfaltenos está associada à baixa solubilidade dos mesmos; esta característica se deve ao fato de que os núcleos poliaromáticos mostram fortes mudanças de solubilidade com o número de anéis benzênicos. Assim, por exemplo, os asfaltenos têm diferente solubilidade em naftaleno e antraceno (Mullins, et al., 2007; Rivarola, 2009).

Sobre o estado dos asfaltenos no óleo cru existem duas teorias na literatura, a termodinâmica e a coloidal. A termodinâmica estabelece que os estes estejam dissolvidos no óleo cru e como consequência sua precipitação é um processo completamente reversível. Baseados nesta teoria, Mullins et. al (2007) afirmaram que os componentes mais polarizáveis no óleo (resinas e aromáticos) solubilizam os asfaltenos, enquanto os menos polarizáveis (saturados) os desestabilizam. A segunda teoria, a coloidal, estabelece que os asfaltenos estejam dispersos como partículas sólidas e que sua precipitação é irreversível (Luo e Peng, 2009).

A estabilidade dos asfaltenos é atingida a altas pressões e temperaturas bem abaixo do ponto de ebulição. No entanto, em muitos casos, são instáveis a pressões levemente acima do ponto de bolha. Alterações na composição por mistura de óleos de diferentes fontes podem resultar em precipitação dos asfaltenos. O efeito da temperatura pode ocasionar tanto precipitação quanto solubilização. Por exemplo, no processo de desasfaltação com propano, tornam-se instáveis com os aumentos de temperatura.

2.3 EQUILÍBRIO DE FASES

Modell e Reid (1983) definem equilíbrio como uma condição estacionária e ausência de qualquer tendência à mudança em um balanço macroscópico. Desta forma, o estado de equilíbrio termodinâmico é definido como uma condição limite, em direção à qual todos os sistemas tendem a evoluir.

2.3.1 Critérios de equilíbrio

Os critérios necessários e suficientes de estabilidade de um sistema deslocado de seu estado de equilíbrio são estabelecidos pela Termodinâmica Clássica, utilizando a condição de minimização ou de maximização da função termodinâmica característica do processo. Uma vez que os sistemas termodinâmicos de maior interesse prático são isobáricos e isotérmicos, a função termodinâmica da energia livre de Gibbs é a mais utilizada nos cálculos de equilíbrio de fases. Neste caso, o processo de recondução do sistema ao estado de equilíbrio ocorre com a diminuição da energia livre de Gibbs, que possui o valor mínimo na condição de equilíbrio, sendo válida a seguinte expressão (Prausnitz et al., 1999):

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad \text{Eq. 2.2}$$

A segunda aproximação utilizada para efetuar o cálculo do equilíbrio de fases se baseia apenas na satisfação do critério necessário ao equilíbrio (Prausnitz et al., 1999):

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad \text{Eq. 2.3}$$

Da condição acima, surgem as expressões de equilíbrio térmico, mecânico e químico, utilizadas nos cálculos de equilíbrio:

$$\text{Equilíbrio Térmico } T^\alpha = T^\beta = \dots T^\pi \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$\text{Equilíbrio Mecânico } P^\alpha = P^\beta = \dots P^\pi \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$\text{Equilíbrio Químico } \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \mu_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots n \quad \text{Eq. 2.6}$$

Como o potencial químico é uma quantidade eminentemente abstrata, pode-se relacionar as quantidades fisicamente mensuráveis, tais como temperatura, pressão e composição através do conceito de fugacidade introduzido por Lewis (Prausnitz et al., 1999). Desta forma, para um processo isotérmico, a variação de potencial químico de qualquer componente em qualquer sistema, sólido, líquido ou gasoso, puro ou mistura, ideal ou não, é definido como:

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln f_i \quad \text{Eq.2.7}$$

Assim, a igualdade entre os potenciais químicos usados para o cálculo do equilíbrio de fases pode ser expresso por meio da igualdade de fugacidades:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots f_i^\pi, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{Eq. 2.8}$$

A condição de igualdade de fugacidades do componente i na mistura, dada pela equação 2.8, pode ser utilizada no cálculo do equilíbrio envolvendo qualquer tipo de fase sólida, líquida e vapor. A fugacidade do componente i na mistura está relacionada às variáveis temperatura, pressão e composição por meio da seguinte expressão:

$$\hat{f}_i = z_i \hat{\phi}_i P \quad i = 1, \dots, n \quad \text{Eq. 2.9}$$

Onde $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura obtido a partir de relações PVT (pressão – volume – temperatura) e z_i é a fração molar (Prausnitz et al., 1999). A equação 2.9 pode ser aplicada tanto à fase vapor quanto à fase líquida (abordagem $\phi - \phi$); assim, para a fase líquida, a fugacidade do componente i na mistura pode ser relacionada às variáveis temperatura, pressão e composição na fase líquida através da equação 2.10. Da mesma forma, a fase vapor pode também ser relacionada mediante uma expressão semelhante, como se mostra na equação 2.11:

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad \text{Eq. 2.10}$$

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad \text{Eq. 2.11}$$

No caso do ELLV (equilíbrio líquido-líquido-vapor), as equações representativas de equilíbrio entre as fases vapor (V), líquido I (LI) e líquido II (LII), considerando a abordagem ϕ - ϕ , tomam a seguinte forma (Bunz et al., 1991):

$$\text{Equilíbrio } L^I V: \hat{\phi}_i^V y_i = \hat{\phi}_i^{L^I} x_i^I \quad \text{para } i = 1, \dots, n \quad \text{Eq. 2.12}$$

$$\text{Equilíbrio } L^{II} V: \hat{\phi}_i^V y_i = \hat{\phi}_i^{L^{II}} x_i^{II} \quad \text{para } i = 1, \dots, n \quad \text{Eq. 2.13}$$

$$\text{Equilíbrio } L^I L^{II}: \hat{\phi}_i^{L^I} x_i^I = \hat{\phi}_i^{L^{II}} x_i^{II} \quad \text{para } i = 1, \dots, n \quad \text{Eq. 2.14}$$

2.3.2 Modelos termodinâmicos para equilíbrio de fases

A relação termodinâmica para calcular coeficientes de fugacidade das fases vapor e líquida são apresentados nas seguintes equações (Prausnitz et. al, 1999):

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{v^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln \left(\frac{Pv^V}{RT} \right) \quad \text{Eq. 2.15}$$

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{v^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln \left(\frac{Pv^L}{RT} \right) \quad \text{Eq. 2.16}$$

Onde R é a constante universal dos gases, v^V é o volume molar da fase vapor e v^L o volume molar da fase líquida e n_i é o número de moles do componente i e n_j o número de moles do componente j . De tal modo, uma equação de estado pode se empregar para determinar a forma analítica da relação $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}}$ e calcular os coeficientes de fugacidade das fases (McHugh e Krukonis, 1994).

As equações de estado têm desempenhado um papel muito importante na modelagem do equilíbrio líquido-vapor em misturas de fluidos especialmente a moderadas e altas pressões. A partir do desenvolvimento de melhorias estas equações têm se convertido em ferramentas extremamente úteis na predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas altamente não lineares em amplas faixas de pressão e temperatura. Além disso, equações de estado têm

ganhado importância na descrição do equilíbrio líquido-líquido e vapor- líquido-líquido de misturas, áreas onde tradicionalmente eram usados os modelos de atividade. Isto tem sido possível mediante a aplicação de regras de mistura (Orbey e Sandler, 1998).

2.3.2.1 Equações cúbicas de estado

As equações cúbicas de estado mais comumente usadas são as de Peng Robinson e Soave Redlich Kwong, as quais produzem resultados equivalentes na maioria das aplicações. Na Tabela 3 são apresentadas estas equações e as regras de mistura com as quais são combinadas.

Tabela 3. Comparação das equações e regras de mistura de Peng Robinson e Soave Redlich Kwong.
Fonte: Hyprotech, 2003

| <i>Peng Robinson</i> | <i>Soave Redlich Kwong</i> |
|--|--|
| $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}$ | $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$ |
| $Z^3 - (1-B) \cdot Z^2 + (A-2B-3B^2) \cdot Z - (AB-B^2-B^3) = 0$ | $Z^3 - Z^2 + (A-B-B^2) \cdot Z - AB = 0$ |
| $b = \sum_{i=1}^N x_i b_i$ | $b = \sum_{i=1}^N x_i b_i$ |
| $b_i = 0,077796 \cdot \frac{RT_{Ci}}{P_{Ci}}$ | $b_i = 0,08664 \cdot \frac{RT_{Ci}}{P_{Ci}}$ |
| $a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij})$ | $a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij})$ |
| $a_i = a_{ci} \alpha_i$ | $a_i = a_{ci} \alpha_i$ |
| $a_{ci} = 0,457235 \cdot \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$ | $a_{ci} = 0,42747 \cdot \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$ |
| $\sqrt{\alpha_i} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0,5})$ | $\sqrt{\alpha_i} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0,5})$ |
| $m_i^5 = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2$ | $m_i = 0,48 + 1,5746\omega_i - 0,176\omega_i^2$ |
| $A = \frac{aP}{(RT)^2}$ | $A = \frac{aP}{(RT)^2}$ |
| $B = \frac{bP}{RT}$ | $B = \frac{bP}{RT}$ |

⁵ Quando $\omega > 0,49$ o simulador Aspen Hysys usa: $m_i = 0,379642 + (1,48503 - (0,164423 - 1,016666\omega_i)\omega_i)\omega_i$

Nas equações anteriores v é o volume molar, a é um parâmetro de interação molecular das espécies na mistura e b é um parâmetro para a diferença nos tamanhos das espécies na mistura. T_{Ci} e P_{Ci} representam a temperatura e a pressão críticas do componente i , ω_i o fator acêntrico e T_{ri} a temperatura reduzida.

2.3.2.2 Teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada (PC-SAFT)

Nos últimos anos, grandes progressos têm sido alcançados no desenvolvimento de teorias moleculares de soluções associativas e que contenham macromoléculas. A essência deste progresso é utilizar métodos da mecânica estatística, tais como, teorias de perturbação, para relacionar as propriedades moleculares com as propriedades macroscópicas do sistema em estudo (Guerrieri, 2007). A primeira aplicação de uma equação de estado deste tipo foi desenvolvida por Beret e Prausnitz (1975) e chamada *Perturbed Hard Chain Theory PHCT* (Teoria da perturbação de cadeia rígida).

Anos depois, Chaptman et. al (1990) derivaram a equação de estado *Statistical Associating Fluid Theory, SAFT* (Teoria estatística de fluidos associativos). Esta equação tem demonstrado boas aproximações na descrição e predição dos efeitos da diferença no tamanho molecular, e associação, no comportamento de fases de misturas complexas. Sendo assim, a equação de SAFT tem se convertido em uma ferramenta muito útil na predição do comportamento de polímeros, ao conseguir evitar obstruções nas operações de processamento. De acordo com a representação dada na Figura 12, a equação SAFT (Equação 2.23) determina a energia livre de um fluido como a somatória da energia livre de um grupo de segmentos esféricos, a mudança quando os segmentos esféricos são enlaçados para formar as moléculas, além da mudança na energia livre devido às interações nos pontos de associação (Ting et. al, 2007).

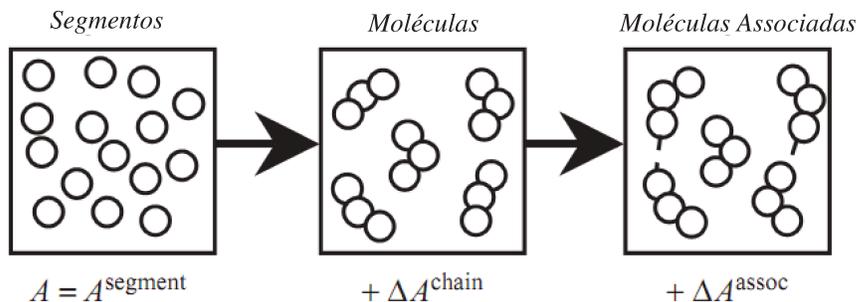


Figura 12. Contribuições energéticas á equação de SAFT.

$$a^{res} = a^{seg} + a^{chain} + a^{assoc} \quad \text{Eq. 2.23}$$

A principal característica da equação SAFT é que todos os parâmetros usados tem sentido físico. Por exemplo, uma cadeia de moléculas é caracterizada pelo diâmetro o volume de um segmento, o número de segmentos na cadeia e as atrações de Van der Waals entre os segmentos. Estes parâmetros, geralmente, são ajustados com a densidade do liquido saturado e a pressão de vapor de componentes puros (Ting et. al, 2007).

Numerosas modificações em relação a equação SAFT têm sido propostas durante os últimos anos, sendo a desenvolvida por Gross e Sadowski (2001) a mais nova delas. A equação é conhecida como *Perturbed Chain SAFT*, PC-SAFT (Teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada).

Para a resolução das equações do modelo PC-SAFT é necessário o uso de parâmetros de componente puro. Para sistemas constituídos por fluidos não associativos são necessários apenas três parâmetros para cada componente: m (número de segmentos), σ (diâmetro do segmento) e ϵ/k (parâmetro de energia de dispersão). Para sistemas constituídos por fluidos associativos, além dos três parâmetros anteriores, são necessários mais dois parâmetros: ϵ^{AB}/k (energia de associação) e k^{AB} (volume de associação efetivo). Em ambas as situações (fluidos associativos e não associativos), além desses parâmetros, é sugerida a inserção de um parâmetro de interação binária k_{ij} (Guerrieri, 2007).

Uma importante vantagem da equação PC-SAFT é que os parâmetros ajustados do componente puro exibem um comportamento sistemático com a massa molar para diferentes classes de compostos. Este tipo de comportamento possui duas implicações: (1) os parâmetros da equação PC-SAFT para componentes de óleo cru ou pseudo-componentes podem ser estimados a partir da massa molar e (2) os parâmetros da equação SAFT podem ser determinados para substâncias nas quais a medição da pressão de vapor e/ou densidade do líquido seja um procedimento difícil (Ting et. al, 2007).

2.3.3 Representação gráfica do equilíbrio de fases

2.3.3.1 Sistemas Binários

É possível representar graficamente as concentrações em equilíbrio de uma mistura binária, mediante diagramas pressão-composição, temperatura-composição ou pressão-temperatura a temperatura, pressão e composição constantes, respectivamente.

Em sistemas bifásicos onde as interações entre os componentes são suficientemente fortes, a fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa se separa em duas fases líquidas de diferentes composições, este fenômeno ocorre na mistura óleo lubrificante-propano.

A pressão na qual se observa o aparecimento (ou desaparecimento) de uma segunda fase líquida, à temperatura constante, denomina-se pressão crítica de solução (CSP). Analogamente, a temperatura na qual se observa o aparecimento (ou desaparecimento) de uma segunda fase líquida, à pressão constante, denomina-se Temperatura Crítica de Solução (CST) (Espinosa, 2001).

Uma representação pressão versus temperatura típica do comportamento de fases para a mistura óleo lubrificante-propano é apresentada em McHugh e Krukoni (1986) e é reproduzida na Figura 13.

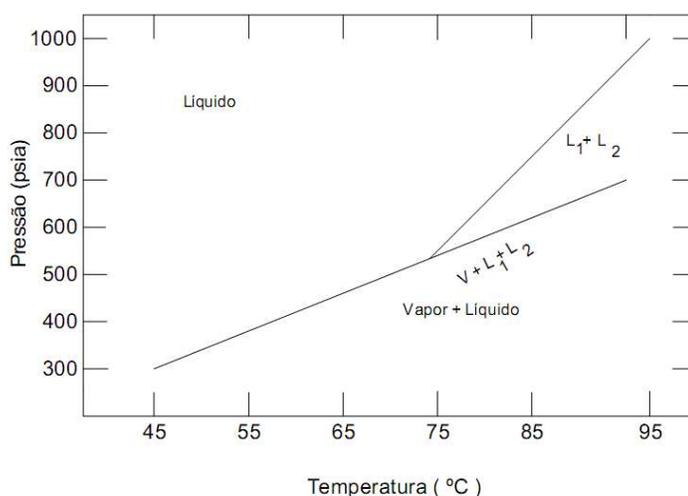


Figura 13. Diagrama de Fases P-T para o sistema Óleo Lubrificante – Propano. Fonte: McHugh e Krukoni, 1986.

Como se pode observar na Figura 13, a mistura líquida monofásica de óleo mais propano se separa em duas fases líquidas ao se aumentar a temperatura e quando há o cruzamento da curva de equilíbrio líquido-líquido. Este é o tipo de separação de fases que ocorre quando as resinas, os pesados e os constituintes naftênicos são separados do óleo lubrificante com o aumento da temperatura. A intersecção da curva de equilíbrio líquido-líquido com a curva de equilíbrio líquido-líquido-vapor é a LSCT (Lower Solution Critical Temperature). Embora não mostrado neste diagrama, a mistura monofásica de óleo lubrificante também se separa em duas fases quando a temperatura é diminuída e é gerada a USCT (Upper Solution Critical Temperature). Este fenômeno é usado para separar graxa do óleo.

Torna-se importante salientar, neste ponto, que, quando a mistura monofásica é aquecida, a condições próximas ao ponto crítico do propano, os componentes da mistura se expandem a diferentes taxas. A expansão térmica do propano é muito maior do que os componentes pesados do óleo; perto de seu ponto crítico, se expande a um ponto tal que já não consegue solubilizar as frações mais pesadas do óleo. Por isto, estas frações se precipitam a partir da solução, sendo possível a desasfaltação (McHugh e Krukoni, 1986).

Uma segunda representação do equilíbrio binário da mistura óleo desasfaltado-propano foi desenvolvida por Waintraub e colaboradores (2000) a partir de medições experimentais. O

diagrama obtido é reproduzido na Figura 14. Neste diagrama são identificadas as fases existentes, assim como as curvas limite das fases.

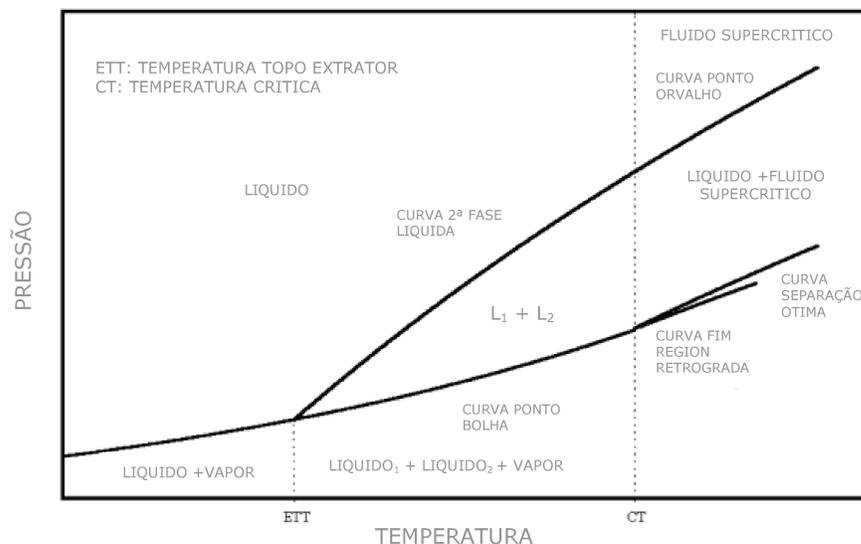


Figura 14. Representação do equilíbrio de fases do sistema Óleo desasfaltado-Propano a partir de testes experimentais em células PVT. Fonte: Waintraub et. al, 2000.

2.3.3.2 Sistemas Ternários

Equilíbrios de fases de sistemas ternários podem ser representados graficamente utilizando os chamados diagramas triangulares de Gibbs, onde cada um dos vértices representa um componente puro. Fixando-se pressão e temperatura, é possível representar equilíbrios de fase em toda a faixa de composições da mistura. Sobre cada um dos lados do triângulo, mostra-se o comportamento de fases dos correspondentes sistemas binários e, dependendo do número de sistemas binários que apresentam miscibilidade limitada o sistema ternário é classificado geralmente como Tipo I, II e III, dando origem aos diferentes tipos de diagramas.

A Figura 15 mostra de maneira esquemática o equilíbrio ternário de uma mistura formada pelos componentes A, B, e C tipo I (formação de um par parcialmente miscível), e sua respectiva representação em um diagrama binário x-y. Neste esquema, C é dissolvido completamente em A e em B, enquanto estes últimos somente se dissolvem entre si, até certo ponto, para dar lugar as soluções saturadas L (rica em componente A) e K (rica em componente

B). Quanto mais insolúveis são os componentes A e B, mais perto dos vértices do triângulo serão encontradas as soluções L e K. Uma mistura binária de composição J localizada entre L e K, será separada em duas fases imiscíveis; a quantidade relativa de cada uma destas fases dependerá da posição de J no diagrama.

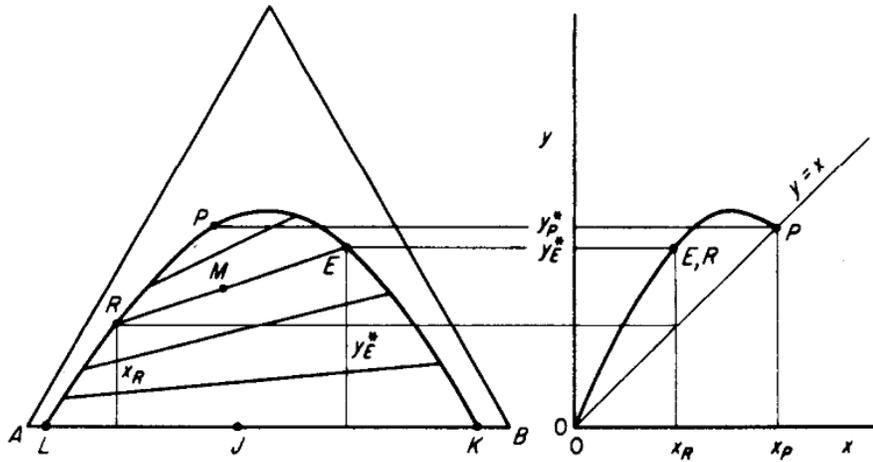


Figura 15. Equilíbrio ternário do tipo I. Fonte: Treybal, 1982

A curva formada pelos pontos LRPEK é a curva binodal de solubilidade que indica a mudança na solubilidade de A e B ao adicionar o componente C. Uma mistura fora desta curva será uma mistura homogênea de uma fase. Uma mistura ternária localizada embaixo da curva binodal (apresentada pelo ponto M) forma duas fases insolúveis saturadas de composições no equilíbrio indicadas pelos pontos R (rico em A) e E (rico em B). A linha que une os pontos R e E é a linha de amarração ou *tie-line*. Existe um número infinito de linhas de amarração na região de duas fases, mas somente são mostradas algumas delas. Estas linhas raramente são paralelas, geralmente a inclinação muda lentamente numa direção como se mostra na Figura 15. O ponto P é o ponto crítico da mistura, ou seja, onde os dois segmentos da curva binodal se encontram. Neste ponto, são formadas duas fases da mesma composição e densidade.

O sistema do tipo II (formação de dois pares parcialmente miscíveis) é representado na Figura 16. Neste caso, na temperatura fixada, os pares de líquidos A-B e B-C são parcialmente miscíveis e C se dissolve em A em todas as proporções. As curvas KRH (rica em componente A) e JEL (rica em componente B) são as curvas de solubilidade ternárias.

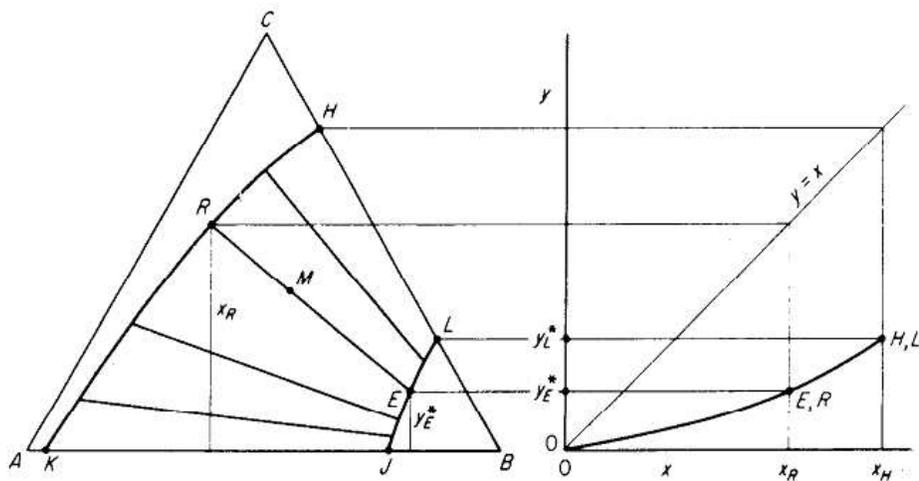


Figura 16. Equilíbrio ternário do tipo II. Fonte: Treybal, 1982

Na Figura 17 são apresentadas outras formas dos diagramas ternários de sistemas pertencentes ao tipo II.

A representação para um sistema tipo III (dois líquidos parcialmente miscíveis e um sólido) é dada na Figura 18. O sólido C é dissolvido no líquido A obtendo-se uma solução saturada em K, e no líquido B obtendo-se uma solução saturada em L. As misturas localizadas na região AKDH e BLGJ são soluções líquidas homogêneas. Na região HDGJ são formadas duas fases líquidas imiscíveis; as misturas na região CDG contêm três fases, o sólido C e soluções líquidas saturadas em D e G (Treybal, 1982).

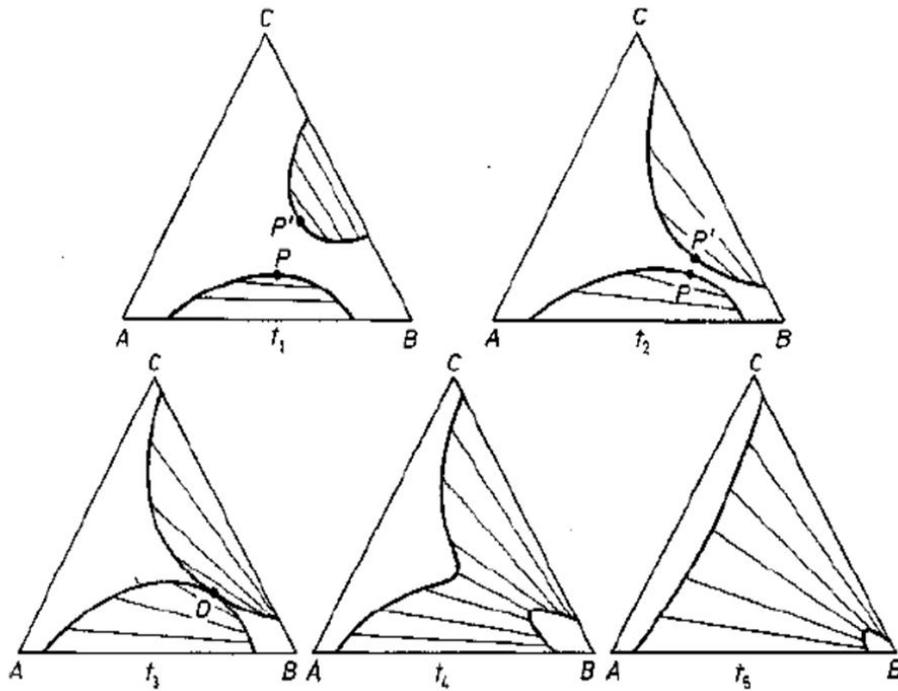


Figura 17. Outros diagramas do equilíbrio de sistemas ternários Tipo II.

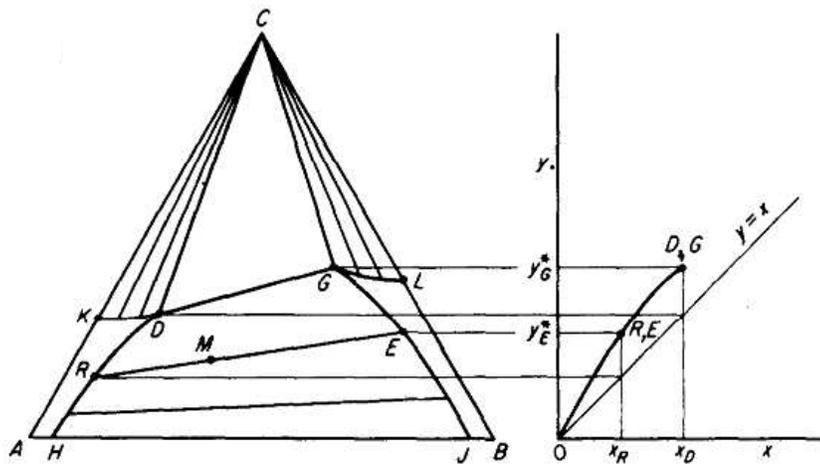


Figura 18. Equilíbrio ternário do tipo III. Fonte: Treybal, 1982

Cabe ressaltar que as substâncias de interesse na presente pesquisa (os asfaltenos e o óleo) não são componentes simples e, assim, os diagramas ternários que costumam representar a mistura asfaltenos-óleo-propano são somente uma representação qualitativa do comportamento de fase. Wilson et al. (1936) representaram este sistema a diferentes condições termodinâmicas como é mostrado na Figura 19. Anos mais tarde, Siaw (1997) coletou suficientes dados de equilíbrio para construir um diagrama pseudo-ternário, da mistura asfaltenos, n-butano e óleo e resinas. Estes últimos componentes foram agrupados como um único componente. O diagrama é apresentado na Figura 20.

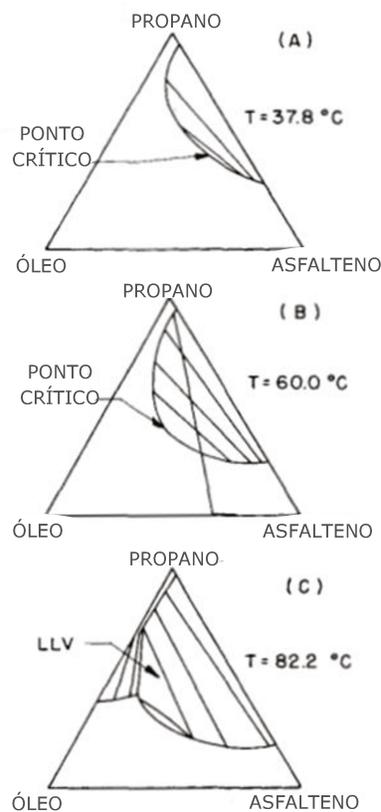


Figura 19. Representação diagramas ternários da mistura asfaltenos-óleo-propano a três diferentes temperaturas. Fonte: McHugh e Krukoni,1994

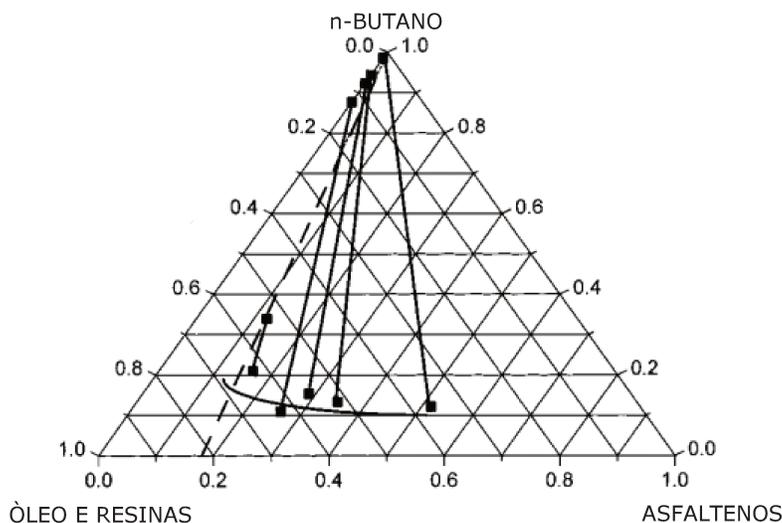


Figura 20. Diagrama pseudo-ternário de fases para n-butano e o sistema formado pelos resíduos de vácuo do cru Athabasca, a 120°C e 415 psia.

2.4 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Os métodos de fracionamento disponíveis na indústria do petróleo permitem um grau razoavelmente eficaz de separação de misturas de hidrocarbonetos. No entanto, os problemas estão na separação dos componentes do petróleo, sem alteração em sua estrutura molecular e na obtenção desses componentes em um estado substancialmente puro. Assim, o procedimento geral é empregar técnicas que separem os componentes de acordo com o tamanho e o tipo molecular.

O uso de solventes envolve o conceito de solubilidade (ou insolubilidade) de um soluto no solvente escolhido. A solubilidade de um soluto é a quantidade máxima que se pode dissolver em certa quantidade de solvente ou quantidade de solução a uma temperatura específica. Os principais fatores que têm um efeito sobre a solubilidade são: natureza do soluto e solvente, temperatura e pressão. Uma medida da rapidez de dissolução de uma substância na outra é a taxa de solução, a qual é principalmente afetada por: tamanho das partículas, agitação, a quantidade de soluto já dissolvido e a temperatura.

A aplicação mais simples da extração com solvente consiste na mistura de petróleo com outro líquido, o que resulta na formação de duas fases causando a distribuição dos

componentes do petróleo ao longo destas. A porção dissolvida chama-se extrato, e a parte do petróleo não dissolvida chama-se refinado. O coeficiente de distribuição (K) relaciona a concentração de um determinado componente i nas duas fases e é representado pela expressão:

$$K = C_1/C_2 \quad \text{Eq. 2.14}$$

Na qual C_1 e C_2 são as concentrações do componente i nas diferentes fases. Os coeficientes de distribuição podem ser diferentes para os componentes da mistura a tal ponto que a relação entre as concentrações na fase solvente difere da relação de composições do petróleo original. Esta é a base para procedimentos de extração com solvente.

Geralmente, é o tipo de moléculas e não o tamanho molecular, o responsável pela solubilidade das espécies em vários solventes. Assim, a extração com solvente separa frações de petróleo de acordo com o tipo, embora dentro de alguma série em particular exista uma separação de acordo com o tamanho molecular. Hidrocarbonetos de baixa massa molar de uma série (a fração leve) podem ser muito bem separados de seus homólogos de maior massa molar (fração pesada) por meio deste processo.

Em geral, é aconselhável que a extração seletiva seja empregada com uma faixa bastante estreita de ponto de ebulição das frações. No entanto, a separação alcançada após uma extração com solvente raramente é completa e várias extrações são necessárias. Isto é conseguido pelo movimento dos líquidos em contracorrente no equipamento de extração (coluna extratora), o que proporciona melhor rendimento dos materiais extraíveis.

Os principais critérios a serem levados em conta para a escolha do solvente em um processo de extração para o fracionamento do petróleo são os seguintes:

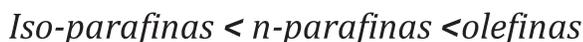
- As diferenças na solubilidade dos diferentes componentes do petróleo no solvente devem ser significativas;
- O solvente deve ser significativamente mais ou menos denso que a fração de petróleo a ser separada para permitir um movimento fácil das fases em contracorrente;
- A separação do solvente do material extraído deve ser relativamente fácil (Speight, 2006).

2.4.1 Desasfaltação

A separação do cru em duas frações, asfaltenos e maltenos, é convenientemente conduzida mediante extração dos maltenos com hidrocarbonetos de baixa massa molar em um processo conhecido como desasfaltação. Neste processo, o extrato é composto por uma mistura de solvente e maltenos, sendo possível a recuperação de óleos desasfaltados, e o refinado está constituído pelos asfaltenos e parte do solvente.

2.4.1.1 Influência do tipo de solvente

A variação no tipo de solvente ocasiona mudanças significativas no rendimento de asfaltenos como se pode observar na Figura 21. O poder de solvatação dos solventes ou seja, a capacidade do solvente para dissolver, aumenta da seguinte forma:



As cicloparafinas têm um efeito notável no rendimento de asfaltenos e produzem resultados totalmente diferentes aos de qualquer outro solvente não aromático (Mitchell e Speight, 1973).

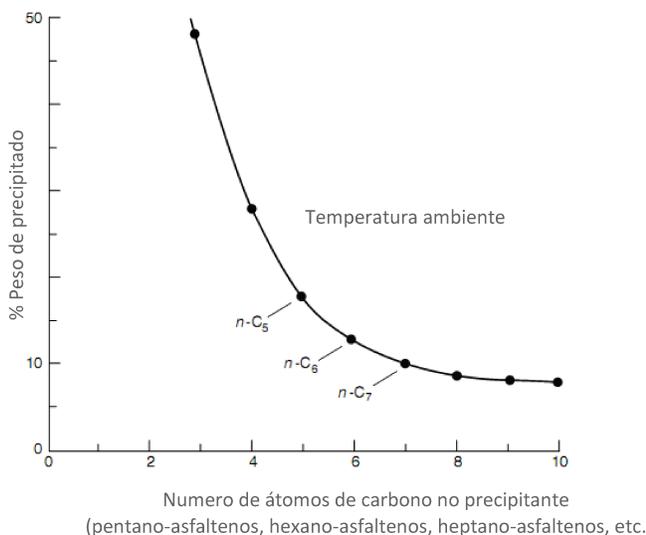


Figura 21. Variação do rendimento de asfaltenos com o número de carbonos do solvente. Fonte: Speight, 2006

Para explicar estas diferenças, é necessário considerar o poder de solvência do solvente líquido, o qual é relacionado às suas propriedades moleculares (Hildebrand et al., 1970), e tem sido expresso como um parâmetro de solubilidade e igualado à pressão interna do solvente, ou seja, à razão entre a tensão superficial e a raiz cúbica do volume molar:

$$\delta = \gamma^3 \sqrt{V} \quad \text{Eq. 2.1.5}$$

De maneira alternativa, o parâmetro de solubilidade de solventes não polares pode-se relacionar a energia de vaporização ao volume molar:

$$\delta = (\Delta E^V / V)^{1/2} \quad \text{Eq. 2.16}$$

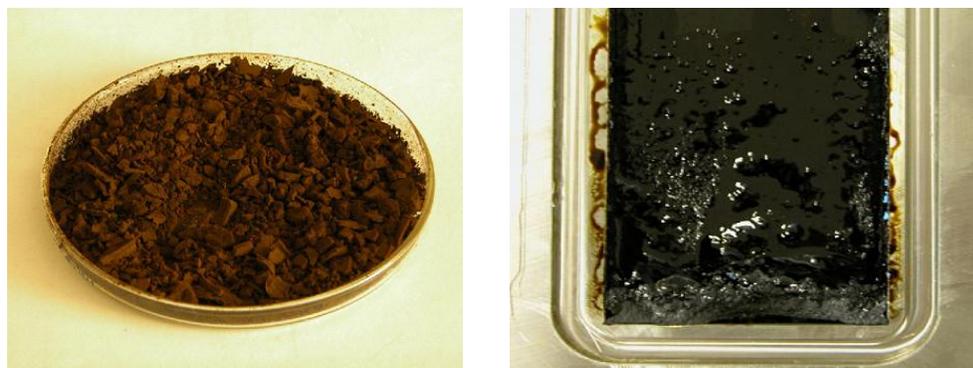
$$\delta = (\Delta H^V - RT / V)^{1/2} \quad \text{Eq. 2.17}$$

Na qual ΔH^V é o calor de vaporização, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

O parâmetro de solubilidade permite um melhor entendimento de algumas aparentes anomalias, como a insolubilidade de asfaltenos em pentano e a quase completa solubilidade em ciclopentano (Speight, 2006). Wang et. al (2009) determinaram parâmetros de solubilidade para diferentes frações de resíduo de vácuo do cru Athabasca, com diferentes razões solvente/óleo.

Em termos de seletividade, o propano é o solvente preferido e, por isso, é especificado quando uma altíssima qualidade no ODES recuperado é requerida, resultando em um rendimento relativamente baixo. Os butanos são usados como solvente separadamente ou em misturas, quando é desejado um rendimento maior em ODES, e por último os pentanos são escolhidos como solventes quando é desejada a máxima recuperação de ODES, sendo este mais pesado e contendo uma maior quantidade de compostos organometálicos e carbono conradson (Houde e McGrath, 2006). Geralmente, nos trabalhos de pesquisa sobre a desasfaltação, encontra-se que os solventes usados no laboratório são n-pentano e n-heptano, (outros solventes podem ser usados, Speight, 1973) e produzem a separação dos asfaltenos como

materiais que podem ser desde um semi-sólido (pegajoso) até um asfalto sólido (conforme apresentado na Figura 22).



(a)

(b)

Figura 22. Partículas de asfalto precipitadas (a) com n-pentano (b) com n-propano. Fonte: Luo e Gu, 2009.

A seletividade de um soluto pode ser controlada além da manipulação das condições de pressão e temperatura, pela adição de um co-solvente.

Nesta pesquisa os solventes avaliados foram o propano, com o intuito de obter uma boa qualidade no principal produto de interesse, e o CO₂ para fins comparativos, já que este é o solvente tradicional em aplicações supercríticas.

2.4.1.2 Influência da quantidade de solvente

Na Figura 23, observa-se que à temperatura constante, a quantidade de precipitado aumenta com o incremento na proporção de solvente à matéria-prima até atingir um máximo. Na realidade, há sinais de que, quando a proporção de solvente na mistura é <35%, pouca ou nenhuma quantidade de asfaltenos são precipitados (Mitchell e Speight, 1973).

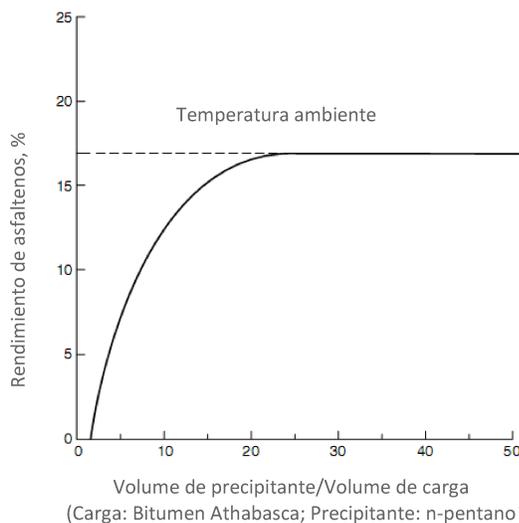


Figura 23. Variação no rendimento de asfaltenos com a proporção solvente/carga. Fonte: Speight, 2006

2.4.1.3 Influência do tempo de contato

O tempo de contato entre os hidrocarbonetos e as matérias-primas desempenha um papel muito importante na separação de asfaltenos. É demonstrado que o rendimento atinge um máximo após 8 h aproximadamente, o qual pode ser atribuído ao tempo necessário para a aglomeração das partículas de asfaltenos, já que a natureza do processo mostra que este é controlado pela difusão (Speight, 2006).

2.4.1.4 Influência da temperatura

O efeito da temperatura é associado ao parâmetro de solubilidade, levando em conta que tanto o calor de vaporização, quanto a tensão superficial diminuem com o aumento da temperatura, reduzindo a solubilidade dos componentes mais pesados do resíduo.

Para uma composição de solvente dada, o efeito da temperatura de extração sobre o rendimento e a qualidade dos produtos da desasfaltação é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Efeito da temperatura de extração sobre o rendimento e a qualidade dos produtos ODES e RASF. Fonte: Houde e McGrath (2006).

| Variável | Temperatura de extração | |
|---------------------|-------------------------|-------|
| | Baixa | Alta |
| ODES | | |
| Rendimento | Alto | Baixo |
| Qualidade | Baixa | Alta |
| Contaminantes | Alto | Baixo |
| RASf | | |
| Rendimento | Baixo | Alto |
| Ponto de fluidez | Alto | Baixo |
| Ponto de penetração | Baixo | Alto |

2.4.1.5 Influência da Pressão

O efeito da pressão é inverso ao efeito da temperatura, embora menos significativo. Geralmente, quanto maior é a pressão maior é a quantidade de ODES extraída para uma temperatura dada. A seleção da pressão de operação é baseada na composição do solvente usado na extração, com o intuito de assegurar o estado líquido da mistura dentro do extrator. Ainda que as unidades de extração sejam projetadas para trabalhar numa faixa de pressões, uma vez que o extrator entra em operação, esta variável não é considerada uma variável de controle (Houde e McGrath, 2006).

Na literatura da desasfaltação, têm-se alguns parâmetros atualmente aceitos para se obter resultados favoráveis no processo:

- Excesso de hidrocarbonetos líquidos (> 30 ml de hidrocarboneto por grama de matéria prima).
- Uso de n-pentano ou n-heptano como solvente. Algumas restrições de volatilidade e semelhança com a fração de asfaltenos favorecem o uso do n-heptano.
- Tempo de contato prolongado (8 a 10 h).

- Precipitação sequencial para remover quaisquer componentes que for separado com os asfaltenos.

Concluindo, a precipitação de asfaltenos pode ser atribuída às mudanças na composição do petróleo causada pela adição de componentes de baixo ponto de ebulição que perturbam o equilíbrio complexo, mantendo os asfaltenos em solução ou em um estado coloidal. No caso de adição de hidrocarbonetos líquidos de baixo ponto de ebulição à matéria-prima, o hidrocarboneto provoca uma mudança no parâmetro da solubilidade do meio do petróleo que, por sua vez, altera a tolerância do meio ou a estrutura complexa das micelas. Como isso ocorre, os constituintes da micela menos polares e de menor massa molar são extraídos dentro do líquido, deixando os constituintes asfálticos sem alguma capa envolvente, é aí quando ocorre a separação (Speight, 2006).

2.5 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

2.5.1 Fluidos supercríticos

Um fluido supercrítico é definido como qualquer substância mantida acima de sua temperatura e pressão crítica, ou estado supercrítico. A temperatura crítica é a mais alta na qual o gás pode se converter em líquido pelo aumento da pressão. Já a pressão crítica é a mais elevada na qual o líquido pode-se converter em gás pelo aumento da temperatura. Acima desta pressão, as propriedades do líquido e do gás tornam-se idênticas, e este gás, altamente denso, é denominado fluido supercrítico. Na região supercrítica, não importa o valor da pressão que é aplicada, o fluido não irá condensar, e não importa se a temperatura é aumentada, o fluido não entrará em ebulição (Arce-Castillo, 2002).

O estado supercrítico foi reportado pela primeira vez em 1822 por Gagniard de la Tour. Apenas 100 anos depois, os processos de separação usando solventes supercríticos foram desenvolvidos tanto no laboratório quanto em escala industrial (Sihnoven et al, 1999).

Nas proximidades da região crítica, os fluidos adquirem uma série de características que os constituem como solventes muito mais eficazes com relação aos solventes líquidos, já

que a mudança nas propriedades físicas dentro desta região permite aos solventes se comportar de uma maneira seletiva, sendo possível assim, uma melhor separação.

Por outro lado, um fluido supercrítico tem um maior coeficiente de difusão, uma viscosidade e uma tensão superficial mais baixa que um solvente líquido, o qual conduz a uma transferência de massa mais favorável. A relação entre a densidade do fluido e as propriedades favoráveis de transferência de massa faz que os fluidos supercríticos sejam muito importantes nas técnicas de separação e extração (Sihnoven et al., 1999).

2.5.1.1 Propano Supercrítico

As propriedades críticas do propano são apresentadas na Tabela 5. Seguindo Wilson et al.(1936) na faixa de temperatura entre -42° e $101,67^{\circ}\text{C}$ o propano possui as propriedades de uma série de solventes, as quais podem se atingir mediante aumento ou diminuição da temperatura ou mudanças na pressão ou uma combinação destas mudanças.

Tabela 5. Propriedades críticas do propano

| Propriedade | Valor |
|--|-------|
| Temperatura crítica, $^{\circ}\text{C}$ | 96,75 |
| Pressão crítica, bar | 42,10 |
| Volume crítico, m^3/Kmol | 0,2 |

Esta rápida mudança nas propriedades faz com que seja possível usar o propano para a separação de diferentes componentes em uma mistura de petróleo. Assim, na faixa entre 37° e 60°C , os asfaltenos são muito pouco solúveis em propano, mas nestas temperaturas o óleo e as ceras são, em geral, dissolvidos completamente. No intervalo entre 37° e 100°C à pressão de vapor do propano, a importante propriedade desta substância, é que em vez de se comportar como um líquido ordinário e solubilizar maior quantidade das substâncias parcialmente solúveis

à medida que a temperatura aumenta, ele dissolve menor quantidade; devido a isto, os componentes mais pesados e naftênicos são separados (Wilson et al., 1936).

2.5.1.2 Dióxido de carbono Supercrítico

O dióxido de carbono, assim como o propano, possui propriedades na região próxima ao ponto crítico que o faz um solvente muito versátil, usado nos processos de extração supercrítica, sobretudo para produtos naturais. A grande aceitação do dióxido de carbono deve-se, principalmente, à sua atoxicidade em pequenas quantidades, à sua não inflamabilidade, ao seu ponto crítico ocorrer em condições relativamente brandas (31,0 °C e 73,8 bar), à sua estabilidade química e à sua disponibilidade a um custo relativamente baixo (Boss, 2000).

Ao se comparar o dióxido de carbono com hidrocarbonetos leves (C3-C5) em termos de rendimento, estes últimos podem produzir quantidades mais altas de materiais extraíveis na extração supercrítica de resíduos de vácuo (Shi, et al., 1997).

2.5.2 Vantagens do processo de extração supercrítica

Existem duas características fundamentais da extração supercrítica que a diferenciam dos outros processos de extração:

- Alta densidade do solvente gasoso (da ordem de um líquido).
- Alta compressibilidade (ou seja, elevada variação da densidade com mudanças na pressão).

Esta particular variação da densidade do solvente oferece uma interessante alternativa à extração líquido - líquido ou sólido - líquido, já que mudando as condições de pressão e temperatura, pode-se realizar uma extração seletiva e eficiente de diferentes substâncias utilizando o mesmo solvente supercrítico de extração. O processo de extração com fluidos supercríticos aumenta as possibilidades do isolamento e purificação de componentes de baixa volatilidade sobre os processos convencionais de separação (destilação, absorção e extração líquido - líquido). Além disso, permite a separação de componentes com propriedades bastante similares se for usada em contracorrente, além de uma recuperação do solvente relativamente fácil.

A temperatura é o parâmetro chave em um processo de extração com fluidos supercríticos e é determinada pela temperatura crítica do solvente. Em comparação à extração líquido - líquido, a extração supercrítica facilita grandemente a operação de uma coluna de separação do tipo de duas cascatas, aplicadas à zona de esgotamento e enriquecimento. Isto geralmente produz um problema na extração líquido-líquido, onde uma região de duas fases só pode ser conseguida com o uso de um segundo solvente.

Todas estas possibilidades permitem que a extração com fluidos supercríticos possa operar a temperaturas moderadas e como alternativa para separações difíceis (Brunner, 1998).

2.5.3 Evolução do processo de extração supercrítica

Nos últimos anos, realizaram-se estudos de possíveis aplicações industriais dos processos de extração com fluidos supercríticos, os quais oferecem algumas vantagens sobre os métodos clássicos de separação com extração a solventes ou destilação, particularmente nas áreas da indústria alimentícia (café descafeinado), na indústria da química fina, na indústria dos cosméticos (extração de aromas e fragrâncias de alguns óleos essenciais) e na indústria da cerveja (extrato de lupulina a partir de frutos de lúpulo). Tais estudos são normalmente dirigidos na forma experimental em plantas piloto, ainda que alguns deles já trabalhem em escala industrial. Nos países da América do Sul, a extração supercrítica tem encontrado diversas aplicações, principalmente devido à rica biodiversidade desses países (ROSA, 2005).

Na pesquisa de Boss (2000), demonstrou-se que a extração com dióxido de carbono é a melhor opção para obter óleo vegetal e produtos de alto valor agregado devido à flexibilidade operacional das plantas com fluidos supercríticos, obtendo-se um produto de maior qualidade mediante um processo com menor impacto ambiental.

Waintraub et al. (2000) compararam experimentalmente o rendimento do processo de desasfaltação convencional e o rendimento utilizando o solvente em condições supercríticas. Os ganhos encontrados foram um aumento no rendimento em óleo desasfaltado de 54 a 58% e uma diminuição no consumo de energia do processo de 50%.

Crause et al. (2002) compararam o fracionamento de ceras parafínicas mediante o uso de etano supercrítico, com os processos atualmente utilizados tais como, destilação *short path* (SPD) e cristalização estática. A partir da análise econômica, os autores concluíram que o SPD é o processo mais barato para ceras parafínicas leves, enquanto o processo de fracionamento com fluidos supercríticos é o mais rentável para ceras parafínicas médias e pesadas, com um menor impacto ambiental.

Um modelo dinâmico simulado de uma coluna recheada de extração supercrítica em contracorrente, não isotérmico, foi desenvolvido por Fernandez et al. (2007) para avaliar a separação de óleos vegetais usando CO₂ supercrítico. Os autores encontraram uma boa concordância entre os dados preditos e os dados experimentais obtidos a partir de uma planta piloto em quanto aos perfis de temperatura e concentração ao longo da coluna extratora. O modelo dinâmico permitiu determinar as condições ótimas de extração maximizando a recuperação de óleo.

Daintree et al. (2008) fizeram uma revisão da literatura sobre a separação e purificação de solutos de matrizes sólidas usando fluidos supercríticos na indústria farmacêutica. Os autores encontraram que esta tecnologia pode ser usada para o isolamento e purificação de compostos medicinais a partir de matérias primas de origem vegetal e de microrganismos.

No trabalho de Diaz e Brignole (2009) se discutiram os recentes avanços em modelagem termodinâmica, simulação e otimização do processo de extração supercrítica. Os autores destacaram que a crescente disponibilidade de dados experimentais, assim como a necessidade de uma estimativa da viabilidade econômica, tem incentivado o desenvolvimento de modelos computacionais do processo. As principais conclusões obtidas por meio desta pesquisa se enunciam a seguir:

- Os grandes avanços nas últimas duas décadas na modelagem do equilíbrio de fases, estão dando passo a otimização de plantas para a extração de produtos naturais por meio do *Computer Aided Design*.
- A modelagem do equilíbrio de fases tem sido baseada em diferentes abordagens. As equações cúbicas de estado são as mais utilizadas para a separação de solutos com baixa ou média massa molar. Quando a não idealidade das misturas é alta, as equações cúbicas de

estado são combinadas com modelos de composição local, por exemplo, UNIFAC. No entanto em sistemas altamente assimétricos, como o caso do propano e/ou dióxido de carbono com óleos vegetais, o uso de um termo de repulsão nas equações de estado mais realístico, é implementado para a descrição do ELL mediante o uso de equações de estado com contribuição de grupos (GC-EOS).

- Como resultado dos avanços em software de simulação e otimização, podem ser formulados modelos cada vez mais detalhados para orientar o desenvolvimento das aplicações industriais do processo de extração com fluidos supercríticos.

2.5.4 Termodinâmica do equilíbrio de fases em condições supercríticas

A modelagem e simulação de processos de extração precisam de uma boa predição das condições do equilíbrio entre as fases presentes, já que é o equilíbrio termodinâmico que determina a solubilidade do soluto a ser extraído pelo solvente. No entanto, no caso da modelagem de processos de extração supercrítica tem-se uma dificuldade adicional, devido à grande diferença de tamanho (massa molar) entre as substâncias envolvidas e a baixa concentração do soluto no fluido supercrítico. Muitas das regras de mistura conhecidas não consideram de forma adequada o problema da grande assimetria e, portanto, não permitem uma boa predição do equilíbrio entre as fases (Arce-Castillo, 2004).

Esta natureza complexa do processo fez com que a compreensão da aplicação quantitativa da termodinâmica não fosse possível até 1940. Nas últimas décadas realizaram-se significativos avanços na termodinâmica do equilíbrio de fases a alta pressão. Isto não teria sido possível sem um grande desenvolvimento computacional (Mühlbauer e Raal, 1995).

A seguir, é feito um resumo em ordem cronológica dos principais avanços nesta área através dos últimos anos.

Os primeiros esforços para modelar o comportamento de fases em sistemas com fluidos supercríticos foram feitos usando a equação do virial (Ewald et al., 1953), mas não foram

bem sucedidos e se obtiveram melhores resultados com o uso de equações cúbicas, como as de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) (Valderrama e Rojas, 1999).

Radosz et al. (1987) reportaram dados experimentais e de cálculos de equilíbrio de fases de sistemas contendo propano e misturas de derivados do petróleo com massa molar média entre 300 e 350°C, em temperaturas próximas de 127°C e pressões de até 55 bar. Os dados obtidos foram correlacionados com uma equação de estado baseada na teoria da cadeia rígida perturbada. A partir dos resultados obtidos, deduz-se que a equação de estado empregada correlaciona bem os dados experimentais quando uma correção empírica relacionada à interação propano-óleo é introduzida.

Liu et al. (1999) mediram dados de equilíbrio de fases em sistemas contendo óleos crus e CO₂ com temperaturas variando de 45°C a 75°C numa faixa de pressão de 0-16MPa. Os resultados obtidos mostram que a solubilidade do CO₂ no óleo cru aumenta com a pressão e decresce com a temperatura.

Fazlali et al. (2001) usaram uma combinação da equação de estado de Peng-Robinson e da equação de estado de Riazi e Mansoori para a predição da densidade em cálculos de comportamento de fases numa ampla faixa de pressão e temperatura para seis misturas complexas de fluidos de petróleo. Os dados obtidos foram comparados com dados experimentais, demonstrando-se que a metodologia proposta pode prever o comportamento das fases com boa precisão.

Arce-Castillo (2002) abordou a modelagem do comportamento de fases a alta pressão no ELV envolvendo o CO₂ supercrítico e produtos de alta massa molar e assimetria, utilizando as equações cúbicas de estado Soave-Redlich-Kwong, Peng Robinson e Patel-Teja-Valderrama em combinação com as regras de mistura de Van der Waals, regra modificada de Wong-Sandler e uma regra de mistura não quadrática generalizada. Encontrou-se que a concentração do soluto na fase gás pode ser modelada de forma aceitável, usando as diferentes equações de estado cúbicas conhecidas, mas com grande influência das regras de mistura, destacando-se que a não quadrática generalizada e a de Wong-Sandler permitiram prever com um maior ajuste o comportamento dos sistemas binários que as regras convencionais.

Aparicio et al. (2002) usaram a equação de estado de Peng Robinson para simular uma planta de desasfaltação usando extração líquido-líquido a altas pressões. Os resultados foram comparados com os obtidos modelando o processo através do treinamento de uma rede neuronal, encontrando que a equação de estado apresenta menores desvios dos resultados experimentais.

Em 2005, Arce- Castillo estudou a modelagem do equilíbrio multifásico, desta vez em sistemas ternários contendo dióxido de carbono + polímero + co-solvente, usando equações de estado não cúbicas: Teoria Estatística do Fluido Associado de Cadeia Perturbada (Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory, PC-SAFT) e Sanchez-Lacombe (SL). Os resultados obtidos na modelagem do equilíbrio de fases a altas pressões desses sistemas foram comparados, encontrando que em todas as modelagens a PC-SAFT teve o melhor desempenho em termos dos desvios relativos na pressão quando comparada com as SL e PR.

Zhao et al. (2006) determinaram experimentalmente a influência da temperatura, pressão e a relação solvente supercrítico/óleo nas composições no equilíbrio do sistema resíduo de petróleo chinês e hidrocarboneto leve. Os autores concluíram que o equilíbrio de fases do sistema, pode ser adequadamente modelado pelas equações de estado de SRK e PR.

Sun et al. (2007) combinaram a equação de estado SAFT-VR (Statistical Associating Fluid Variable Range) com a termodinâmica semi-contínua para modelar vários sistemas contendo óleos crus. A equação SAFT-VR combinada à abordagem semi-contínua permitiu uma boa estimativa dos pontos de bolha e de orvalho bem como a solubilidade de gases em óleos crus.

Em 2007, Guerrieri investigou o comportamento termodinâmico a alta pressão de sistemas poliméricos em plantas industriais de produção de polietileno usando a equação PC-SAFT. As modelagens foram feitas com parâmetros de interação encontrados na literatura e, posteriormente, com parâmetros ajustados, com base em dados experimentais. Para alguns sistemas, a utilização dos parâmetros de interação encontrados na literatura foi suficiente para uma boa modelagem. Para outros, entretanto, fez-se necessário a re-estimativa dos parâmetros de interação binária k_{ij} . O modelo PC-SAFT mostrou-se pouco sensível a variações no k_{ij} em

condições de baixa pressão, devido possivelmente à menor interação entre os componentes do sistema nessas condições.

Na pesquisa de Budant (2008) foram medidos dados de equilíbrio de fases de frações pesadas do petróleo: gasóleo pesado (GOP), óleo cru (tipo Marlim) e resíduo atmosférico (RAT) em propano e n-butano, sem e com metanol, a altas pressões. O autor encontrou que as frações investigadas são mais solúveis em n-butano e que o metanol se comporta como co-soluto em vez de co-solvente. O autor também advertiu na precipitação de sólidos durante os experimentos com RAT devido a aumentos bruscos na pressão do sistema, associando o fato à precipitação dos asfaltenos.

Mehl et al. (2009) estudaram a influência das variáveis no processo de extração supercrítica com propano de frações leves numa mistura de resíduos da destilação atmosférica utilizando a equação de estado de Peng Robinson. Os autores concluíram que a pressão e a razão solvente/óleo mostram uma relação direta com a eficiência do processo, enquanto que a temperatura do solvente na alimentação mostra uma relação inversa.

Cao et al. (2010) empregaram a equação de estado PSRK para modelar uma planta de desasfaltação de uma mistura de resíduos de vácuo com misturas de propano, butano e pentano, usando a metodologia de *lumping* para a caracterização da corrente de resíduos. Obtiveram-se erros relativos menores a 3,94% ao comparar os resultados da simulação com os resultados obtidos na planta industrial.

Além, dos trabalhos anteriormente citados, têm-se os desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa⁶, nos quais se utilizaram a equação cubica de estado de Predictive Soave Redlich Kwong (PSRK) para modelar fluidos a altas pressões no simulador de processos *ASPEN PLUS*[®]. Estas pesquisas são apresentadas a seguir:

- Em Koroishi et al. (2007) se estudaram o comportamento das fases para a separação de uma mistura do óleo-asfaltenos usando pentano supercrítico como solvente. A caracterização do asfaleno foi feita usando a estrutura molecular de uma molécula de asfaleno de óleo cru

⁶ Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS)
Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA)

tipo Maya, e estimando as propriedades críticas da molécula através das correlações de Lee-Kesler.

- Em Quirino (2009) foi avaliado o equilíbrio de fases de misturas óleo-asfalteno. As moléculas de asfalteno caracterizadas foram: uma molécula de massa molar média (Loh et al. 2007) e uma molécula correspondente a um resíduo pesado canadense (Siskin et al. 2006). As propriedades críticas foram estimadas com as correlações padrão disponíveis no simulador. O óleo foi representado por uma parafina de massa molar média o n-eicossano ($C_{20}H_{42}$).
- Em Cárdenas (2009) foram obtidos diagramas ternários para a mistura óleo-asfalteno-propano. Para a geração dos diagramas foi usada uma molécula de asfalteno de um resíduo pesado canadense.
- Em Maciel et al. (2009) foram comparados os diagramas de equilíbrio ternário de misturas óleo-asfalteno com pentano e propano em estados supercríticos a partir de duas moléculas de asfalteno diferentes, com o fim de avaliar o comportamento destas misturas sob diferentes condições de pressão e temperatura e aplicá-las na operação de uma planta virtual pertencente ao grupo de pesquisa¹.

Nestes trabalhos encontrou-se que a equação cúbica de estado de PSRK é adequada para descrever o comportamento das fases, de misturas de fluidos de petróleo com alcanos de baixa massa molar, a altas pressões, ao se comparar a tendência qualitativa dos diagramas obtidos com alguns existentes na literatura.

Embora, tenha-se conseguido significativos avanços na termodinâmica do equilíbrio de fases a altas condições de pressão e temperatura, a modelagem do equilíbrio de fases em sistemas supercríticos ainda constitui um amplo tema de pesquisa, e as contribuições feitas representam um grande avanço no estudo de processos que envolvam este tipo de sistema. Dentro deste contexto, e como uma contribuição ao tema, neste trabalho foi proposta uma comparação das estimativas do equilíbrio de fases usando diferentes equações cúbicas de estado e equações baseadas na teoria da perturbação, tanto para o sistema binário óleo-propano, como para o sistema ternário óleo-asfalteno-propano.

2.6 PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO SUPERCRÍTICA

No primeiro processo de refino de óleo lubrificante proposto por Wilson et. al (1936), utilizava-se propano líquido a aproximadamente 50°C para dissolver todos os constituintes do óleo lubrificante exceto asfalto o qual era separado da mistura e recolhido no vaso separador. As propriedades refrigerantes do propano foram exploradas de forma que as ceras precipitavam da mistura através da redução de pressão, o que pela evaporação de certo volume da solução causava uma queda de temperatura até aproximadamente 4°C. Aquecendo-se a mistura remanescente propano-óleo até próximo de 100°C, reduzia-se o poder de solubilidade do propano líquido resultando na sequencial precipitação das resinas, de resíduos pesados e naftênicos, restando somente as parafinas leves na solução. Na Figura 24 se apresenta o diagrama do processo.

Wilson et al. concluíram que a solubilidade do asfalto na fase rica de propano era reduzida em temperaturas mais altas, pelo aumento da quantidade de propano no meio.

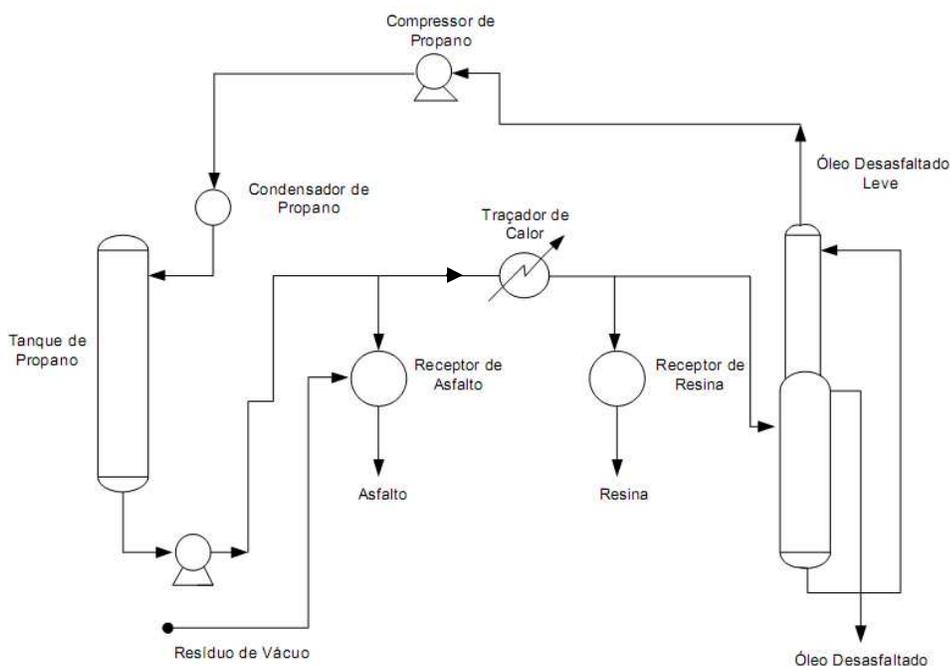


Figura 24. Diagrama Esquemático do Processo de Refino de Óleo Lubrificante com Propano. Fonte: McHugh e Krukoni,1994.

Seguindo uma ordem cronológica de desenvolvimentos, surge em 1976 o processo ROSE (*Residuum Oil Supercritical Extraction*). O primeiro estágio consiste na mistura de resíduo com butano ou pentano líquido, precipitando a fase asfáltica. As resinas presentes na solução são retiradas através de aquecimento do butano próximo da temperatura crítica, onde o poder de solvência do butano líquido diminui e as resinas precipitam da solução de óleos leves e butano. A corrente que sai desta separação consiste de óleos leves dissolvidos no butano líquido quase crítico. Finalmente, precipitam-se os óleos leves aquecendo a solução a uma temperatura levemente acima da crítica para o butano puro, diminuindo o poder de dissolução do butano supercrítico. Este processo é otimizado já que operando nas proximidades do ponto crítico do solvente, é necessário um consumo pequeno de calor entre os estágios (McHugh e Krukonis, 1994). A Figura 25 mostra um diagrama esquemático do processo ROSE.

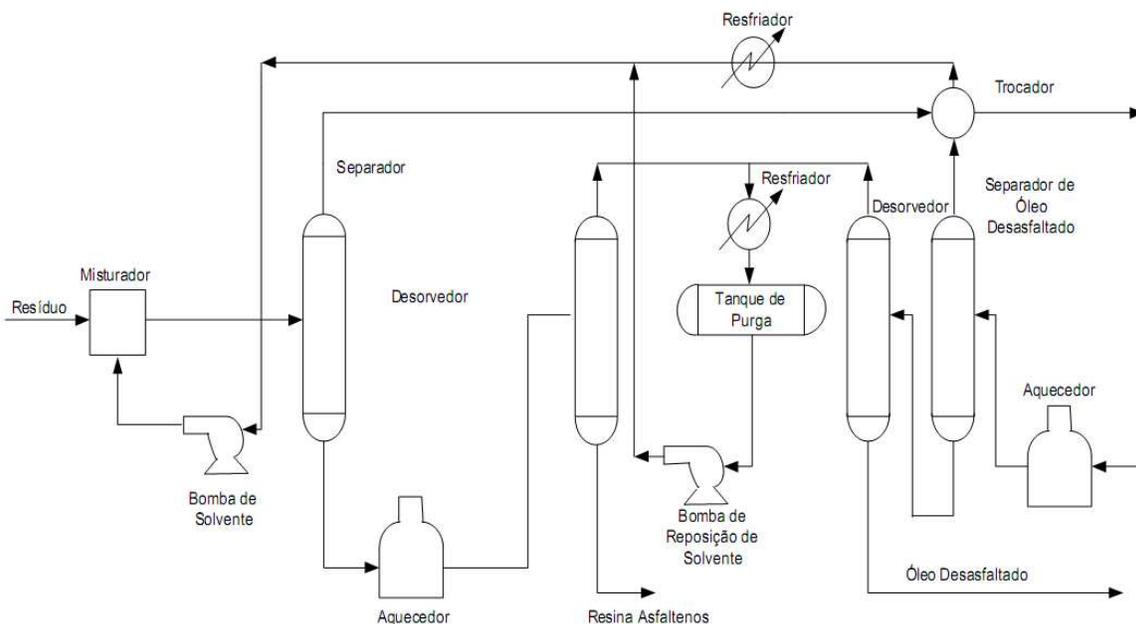


Figura 25. Diagrama Esquemático do Processo ROSE. Fonte: McHugh e Krukonis, 1994.

As plantas originais de desasfaltação da PETROBRAS foram projetadas com o sistema convencional de reciclo de solvente por evaporação de um ou dois efeitos (Waintraub et al. 2000). Neste processo, o solvente é recuperado após vaporização numa série de “flashes” de redução de pressão e uso de vapor de água em condições subcríticas. Waintraub et al. (2000)

discutiram os estágios desenvolvidos na conversão de uma unidade antiga de desasfaltação da PETROBRAS para operar em condições supercríticas, determinando as condições ótimas de operação mediante testes em células PVT. Uma das principais conclusões obtidas é que um incremento na razão solvente/óleo (possível pela diminuição de requerimentos energéticos na recuperação do solvente) produz uma maior quantidade de óleo desasfaltado (ODES) com a mesma qualidade, até atingir um máximo a partir do qual o incremento na razão solvente/óleo não produz nenhum aumento significativo na quantidade de ODES. Os resultados dos testes são mostrados na Tabela 6 e um esquema do processo da unidade convertida é apresentado na Figura 26.

Tabela 6. Determinação da razão ótima solvente/óleo. Fonte: Waintraub et al.2000.

| Razão Solvente / Óleo | 9:1 | 12:1 | 14:1 |
|--|------|------|------|
| Temperatura no topo da coluna extratora (°C) | 67,5 | 69,0 | 69,0 |
| Conteúdo de carbono no ODES | 0,64 | 0,64 | 0,64 |
| Rendimento em % de ODES | 54 | 58 | 59 |

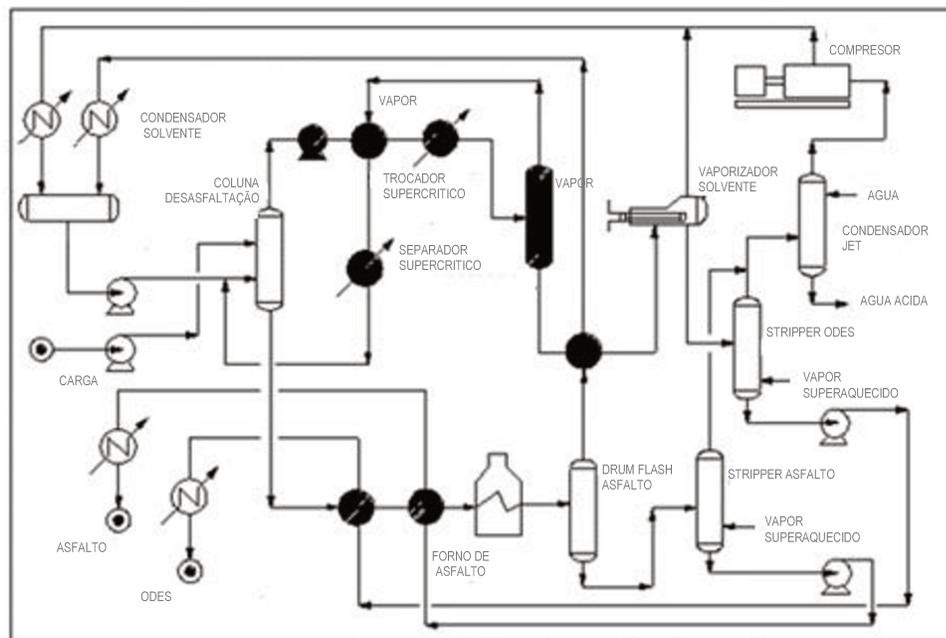


Figura 26. Planta de desasfaltação com solvente RLAM (Os equipamentos sombreados operam em condições supercríticas). Fonte: Waintraub et al.2000.

Um esquema parecido com o processo ROSE é mantido atualmente em muitas plantas de desasfaltação, nas quais se usa propano como solvente, mas num estado subcrítico, e se aumenta a temperatura e a pressão somente no estágio de recuperação do solvente.

A eficiência do processo em termos energéticos é mostrada na Figura 27 (Iqbal et al., 2008). Nesta figura, o ponto C representa a separação do solvente em condições supercríticas e o ponto F representa a separação em condições subcríticas (processo tradicional). A energia requerida para a separação supercrítica (C-A) é menor em uma terceira parte da energia requerida para a separação convencional (F-A).

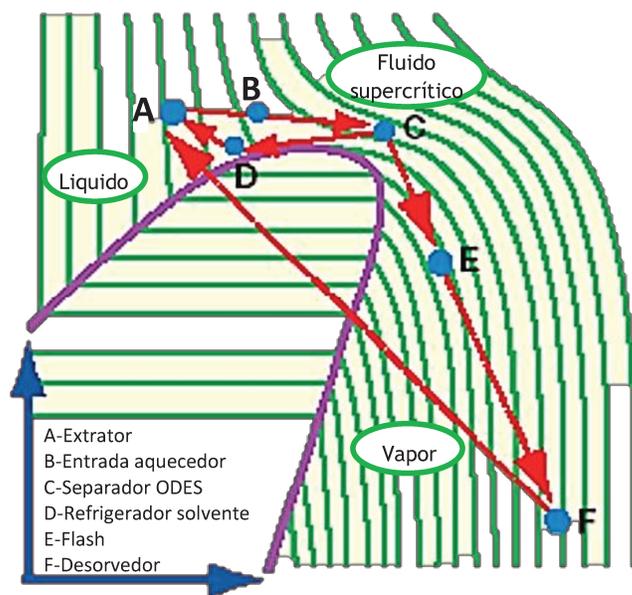


Figura 27. Diagrama de Mollier da recuperação supercrítica do solvente. Fonte: Iqbal et al., 2008.

Algumas pesquisas com o intuito de melhorar o processo de desasfaltação supercrítica são citadas a seguir:

Yakovlev et al. (2003) aprimoraram o processo de desasfaltação de resíduos de vácuo com propano mediante o uso de injetores equipados com coletores e refletores para a alimentação do resíduo e o solvente na coluna extratora.

Ali et al. (2007) investigaram a capacidade do CO₂ supercrítico para extrair hidrocarbonetos a partir de uma amostra de lodo saturada com óleo cru sob uma ampla faixa de pressões e temperaturas.

Ziganshin et al. (2007) propuseram o uso de dispositivos de contato internos na coluna extratora para aumentar a eficiência do processo de desasfaltação supercrítica.

Morel e Gragnani (2008) patentearam um processo de conversão do óleo desasfaltado em gasolinas, gasóleos e gasóleos de vácuo mediante hidro-conversão, reciclando o resíduo deste processo na unidade de desasfaltação supercrítica.

Em Sultanov (2009) estudou-se as melhorias realizadas nas instalações de desasfaltação de resíduos de petróleo em refinarias da Rússia durante os últimos anos.

Em 2010, Francisco et. al desenvolveram uma pesquisa primaria sobre a possibilidade de substituir o processo de desasfaltação por um tratamento químico seletivo: a sulfonação. Este processo apresenta como vantagem o fato de não usar solventes líquidos para a precipitação dos asfaltenos, já que segundo os autores os solventes são difíceis de recuperar de uma maneira eficiente na escala comercial. Pesquisas aprofundadas sobre o tema estão atualmente em andamento.

2.7 ESPECIFICAÇÕES DO ÓLEO DESASFALTADO

Um último item abordado na revisão bibliográfica desta dissertação é a descrição de um dos produtos da desasfaltação: o óleo desasfaltado.

Os óleos base para produzir óleos lubrificantes são os óleos desasfaltados e são formados principalmente de hidrocarbonetos, mas também contém alguns compostos como nitrogênio e enxofre, assim como traços de metais. Os hidrocarbonetos são complexos e variam desde parafinas, naftenos (ciclo-parafinas), até aromáticos em menor proporção, contendo números de carbono entre 15 e 50. Os lubrificantes obtidos a partir de destilados de vácuo

podem conter compostos com ponto de ebulição entre 300-600°C, enquanto os obtidos a partir de resíduos de vácuo podem conter compostos com ponto de ebulição de até 800°C.

Segundo o reportado em um relatório técnico do CENPES-PETROBRAS (2002) a temperatura de ebulição de um óleo base para óleo lubrificante encontra-se na faixa de 382-664°C.

Os óleos base normalmente são classificados como naftênicos ou parafínicos, dependendo do tipo de hidrocarboneto dominante na sua estrutura, e podem se classificar também como leves ou pesados dependendo da sua viscosidade cinemática a 40°C, sendo aqueles com viscosidade acima de 19mm²/s considerados como pesados e os outros como leves. As proporções dos diferentes hidrocarbonetos constituintes determinam as características do óleo base, assim a viscosidade é incrementada pela presença de compostos de alta massa molar (<http://CONCAWE>).

Os óleos de origem naftênica possuem, como principais características, baixos pontos de fluidez, baixos índices de viscosidade (mudança rápida da viscosidade com a temperatura) e um elevado poder de solvência. Essas características permitem sua utilização na formulação de óleos de lavagem (“flushing”), óleos para compressores frigoríficos e óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas. Devido a ser um óleo relativamente barato, graças às qualidades nada excepcionais que apresenta, é utilizado também quando há possibilidades da perda total do lubrificante durante o processo de lubrificação (ausência de recirculação).

De acordo com a classificação dada pela CONCAWE, óleos base para lubrificantes obtidos como a fração solúvel em parafinas (C₃-C₄) mediante desasfaltação de um resíduo de petróleo (ODES) consistem em hidrocarbonetos com número de carbono predominantemente mais alto que C₂₅ e ponto de ebulição acima de, aproximadamente, 400°C. A viscosidade a 40°C é perto de 400mm²/s.

Segundo Jain e Chopra (1999), a indústria de produção de óleos lubrificantes a partir da extração com solvente, requer ODES com uma viscosidade de aproximadamente 40 cSt a 100°C,

essencialmente zero metais e uma porcentagem de Resíduo Carbônico Conradson (CCR) de aproximadamente 2% em peso.

Normalmente, as propriedades desejadas em um óleo lubrificante são: baixa tendência à formação de carvão, alto índice de viscosidade, alta resistência à oxidação e estabilidade térmica. Os requerimentos podem variar de acordo com o uso final de determinado óleo lubrificante. Por exemplo, as propriedades de um óleo lubrificante comercial produzido pela Petrobras são reportadas na Tabela 7. Este óleo corresponde a um lubrificante multiviscoso de última geração, para motores modernos a gasolina, álcool e GNV (gás natural veicular) ou bicom bustíveis. Contêm aditivos para atendimento das características de desempenho.

Tabela 7. Análises típicas do Óleo lubrificante LUBRAX SL. Fonte: PETROBRAS. S.A.

| Propriedade | Valor |
|--------------------------|--------|
| Densidade a 20/4°C | 0,8845 |
| Ponto de fulgor, °C | 234 |
| Ponto de fluidez, °C | -24 |
| Viscosidade a 40°C, cSt | 110 |
| Viscosidade a 100°C, cSt | 14,7 |
| Índice de Viscosidade | 130 |

2.8 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Com a revisão bibliográfica feita, além de fornecer os principais conceitos para a realização do projeto, foram possíveis os seguintes avanços:

- A contribuição da presente pesquisa foi contextualizada dentro dos trabalhos prévios realizados no LDPS/LOPCA/UNICAMP e das pesquisas desenvolvidas em outros grupos publicadas na literatura.

- Foram expostas as principais moléculas de asfalto propostas na literatura, para a posterior seleção de uma delas na etapa de caracterização do asfalto como um componente puro.
- Foram proporcionadas representações dos diagramas de equilíbrio binários e ternários existentes na literatura, para fazer comparação com os diagramas obtidos na presente pesquisa.
- Foi evidenciada a aplicabilidade de equações cúbicas de estado na predição do equilíbrio de fases dos sistemas em estudo, a altas pressões.
- Foram proporcionadas algumas recomendações operacionais sobre a quantidade de solvente e os tempos de extração no processo de desasfaltação, que se espera sejam aplicáveis ao processo nas condições supercríticas.
- Apresentaram-se as especificações que devem ser atingidas no produto do processo de desasfaltação que é de interesse na presente pesquisa.

CAPÍTULO 3. ESTUDO COMPUTACIONAL DO EQUILÍBRIO DE FASES DAS MISTURAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO

Neste capítulo, são apresentadas as etapas necessárias para a modelagem do comportamento termodinâmico das misturas envolvidas no processo de desasfaltação no simulador. Para a caracterização dos asfaltenos realizou-se uma ampla pesquisa bibliográfica das correlações existentes na literatura para o cálculo de propriedades deste tipo de substância. Uma comparação da predição do equilíbrio obtida por meio de diferentes modelos termodinâmicos é apresentada junto com os diagramas resultantes da modelagem, assim como a análise do comportamento das misturas no equilíbrio.

3.1 METODOLOGIA

A modelagem e a simulação de processos de extração supercrítica requerem uma boa predição das condições do equilíbrio de fases, com o intuito de conhecer o comportamento da mistura, submetida a diferentes condições operacionais. Sendo assim, para o desenvolvimento desta pesquisa se faz necessária a construção computacional dos diagramas de fases de equilíbrio binários e ternários das misturas envolvidas no processo de desasfaltação. Na Tabela 8 são apresentados os tipos de diagramas construídos e os modelos utilizados.

É importante salientar que devido ao fato das misturas serem formadas por substâncias de definição imprecisa e complexa, os diagramas obtidos correspondem a representações do comportamento real da mistura, dada a dificuldade na caracterização dos componentes. Estes diagramas serão mais próximos ao comportamento real quanto mais próxima for a caracterização dos componentes.

Tabela 8. Tipos de diagramas de equilíbrio construídos e modelos usados na construção.

| Tipo de Diagrama | PR | SRK | PSRK | PC-SAFT |
|--|----|-----|------|---------|
| Binário Pressão-Composição Mistura Propano-Óleo Software empregado: <i>ASPEN PLUS</i> ® | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Binário Pressão-Temperatura Mistura Propano-Óleo Software empregado: Infochem Multiflash | ✓ | ✓ | ✓ | |
| Ternário Mistura Óleo-Asfaltenos-Propano Software empregado: <i>ASPEN PLUS</i> ® | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

Como apresentado na Tabela 8, para a criação computacional dos diagramas foram usados dois tipos de software como se descreve a seguir:

- Uma ferramenta especializada em cálculos de equilíbrio de fases é usada para a geração dos diagramas binários, o software InfoChem Multiflash vinculado ao *ASPEN HYSYS*® como uma extensão, a qual permite modelar gases, líquidos e sólidos e conta com uma biblioteca completa de modelos termodinâmicos, propriedades de transporte e um banco de dados de propriedades físicas, e métodos de caracterização e ajuste das propriedades dos fluidos de petróleo, capazes de lidar com qualquer combinação de fases.
- Na criação dos diagramas de equilíbrio ternário, o simulador *ASPEN PLUS*® proporciona uma boa predição do equilíbrio de fases fazendo uso de uma avançada plataforma termodinâmica e uma interface simples para a geração dos diagramas, que inclui cálculo de pontos azeotrópicos, curvas residuais e limites para a destilação.

Para a construção dos diagramas tanto binários quanto ternários, nos dois simuladores utilizados, procedeu-se conforme as etapas apresentadas na Figura 28.

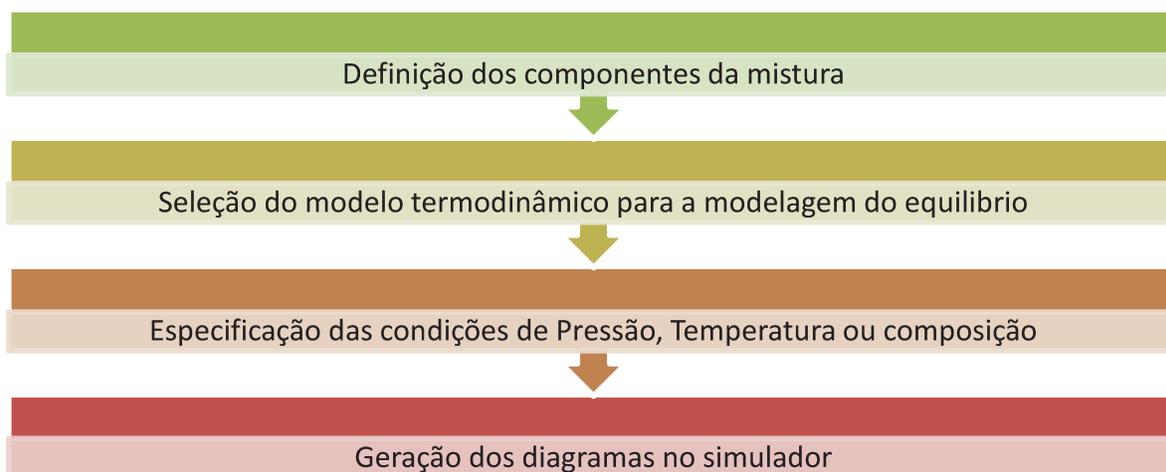


Figura 28. Etapas na construção dos diagramas de equilíbrio de fases no simulador

A seguir são descritas as etapas apresentadas na Figura 28.

3.1.1 Definição dos componentes

Para a representação do equilíbrio de fases através de diagramas binários e ternários, é necessário definir cada componente presente na mistura como um componente puro. Para o sistema estudado, somente o solvente (propano) pode ser considerado desta forma, contando com estrutura e propriedades físicas já conhecidas e disponíveis nas bases de dados dos simuladores.

Claramente, os asfaltenos e o óleo lubrificante não são componentes puros; ao contrário, são substâncias com composição química complexa e muito variável, o que dificulta sua definição e representação mediante propriedades com valores numéricos exatos, já que as propriedades deste tipo de substâncias são descritas mediante faixas. Não obstante, os simuladores contam com ferramentas que permitem representar as características de uma fração de petróleo mediante o uso de componentes hipotéticos (*hypo-components*).

Para fazer esta caracterização, é necessário conhecer a análise “*Crude Assay*” da fração e/ou as propriedades definidas como “*bulk properties*” que são enunciadas a seguir:

- Densidade;

- Massa molar;
- Índice de Watson;
- Viscosidade a duas temperaturas

Uma vez feita a caracterização, o simulador calcula as propriedades físicas, críticas, termodinâmicas e de transporte para cada componente hipotético através de correlações apropriadas. É importante salientar, que quanto mais propriedades se forneçam ao simulador, maior será a aproximação da representação, o que aumenta a probabilidade de sucesso na simulação.

3.1.1.1 Caracterização da molécula de asfalto no simulador

Após uma cuidadosa revisão da literatura, escolheu-se a molécula proposta por Verstraete et al., 2010 (Figura 11) para a caracterização da molécula de asfalto no simulador, já que esta molécula é proveniente de um resíduo de vácuo e tem alta massa molar e presença de heteroátomos na sua estrutura.

Na Tabela 9 são apresentadas as propriedades da molécula hipotética escolhida, e na Tabela 10 as análises elementar e SARA do resíduo de vácuo a partir do qual foi projetada a molécula. Nesta última tabela pode-se observar que o resíduo é constituído principalmente por componentes de tipo aromático.

Tabela 9. Propriedades da molécula de asfalto proposta por Verstraete et al., 2010

| Propriedade | Valor |
|---------------------|-------------------------|
| Estrutura Molecular | $C_{191}H_{235}NO_2S_6$ |
| Massa Molar (g/mol) | 2769,3 |

Tabela 10. Principais propriedades do resíduo leve de vácuo de petróleo árabe obtidas experimentalmente.

| Análise Elementar | |
|-------------------|-------|
| Carbono (%m) | 84,7 |
| Hidrogênio (%m) | 10,2 |
| Enxofre (%m) | 4,1 |
| Oxigênio (%m) | 0,7 |
| Nitrogênio (%m) | 0,29 |
| Vanádio (wtppm) | 120 |
| Níquel (wtppm) | 25 |
| Densidade (g/mL) | 1,021 |
| Análise SARA | |
| Saturados (%m) | 16,3 |
| Aromáticos (%m) | 58,7 |
| Resinas (%m) | 18,9 |
| Asfaltenos (%m) | 6,1 |

Para garantir o sucesso das simulações, foram comparadas algumas propriedades (Tabela 11), como a densidade do resíduo a partir do qual foi projetada a molécula escolhida com a densidade do resíduo de vácuo GAMMA (determinada na pesquisa de Santos, 2005), e a massa molar do asfalteno com a massa molar do pseudocomponente mais pesado na curva PEV do petróleo GAMMA⁷. Dadas as similaridades encontradas espera-se obter uma boa representação do equilíbrio com a molécula escolhida.

⁷ Caracterização fornecida pelo CENPES/PETROBRAS

Tabela 11. Comparação de propriedades entre o resíduo de vácuo da molécula de asfalto escolhida e o resíduo de vácuo Gamma.

| Propriedade | Resíduo de vácuo da molécula escolhida | Resíduo de vácuo Petróleo Gamma |
|---------------------|--|---------------------------------|
| Densidade (g/ml) | 1,021 | 0,9787 |
| Massa Molar (g/mol) | 2769,3 | 2509 |

Devido à falta de dados da viscosidade do asfalto a duas temperaturas e/ou o índice de Watson, para a caracterização dos asfaltos como uma fração do petróleo, esta metodologia não pode ser empregada. Contudo, a caracterização pode ser feita no *ASPEN PLUS*[®] a partir das propriedades críticas e da estrutura molecular, gerando um novo componente na base de dados do simulador e tornando possível o emprego deste novo componente nos cálculos de processo e simulações requeridas.

O procedimento empregado para criar o componente no software consiste na utilização do *User Defined Component Wizard* onde é fornecido o nome do novo componente, a massa molar, o ponto normal de ebulição, a gravidade específica, e a estrutura molecular. O simulador conta com a ferramenta para o desenho da estrutura molecular, levando em conta todos os átomos constituintes e as ligações existentes entre eles sendo também possível a importação da estrutura gerada em outro tipo de software⁸.

Como um aprimoramento na caracterização da molécula de asfalto é proposta a estimativa das propriedades críticas a partir de correlações aplicáveis para este tipo de substâncias ao invés de usar as correlações padrão do simulador. Estes cálculos são apresentados no Anexo I. Uma vez obtidas as propriedades, os parâmetros do componente puro (asfalto) são modificados com o intuito de fornecer os valores estimados para as propriedades críticas. Assim, a base de dados do simulador já dispõe de dados para calcular todas as propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte do novo componente criado e, desta forma, realizar simulações envolvendo o novo componente.

⁸ Software ChemDraw

3.1.1.2 Caracterização do óleo lubrificante

No caso do óleo lubrificante, este é, basicamente, uma mistura de parafinas, naftenos e aromáticos (essencialmente maltenos), que constituem a fração do óleo composto principalmente por moléculas alifáticas e solúveis em n-alcenos.

A representação no simulador do óleo mediante um único componente hipotético formado por pseudo-componentes é realizada mediante o conhecimento das “*bulk properties*”. Estas propriedades são fornecidas no “*Simulation Basis Manager: Oil Characterization*” do *ASPEN HYSYS*®, onde é gerada uma série de pseudo-componentes com diferentes cortes de temperatura, que representam a fração de óleo caracterizada mediante as propriedades citadas anteriormente. A partir desta caracterização, obtêm-se informações como a curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) e propriedades críticas, com as quais é possível caracterizar o óleo como um único componente hipotético.

Nesta pesquisa, foram utilizadas as propriedades reportadas na Tabela 12 para a representação do óleo lubrificante no simulador.

Tabela 12. Propriedades usadas para a caracterização do Óleo Lubrificante

| Propriedade | Valor |
|--------------------------|-------|
| Massa molar, g/mol | 423 |
| Densidade API | 17,5 |
| Viscosidade a 37,8C, cP | 75 |
| Viscosidade a 98,9°C, cP | 9 |

A massa molar e a gravidade específica foram estimadas a partir das propriedades dos pseudo-componentes do petróleo GAMMA (dados cedidos pelo CENPES/PETROBRAS), tomando um valor médio entre as propriedades dos cortes na faixa de 300-600°C, já que, seguindo a *CONCAWE* os óleos lubrificantes de origem mineral obtidos por desasfaltação de resíduos de vácuo podem ter uma faixa de ponto de ebulição entre 380-660°C. As viscosidades a duas

temperaturas foram tomadas de um estudo experimental feito no LDPS da UNICAMP (Rocha et al., 2007).

3.1.2 Seleção do Modelo Termodinâmico

A seleção do modelo termodinâmico para a modelagem do sistema em estudo é fundamental para o sucesso da simulação. Levando-se em conta tanto as características do processo, como as dos componentes, os modelos propostos e suas principais características são apresentados a seguir.

3.1.2.1 Modelos baseados em equações de estado

- *Peng-Robinson (PR)*

Este modelo, baseado na equação de estado de Peng Robinson, é recomendado para a modelagem de sistemas que envolvam óleo e gás, e em geral para aplicações petroquímicas. Fazendo uso deste, podem-se modelar sistemas que contenham desde uma fase até três fases em uma ampla faixa de condições de pressão e temperatura, com um alto grau de eficiência. A equação de Peng Robinson tem sido aprimorada para melhorar as predições de equilíbrio de fases, em sistemas submetidos a temperaturas muito baixas (criogênicas) até temperaturas e pressões muito altas, tais como pressões de reservatórios de petróleo cru (Hyprotech, 2003).

- *Soave-Redlich-Kwong (SRK)*

Este modelo, baseado na equação de Soave-Redlich-Kwong, em muitas aplicações produz resultados similares aos obtidos por meio de Peng-Robinson, mas a faixa de aplicabilidade é mais limitada como se pode observar na Tabela 13.

Tabela 13. Comparação da faixa de aplicabilidade dos modelos PR e SRK. Fonte: Hyprotech, 2003

| Modelo | Temperatura (°C) | Pressão (bar) |
|---------------------|------------------|---------------|
| Peng Robinson | >-271 | <1034 |
| Soave Redlich Kwong | >-143 | <344 |

Os modelos de PR e SRK contêm parâmetros de interação binária para todos os pares hidrocarboneto-hidrocarboneto e hidrocarboneto-não hidrocarboneto existentes na biblioteca dos softwares *ASPEN HYSYS*[®] e *ASPEN PLUS*[®]. Os parâmetros de interação binária para componentes inexistentes nas bases de dados são gerados automaticamente pelos simuladores.

Devido à falta de exatidão na predição da densidade de líquidos a partir de equações de estado, faz-se necessário o uso de uma correção nas predições que envolvam esta propriedade. Para os cálculos em *ASPEN PLUS*[®] e *HYSYS*[®], o modelo de PR permite o uso da correlação API no cálculo da densidade líquida de pseudo-componentes e o modelo de Rackett para a estimativa da densidade líquida de componentes reais. Embora o uso destes métodos possa conduzir a uma pequena inconsistência na modelagem de fluidos supercríticos, já que nesta condição as propriedades da fase líquida e vapor são iguais, porém a densidade das duas fases podem não ter o mesmo valor pela diferença no método de cálculo. A correção para o modelo de SRK é baseada no fator de translação de volume do método de *Peneloux* (Aspentech, 2008). No software *Infochem Multiflash*, a correção é feita para os dois modelos PR e SRK por meio do método de *Peneloux* (Infochem, 2003).

É importante salientar que embora os modelos baseados em equações de estado sejam recomendados no simulador para a modelagem de unidades de desasfaltação, nas regiões próximas ao ponto crítico da mistura, os resultados obtidos são menos precisos. Além disso, o modelo PR e SRK somente são recomendados para modelar substâncias não polares ou fracamente polares (Aspentech, 2008).

- *Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK)*

Este modelo é baseado na equação de estado de Soave-Redlich-Kwong e faz uso das regras de mistura de Holderbarn-Gmehling, permitindo a predição de interações binárias a qualquer pressão. Além disso, o modelo usa o método de contribuição de grupos UNIFAC, o que o faz um modelo preditivo.

O modelo PSRK pode ser usado para modelar misturas de componentes não polares e polares, em combinação com gases leves, a altas pressões e temperaturas. Pode se esperar predições precisas em qualquer condição, devido à disponibilidade de parâmetros de interação calculados pelo método UNIFAC. No entanto, assim como nos modelos PR e SRK, os resultados obtidos com este modelo possuem menor precisão na região próxima ao ponto crítico (Aspentech, 2008).

3.1.2.2 Modelo PC-SAFT

O modelo PC-SAFT é aplicável a sistemas compostos por fluidos com grande assimetria no tamanho das moléculas e fluidos polares e não polares, para uma ampla faixa de condições de temperatura e pressão. A principal vantagem deste método é a boa predição termodinâmica das propriedades de sistemas poliméricos, por tal razão é considerado o modelo mais exato na modelagem deste tipo de sistema (Infochem, 2003). A principal desvantagem é a quantidade de informação necessária para seu uso.

O modelo de PC-SAFT apresenta uma grande vantagem nas equações cúbicas de estado na exatidão da predição do comportamento de fases de sistemas que contém substâncias de alta massa molar, como é o caso dos asfaltenos (Vargas et. al 2009) e substâncias de baixa massa molar como os n-alcanos.

- *Estimativa dos parâmetros do Modelo PC-SAFT*

Para a implementação do modelo PC-SAFT na geração de diagramas de equilíbrio no simulador de processos *ASPEN PLUS*[®] foi necessária a introdução de parâmetros do modelo

para cada um dos componentes inexistentes na base de dados do simulador, isto é, o óleo e o asfalteno. Estes parâmetros foram:

- m : número de segmentos;
- σ : diâmetro do segmento;
- ϵ/k : parâmetro de energia de dispersão;
- k_{ij} : parâmetros de interação binária

O procedimento empregado para a obtenção destes parâmetros para o óleo em estudo foi a extrapolação de curvas obtidas da literatura (Ting, et al. 2007) que correlacionam os parâmetros m , σ e ϵ/k em função da massa molar do componente (como explicado na seção 2.3.2.2). Estas curvas estão disponíveis para componentes do tipo n-alcano e componentes com polinúcleos aromáticos.

No caso dos parâmetros para o asfalteno e dos parâmetros de interação binária tanto para o óleo quanto para o asfalteno, estes foram tomados diretamente de Ting et al, 2007, sendo que estes foram estimados por meio de ajuste de dados experimentais obtidos na precipitação de asfaltenos com n-alcenos.

3.1.3 Especificação das Condições Termodinâmicas

Um terceiro ponto (o primeiro é a caracterização dos componentes, e o segundo a seleção do modelo) na criação dos diagramas é a especificação das condições termodinâmicas de pressão e temperatura, ou composição, nas quais se deseja construir os diagramas.

De acordo com os objetivos desta pesquisa, as condições de interesse na análise do equilíbrio termodinâmico são baseadas no ponto crítico do solvente (P_c : 42,5 bar e T_c : 96°C). Desta forma, os diagramas ternários são construídos em condições abaixo do ponto crítico (estado subcrítico), perto do ponto crítico (estado quase-crítico) e acima do ponto crítico (estado supercrítico) nas condições especificadas a seguir:

- Estado subcrítico: 5 bar;
- Estado subcrítico: 30 bar;
- Estado subcrítico, perto da pressão crítica: 40 bar;

- Estado supercrítico: 45 bar

Para a construção dos diagramas binários Pressão-Temperatura, usou-se uma razão propano/óleo de 7:1 em volume. Os diagramas binários Pressão-Composição foram construídos a uma temperatura de 120°C. Estas condições foram escolhidas com o intuito de se comparar os diagramas obtidos com representações existentes na literatura.

3.1.4 Geração dos diagramas no simulador

Finalmente, uma vez caracterizados as substâncias como componentes puros, selecionado o modelo e especificadas as condições termodinâmicas, os diagramas são gerados como se descreve a seguir.

- Diagramas binários em Infochem Multiflash

A geração dos diagramas binários P-T é um processo sequencial, no qual o simulador vai construindo o diagrama para cada uma das fases existentes: gás, líquido 1 e líquido 2, obtendo-se finalmente um diagrama com todas as fases presentes no equilíbrio da mistura em estudo. Além de selecionar as fases, o simulador permite especificar o tipo de solução que se espera encontrar no equilíbrio. Na Figura 29 apresenta-se uma imagem da janela usada na geração destes diagramas.

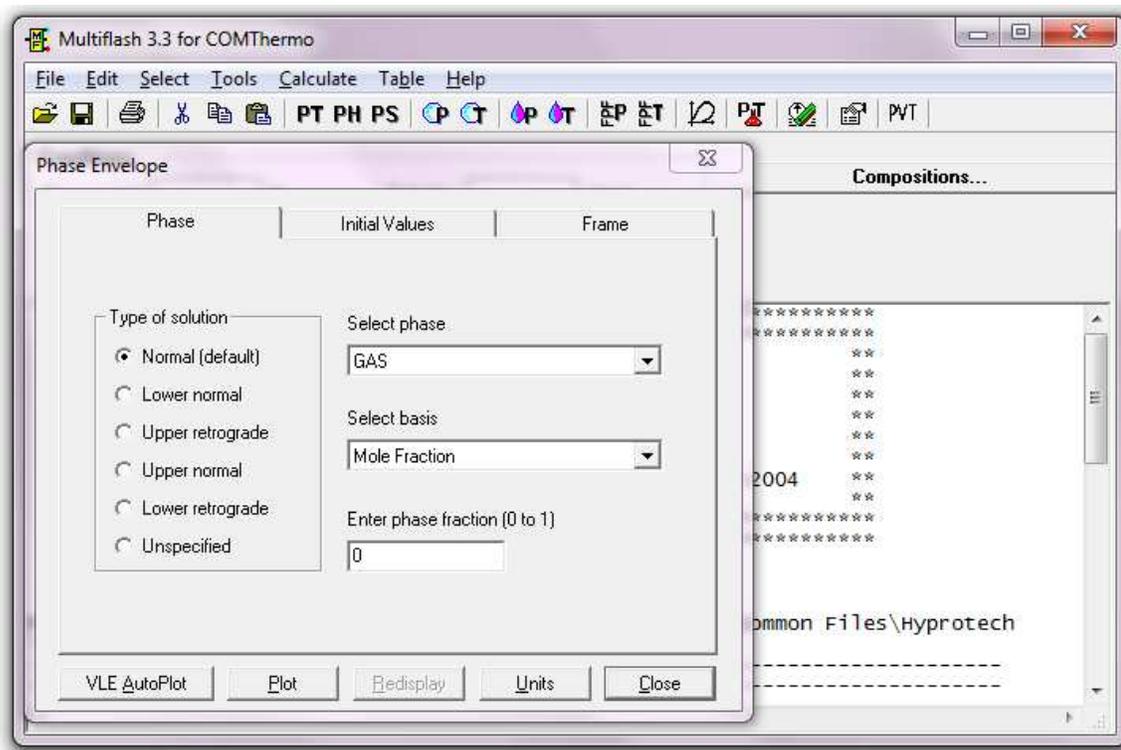


Figura 29. Janela usada para a geração dos diagramas P-T em Infochem Multiflash.

- Diagramas binários em *ASPEN PLUS*®

Para a geração dos diagramas binários P-x utilizou-se a ferramenta *Analysys/Property/Binary*, na qual é especificado o tipo de diagrama que vai ser gerado, tendo como opções disponíveis: T-x, P-x e *Gibbs energy of mixing* (energia de Gibbs da mistura). É necessário especificar o componente usado como base para a realização do diagrama, assim como, as fases válidas de acordo com o sistema em estudo e as condições do mesmo (Figura 30).

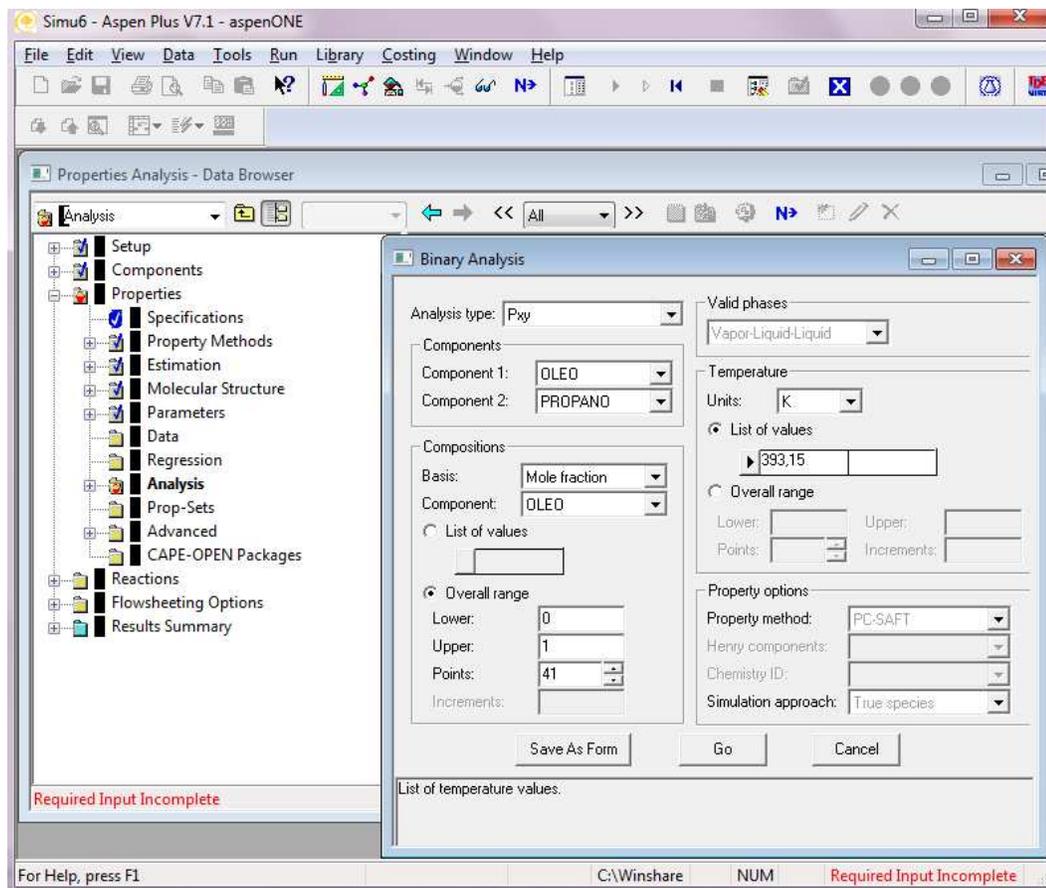


Figura 30. Janela usada na criação dos diagramas P-x em *ASPEN PLUS*[®].

- Diagramas ternários em *ASPEN PLUS*[®]

Os diagramas ternários foram desenvolvidos a partir da ferramenta *Conceptual Design/Ternary maps*. Aqui é necessário especificar as fases apresentadas nos diagramas e atribuir um número a cada componente para serem situados no vértice do triângulo. A janela usada para a geração deste tipo de diagramas no *ASPEN PLUS*[®] é apresentada na Figura 31.

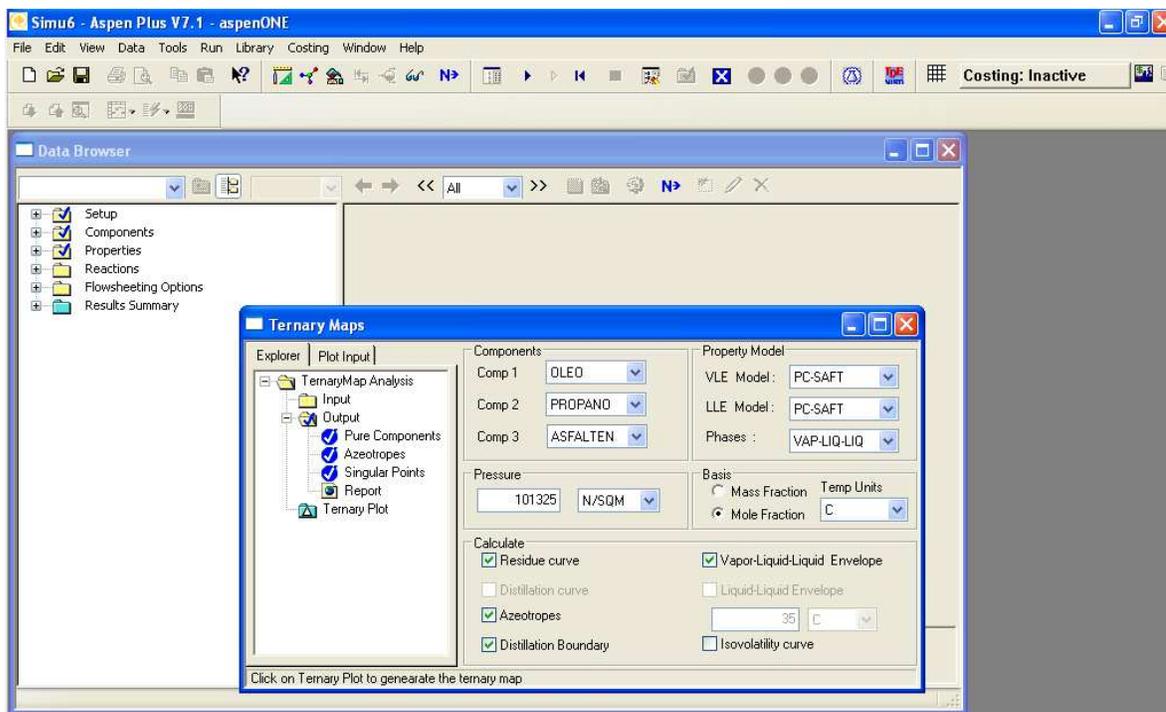


Figura 31. Janela usada na criação dos diagramas ternários em ASPEN PLUS®

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.2.1 Caracterização do Asfalteno

A estimativa das propriedades críticas da molécula de asfalteno escolhida foi realizada por diferentes metodologias a fim de comparar a concordância entre os resultados obtidos com cada uma delas, devido á ausência de dados experimentais para a avaliação dos resultados.

Na Tabela 14, são apresentados os resultados obtidos com as diferentes correlações utilizadas.

Tabela 14. Propriedades estimadas para representar o asfalto

| Propriedade | Winn (1957) | Lee-Kesler (1976) | Riazi e Daubert (1980) | Twu (1984) | Tsonopoulos (1986) | Zhang (1998) |
|------------------------------|-------------|-------------------|------------------------|------------|--------------------|--------------|
| T_b (°C) | 1549 | 2730 | - | 945 | - | 991,35 |
| T_c (°C) | 1537 | 2116 | 1880 | 1117 | 1186,87 | 1127 |
| P_c (bar) | 2,68 | - | 23,11 | 8,7 | 9,57 | 10,84 |
| V_c (cm ³ /mol) | - | - | - | 2318 | - | 6786 |
| Z_c | - | - | - | 0,17 | - | 0,63 |

O resultado do cálculo da temperatura de ebulição usando a correlação de Lee-Kesler (1976) difere muito das outras correlações empregadas, já que as correlações de Lee-Kesler são recomendadas para substâncias com massa molar de até 700 g/mol. A mesma tendência é observada no cálculo da temperatura crítica, encontrando-se que a correlação de Riazi e Daubert (1980) também fornece um valor muito alto, ao se comparar com as demais correlações, e o mesmo pode ser observado na estimativa da pressão crítica. Os valores preditos por meio das correlações de Twu (1984), Tsonopoulos (1986) e Zhang (1998) têm uma boa concordância entre si, excetuando-se o volume crítico, que apresenta uma grande diferença entre as duas correlações usadas, a qual pode ser ocasionada pelo fato dos dados usados para desenvolver a correlação de Twu estar na faixa de até 100 carbonos na molécula.

A concordância encontrada para as outras propriedades estimadas se dá devido a estas correlações serem baseadas em princípios semelhantes (perturbação e expansão do n-alcano para cálculo das propriedades de substâncias pesadas) e, por esta razão, é provável que estas correlações sejam apropriadas para estimar propriedades de substâncias, tais como os asfaltos.

Os resultados do cálculo do fator acêntrico pelos métodos propostos são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Cálculo do fator acêntrico

| Propriedade | Edminster (1958) | Kesler- Lee (1976) |
|-------------|------------------|--------------------|
| ω | 3,11 | 3,97 |

De acordo com Riazi (2005), a correlação de Kesler-Lee apresenta os melhores resultados para hidrocarbonetos puros, enquanto que o método de Edminster é recomendado para frações de petróleo.

As propriedades calculadas escolhidas correspondem às obtidas ao se utilizar a correlação de Zhang (1998) para as propriedades críticas e temperatura de ebulição (Zhao et al., 2004). Esta seleção obedece ao fato destas correlações serem validadas para seu uso na estimativa de propriedades críticas de resíduos de petróleo e comparadas com outras correlações apresentando um desempenho superior. Para o fator acêntrico escolheu-se o valor calculado com a correlação de Edminster por esta ser recomendada para frações de petróleo. Estas propriedades foram introduzidas no simulador *ASPEN PLUS*[®] para a criação do novo componente.

Na Figura 32, apresenta-se a janela na qual são modificados os parâmetros do componente puro de acordo com os valores obtidos a partir das correlações. A importância desta etapa está em que se o usuário não modificar os parâmetros do componente puro, o simulador usará as correlações estabelecidas para tal fim, apesar de que estas possam não ser adequadas para o tipo de substâncias como se evidenciou na Tabela 14.

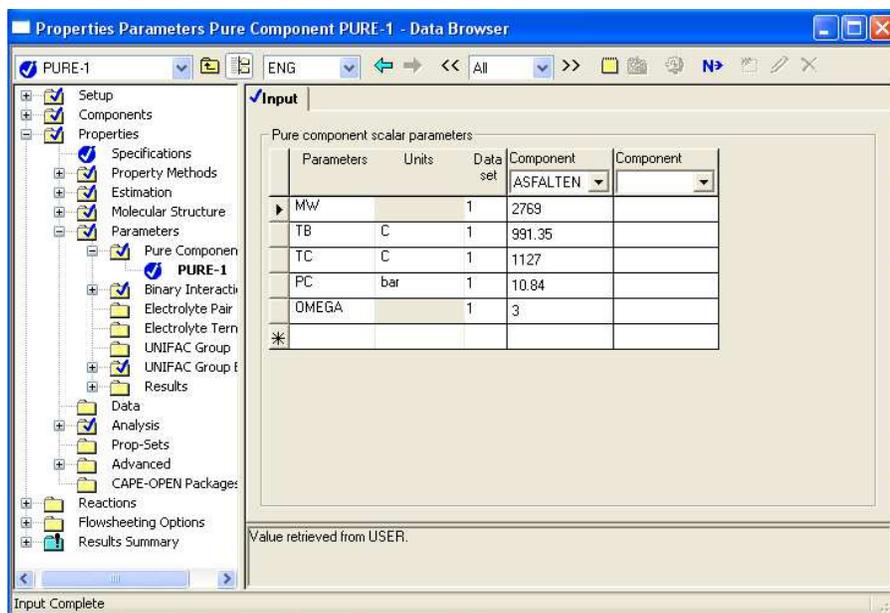


Figura 32. Janela de modificação dos parâmetros do componente puro.

3.2.2 Caracterização do Óleo Lubrificante

Uma vez introduzidas as *bulk properties* no simulador, é gerada uma série de pseudo-componentes com diferentes cortes de temperatura, assim como o ponto normal de ebulição, porcentagem molar, densidade da fase líquida, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico e fator acêntrico, para cada um dos pseudo-componentes.

Na Figura 33 se mostra a curva PEV gerada pelo simulador. Observa-se que a temperatura média de ebulição do óleo é de 480°C aproximadamente (encontrando-se dentro da faixa de temperatura de ebulição dada pela CONCAWE para este tipo de substância).

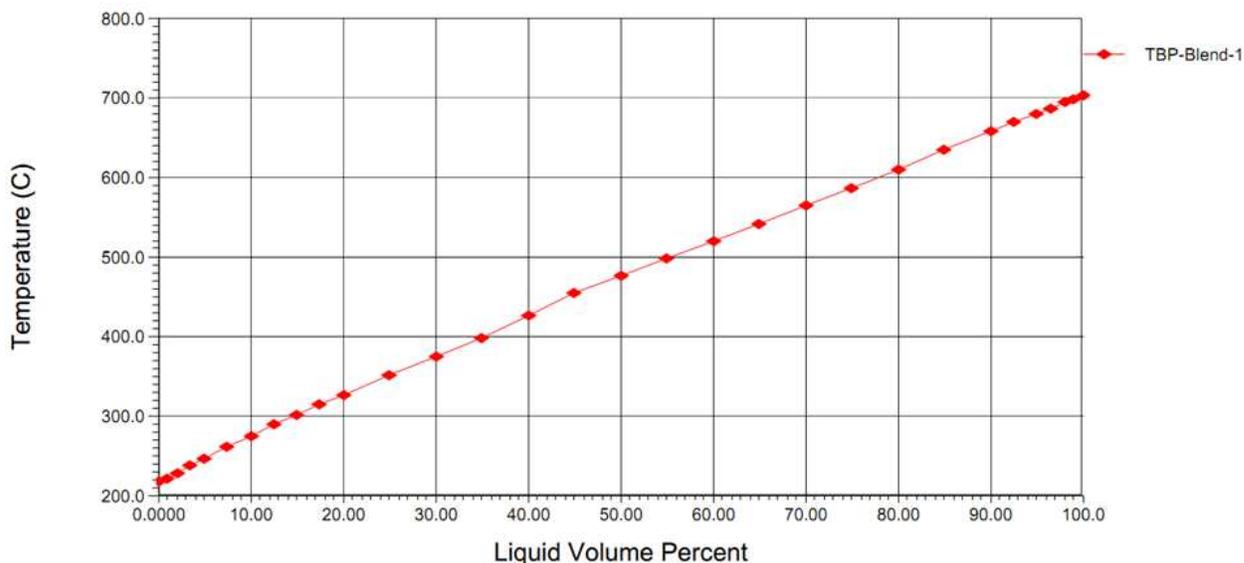


Figura 33. Curva PEV gerada pelo simulador para o Óleo caracterizado (17,5 API).

As propriedades críticas estimadas pelo simulador para a mistura de pseudo-componentes são apresentadas na Figura 34. As propriedades chamadas de “True” correspondem às propriedades calculadas para a substância como um único componente, enquanto que as chamadas de “Pseudo” correspondem à média das propriedades estimadas para cada pseudo-componente gerado.

| | | |
|-----------------------|-----------------------|------------------|
| Name | Critical Properties-1 | |
| Stream | DAO | Select Stream... |
| Properties | | |
| True Tc [C] | | 608.9 |
| Pseudo Tc [C] | | 545.2 |
| True Pc [bar] | | 21.64 |
| Pseudo Pc [bar] | | 15.95 |
| True Vc [m3/kgmole] | | 1.527 |
| Pseudo Vc [m3/kgmole] | | 0.9500 |
| True Zc | | 0.4504 |
| Pseudo Zc | | 0.2227 |

Figura 34. Propriedades Críticas do Óleo caracterizado (17,5 API) obtidas no simulador

Um diagrama de fases Pressão-Temperatura foi gerado para se observar o efeito da pressão e da temperatura na distribuição de fases no equilíbrio e situar o ponto crítico do óleo (Figura 35). Nas Figuras 36 e 37 são apresentados os diagramas Pressão - Volume Molar e Temperatura - Volume Molar, onde podem ser observados os efeitos destas duas variáveis no volume molar de óleo. Nestas Figuras, a curva vermelha (abreviada como Bpt) corresponde à curva de ponto de bolha, a curva azul (abreviada como Dewpt) à curva de ponto de orvalho, e na Figura 35, o ponto amarelo (Crit Pt) corresponde ao ponto crítico do componente (610°C e 22 bar).

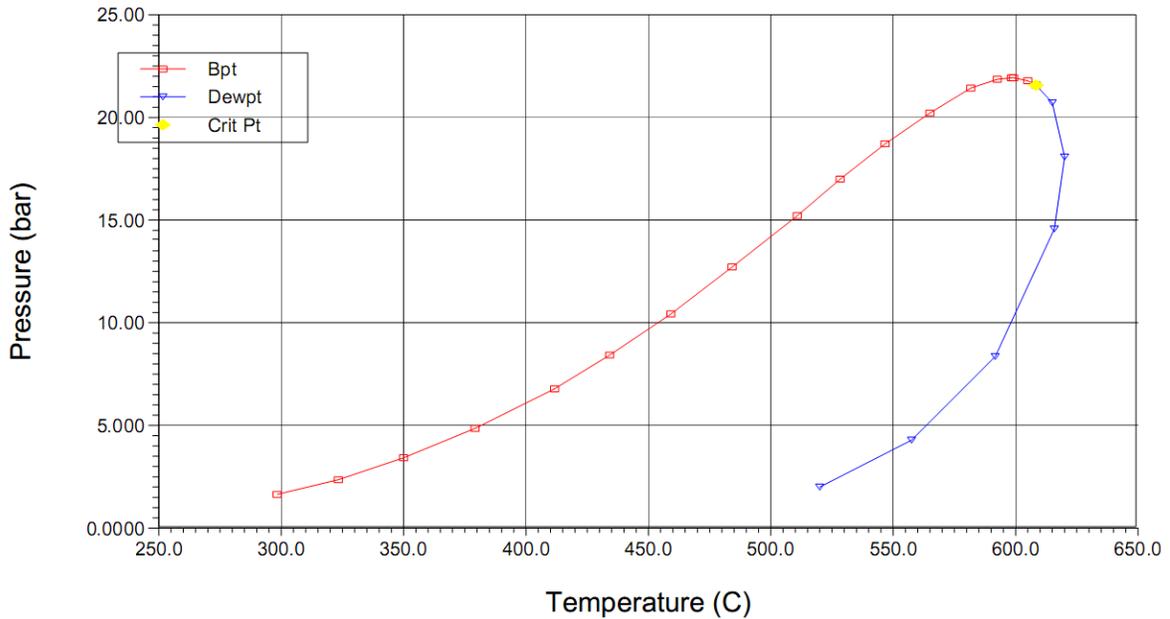


Figura 35. Diagrama de fases do Óleo caracterizado (17,5 API) obtido no simulador

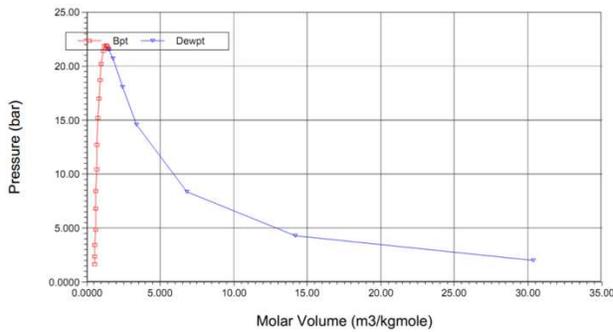


Figura 36. Efeito da pressão sobre o volume molar do Óleo caracterizado (17,5 API).

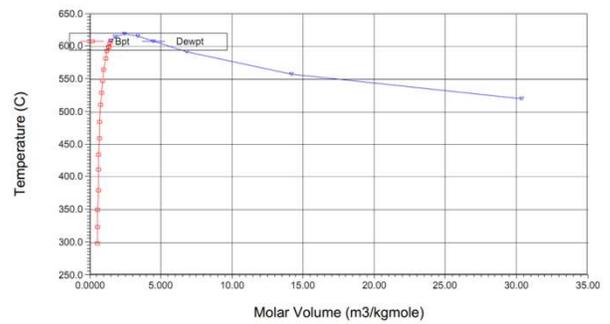


Figura 37. Efeito da temperatura sobre o volume molar do Óleo caracterizado (17,5 API).

Na Figura 35, observa-se que as curvas de ponto de bolha e orvalho do óleo são formadas a temperaturas muito altas, superiores às temperaturas consideradas no processo de desasfaltação supercrítica.

O efeito tanto da pressão quanto da temperatura sobre o volume molar do óleo líquido é desprezível, como pode se observar nas Figuras 36 e 37. Já num estado gasoso do óleo, o efeito destas variáveis é mais notável, encontrando-se que grandes mudanças no volume molar do óleo obedecem a pequenas mudanças na temperatura. Por sua vez grandes variações na pressão correspondem a pequenas variações no volume, tendência que se inverte a pressões abaixo de 5 bar.

3.2.3 Parâmetros do Modelo PC-SAFT

As curvas reproduzidas a partir de dados da literatura para a regressão dos parâmetros m , σ , e ϵ/k , são apresentadas nas Figuras 38, 39 e 40, respectivamente.

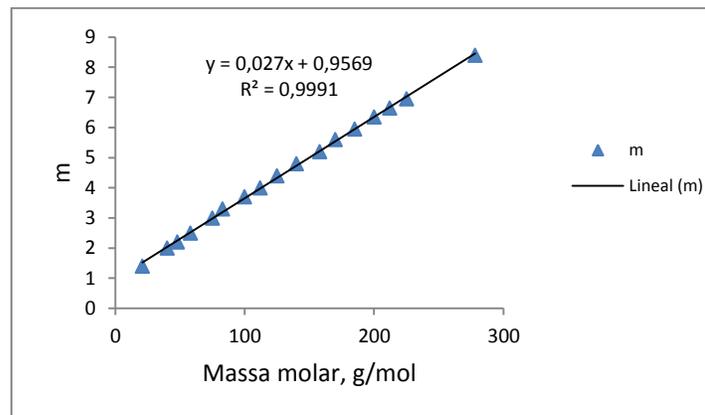


Figura 38. Correlação entre número de segmentos do componente puro e a massa molar para substâncias saturadas.

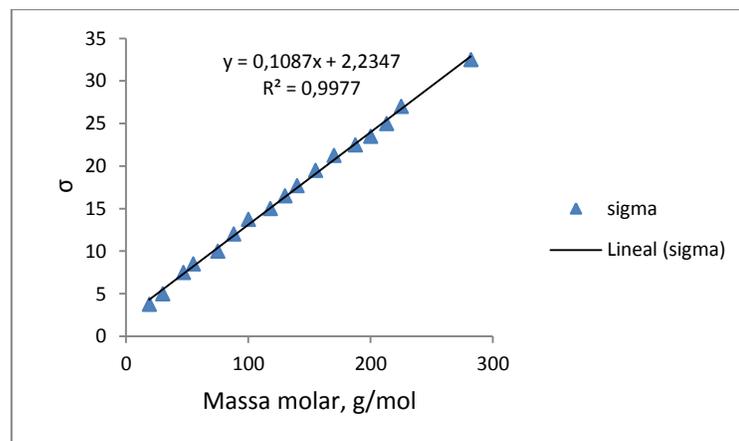


Figura 39. Correlação entre o diâmetro do segmento do componente puro e a massa molar para substâncias saturadas.

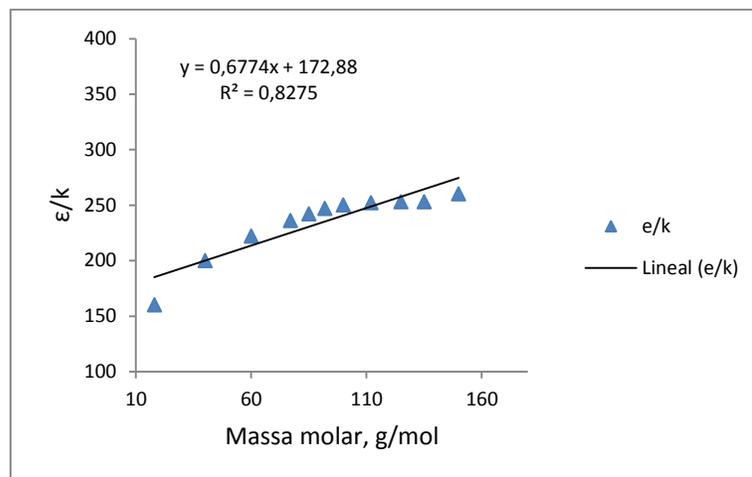


Figura 40. Correlação entre a energia de dispersão do componente puro e a massa molar para substâncias saturadas.

De acordo com as Figuras 38 e 39, observa-se que os dados experimentais se ajustam ao comportamento linear com um grau de ajuste excelente. No caso da Figura 40, o grau de ajuste obtido é menor; embora o valor do parâmetro de energia apresente pouca variação ao se aumentar a massa molar, motivo pelo qual se espera introduzir um erro relativamente baixo ao usar esta correlação para a estimativa do parâmetro. Sendo assim, os parâmetros estimados para o óleo são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Parâmetros calculados para o Óleo caracterizado (17,5 °API).

| Parâmetro | Valor |
|--------------|-------|
| M | 12,39 |
| Σ | 320 |
| ϵ/k | 0,63 |

3.2.4 Diagrama de fases Binários Sistema Propano-Óleo

3.2.4.1 Diagramas Pressão – Composição

Na Figura 41 é apresentado o diagrama binário de tipo Pressão-Composição, obtido para a mistura Propano-Óleo usando os modelos de PR, SRK, PSRK e PC-SAFT. Os dados gerados são comparados com dados experimentais da mistura Propano- Dotriacontano ($C_{32}H_{66}$) obtidos

da literatura (Schwarz, 2003). Isto foi feito com o intuito de comparar as previsões feitas pelos diferentes modelos termodinâmicos testados, com dados experimentais disponíveis. A mistura Propano-Dotriacontano escolheu-se dada a semelhança entre as propriedades do óleo lubrificante caracterizado e o Dotriacontano em termos de massa molar, densidade e temperatura de ebulição, como pode ser visto na Tabela 17.

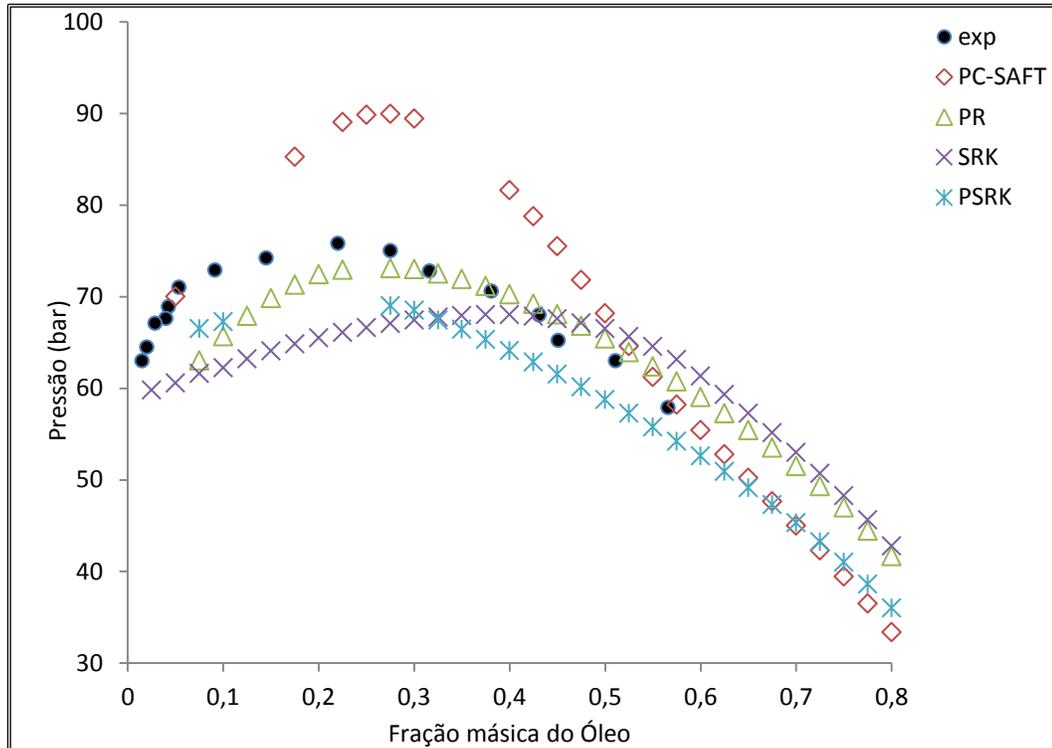


Figura 41. Diagrama P-x da mistura Propano-Óleo caracterizado (17,5 API).

Tabela 17. Comparação propriedades entre o óleo caracterizado e o dotriacontano.

| Substância | Massa molar (g/mol) | Densidade (Kg/m ³) | Temperatura de Ebulição (°C) |
|--------------------|---------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Óleo caracterizado | 423 | 947,8 | 480 |
| Dotriacontano | 450,9 | 815,9 | 465,7 |

Ao analisar a Figura 41 é possível concluir que o modelo de PSRK representa muito bem a tendência dos dados experimentais, e o modelo de PR produz uma representação aceitável. Já os modelos de PC-SAFT e de SRK apresentam grandes desvios do comportamento experimental.

O deslocamento observado entre os valores calculados e experimentais, para todos os modelos comparados, pode ser ocasionado pelas diferenças existentes nos sistemas estudados, e no caso do modelo de PC-SAFT pode ser necessário o ajuste dos parâmetros m , σ e ϵ/k , conforme discutido posteriormente.

3.2.4.2 Diagramas Pressão – Temperatura

O diagrama de fase binário Pressão-Temperatura obtido com o modelo PR para a mistura é apresentado na Figura 42. Os resultados obtidos com o modelo de SRK são muito similares, por isso, o diagrama não se apresenta no texto, enquanto o modelo PSRK apresentou resultados insatisfatórios como é apresentado na Figura 43. As unidades do diagrama foram escolhidas com o intuito de comparar o diagrama com os apresentados por McHugh e Krukonis, (1986) e Waintraub et al. (2000) nas Figuras 13 e 14 (seção 2.3.3). A geração do diagrama usando o modelo PC-SAFT não foi possível devido à indisponibilidade do modelo no software empregado.

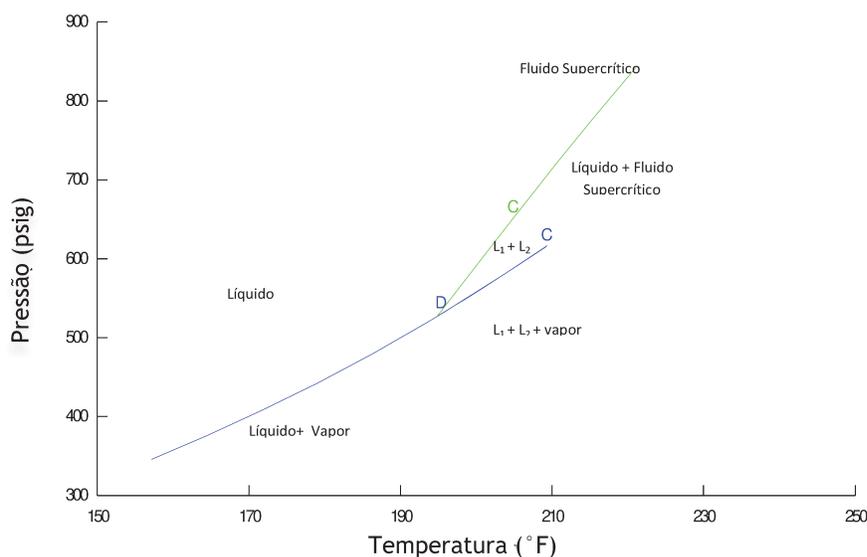


Figura 42. Diagrama de fases binário P-T obtido para o sistema Propano-Óleo (Óleo de densidade 17,5° API) com o modelo PR.

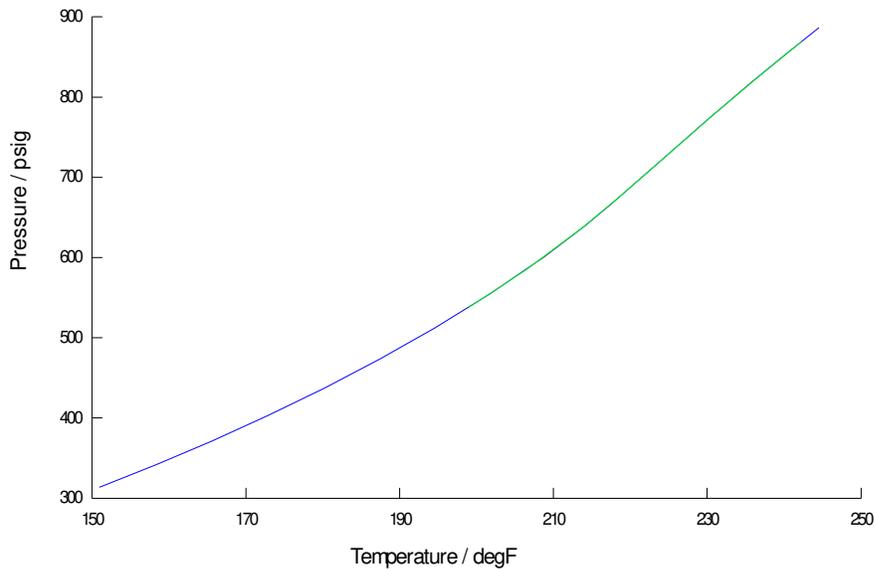


Figura 43. Diagrama de fases binário P-T obtido para o sistema Propano-Óleo (Óleo de densidade 17,5° API) com o modelo PSRK.

Nos diagramas P-T apresentados (Figuras 42 e 43) a linha na cor azul representa a pressão de vapor da solução de óleo em propano e a curva na cor verde representa o equilíbrio entre duas fases líquidas. O ponto D (Figura 42) corresponde á temperatura e pressão na qual coexistem três fases em equilíbrio (ponto triplo da mistura), e os pontos designados pela letra C (Figura 42) representam pontos críticos.

A inconsistência observada entre os diagramas com os diferentes modelos pode ser atribuída ao fato de que a densidade da fase líquida costuma ser pobremente representada por equações de estado. No entanto, Infochem Multiflash oferece versões melhoradas das equações SRK e PR com o Método de Peneloux (Peneloux et al. 1982), o qual consiste em ajustar os parâmetros das equações para reproduzir a pressão de saturação do vapor, usando uma correlação do banco de dados do simulador, e a densidade do líquido saturado à temperatura reduzida de 0,7. Esta versão melhorada não está disponível no simulador para o modelo PSRK, resultando em uma representação pobre do equilíbrio binário como se observa na Figura 43.

A análise do comportamento das fases com as variações em pressão e temperatura (Figura 42) proporciona o entendimento do fenômeno de separação que ocorre no processo de desasfaltação. Pode-se observar no diagrama que para uma pressão de 531 psig (36 bar) a mistura tem uma fase líquida só até 195°F (90°C). A partir dessa temperatura, Temperatura Crítica Inferior de Solução (LCST) uma segunda fase líquida começa a aparecer, marcando o início da separação de alguns componentes do óleo que sob estas condições são insolúveis em propano. Nesta etapa do processo de desasfaltação, resinas e frações pesadas são separadas da mistura com um aumento da temperatura e da pressão. Deve-se levar em conta que quanto mais são aumentadas estas variáveis (perto do ponto crítico do propano) a região de duas fases líquidas aumenta, o que pode ser interpretado como uma maior quantidade da segunda fase líquida (rica em substâncias insolúveis em propano sob estas condições) e, conseqüentemente, um óleo desasfaltado mais leve.

Acima do ponto crítico da mistura líquido-líquido, ao se diminuir a pressão, ocorre condensação retrógrada, e posteriormente, depois de atingir um volume de líquido máximo, uma nova redução na pressão causa vaporização do líquido (Waintraub, 2000).

De acordo com o diagrama de fases obtido, pode se dizer que o topo da coluna de desasfaltação deve operar acima de 90°C e 36 bar para obter ODES de boa qualidade, a qual pode ser aumentada operando a coluna a temperaturas e pressões acima do ponto crítico do propano. Embora, nesta condição se espere obter uma menor quantidade de ODES (pela precipitação de mais componentes insolúveis), tem-se a vantagem de poder recuperar o propano por simples decantação. Este sistema de recuperação do solvente faz com que o consumo energético do processo seja relativamente baixo ao se comparar com a recuperação mediante evaporação.

O diagrama apresentado na Figura 42 está de acordo com os apresentados na literatura.

3.2.5 Diagramas de fase ternários Sistema Asfalteno-Óleo-Propano

As representações do equilíbrio ternário obtidas com o modelo de PR são apresentadas nas Figuras 44 e 45.

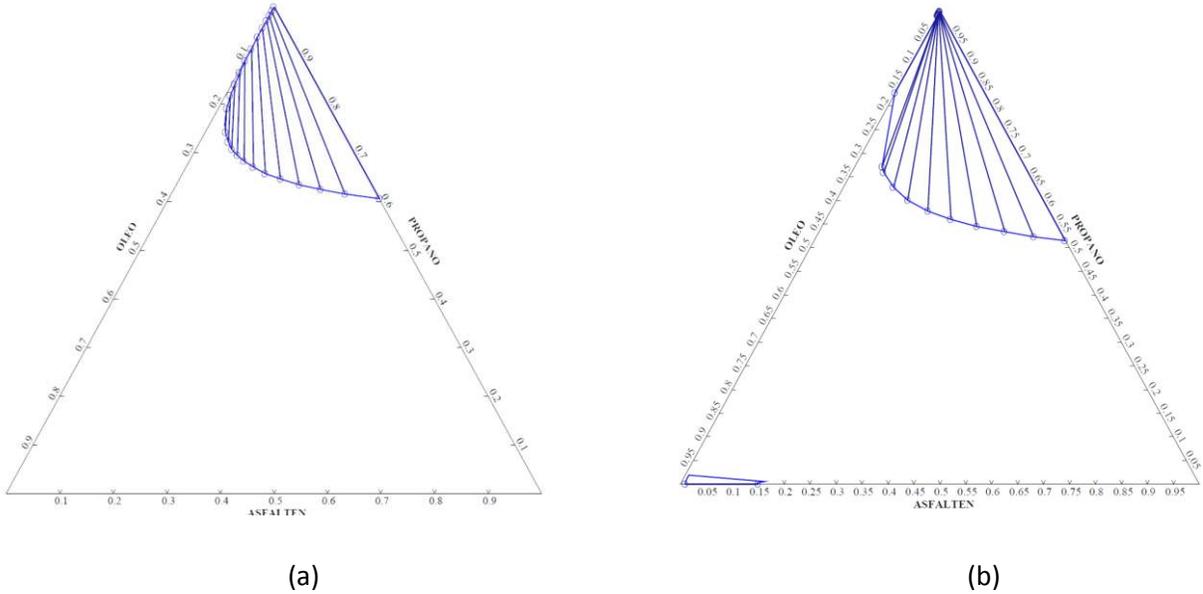


Figura 44. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de PR (a) 5 bar e (b) 30 bar.

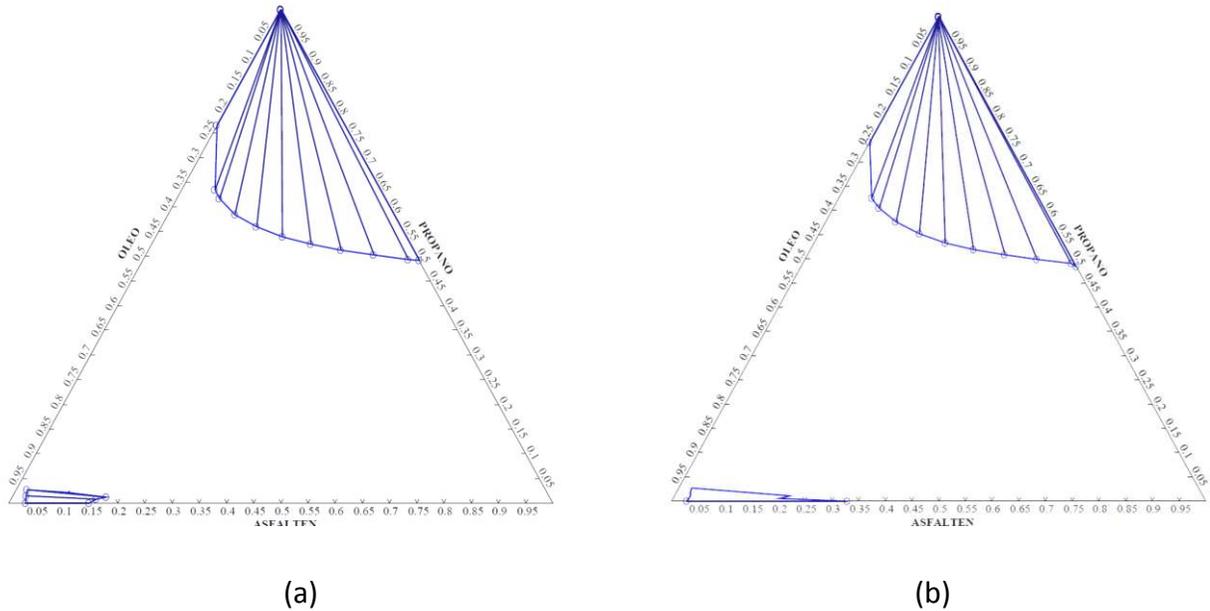


Figura 45. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando PR (a) 40 bar e (b) 45 bar.

As representações do equilíbrio do sistema ternário obtidas com o modelo PR são satisfatórias para baixas pressões (Figura 44) apresentando imiscibilidade parcial entre o asfalteno e o propano. Porém, nas proximidades do ponto crítico e acima deste (Figura 45), as representações não apresentam uma mudança significativa, exibindo somente uma leve insolubilidade entre o óleo e o asfalteno para misturas com pouca quantidade de asfaltenos.

Nas Figuras 46 e 47 são apresentados os diagramas do equilíbrio ternário obtidos com o modelo de SRK.

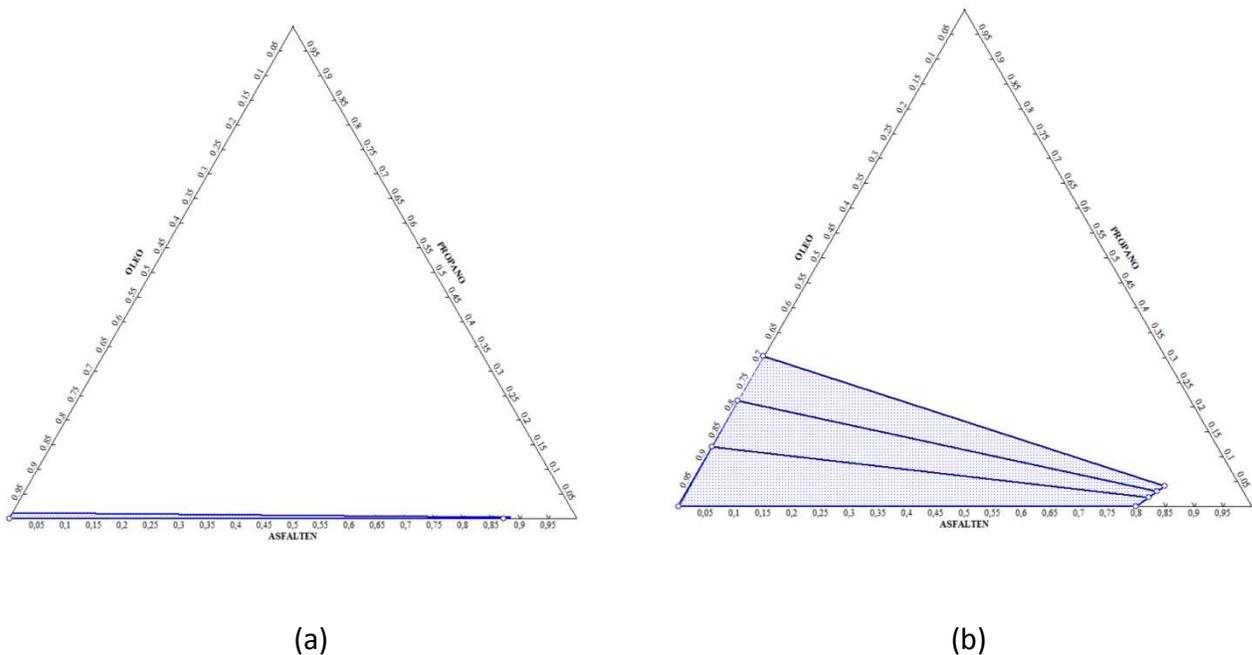
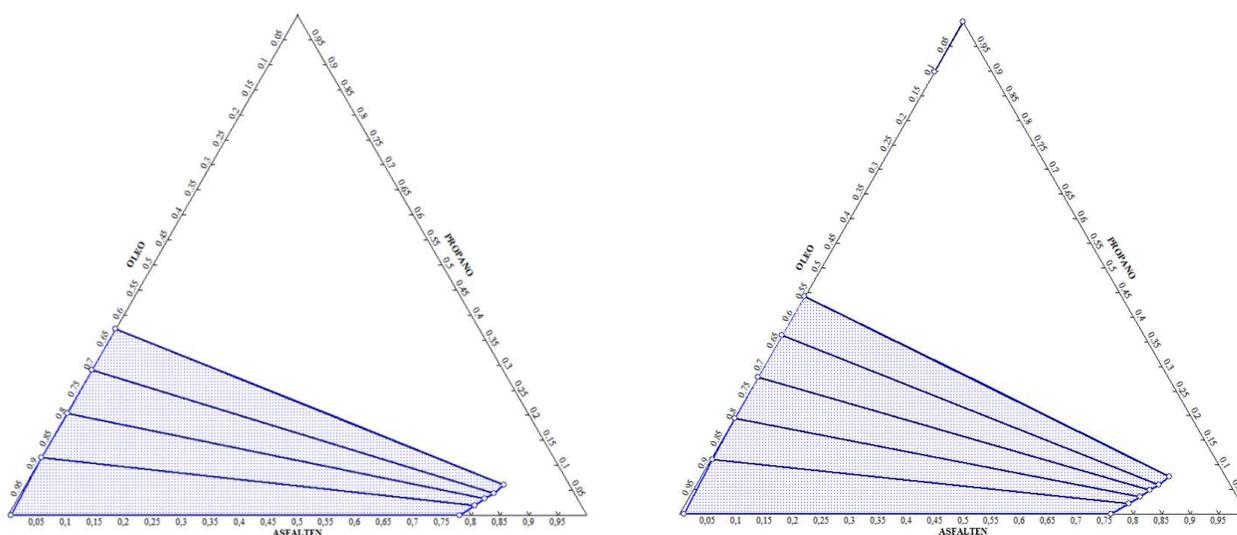


Figura 46. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de SRK (a) 5 bar e (b) 30 bar



(a)

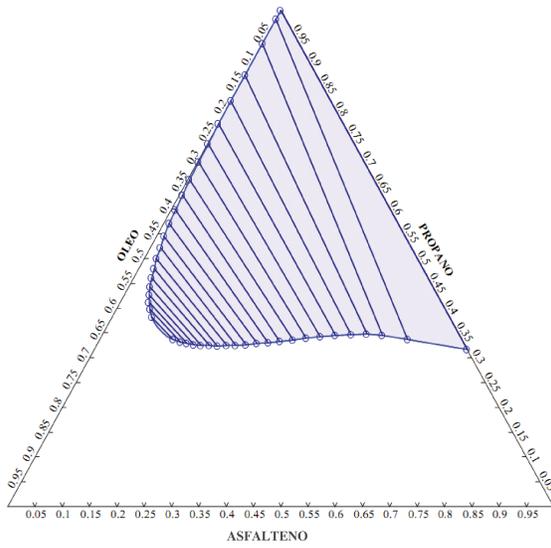
(b)

Figura 47. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de SRK (a) 40 bar e (b) 45 bar

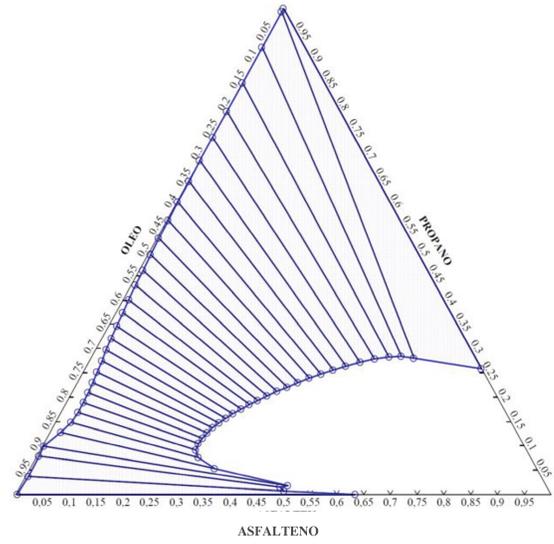
O comportamento da mistura ternária representado pelo modelo de SRK não é satisfatório para nenhuma das condições estudadas, já que não prediz a imiscibilidade entre o propano e o asfalteno.

Os diagramas obtidos com o modelo PSRK para as quatro condições estudadas são apresentados nas Figuras 48 e 49, sendo que os resultados dos equilíbrios preditos são bons, apresentando imiscibilidade entre o asfalteno e o propano, e também, entre o asfalteno e o óleo com o aumento de pressão. Os diagramas apresentados para uma condição abaixo do ponto crítico e uma condição acima são muito similares.

A predição do equilíbrio obtida com o modelo de PC-SAFT (Figuras 50 e 51) é boa, e a solubilidade entre os componentes mostra a mesma tendência mostrada com o modelo de PSRK ao se aumentar a pressão.

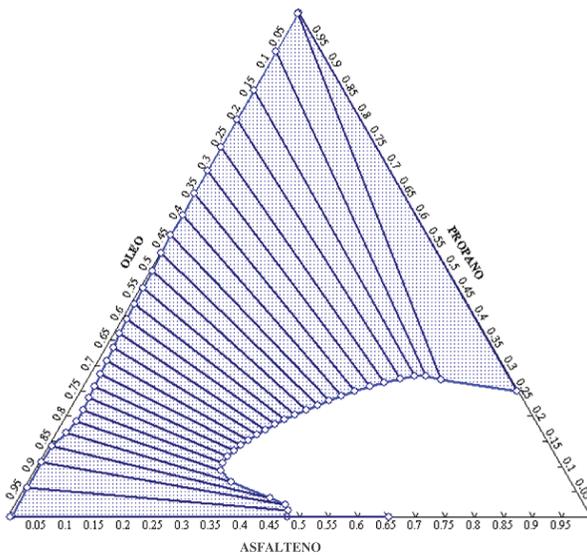


(a)

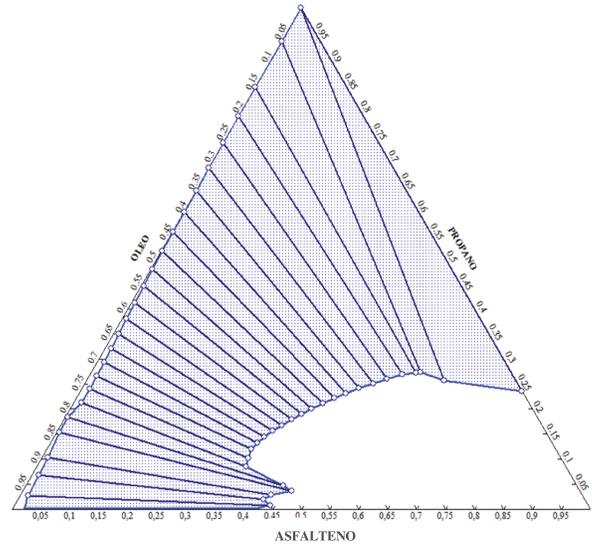


(b)

Figura 48. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de PSRK (a) 5 bar e (b) 30 bar



(a)



(b)

Figura 49. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de PSRK (a) 40 bar e (b) 45 bar

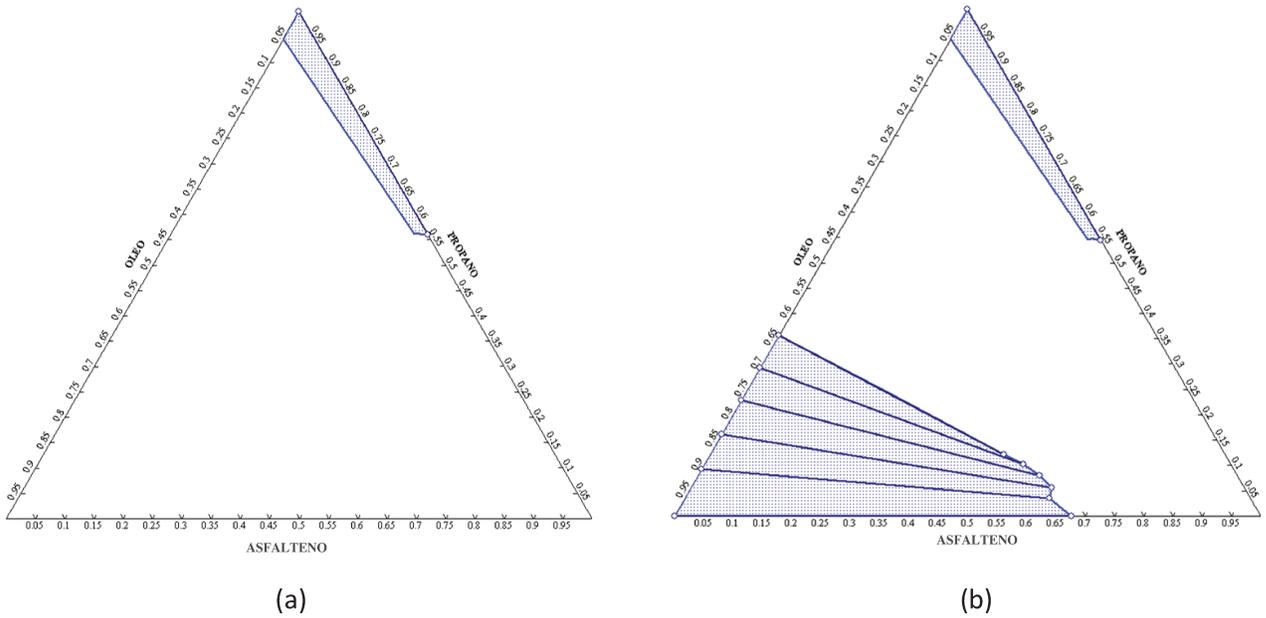


Figura 50. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de PC-SAFT (a) 5 bar e (b) 30 bar

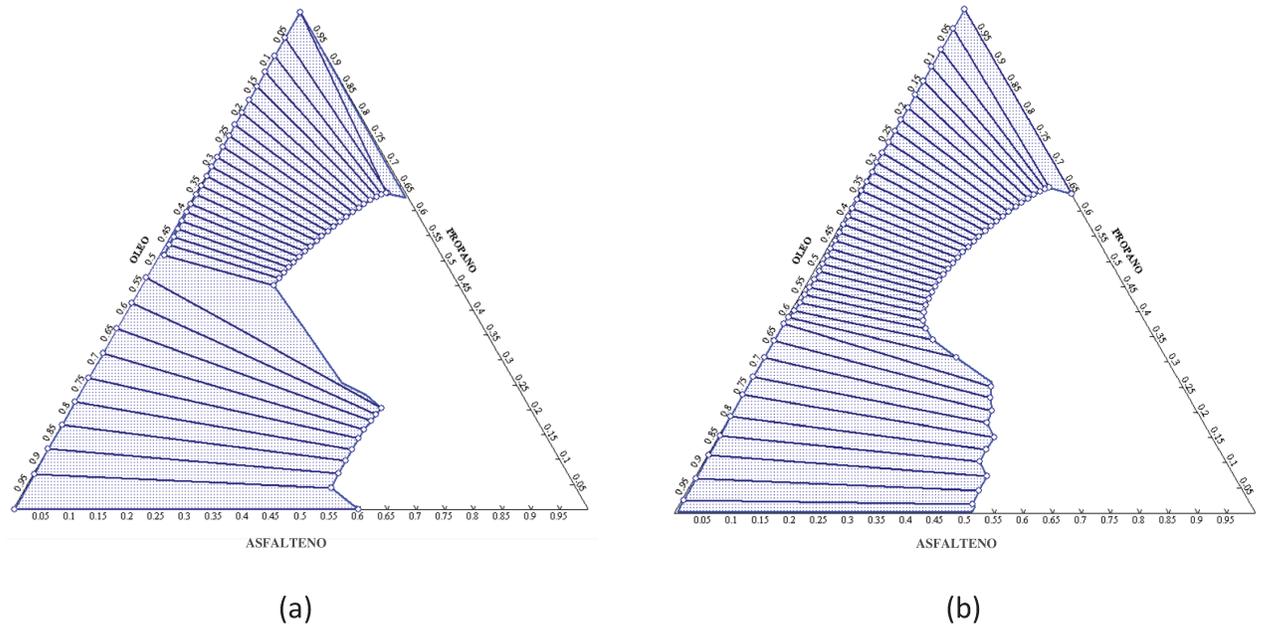


Figura 51. Diagramas ternários sistema Asfalteno-Óleo-Propano usando o modelo de PC-SAFT (a) 40 bar e (b) 45 bar

O comportamento da mistura no equilíbrio representado pelos modelos PR, PSRK e PC-SAFT a uma pressão de 5 bar, é o comportamento esperado, segundo o qual, os asfaltenos são precipitados da solução, dada a insolubilidade entre estes e o propano nesta condição. Este comportamento concorda com a representação do equilíbrio dada por outros autores (Wilson et al. 1936 e Siauw, 1997) e descreve a primeira etapa no processo de desasfaltação.

Ao se aumentar a pressão do sistema a 30 bar, a solubilidade do óleo no propano diminui e o diagrama começa a apresentar regiões de equilíbrio líquido-líquido-vapor (como mostrado no diagrama obtido com o modelo PR na Figura 48b).

Posteriormente um aumento na pressão até um ponto levemente abaixo do crítico resulta em um aumento na área de imiscibilidade, como se pode observar nas Figuras 49a e 51a (obtidas com os modelos PSRK e PC-SAFT). Nesta condição, o propano e o óleo deixam de ser miscíveis em todas as proporções, e as linhas de amarração ou “*tie-lines*” mudam significativamente sua inclinação, o qual é interpretado como a aparição de uma segunda fase líquida no diagrama. Isto representa o comportamento esperado, devido ao poder de solvência do propano perto do ponto crítico diminuir com o aumento da temperatura e/ou pressão permitindo a precipitação das resinas e resíduos pesados.

Nas Figuras 45b, 47b, 49b e 51b, são apresentados os diagramas de equilíbrio em condições acima do ponto crítico do solvente. Esta representação não apresenta muitas diferenças com relação à anterior (feita nas proximidades do ponto crítico) para nenhum dos modelos estudados.

É importante salientar que nenhum dos diagramas obtidos apresentou cruzamento entre as linhas de amarração; este fato deve ser evitado na geração deste tipo de diagramas, já que não possui significado físico.

3.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

O desenvolvimento dos diagramas permitiu a avaliação da caracterização feita dos componentes, uma vez que os diagramas obtidos apresentaram boa concordância com os expostos na literatura, e descreveram os fenômenos que tem lugar durante a desasfaltação.

O uso de diferentes modelos termodinâmicos para a modelagem do ELLV do sistema em estudo permitiu testar a eficácia na predição do equilíbrio a altas pressões em sistemas assimétricos. Os modelos que mostraram o melhor desempenho foram o PR, PSRK e PC-SAFT, sendo que uma vez introduzidos os asfaltenos (diagramas ternários), o PR mostrou-se pouco sensível às mudanças de pressão no sistema. Por este motivo, a modelagem apresentada daqui para frente somente levou em conta os modelos PSRK e PC-SAFT.

CAPÍTULO 4. DESENVOLVIMENTO DA UNIDADE VIRTUAL DE DESASFALTAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO

No presente capítulo, apresenta-se a metodologia adotada para o desenvolvimento da simulação do processo de desasfaltação do resíduo de vácuo do petróleo Gamma no estado estacionário no simulador de processos *ASPEN HYSYS*®. É explicado o método de caracterização do resíduo de vácuo no simulador e a seleção do modelo termodinâmico, e são apresentados os resultados obtidos a partir da simulação em estado estacionário e uma breve comparação com dados experimentais disponíveis na literatura. O procedimento empregado para a seleção das condições ótimas é descrito junto com os resultados obtidos e, finalmente, é apresentado o processo de recuperação e reciclo do solvente.

4.1 METODOLOGIA

A seguir, é descrita a metodologia empregada para o desenvolvimento da unidade virtual de desasfaltação, análise de resultados e determinação tanto de melhores condições de operação quanto de alternativas de reciclo da planta no estado estacionário. Os estágios empregados para tal fim são mostrados na Figura 52.

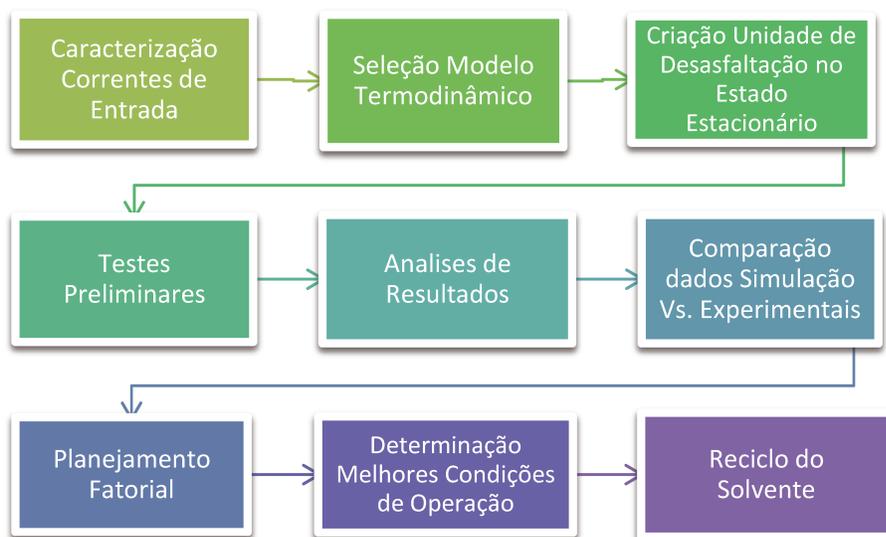


Figura 52. Esquema da metodologia empregada para a criação da unidade virtual de desasfaltação.

4.1.1 Caracterização das correntes de entrada

As correntes de entrada correspondem ao resíduo de vácuo e o propano (solvente). O resíduo de vácuo deve ser caracterizado como uma fração de petróleo a partir de informações como a curva de destilação e propriedades físico-químicas (*bulk properties*), enquanto o propano é um componente puro disponível na base de dados do simulador.

A caracterização do resíduo de vácuo do Petróleo Brasileiro GAMMA (nome fantasia) através da ferramenta *Oil Manager* do simulador *ASPEN HYSYS*[®], é realizada a partir dos dados experimentais disponíveis desta fração do petróleo: curva PEV, massa molar, densidade e viscosidade. Os dados da curva PEV, massa molar e densidade foram tomados da destilação molecular feita para este resíduo em uma tese de doutorado, no mesmo laboratório, da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (Santos, 2005). Neste projeto, obtiveram-se porcentagens de destilado a temperaturas superiores que as normalmente obtidas com a destilação a vácuo, permitindo, assim, um aprimoramento na caracterização das frações pesadas do resíduo. Além disso, na pesquisa de Ballesteros (2009), foi determinada a viscosidade do resíduo, permitindo fornecer esta propriedade físico-química ao simulador.

As etapas envolvidas e os dados usados na caracterização do resíduo de vácuo são descritas a seguir:

- *Definição do modelo termodinâmico a ser usado na caracterização da fração de petróleo.*

Neste caso, o modelo a ser usado na caracterização é o mesmo usado para toda a simulação e corresponde ao modelo de PSRK, já que este modelo foi o que apresentou os melhores resultados na modelagem do equilíbrio de fases das misturas envolvidas no processo, e, além disso, não precisa do fornecimento de parâmetros para cada um dos componentes (neste caso pseudo-componentes), como é o caso de PC-SAFT.

- *Caracterização do Assay no simulador a partir dos dados da curva PEV.*

Na Figura 53, é apresentada a curva PEV estendida por meio dos dados obtidos a partir da destilação molecular do petróleo Gamma. Os dados fornecidos ao simulador

correspondem aos pontos obtidos com o processo de destilação molecular (acima de 540°C que é a temperatura do início da ebulição dos resíduos de vácuo).

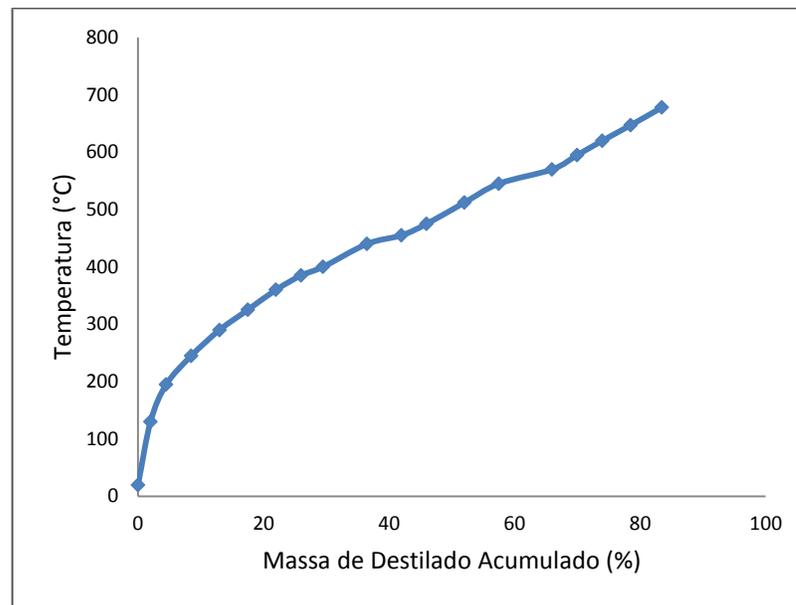


Figura 53. Curva PEV estendida para o Petróleo Gamma (Dados obtidos de Santos 2005).

- *Caracterização do Assay no simulador a partir das bulk properties.*

Os dados usados da viscosidade dinâmica e cinemática foram obtidos em Ballesteros (2009) e são apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18. Viscosidade a 80°C dos cortes obtidos a partir da destilação molecular do Resíduo de Vácuo do Petróleo Gamma. Fonte: Ballesteros, 2009.

| Corte do Resíduo | Viscosidade Dinâmica (mPa·s) | Viscosidade Cinemática (mm ² /s) |
|------------------|------------------------------|---|
| 565 | 424,37 | 452,39 |
| 595 | 578,39 | 611,17 |
| 620 | 723,96 | 766,63 |
| 647 | 887,15 | 939,99 |
| 678 | 1112,67 | 1178,45 |

A densidade e massa molar do resíduo de vácuo foram determinadas em Santos (2005) e seus valores são 13,1° API, e 897 g/mol, respectivamente.

▪ *Geração dos pseudo-componentes*

Para a geração dos pseudo-componentes representativos do resíduo, foram utilizadas as faixas de ponto de ebulição que são mostradas na Tabela 19. As faixas e o número de cortes foram selecionados de acordo com a recomendação dada pelo simulador, incrementando mais cortes que permitissem obter informações dos componentes mais pesados. A recomendação das faixas e cortes é baseada nas operações típicas de refinaria e proporciona suficiente precisão para a maioria das aplicações.

Tabela 19. Faixas de ebulição e cortes usados na geração de pseudo-componentes.

| Pontos de Ebulição °C | Numero de Cortes |
|-----------------------|------------------|
| 485-676 | 7 |
| 676-919 | 3 |

▪ *Seleção das correlações para o cálculo de propriedades físico-químicas e de transporte dos pseudo-componentes criados.*

O conjunto padrão de correlações usado no simulador para a estimativa das propriedades dos pseudo-componentes foi modificado para incluir algumas correlações disponíveis que proporcionam boas estimativas para compostos com altos pontos de ebulição e alta aromaticidade (caso dos resíduos de vácuo). Na Tabela 20, é apresentado um resumo das correlações utilizadas.

Tabela 20. Correlações empregadas para a estimativa de propriedades dos pseudo-componentes gerados.

| Faixas de Pontos de Ebulição °C | Massa Molar | Gravidade Específica | Temperatura Crítica | Pressão Crítica |
|---------------------------------|-------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| 485-650 | Twu | Watson | Lee-Kesler | Lee-Kesler |
| 650-735 | Hariu Sage | Watson | Nokay | Aspen |

▪ *Instalação dos pseudo-componentes criados no flowsheet do simulador.*

Finalmente, é instalada no *flowsheet* do simulador uma corrente exportada do *Oil Manager* que contém os pseudocomponentes criados e suas respectivas composições de acordo com a curva PEV.

4.1.2 Seleção do Modelo Termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico está determinada pelo estudo feito da representação do equilíbrio de fases, onde são considerados diferentes modelos para a modelagem da mistura contida na coluna extratora, escolhendo-se o modelo de PSRK. Contudo, para fins comparativos, foi testado também o modelo de PC-SAFT.

4.1.3 Elaboração da Planta no Estado Estacionário

Para o desenvolvimento da unidade de desasfaltação foi usado o software *ASPEN HYSYS*[®]. O esquema do processo simulado é apresentado na Figura 54. O resíduo de vácuo é alimentado com o solvente (propano) à coluna extratora. O ODES sai pelo topo da coluna junto com o solvente e pelo fundo é retirada a corrente de componentes pesados. O solvente é recuperado para ser reutilizado no processo.

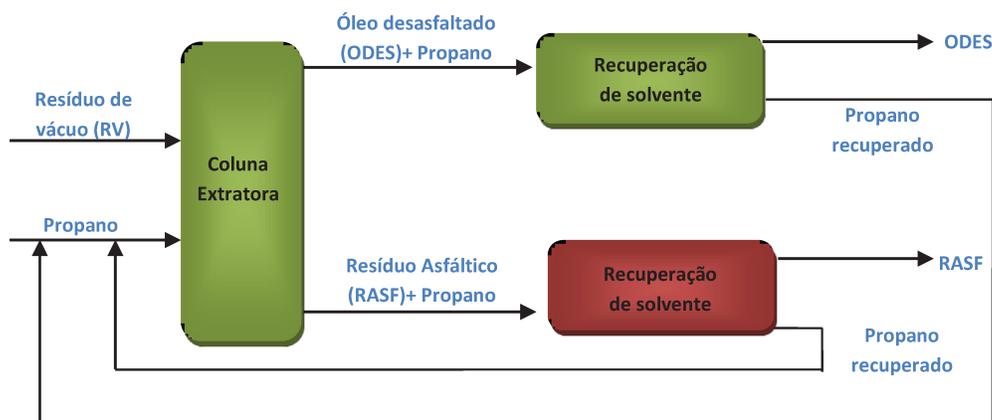


Figura 54. Esquema do processo de desasfaltação

No *flowsheet* do simulador é representado o processo de desasfaltação usando uma coluna de extração líquido-líquido de 10 estágios, adiabática e com fluxo em contracorrente (Figura 55).

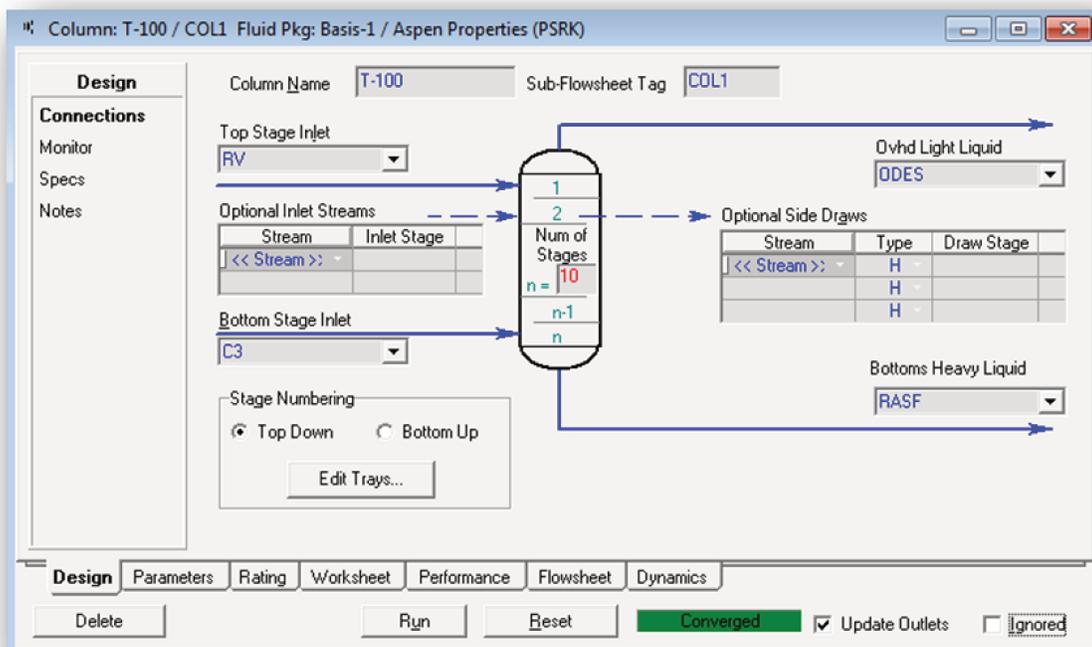


Figura 55. Coluna de extração Líquido-Líquido usada para a simulação no ASPEN HYSYS® v. 7.1.

Na Figura 55 a corrente que entra pelo topo (RV) corresponde ao resíduo de vácuo, a corrente pelo fundo (C3) corresponde ao solvente usado, neste caso o propano, e as correntes de saída da coluna (ODES e RASF) correspondem ao óleo desasfaltado e ao resíduo asfáltico, respectivamente. Estas duas correntes contêm o propano utilizado no processo.

A recuperação do solvente é integrada ao processo em estágios posteriores, já que o tipo de equipamentos utilizados e as condições de operação dos mesmos dependem das condições de operação escolhidas para a coluna. Como consequência, as simulações preliminares serão somente da coluna extratora.

4.1.4 Rodadas Preliminares

As simulações preliminares foram feitas em condições de pressão, temperatura e razão solvente/óleo iguais às condições estabelecidas em (Waintraub 2000) de um estudo feito pela Petrobras da desasfaltação de um resíduo de vácuo Brasileiro na RLAM (Refinaria Landulpho Alves no estado da Bahia), devido à indisponibilidade de dados experimentais da Unidade Piloto de Desasfaltação Supercrítica do nosso grupo de pesquisa⁹.

4.1.5 Análise de Resultados

Para a análise dos resultados obtidos a partir da simulação, utilizou-se o conceito de rendimento em ODES e em RASF dado pelas seguintes expressões:

$$\%Rend\ ODES = \frac{Kg\ ODES}{Kg\ Resíduo\ de\ Vacuo} \quad Eq.\ 3.1$$

$$\%Rend\ RASF = \frac{Kg\ RASF}{Kg\ Resíduo\ de\ Vacuo} \quad Eq.\ 3.2$$

4.1.6 Comparação dados da Simulação Vs. Experimentais

Os dados utilizados para efetuar as comparações dos resultados obtidos a partir da simulação são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Dados experimentais obtidos da unidade de desasfaltação da RLAM.(Fonte: Waintraub, 2000).

| Propriedade | Valor | | |
|-----------------------------|-------|------|------|
| Razão Solvente/Óleo | 9:1 | 12:1 | 14:1 |
| Temperatura topo Coluna (C) | 67.5 | 69 | 69 |
| Rendimento em ODES (%) | 54 | 58 | 59 |

⁹ Laboratório de Otimização, Pesquisa e Controle Avançado (LOPCA)
Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS)

4.1.7 Planejamento Fatorial

Para determinar a influência das variáveis no processo de desasfaltação e determinar uma região de condições ótimas, um planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi proposto. Neste tipo de planejamento, são realizados experimentos no ponto central e nos pontos axiais com o intuito de obter informações do comportamento da resposta entre os níveis inicialmente atribuídos aos fatores (Rodrigues, 2005). Os fatores analisados foram: Temperatura, Pressão, Razão Solvente/Óleo e a variável independente foi a porcentagem de ODES recuperado. Estes fatores foram escolhidos devido a sua influência sobre a resposta nas simulações previamente realizadas.

Levando em conta, a análise feita no estudo do equilíbrio de fases, um planejamento inicial foi realizado com ponto central em 90°C, 40 bar e uma razão solvente/óleo de 10:1; posteriormente foi realizado um segundo planejamento com ponto central em 90°C, 70 bar e 10:1 de razão solvente/óleo. Nas Tabelas 22 e 23, são apresentados os fatores com seus respectivos níveis e a matriz de planejamento é apresentada na Tabela 24. A análise dos resultados obtidos com o planejamento foi realizada no Software Statistica v. 8,0 (Statsoft, Inc., Tulsa).

Tabela 22. Fatores e níveis para o primeiro planejamento fatorial proposto

| Fatores | -1.41 | -1 | 0 | +1 | +1.41 |
|-------------------------------|-------|-----|------|------|-------|
| Temperatura, °C (x_1) | 60 | 70 | 90 | 110 | 120 |
| Pressão, bar (x_2) | 12 | 20 | 40 | 60 | 69 |
| Razão Solvente/Óleo (x_3) | 3:1 | 5:1 | 10:1 | 15:1 | 17:1 |

Tabela 23. Fatores e níveis para o segundo planejamento fatorial proposto.

| Fatores | -1.41 | -1 | 0 | +1 | +1.41 |
|-------------------------------|-------|-----|------|------|-------|
| Temperatura, °C (x_1) | 60 | 70 | 90 | 110 | 120 |
| Pressão, bar (x_2) | 42 | 50 | 70 | 90 | 100 |
| Razão Solvente/Óleo (x_3) | 3:1 | 5:1 | 10:1 | 15:1 | 17:1 |

Tabela 24. Matriz de planejamento fatorial com variáveis codificadas.

| Experimento | Temperatura | Pressão | Razão Solvente/ Óleo |
|-------------|-------------|---------|-------------------------|
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | -1 | -1 | +1 |
| 3 | -1 | +1 | -1 |
| 4 | -1 | +1 | +1 |
| 5 | +1 | -1 | -1 |
| 6 | +1 | -1 | +1 |
| 7 | +1 | +1 | -1 |
| 8 | +1 | +1 | +1 |
| 9 | -1.4142 | 0 | 0 |
| 10 | +1.4142 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | -1.4142 | 0 |
| 12 | 0 | +1.4142 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | -1.4142 |
| 14 | 0 | 0 | +1.4142 |
| 15 | 0 | 0 | 0 |

4.1.8 Determinação das melhores condições de operação da coluna

A metodologia empregada para determinar as melhores condições de operação foi a de superfícies de resposta (RSM) com o método da máxima inclinação, a qual dirige uma série de experimentos na direção que se maximiza ou se minimiza a variável de interesse, conforme o caso. Nesta metodologia, o caminho da máxima inclinação é proporcional aos módulos (com seus respectivos sinais) dos coeficientes do modelo estatístico que representa o processo. É importante salientar que como se trata de uma simulação dos experimentos, não é possível a determinação da qualidade do ajuste do modelo, já que não há existência de erros inerentes à operação e manipulação experimental.

Neste item, assim como no texto completo, melhores condições de operação referem-se àquelas nas quais o rendimento em óleo desasfaltado é aumentado sem comprometer substancialmente a qualidade do mesmo.

4.1.9 Reciclo do solvente

Uma vez determinadas as melhores condições de operação da coluna extratora foi determinado o processo de recuperação do solvente para seu posterior reciclo ao processo. Nesta etapa, foram levadas em conta as seguintes variáveis: consumo energético, pureza do solvente e temperatura do solvente.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2.1 Caracterização do Resíduo de Vácuo

Na Figura 56 são apresentados os pseudo-componentes gerados e suas principais propriedades físico químicas e de transporte. O nome dos pseudo-componentes corresponde a temperatura de ebulição dos mesmos.

| Comp Name | NBP [C] | Mole Wt. | Density [lb/ft3] | Viscosity2 [cP] | Critical Temp [C] | Critical Press [bar] | Accentric Fac | Watson K |
|-----------|---------|----------|------------------|-----------------|-------------------|----------------------|---------------|----------|
| NBP_509 | 509,3 | 533,2 | 56,01 | 298,59 | 638,40 | 7,3198 | 1,2807 | 12,493 |
| NBP_538 | 537,8 | 572,6 | 56,63 | 337,04 | 661,07 | 6,6732 | 1,3440 | 12,504 |
| NBP_562 | 562,5 | 617,5 | 57,30 | 408,37 | 681,59 | 6,2235 | 1,3938 | 12,483 |
| NBP_589 | 588,6 | 665,3 | 57,95 | 535,68 | 702,82 | 5,7633 | 1,4461 | 12,469 |
| NBP_617 | 616,8 | 712,7 | 58,53 | 691,37 | 724,91 | 5,2516 | 1,5047 | 12,480 |
| NBP_649 | 648,8 | 771,7 | 59,23 | 874,83 | 750,13 | 4,7432 | 1,5677 | 12,480 |
| NBP_684 | 684,4 | 837,0 | 59,97 | 1010,6 | 777,91 | 4,2283 | 1,6357 | 12,481 |
| NBP_747 | 747,1 | 958,0 | 61,29 | 1454,9 | 826,88 | 3,4563 | 1,7489 | 12,472 |
| NBP_840 | 840,5 | 1124 | 63,09 | 2439,8 | 898,31 | 2,5136 | 1,9086 | 12,477 |
| NBP_942 | 942,1 | 1280 | 64,90 | 3244,1 | 974,91 | 1,7393 | 2,0694 | 12,486 |

Figura 56. Pseudo-componentes gerados e suas principais propriedades.

Na Figura 57 é mostrada a curva de destilação criada pelo simulador para o resíduo de vácuo caracterizado. A temperatura média de ebulição é de 740°C; este valor é satisfatório, levando em conta que os resíduos de vácuo entram em ebulição a temperaturas superiores aos 540°C, e neste caso foi caracterizado um resíduo 565°C.

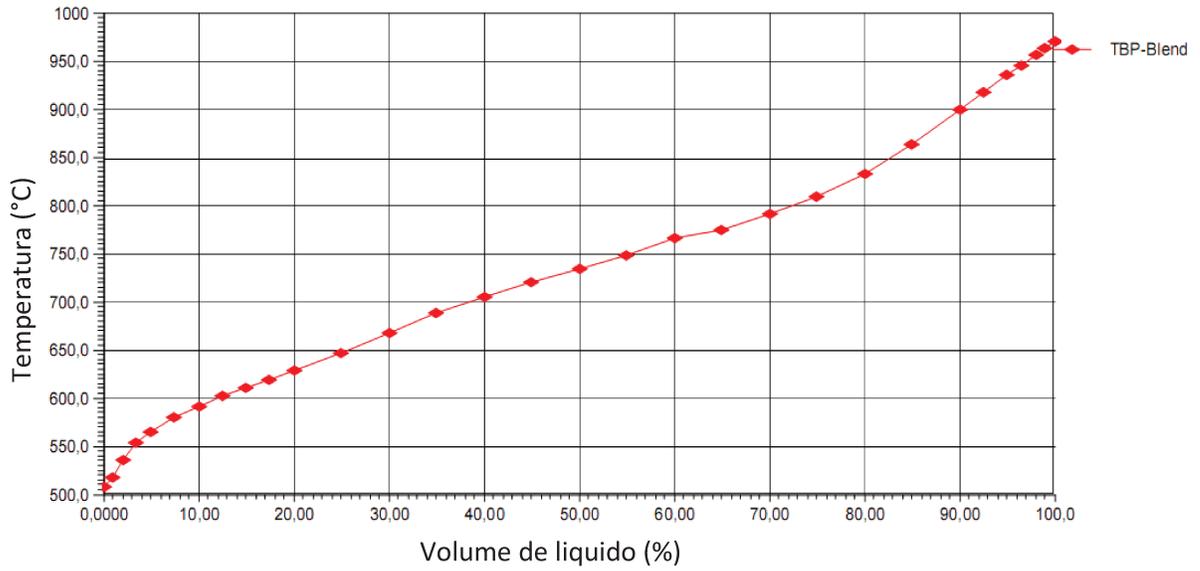


Figura 57. Curva de destilação do Resíduo de Vácuo caracterizado.

Nas Figuras 58 e 59 são apresentados gráficos de massa molar e densidade, respectivamente, calculadas pelo simulador para o resíduo de vácuo caracterizado.

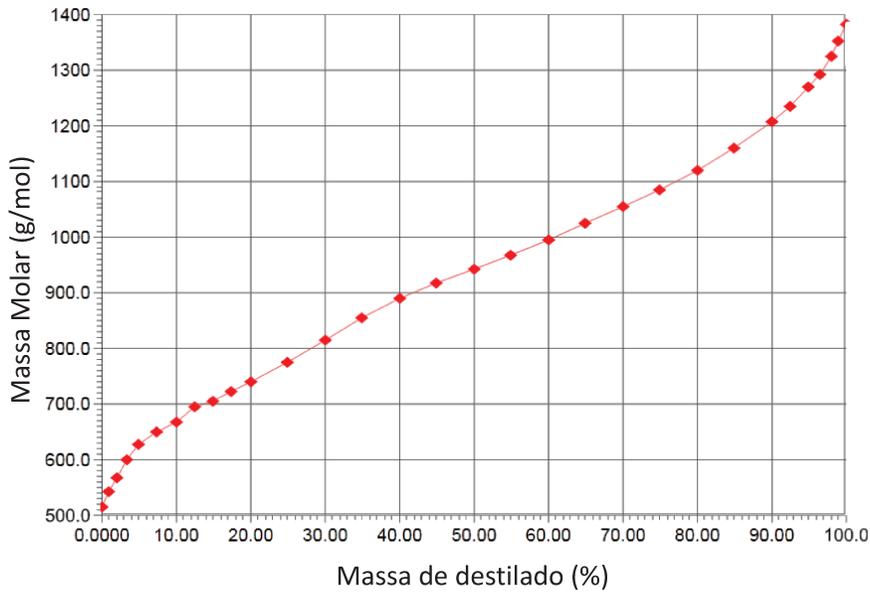


Figura 58. Massa molar vs. Porcentagem de Destilado calculado para o Resíduo de Vácuo.

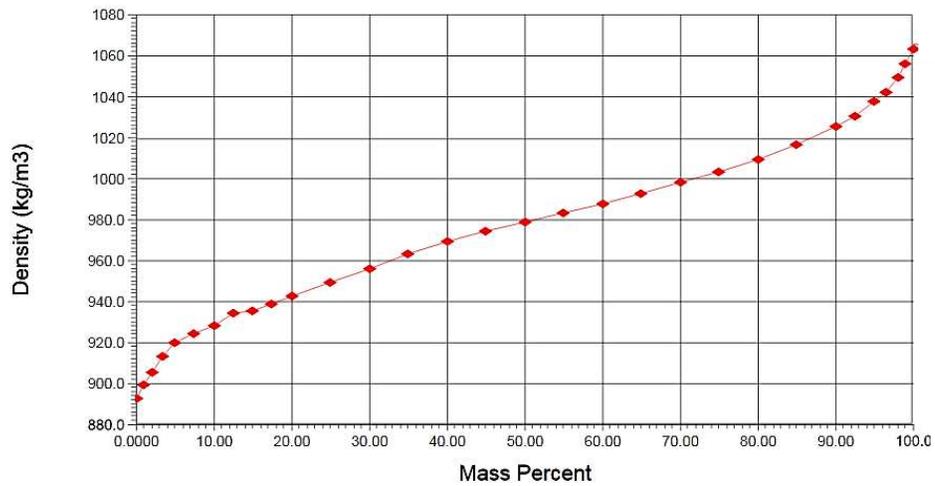


Figura 59. Densidade vs. Porcentagem de Destilado calculado para o Resíduo de Vácuo.

De acordo com as figuras 58 e 59, a massa molar média do resíduo é de 940 g/mol e a densidade de 980 Kg/m³. Esses valores se ajustam satisfatoriamente com os dados das *bulk properties* fornecidos ao simulador, e concordam com os dados obtidos para o resíduo a partir de uma caracterização fornecida pelo CENPES/PETROBRAS para o petróleo GAMMA como se mostra na Tabela 25.

Tabela 25. Desvio relativo das propriedades do resíduo de vácuo do petróleo GAMMA.

| Propriedades | Valor Calculado | Valor Predito pelo simulador | %Desvio relativo |
|--------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------|
| Massa Molecular (g/mol) | 1043 | 940 | 9,0 |
| Densidade (Kg/m ³) | 1034 | 978 | 5,4 |

Na Figura 60, pode ser observada a curva de viscosidade calculada pelo simulador a partir dos dados fornecidos para o resíduo de vácuo, a uma temperatura de 80°C.

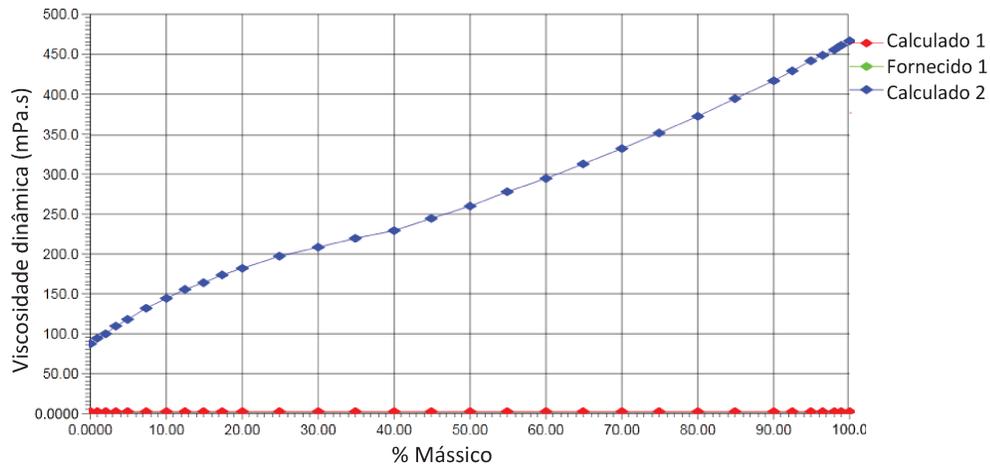


Figura 60. Viscosidade do resíduo de vácuo fornecida e calculada.

Um diagrama de distribuição de cortes é apresentado na Figura 61. Este diagrama proporciona uma ideia do comportamento que teria o resíduo se fosse processado em uma coluna de fracionamento. O diagrama evidencia que as maiores frações obtidas corresponderiam aos resíduos de vácuo de 750°C e 850°C. Além disso, mostra que há uma pequena fração de gasóleo pesado de vácuo ainda recuperável.

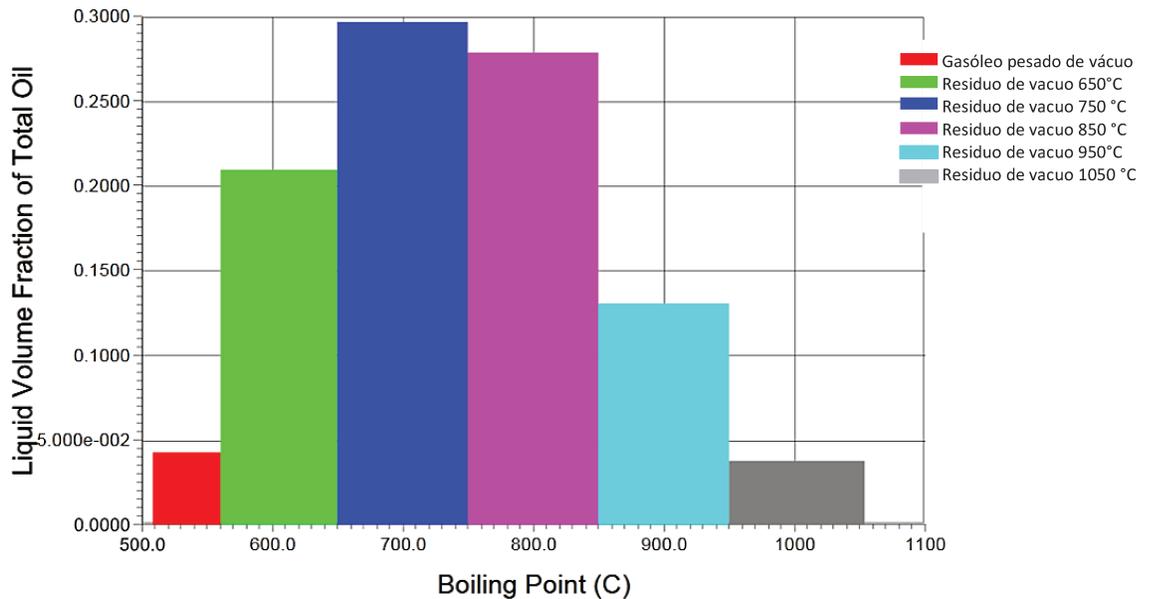


Figura 61. Distribuição de cortes das frações obtidas se a fração de petróleo caracterizada fosse fracionada.

4.2.2 Desenvolvimento da unidade de desasfaltação no estado estacionário

O processo de desasfaltação do resíduo de vácuo no estado estacionário (sem incluir o reciclo do solvente) é representado no *flowsheet* do simulador *ASPEN HYSYS*® como se observa na Figura 62. É importante salientar que embora tanto a corrente de ODES quanto à de RASF contenham quantidades do solvente, este fato somente será levado em conta na seção correspondente ao reciclo do solvente.

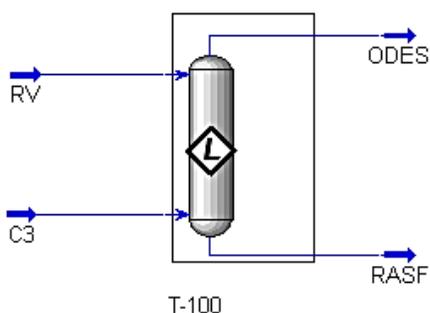


Figura 62. Coluna de extração Líquido-Líquido no *flowsheet* do simulador.

Os parâmetros utilizados para realizar a simulação do processo são resumidos na Tabela 26. Os resultados obtidos a partir da simulação usando o modelo termodinâmico PSRK são apresentados na Tabela 27.

Tabela 26. Parâmetros utilizados para a simulação no estado estacionário.

| Parâmetros da Simulação | Descrição |
|-------------------------|----------------|
| Número de estágios | 10 |
| Tipo de operação | Adiabática |
| Tipo de fluxo | Contracorrente |

Tabela 27. Resultados da simulação no estado estacionário usando o modelo PSRK.

| Variável | RV | C3 | ODES ¹⁰ | RASF ¹¹ |
|------------------------------|---------|---------|--------------------|--------------------|
| Temperatura, °C | 67 | 67 | 68,58 | 67,25 |
| Pressão, bar | 70,27 | 72 | 70,27 | 70,27 |
| Fluxo mássico, Kg/h | 0,12695 | 0,59204 | 0,631839 | 0,0871538 |
| Fluxo molar, Kmol/h | 0.00014 | 0.01342 | 0.01329 | 0.00027 |
| Fração de vapor | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Densidade, Kg/m ³ | 636,33 | 404,14 | 421,12 | 603,59 |
| Massa Molar média, g/mol | 936 | 44,09 | 47,51 | 322,15 |

De acordo com os resultados obtidos observa-se que a temperatura é mantida quase constante na coluna extratora. A corrente de ODES apresenta massa molar e densidade menores que as do resíduo de vácuo, mas é necessário levar em conta que esta corrente ainda contém propano, o qual ocasiona uma diminuição destes valores. Na Tabela 28 se apresenta o balanço de massa em Kg/h para cada pseudocomponente.

Tabela 28. Balanço de massa em kg/h para cada pseudocomponente usando o modelo PSRK.

| Pseudo-componente | RV | ODES | RASF |
|-------------------|----------|----------|----------|
| PC509C | 0,00085 | 0,00085 | 0 |
| PC525C | 0,002157 | 0,002157 | 0 |
| PC553C | 0,003667 | 0,003667 | 0 |
| PC581C | 0,006359 | 0,006359 | 0 |
| PC608C | 0,008915 | 0,008915 | 0 |
| PC635C | 0,009515 | 0,009509 | 0,000006 |
| PC676C | 0,016320 | 0,012615 | 0,003705 |
| PC732C | 0,018966 | 0,003659 | 0,015307 |
| PC786C | 0,018599 | 0,00062 | 0,017977 |
| PC919C | 0,042369 | 0,000891 | 0,041477 |

De acordo com a tabela pode ser observado que os pseudo-componentes mais leves (PC509C-PC676C) saem pelo topo da coluna junto com o propano, enquanto os mais pesados

^{10,12} Estas correntes contêm ainda o propano usado no processo.

(PC732C-PC919C) saem pelo fundo da coluna. Isto está de acordo com o comportamento esperado, já que seguindo o que foi reportado no relatório técnico CENPES-PETROBRAS os óleos base para produzir óleos lubrificantes possuem pontos de ebulição na faixa 382-664°C.

Para realizar a simulação usando o modelo PC-SAFT foi necessária a estimativa dos parâmetros do modelo m (número de segmentos), σ (diâmetro do segmento) e ϵ/k (parâmetro de energia de dispersão), além dos parâmetros de interação binária. Os primeiros foram estimados a partir das regressões apresentadas na seção 3.2.3 (Figuras 38, 39 e 40). Contudo, as regressões apresentadas foram desenvolvidas para componentes saturados de tipo n-alcano (Ting et. al, 2007). Dado que nos pseudo-componentes gerados para representar o resíduo de vácuo espera-se ter alguns compostos de tipo aromático, a estimativa dos parâmetros para este tipo de pseudo-componente foi realizada pela extrapolação das regressões apresentadas na literatura para componentes aromáticos, (Figuras 63, a 65) nas quais se correlacionam o número de segmentos, o diâmetro do segmento e o parâmetro de energia de dispersão com a massa molar do componente.

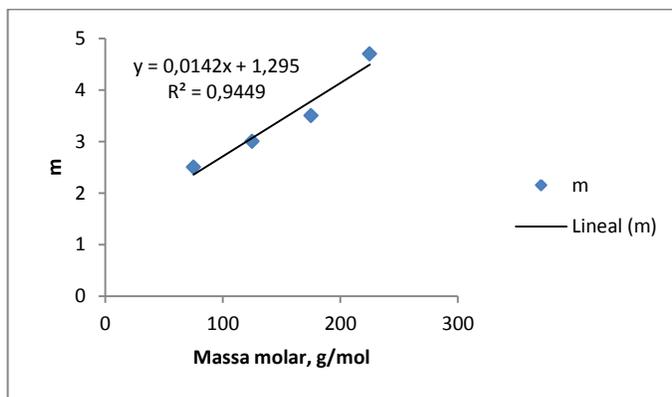


Figura 63. Correlação entre número de segmentos do componente puro e a massa molar para substâncias aromáticas.

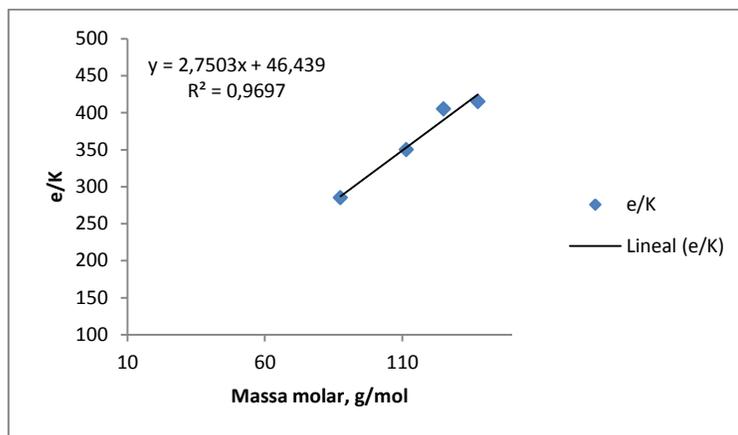


Figura 64. Correlação entre a energia de dispersão do componente puro e a massa molar para substâncias aromáticas.

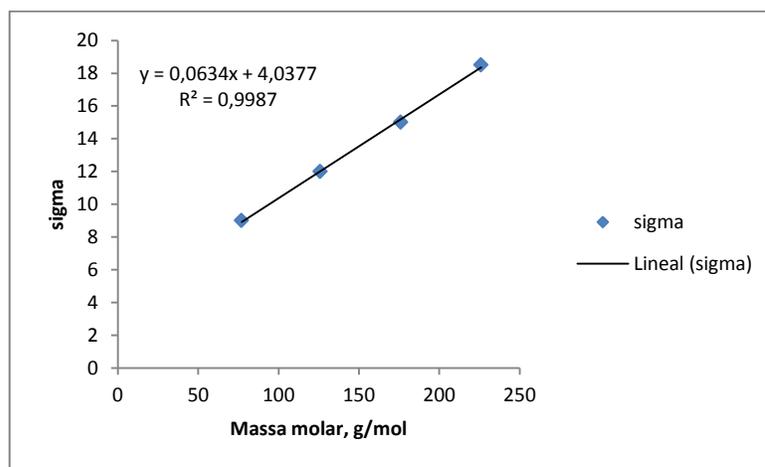


Figura 65. Correlação entre o diâmetro do segmento do componente puro e a massa molar para substâncias aromáticas.

Os parâmetros obtidos para cada pseudo-componente são apresentados na Tabela 29, junto com os parâmetros de interação binária utilizados (Ting, et. al, 2007). Estes valores foram fornecidos ao simulador e foi realizada a simulação com as mesmas características apresentadas na Tabela 26.

Tabela 29. Parâmetros do modelo PC-SAFT para os pseudo-componentes gerados.

| Pseudo-componente | m | σ | e/K | k_{ij} |
|-------------------|--------|----------|---------|----------|
| PC509C | 14,880 | 3,917 | 456,487 | 0,006 |
| PC525C | 15,529 | 3,921 | 468,650 | 0,006 |
| PC553C | 16,773 | 3,929 | 492,126 | 0,006 |
| PC581C | 18,029 | 3,936 | 515,825 | 0,006 |
| PC608C | 19,287 | 3,942 | 539,576 | 0,006 |
| PC635C | 20,517 | 3,947 | 536,916 | 0,006 |
| PC676C | 22,595 | 3,954 | 601,987 | 0,006 |
| PC732C | 14,120 | 4,341 | 2367,91 | 0,02 |
| PC786C | 15,493 | 4,352 | 2616,41 | 0,02 |
| PC919C | 18,552 | 4,370 | 3170,22 | 0,02 |

A seguir são apresentados os resultados da simulação usando o modelo PC-SAFT. Na Tabela 30 nota-se que foi atingido um grau de separação, obtendo uma corrente de menor massa molar e menor densidade (ainda com propano) na saída pelo topo da coluna. No balanço de massa para cada pseudo-componente (Tabela 31) observa-se uma separação bem definida, sem arraste em nenhuma quantidade dos pseudo-componentes mais pesados. Este comportamento idealizado pode ser ocasionado pela diferença nos valores dos parâmetros estimados para os pseudo-componentes definidos como saturados e aqueles definidos como aromáticos.

Tabela 30. Resultados da simulação no estado estacionário usando o modelo PC-SAFT.

| Variável | RV | C3 | ODES ¹² | RASF ¹³ |
|------------------------------|------------|---------|--------------------|--------------------|
| Temperatura, °C | 69 | 69 | 57,08 | 71,85 |
| Pressão, bar | 70,27 | 72 | 70,27 | 70,27 |
| Fluxo mássico, Kg/h | 0,08593 | 0,6234 | 0,65524 | 0,05410 |
| Fluxo molar, Kmol/h | 9,5801e-05 | 0,01413 | 0,01418 | 5,0403e-05 |
| Fração de vapor | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Densidade, Kg/m ³ | 1964,98 | 453,041 | 504,35 | 2288,60 |
| Massa Molar média, g/mol | 897,03 | 44,09 | 46,19 | 1073,48 |

^{12, 14} Estas correntes ainda contem solvente.

Tabela 31. Balanço de massa em kg/h para cada pseudo-componente usando o modelo PC-SAFT.

| Pseudo-componente | RV | ODES | RASF |
|-------------------|------------|------------|------------|
| PC509C | 5,7632e-05 | 5,7632e-05 | 0 |
| PC525C | 0,00145985 | 0,00145985 | 0 |
| PC553C | 0,00248239 | 0,00248239 | 0 |
| PC581C | 0,00430756 | 0,00430756 | 0 |
| PC608C | 0,00603441 | 0,00603441 | 0 |
| PC635C | 0,00644064 | 0,00644064 | 0 |
| PC676C | 0,01104696 | 0,01104696 | 0 |
| PC732C | 0,01283748 | 0 | 0,01283748 |
| PC786C | 0,01258990 | 0 | 0,01258990 |
| PC919C | 0,02867967 | 0 | 0,02867967 |

4.2.3 Comparação com dados experimentais

Com o intuito de avaliar os resultados da simulação, foram feitas simulações nas condições nas quais se dispõe de dados experimentais do rendimento em ODES (Tabela 21), comparando as variáveis rendimento em massa de óleo desasfaltado e temperatura no topo da coluna extratora. As porcentagens de desvio relativo dos valores de rendimento preditos com relação aos valores medidos experimentalmente são apresentadas na Tabela 32 para os dois modelos comparados.

Tabela 32. Desvio relativo dos rendimentos preditos usando os modelos PSRK e PC-SAFT versus os experimentais obtidos da literatura.

| Razão Solvente/Óleo | Temperatura °C | % Desvio relativo do rendimento em massa de ODES | % Desvio relativo da Temperatura no topo da coluna |
|---------------------|----------------|--|--|
| Modelo PSRK | | | |
| 9:1 | 67,5 | 25,92 | 1,60 |
| 12:1 | 69 | 25,86 | 1,92 |
| 14:1 | 69 | 25,43 | 1,72 |
| Modelo PC-SAFT | | | |
| 9:1 | 67,5 | 29,6 | 17,06 |
| 12:1 | 69 | 34,48 | 17,39 |
| 14:1 | 69 | 35,59 | 17,27 |

Os desvios relativos no rendimento em massa de ODES foram muito altos. Contudo, as divergências podem ser explicadas pelas possíveis diferenças entre as propriedades do resíduo de vácuo para o qual se tem dados experimentais de rendimento e o resíduo de vácuo em estudo. A comparação serviu no entanto para avaliar o comportamento do rendimento da extração com as mudanças na razão solvente/óleo e na temperatura. O modelo de PSRK mostrou seguir a tendência apresentada nos dados experimentais, enquanto o modelo de PC-SAFT não mostrou sensibilidade às mudanças nas variáveis, como mostrado na Figura 66.

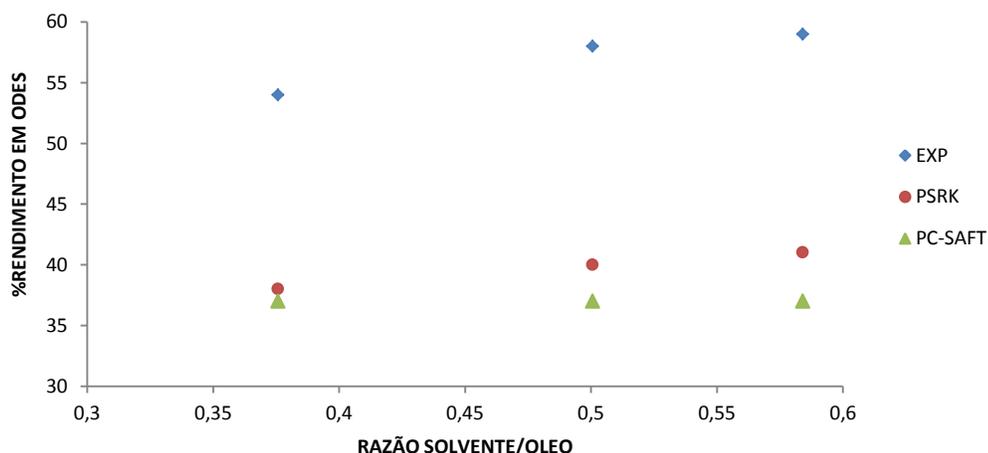


Figura 66. Comparação entre dados experimentais do rendimento em ODES e calculados pelo simulador.

No caso da temperatura do topo da coluna, o modelo PSRK apresentou resultados satisfatórios, enquanto o modelo PC-SAFT mostrou desvios muito altos do valor esperado. Este comportamento é evidenciado na Figura 67.

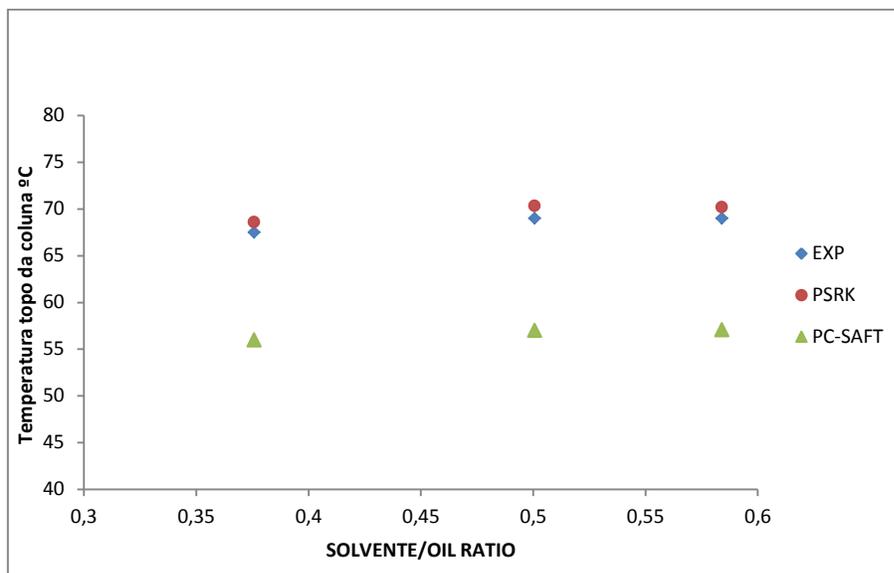


Figura 67. Comparação entre dados experimentais da temperatura no topo da coluna e calculados pelo simulador.

Com as comparações feitas (apesar de que os dados experimentais disponíveis não correspondam com o resíduo em estudo porém possuam características próximas), foi evidenciado que o modelo PSRK representa melhor o processo de desasfaltação nas condições estudadas e por esta razão será o modelo usado nas etapas posteriores.

4.2.4 Planejamento fatorial de experimentos

Para realizar o primeiro planejamento fatorial proposto foram realizadas 15 simulações nas condições especificadas dos fatores na matriz de planejamento fatorial (Tabela 24). A variável de resposta foi a porcentagem de ODES recuperado na corrente que sai pelo topo da coluna. Os resultados são apresentados na Tabela 33 com os valores reais das variáveis.

Tabela 33. Matriz de resultados do primeiro planejamento proposto

| Experimento | Temperatura (°C) | Pressão (bar) | Razão Solvente/ Óleo | % Rendimento em ODES |
|-------------|------------------|---------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 70 | 20 | 5:1 | 6,86 |
| 2 | 70 | 20 | 15:1 | 18,74 |
| 3 | 70 | 60 | 5:1 | 25,75 |
| 4 | 70 | 60 | 15:1 | 38,62 |
| 5 | 110 | 20 | 5:1 | 0 |
| 6 | 110 | 20 | 15:1 | 0 |
| 7 | 110 | 60 | 5:1 | 0,30 |
| 8 | 110 | 60 | 15:1 | 1,05 |
| 9 | 60 | 40 | 10:1 | 35,44 |
| 10 | 120 | 40 | 10:1 | 0 |
| 11 | 90 | 12 | 10:1 | 0 |
| 12 | 90 | 69 | 10:1 | 19,83 |
| 13 | 90 | 40 | 3:1 | 0,5 |
| 14 | 90 | 40 | 17:1 | 4,74 |
| 15 | 90 | 40 | 10:1 | 2,61 |

Os resultados obtidos para este planejamento mostram que a pressões baixas (12-40 bar) e temperaturas altas (90-120°C) não há extração na corrente de propano. Isto se deve à diminuição no parâmetro de solubilidade com a pressão.

Com o intuito de explorar condições que conduzam a maiores rendimentos do produto ODES foi proposto um segundo planejamento fatorial com uma pressão maior no ponto central. Os resultados obtidos com este novo planejamento são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34. Matriz de resultados do novo planejamento fatorial proposto.

| Experimento | Temperatura (°C) | Pressão (bar) | Razão Solvente/ Óleo | % Rendimento em ODES |
|-------------|------------------|---------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 70 | 50 | 5:1 | 22,17 |
| 2 | 70 | 50 | 15:1 | 35,15 |
| 3 | 70 | 90 | 5:1 | 29,89 |
| 4 | 70 | 90 | 15:1 | 42,55 |
| 5 | 110 | 50 | 5:1 | 0,05 |
| 6 | 110 | 50 | 15:1 | 0,25 |
| 7 | 110 | 90 | 5:1 | 2,53 |
| 8 | 110 | 90 | 15:1 | 8,99 |
| 9 | 60 | 70 | 10:1 | 43,89 |
| 10 | 120 | 70 | 10:1 | 1,22 |
| 11 | 90 | 42 | 10:1 | 3,53 |
| 12 | 90 | 100 | 10:1 | 32,76 |
| 13 | 90 | 70 | 3:1 | 6,64 |
| 14 | 90 | 70 | 17:1 | 26,86 |
| 15 | 90 | 70 | 10:1 | 20,27 |

De acordo com os resultados apresentados o maior rendimento em ODES dentro da faixa estudada é atingido usando 60°C de temperatura, 70 bar de pressão e uma razão solvente/Óleo de 10:1 para a desasfaltação do resíduo de vácuo.

Usando o software Statistica v. 8.0 foi determinado o efeito das variáveis estudadas na variável de resposta. Um diagrama de Pareto (Figura 68) representa estes efeitos com 95% de confiança, dado que o valor do efeito se encontra à direita do p valor.

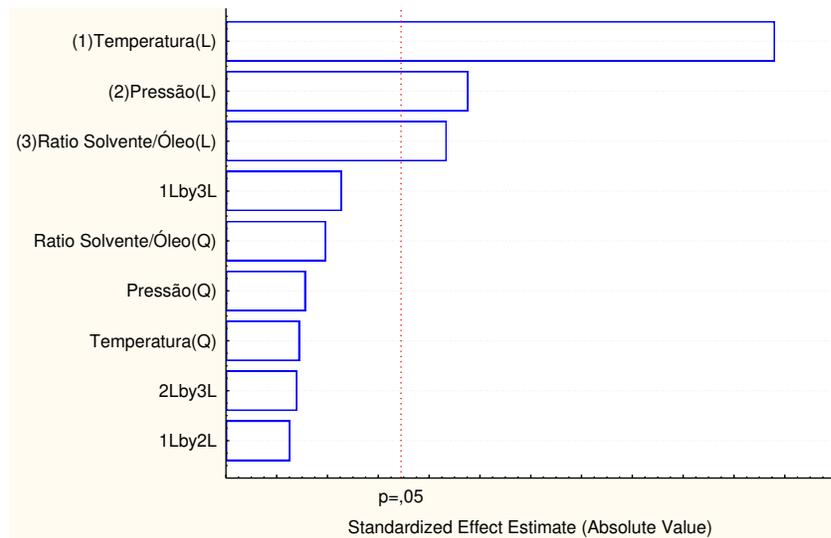


Figura 68. Efeito das variáveis temperatura, pressão e razão solvente/óleo na recuperação de óleo desasfaltado.

É mostrado que as três variáveis estudadas tem um efeito significativo na recuperação de ODES, sendo que o efeito da temperatura é muito maior que os efeitos das outras variáveis, as quais apresentaram efeitos similares; os efeitos quadráticos destas variáveis, assim como as interações entre elas não mostraram ser significativos sobre a variável de resposta.

Tomando somente as variáveis com efeito significativo e usando o software Statistica v. 8.0 foi obtido um modelo estatístico que descreve a influência das variáveis no rendimento em óleo desasfaltado, na faixa de condições estudadas. Este modelo é apresentado em variáveis reais na equação 4.1.

$$y = 20,1918 - 14,5556T + 5,6690P + 5,0846R \quad \text{Eq. 4.1}$$

Na qual:

y = Rendimento em óleo desasfaltado (%)

T =Temperatura (°C)

P = Pressão (bar)

R = Razão Solvente/Óleo

O coeficiente de determinação do modelo R^2 é de 0,954 o que significa que o modelo é adequado para representar os dados estudados dentro da faixa considerada conforme mostrado na Figura 69.

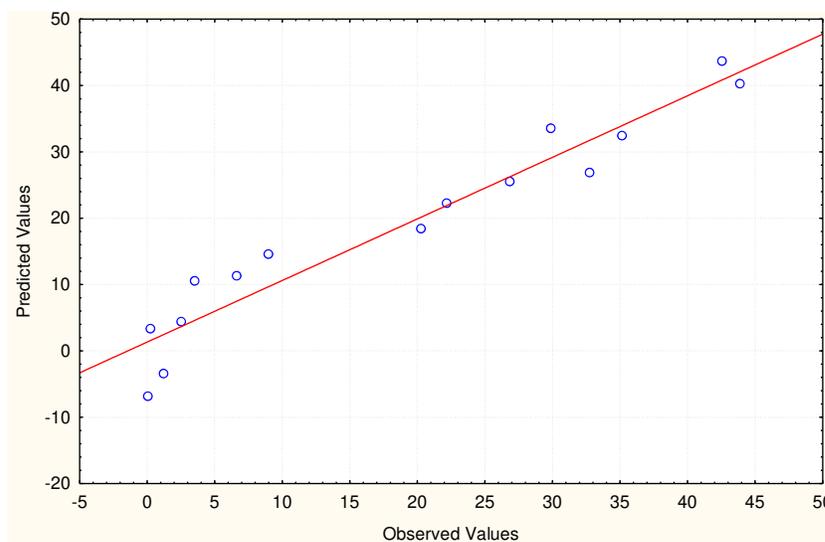


Figura 69. Valores observados e valores preditos pelo modelo para o rendimento em óleo desasfaltado.

A análise de variância do modelo foi realizada para determinar a significância estatística do modelo e é apresentada na Tabela 35. A falta de ajuste e o erro puro não foram determinados, já que o modelo foi determinado usando o erro residual (devido a que não se dispõe de réplicas em nenhuma das condições, uma vez que os experimentos foram realizados em uma ferramenta computacional).

Tabela 35. Análise de variância para o modelo obtido.

| Fonte de variação | Soma quadrática | Graus de liberdade | Media quadrática |
|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|
| Regressão | 264,695 | 5 | 52,92 |
| Residual | 0,1797 | 2 | 0,0898 |
| Falta de ajuste | - | - | - |
| Erro puro | - | - | - |
| Total | 264,78 | 7 | 37,82 |

Para determinar a significância estatística é necessário fazer o teste F, o qual consiste em comparar o valor de F calculado com o valor de F tabelado; o modelo será estatisticamente significativo se o valor de F calculado é maior do que o valor tabelado (distribuição de Snedecor), onde F é definido como:

$$F = \frac{\text{Média quadrática regressão}}{\text{Média quadrática residual}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Neste caso o F calculado é 588,98 e o F tabelado é 99,30, sendo maior o valor calculado, e concluindo, então, que o modelo é estatisticamente significativo.

Um diagrama de superfícies de resposta das variáveis pressão e temperatura com uma razão o solvente/óleo de 10:1 é apresentado na Figura 70.

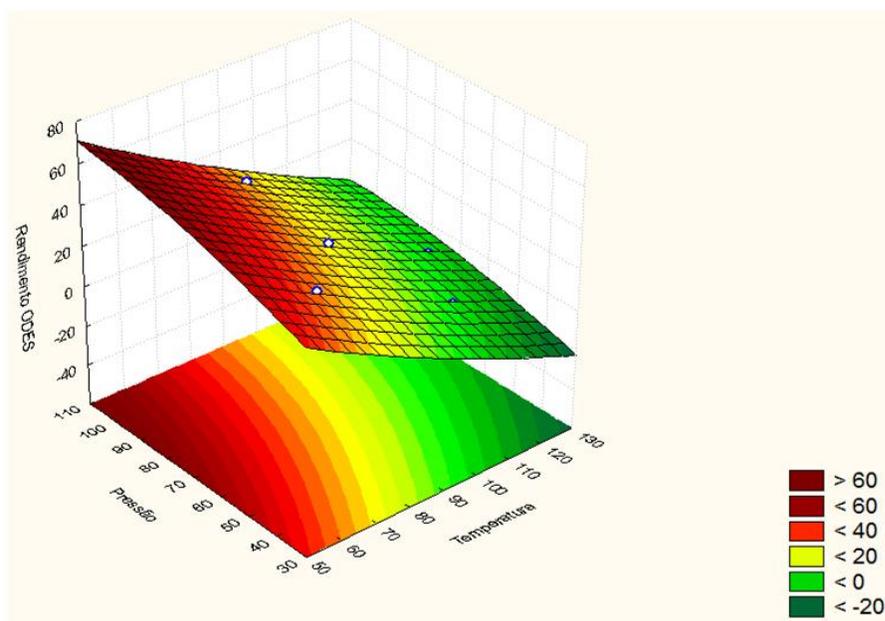


Figura 70. Superfície de resposta em função da temperatura e a pressão.

Ao analisar o diagrama pode se concluir que valores de rendimento em ODES maiores que os obtidos nas condições previamente estudadas, podem ser atingidos a temperaturas inferiores a 70°C, e pressões superiores a 60 bar, para uma razão solvente/óleo de 10:1. Contudo, levando em conta a análise do equilíbrio de fases do sistema em estudo, condições de operação da coluna abaixo das mencionadas, podem comprometer a qualidade do ODES obtido. Esta hipótese será comprovada mediante os próximos testes computacionais na determinação do caminho da máxima inclinação.

4.2.5 Determinação das melhores condições de operação da coluna

A variável utilizada para executar a metodologia da máxima inclinação foi a temperatura, por ser a variável com o maior efeito na resposta. O ponto inicial usado para o deslocamento foi o correspondente ao ponto central do primeiro planejamento (90°C, 70 bar e 10:1). O valor das variáveis codificadas foi deslocado em 0,2 unidades, sendo o deslocamento negativo para a temperatura ($\Delta x_1=0,2$) com o fim de aumentar o rendimento em ODES. O deslocamento das outras duas variáveis foi calculado pela equação 4.3 sendo os dois deslocamentos positivos.

$$\Delta x_j = \frac{b_j}{b_i} \cdot \Delta x_i \quad \text{Eq. 4.3}$$

Na qual:

b_j : coeficiente da variável j no modelo linear em variáveis codificadas

b_i : o coeficiente da variável i modelo linear em variáveis codificadas

Δx_i :o deslocamento da variável codificada i .

A equação que descreve o modelo nas variáveis codificadas é apresentada a seguir:

$$y = 20,0805 - 13,5846x_1 + 5,4771x_2 + 4,7788x_3 \quad \text{Eq. 4.4}$$

Na Tabela 36 são apresentadas as novas condições experimentais determinadas usando a metodologia da máxima inclinação para um valor de deslocamento de 0,2 na escala

codificada. Os valores da variável de resposta foram calculados por meio de simulações computacionais e também são exibidos nesta Tabela.

Tabela 36. Ensaios computacionais usando a metodologia da máxima inclinação.

| Ensaio | Temperatura, °C | Pressão, bar | Razão Solvente/ Óleo | % Rendimento em ODES |
|--------------------------------------|-----------------|--------------|-------------------------|-------------------------|
| Centro | 90 | 70 | 10:1 | 20,27 |
| Centro + Δ | 86 | 72 | 10,5:1 | 24,93 |
| Centro + 2 Δ | 82 | 73,5 | 11:1 | 29,31 |
| Centro + 3 Δ | 78 | 75 | 11:1 | 32,63 |
| Centro + 4 Δ | 74 | 76,5 | 11,5:1 | 36,09 |
| Centro + 5 Δ | 70 | 78 | 12:1 | 40,10 |
| Centro + 6 Δ | 66 | 80 | 12:1 | 42,63 |
| Centro + 7Δ | 62 | 81,5 | 12,5:1 | 46,58 |
| Centro + 8 Δ | 58 | 83 | 13:1 | 49,22 |
| Centro + 9 Δ | 54 | 84,5 | 13:1 | 51,77 |
| Centro + 10 Δ | 50 | 86 | 13,5:1 | 55,06 |
| Centro + 11 Δ | 46 | 88 | 14:1 | 58,08 |
| Centro + 12 Δ | 42 | 90 | 14:1 | 59,65 |
| Centro + 13 Δ | 38 | 91 | 14,5:1 | 61,18 |

Os resultados apresentados na Tabela 36 mostram que as melhores porcentagens de rendimento foram atingidas nos três últimos ensaios, a temperaturas de 46, 42 e 38°C. Os rendimentos de óleo desasfaltado foram altos, porém a qualidade do mesmo ficou comprometida, sendo que os pseudo-componentes com ponto de ebulição acima de 660°C foram separados pelo solvente, como é o caso do pseudo-componente PC732, o qual foi retirado em sua totalidade na corrente de óleo desasfaltado.

Partindo disso, foi selecionado o ensaio Centro + 7 Δ , como aquele que apresenta a maior quantidade de óleo desasfaltado de boa qualidade. Na Tabela 37 são apresentadas as propriedades da corrente que sai pelo topo da coluna (óleo desasfaltado + solvente) sob as condições deste ensaio, e na Figura 71 a separação dos pseudo-componentes representativos nas duas correntes extrato e resíduo.

Tabela 37. Principais propriedades da corrente que sai pelo topo da coluna de desasfaltação.

| Variável | ODES + SOLVENTE |
|------------------------------|-----------------|
| Temperatura, °C | 63,09 |
| Pressão, bar | 81, |
| Fração de vapor | 0 |
| Densidade, Kg/m ³ | 439,3 |
| Massa Molar media, g/mol | 47,75 |

| Products | | |
|----------------|----------|---------|
| | ODES | RASF |
| Propane [%] | 98,8272 | 1,1728 |
| NBP[0]509* [%] | 100,0000 | 0,0000 |
| NBP[0]538* [%] | 100,0000 | 0,0000 |
| NBP[0]562* [%] | 100,0000 | 0,0000 |
| NBP[0]589* [%] | 100,0000 | 0,0000 |
| NBP[0]617* [%] | 100,0000 | 0,0000 |
| NBP[0]649* [%] | 99,9985 | 0,0015 |
| NBP[0]684* [%] | 98,5879 | 1,4121 |
| NBP[0]747* [%] | 26,6049 | 73,3951 |
| NBP[0]840* [%] | 0,7648 | 99,2352 |
| NBP[0]942* [%] | 1,4894 | 98,5106 |

Figura 71. Separação de pseudo-componentes nas correntes de saída da coluna extratora.

Conforme apresentado na Tabela 37 as propriedades de massa molar e densidade não variaram significativamente em relação às apresentadas na Tabela 27, e foi aumentada a porcentagem de ODES recuperada na corrente que sai pelo topo da coluna. A Figura 71 mostra que somente componentes com pontos de ebulição abaixo de 747°C foram separados pelo solvente, garantindo um óleo desasfaltado de boa qualidade para a obtenção de óleo lubrificante.

O grau de separação é também evidenciado na Figura 72, na qual são apresentadas as curvas PEV do resíduo de vácuo e dos produtos da desasfaltação, ODES e RASF. De acordo com a Figura, o ponto médio de ebulição do ODES é bem menor do que o ponto médio do resíduo de vácuo, e este a sua vez, menor do que o ponto do resíduo asfáltico, conforme era esperado após o processo de desasfaltação.

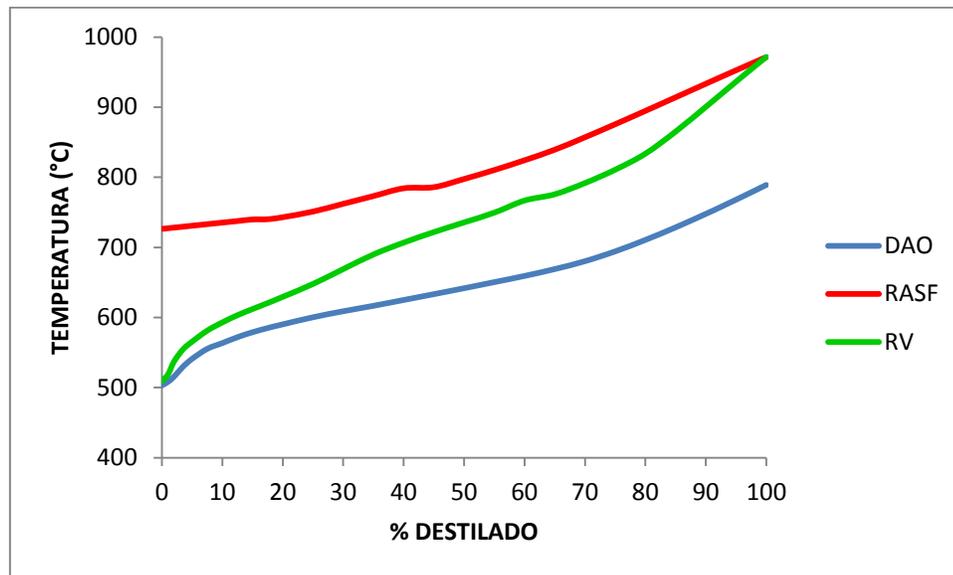


Figura 72. Curva PEV para o DAO, o resíduo de vácuo e o resíduo asfáltico.

4.2.6 Reciclo do solvente

Na Tabela 38 é mostrado o balanço de massa para o propano na coluna extratora. Pode se observar que o propano é retirado na corrente de ODES quase totalmente. No entanto, com o intuito de obter produtos puros, a quantidade remanescente na corrente de refinado também é removida.

Tabela 38. Balanço de massa do solvente na coluna de extração.

| Substancia | Entrada de Solvente (C3) | ODES | RASF |
|----------------|--------------------------|---------|--------------|
| Propano (Kg/h) | 0,60722 | 0,60010 | 7,12137e-003 |

Levando em conta a vantagem da recuperação do solvente no estado supercrítico, o propano é aquecido até atingir uma temperatura superior à temperatura crítica. Os vasos separadores mantem-se a baixa pressão; esta queda de pressão a uma temperatura supercrítica ocasiona a precipitação do óleo e do resíduo asfáltico, respectivamente. As correntes de propano recuperadas nos separadores de óleo desasfaltado-propano e resíduo asfáltico-

propano, são usadas para aquecer as correntes de saída da coluna extratora, otimizando o sistema de troca térmica, conforme mostrado na Figura 73.

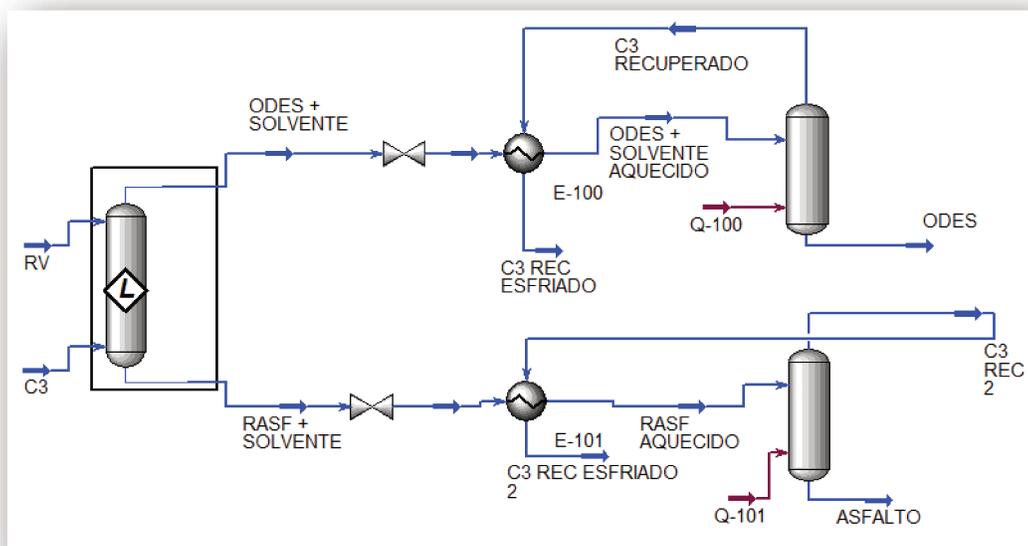


Figura 73. Esquema do processo de separação do solvente.

Na Tabela 39 são apresentados os nomes das correntes e as suas respectivas abreviações usadas no esquema.

Tabela 39. Equivalência dos nomes das correntes e os nomes abreviados usados no esquema.

| Abreviaturas no esquema | Nomes das correntes |
|-------------------------|--------------------------------|
| RV | Resíduo de vácuo |
| C3 | Solvente |
| ODES + SOLVENTE | ODES e Solvente |
| C3 RECUPERADO | Solvente recuperado |
| C3 REC ESFRIADO | Solvente recuperado e esfriado |
| RASF + SOLVENTE | RASF e Solvente |
| C3 REC 2 | Solvente recuperado |

Na Figura 74 a seguir, são apresentadas as principais propriedades das correntes do processo de separação de solvente e a composição de cada uma delas.

| ODES + SOLVENTE | | |
|------------------------------------|--------|------|
| Temperature | 63,09 | C |
| Pressure | 81,00 | bar |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]509*) | 0,0012 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]538*) | 0,0020 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]562*) | 0,0037 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]589*) | 0,0062 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]617*) | 0,0104 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649*) | 0,0095 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684*) | 0,0092 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747*) | 0,0105 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840*) | 0,0002 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942*) | 0,0002 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Propane) | 0,6001 | kg/h |
| Mass Flow | 0,6532 | kg/h |

| ODES | | |
|------------------------------------|------------|------|
| Temperature | 150,0 | C |
| Pressure | 10,66 | bar |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]509*) | 0,0012 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]538*) | 0,0020 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]562*) | 0,0037 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]589*) | 0,0062 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]617*) | 0,0104 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649*) | 0,0095 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684*) | 0,0092 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747*) | 0,0105 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840*) | 0,0002 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942*) | 0,0002 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Propane) | 0,0005 | kg/h |
| Mass Flow | 5,361e-002 | kg/h |

| C3 RECUPERADO | | |
|------------------------------------|--------|------|
| Temperature | 150,00 | C |
| Pressure | 10,66 | bar |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]509*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]538*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]562*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]589*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]617*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Propane) | 0,5996 | kg/h |
| Mass Flow | 0,5996 | kg/h |

| RASF + SOLVENTE | | |
|------------------------------------|------------|------|
| Temperature | 62,03 | C |
| Pressure | 81,00 | bar |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]509*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]538*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]562*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]589*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684*) | 0,0001 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747*) | 0,0289 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840*) | 0,0248 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942*) | 0,0103 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Propane) | 0,0071 | kg/h |
| Mass Flow | 7,125e-002 | kg/h |

| ASFALTO | | |
|------------------------------------|------------|------|
| Temperature | 150,0 | C |
| Pressure | 10,66 | bar |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684*) | 0,0001 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747*) | 0,0289 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840*) | 0,0248 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942*) | 0,0103 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Propane) | 0,0004 | kg/h |
| Mass Flow | 6,450e-002 | kg/h |

| C3 REC 3 | | |
|------------------------------------|------------|------|
| Temperature | 150,0 | C |
| Pressure | 10,66 | bar |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942*) | 0,0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Propane) | 0,0068 | kg/h |
| Mass Flow | 6,751e-003 | kg/h |

Figura 74. Principais condições e composição das correntes no processo de separação do solvente dos produtos obtidos.

De acordo com a Figura 74, o solvente separado não arrasta nenhuma quantidade dos pseudocomponentes que compõem o óleo desasfaltado e o asfalto, o qual é desejado na recuperação do solvente. A pureza dos produtos atingida mediante a separação do solvente é de 99,07% para o óleo desasfaltado e 99,42% para o resíduo asfáltico, sendo estes valores satisfatórios para ambos os casos.

O esquema completo do processo incluindo o reciclo de solvente à coluna extratora é apresentado na Figura 75. As correntes de solvente recuperadas são misturadas e enviadas a um compressor onde é atingida a pressão necessária para realizar o processo de extração. Além disto, é necessário o esfriamento da corrente, já que com o aumento da pressão é ocasionado um incremento na temperatura da mesma. Esta corrente de propano recuperado é misturada com propano fresco para satisfazer a razão solvente/óleo estabelecida para a operação da coluna de extração.

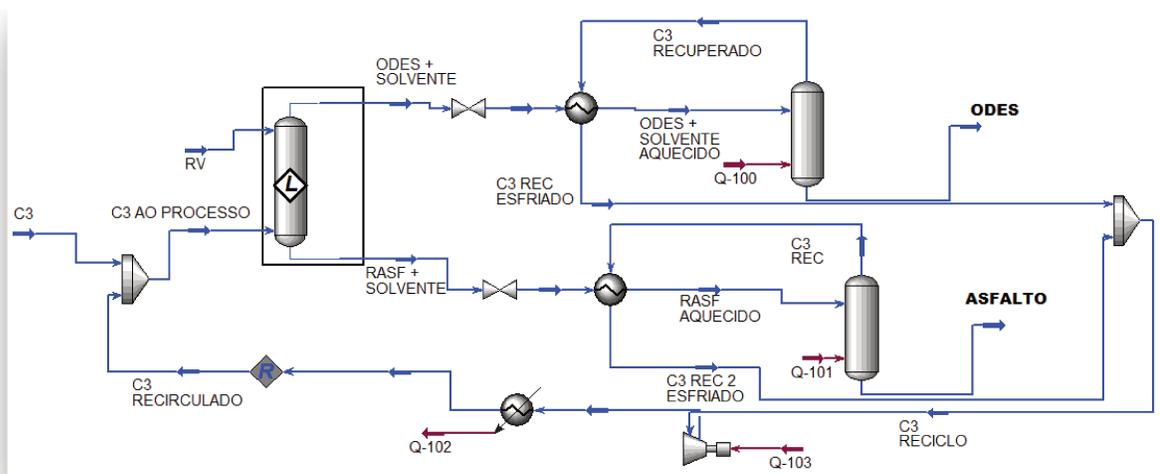


Figura 75. Esquema de processo com o reciclo de solvente à coluna de extração.

Na Figura 76 são apresentadas as condições e a vazão mássica da corrente de propano recirculada, a corrente de propano fresco e a mistura destas correntes, que é o propano alimentado ao processo. De acordo com os resultados o propano é recuperado quase em sua totalidade (99,8%), sendo necessária uma quantidade muito pequena de propano fresco.

| C3 RECIRCULADO | | | C3 | | | C3 AO PROCESSO | | |
|----------------|--------|------|-------------|------------|------|----------------|--------|------|
| Temperature | 62,00 | C | Temperature | 62,00 | C | Temperature | 62,00 | C |
| Pressure | 81,00 | bar | Pressure | 81,00 | bar | Pressure | 81,00 | bar |
| Mass Flow | 0,6064 | kg/h | Mass Flow | 8,000e-004 | kg/h | Mass Flow | 0,6072 | kg/h |

Figura 76. Condições e vazões das correntes de propano, recuperada, fresca e alimentada ao processo.

4.2.7 Requerimentos energéticos do processo

Os valores dos requerimentos energéticos associados ao processo de desasfaltação, separação e reciclo do solvente são resumidos na seguinte Tabela. Os cálculos foram realizados tomando uma base de cálculo correspondente ao processamento de 2,880 l/d de resíduo de vácuo, de acordo com o tamanho do extrator da planta piloto existente no LDPS/LOPCA/UNICAMP.

Tabela 40. Requerimento energético do processo completo.

| Nomes da corrente | Tipo de utilidade | Valor | Unidades |
|-------------------|---------------------|-------|----------|
| Q-100 | Vapor sobreaquecido | 162,8 | kJ/h |
| Q-101 | Vapor sobreaquecido | 15,83 | kJ/h |
| Q-102 | Água esfriamento | 230 | kJ/h |
| Q-103 | Energia Elétrica | 75,92 | kJ/h |

4.2.8 Propriedades dos produtos obtidos

Nas Tabelas 41 e 42 são apresentadas as principais propriedades dos produtos obtidos após a separação do solvente, e a comparação destes valores com alguns resultados obtidos experimentalmente (Cárdenas, 2010).

Tabela 41. Propriedades calculadas e experimentais do óleo desasfaltado.

| ODES | Massa molar | Densidade a 20°C (Kg/m ³) | Viscosidade a 60 °C (cSt) | Viscosidade a 70 °C (cSt) |
|--------------------|-------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Valor calculado | 659,6 | 936,2 | 220,3 | 149,3 |
| Valor experimental | 661 | 928,3 | 182,56 | 107,71 |
| % Desvio Relativo | 0,21 | 0,85 | 20,67 | 38,6 |

Tabela 42. Propriedades calculadas e experimentais do resíduo asfáltico.

| RASF | Massa molar | Densidade a 20°C (Kg/m ³) | Viscosidade a 135°C (cSt) |
|--------------------|-------------|---------------------------------------|---------------------------|
| Valor calculado | 1007 | 1000 | 439,9 |
| Valor experimental | - | - | 400,97 |
| % Desvio Relativo | - | - | 9,7 |

Os valores calculados para a massa molar e densidade são altamente satisfatórios ao se comparar com os valores experimentais, enquanto os valores calculados de viscosidade apresentam diferenças significativas com os valores medidos experimentalmente. No entanto, os valores calculados para esta propriedade se encontram dentro das recomendações gerais para óleos desasfaltados, como pode ser observado na Tabela 43.

Tabela 43. Comparação dados viscosidade com as recomendações encontradas na literatura.

| ODES | Valor calculado (cSt) | Valor recomendado na literatura (cSt) |
|---------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Viscosidade a 40°C | 462,9 | ~ 400 |
| Viscosidade a 100°C | 46,56 | ~ 40 |

É muito importante levar em conta que os valores calculados correspondem ao grau de pureza reportado para os dois produtos, já que a presença de impurezas (tais como propano) altera o valor calculado pelo simulador.

4.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Com os resultados obtidos, pode ser observado que o resíduo de vácuo caracterizado, representa muito bem o resíduo de vácuo do petróleo GAMMA, ao apresentar concordância nas principais propriedades calculadas.

O resultado da simulação em estado estacionário foi satisfatório, mostrando que a corrente de resíduo de vácuo foi separada em uma corrente mais leve com os pseudo-componentes de ponto de ebulição menores que 732°C, e outra mais pesada.

A comparação dos resultados da simulação da coluna extratora com dados experimentais encontrados na literatura, somente apresentou resultados satisfatórios para a variável temperatura quando é usado o modelo PSRK. Os desvios relativos encontrados para a porcentagem de rendimento foram muito altos, mas se conseguiu avaliar a tendência dos dados preditos por este modelo. No caso do modelo PC-SAFT a porcentagem de rendimento em ODES não mostrou variações significativas com a mudança nas variáveis e apresentou desvios muito altos na temperatura calculada para o topo da coluna. Tais desvios podem ser ocasionados pelos parâmetros estimados para os pseudo-componentes, introduzindo um erro nos resultados da simulação.

Com a metodologia de planejamento de experimentos, simulados neste caso, foi possível determinar uma condição operacional que maximize a quantidade de óleo desasfaltado obtido, de boa qualidade para a posterior obtenção de óleo lubrificante, atendendo assim ao objetivo deste trabalho.

O procedimento proposto para a separação e reciclo do solvente foi satisfatório, logrando uma altíssima recuperação do solvente, e alta pureza dos produtos obtidos.

A concordância encontrada entre as propriedades dos produtos obtidos e os valores experimentais destas propriedades é satisfatória, garantindo o sucesso do modelo virtual desenvolvido.

CAPÍTULO 5. SIMULAÇÕES EM REGIME DINÂMICO

O desenvolvimento e a otimização de um processo químico envolve tanto o estudo do comportamento em estado estacionário, quanto o estudo em estado dinâmico. Neste capítulo da dissertação é apresentado o estudo do comportamento transiente do processo de desasfaltação de resíduos de vácuo por meio do desenvolvimento da simulação no regime dinâmico. A metodologia empregada é apresentada no início deste capítulo, seguida dos resultados obtidos com a simulação, entre os quais se destacam: o tempo de extração, e a variação das principais variáveis de processo com o tempo.

5.1 METODOLOGIA

A metodologia empregada para o desenvolvimento da simulação no regime dinâmico é a descrita a seguir:

- *Desenvolvimento da simulação no estado estacionário.*

A simulação no regime dinâmico foi desenvolvida partindo da simulação no estado estacionário, nas condições selecionadas para a máxima produção de ODES (ensaio Centro + 7 Δ , na seção 4.1.8 do capítulo anterior). O modelo termodinâmico utilizado no regime dinâmico, é o mesmo utilizado no estado estacionário.

- *Simplificação do flowsheet em estado estacionário*

Neste caso, somente foi levada em conta a coluna extratora para rodar a simulação no estado dinâmico.

- *Dimensionamento dos equipamentos.*

No cenário do estado estacionário no simulador, a queda de pressão é especificada pelo usuário. Na simulação no regime dinâmico, ela é calculada usando princípios hidráulicos. Por isto é muito importante o dimensionamento dos equipamentos, o qual pode ser feito por

meio da ferramenta “*Tray sizing*” para colunas, embora esta ferramenta não esteja disponível para colunas de extração líquido-líquido. No caso em estudo, o volume da coluna simulada corresponde ao volume da coluna na planta piloto desenvolvida pelo grupo de desasfaltação do LOPCA/LDPS, que é de 3 litros.

- *Adesão de controladores*

Os controladores podem ser inseridos antes ou depois de rodar a simulação no regime dinâmico. Embora não sejam necessários para rodar a simulação, eles incrementam o realismo e proveem maior estabilidade na rodada. Neste caso, foi adicionado um controlador de pressão na corrente de saída pelo topo da coluna extratora do tipo PIC, para manter o valor da pressão no valor requerido.

- *Adesão de especificações Fluxo-Pressão*

Ao especificar as condições de fluxo ou pressão nas correntes de processo os graus de liberdade são reduzidos a zero. Neste caso, foram especificadas as condições de pressão para todas as correntes na fronteira do processo (RV, C3, 3 e 4 na Figura 77).

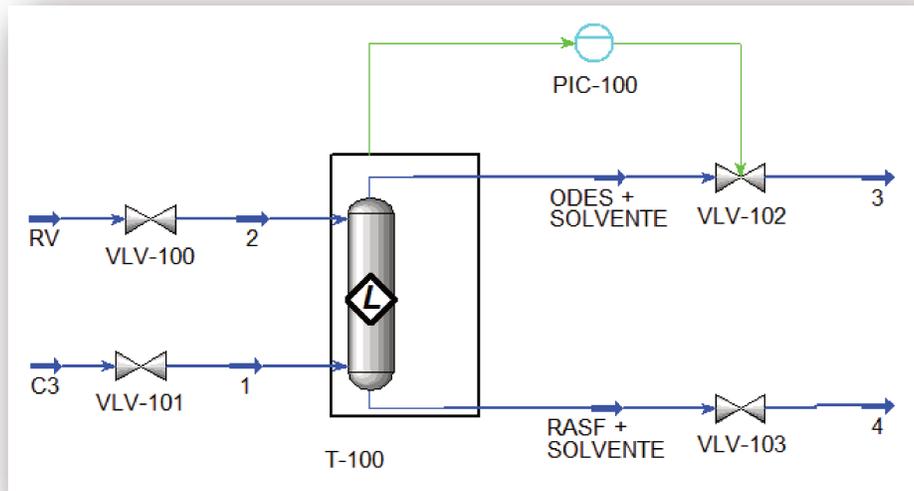


Figura 77. Esquema do processo com especificações fluxo-pressão e controladores.

- Rodar a simulação

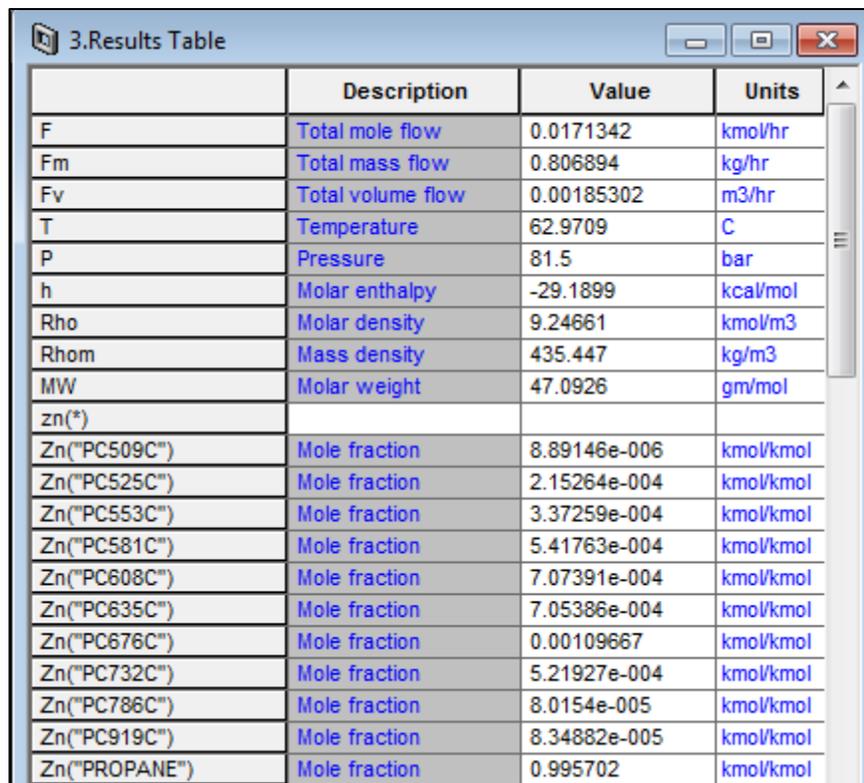
Antes de rodar a simulação é importante usar o assistente dinâmico do simulador, o qual garante que as etapas anteriores foram executadas com sucesso e que a simulação esta pronta para ser executada. Após, é usado o integrador para resolver os balanços de massa, energia e tempo. O simulador usa o método de integração implícito de Euler.

- Monitoramento da simulação

Uma vez rodada a simulação, é necessário criar janelas (*strip charts*) para observar as tendências das principais variáveis.

5.2 RESULTADOS

Para avaliar o tempo de extração e o comportamento de algumas variáveis com o tempo, foi utilizada a seguinte estratégia: encher a coluna de extração com o resíduo de vácuo, e depois abrir a válvula para permitir a passagem do propano. Desta forma foi calculado o tempo necessário para que as composições dos pseudocomponentes nas correntes de saída atingissem as composições de equilíbrio (calculadas na simulação no estado estacionário). Na Figura 78 são apresentadas estas composições de equilíbrio em kmol.



| | Description | Value | Units |
|---------------|-------------------|--------------|-----------|
| F | Total mole flow | 0.0171342 | kmol/hr |
| Fm | Total mass flow | 0.806894 | kg/hr |
| Fv | Total volume flow | 0.00185302 | m3/hr |
| T | Temperature | 62.9709 | C |
| P | Pressure | 81.5 | bar |
| h | Molar enthalpy | -29.1899 | kcal/mol |
| Rho | Molar density | 9.24661 | kmol/m3 |
| Rhom | Mass density | 435.447 | kg/m3 |
| MW | Molar weight | 47.0926 | gm/mol |
| zn(*) | | | |
| Zn("PC509C") | Mole fraction | 8.89146e-006 | kmol/kmol |
| Zn("PC525C") | Mole fraction | 2.15264e-004 | kmol/kmol |
| Zn("PC553C") | Mole fraction | 3.37259e-004 | kmol/kmol |
| Zn("PC581C") | Mole fraction | 5.41763e-004 | kmol/kmol |
| Zn("PC608C") | Mole fraction | 7.07391e-004 | kmol/kmol |
| Zn("PC635C") | Mole fraction | 7.05386e-004 | kmol/kmol |
| Zn("PC676C") | Mole fraction | 0.00109667 | kmol/kmol |
| Zn("PC732C") | Mole fraction | 5.21927e-004 | kmol/kmol |
| Zn("PC786C") | Mole fraction | 8.0154e-005 | kmol/kmol |
| Zn("PC919C") | Mole fraction | 8.34882e-005 | kmol/kmol |
| Zn("PROPANE") | Mole fraction | 0.995702 | kmol/kmol |

Figura 78. Composições de equilíbrio dos pseudocomponentes.

O tempo necessário para atingir as composições de equilíbrio a partir do momento que a coluna entra em operação normal, é chamado de tempo de extração. Na Figura 79 se observa o tempo transcorrido para alcançar os valores de fluxo de estado estacionário para as correntes: ODES + PROPANO (identificada com o numero 3 na Figura) que é de 0,8 kg/h, a corrente de RASF + PROPANO (identificada com o numero 4) que é de 0,07 kg/h, e a corrente de RV que é de

1,3e-4 kmol/h. Este tempo é aproximadamente de 15,125 h, e é o ponto correspondente à estabilização dos fluxos. As pequenas variações observadas após este tempo não são consideradas significativas. A diferença entre o tempo para atingir estabilidade e o tempo no qual é aberta a válvula que permite a passagem do propano é de 7,925h. Este é o tempo estimado de extração para as condições de operação especificadas da coluna.

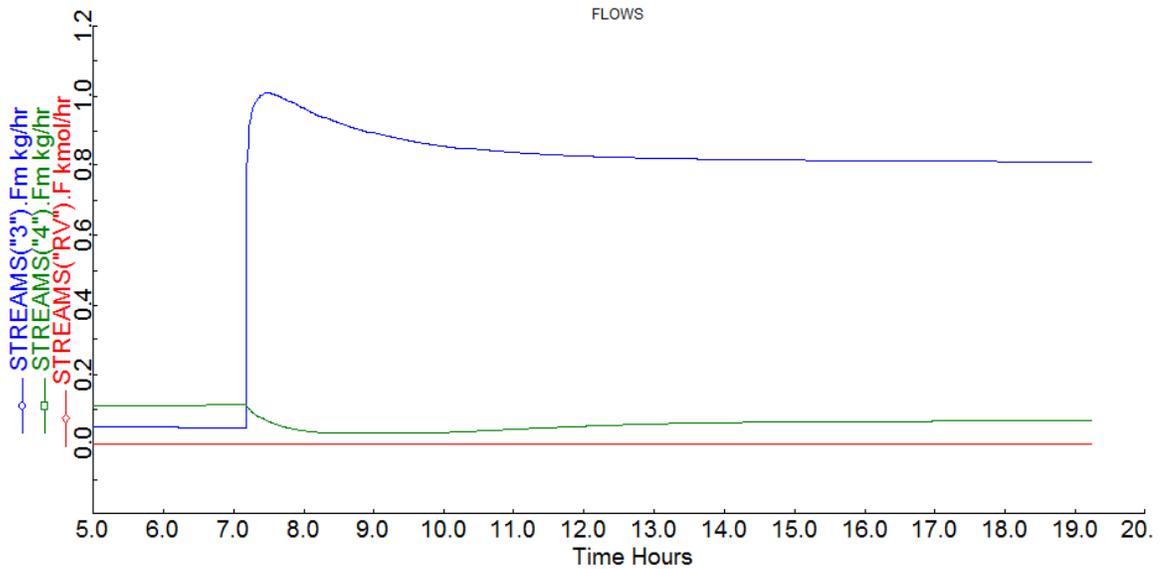


Figura 79. Variação dos fluxos com o tempo

Na Figura 80 é apresentado um perfil de temperatura ao longo da coluna extratora.

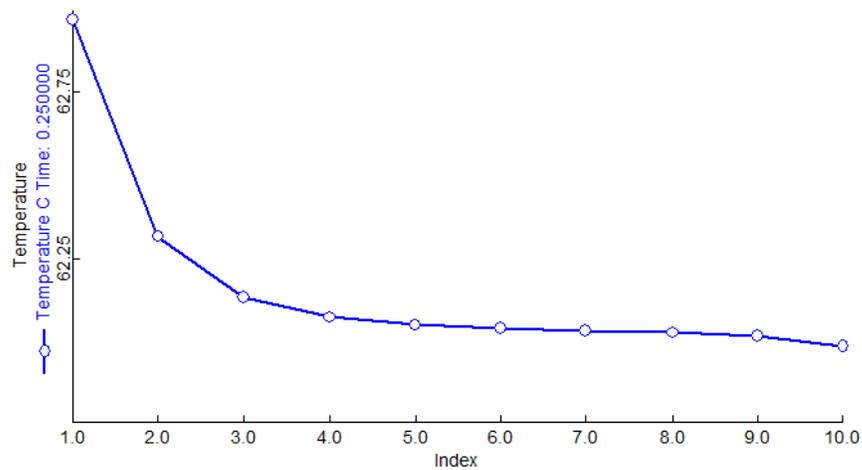


Figura 80. Perfil de Temperatura ao longo da coluna

Observa-se que a temperatura permanece aproximadamente constante ao longo da coluna extratora no tempo inicial.

O perfil de temperatura com o tempo é mostrado na Figura 81 para o topo e o fundo da coluna.

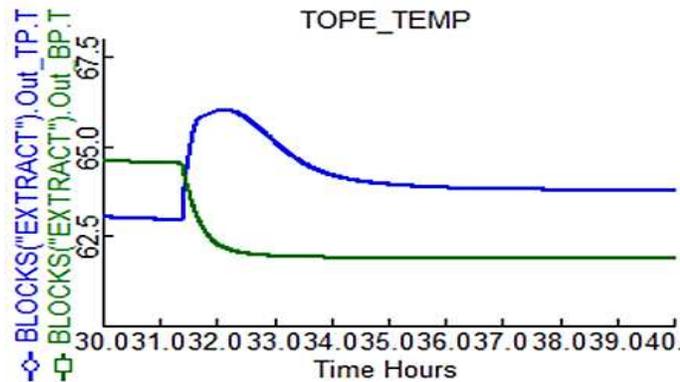


Figura 81. Perfil de temperatura com o tempo no topo da coluna.

Pode se observar a variação na temperatura da coluna quando é introduzido o propano (tempo 31,5h), provocando um aumento na temperatura no topo e uma queda na temperatura de fundo, o qual é consistente com a extração de pseudocomponentes leves pelo topo que começa a ocorrer. Depois de um tempo, a temperatura nas duas localidades atinge o estado estacionário (37,8 h). Observa-se que este tempo é próximo do tempo calculado para a extração.

O perfil de temperatura para as correntes de saída da coluna extratora é apresentado na Figura 82, e observa-se que a tendência da temperatura está de acordo com o perfil para o topo e o fundo da coluna.

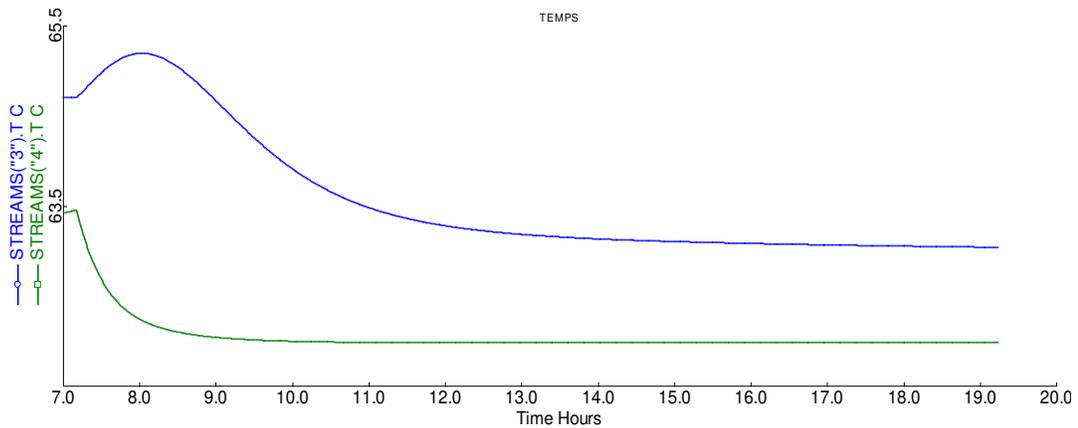


Figura 82. Perfil de temperatura nas correntes de saída da coluna extratora.

Na Figura 83 é apresentado o perfil de fluxo para os pseudocomponentes leves (extraídos com o solvente). Observa-se que no início o fluxo é zero, pois não ocorre a extração. Uma vez aberta a válvula do solvente, os fluxos dos pseudocomponentes aumentam significativamente até que estabilizam no seu valor de estado estacionário. O tempo que transcorrido é aproximado ao tempo calculado para a extração (desde 8,9 h a 17 h). Pode ser notado que o fluxo do pseudocomponente PC676 tarda mais tempo em atingir a estabilidade; isto pode ser ocasionado porque o valor numérico do fluxo deste pseudocomponente é muito maior do que os demais, com os quais foi selecionada a escala do gráfico.

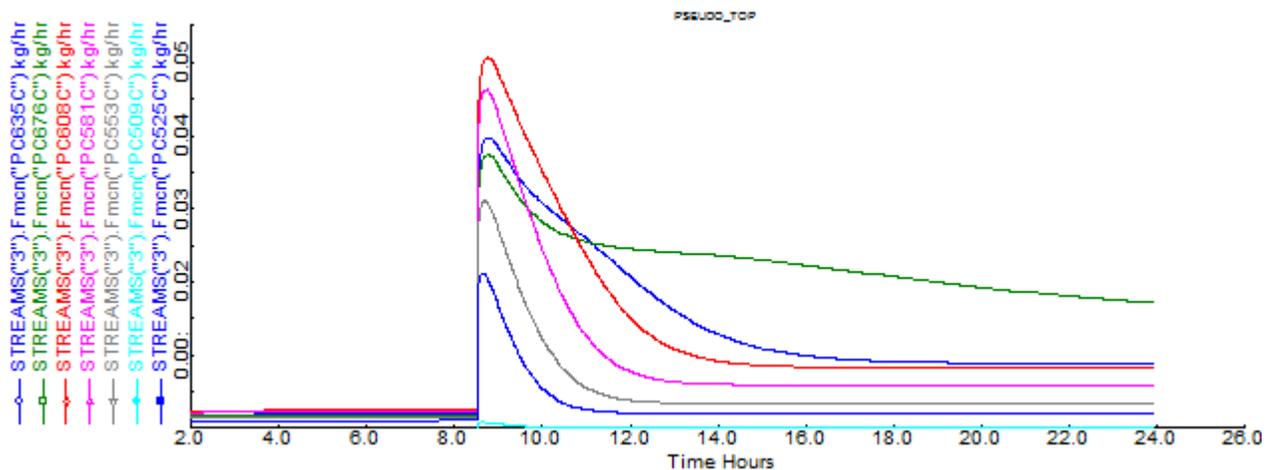


Figura 83. Perfil de fluxos dos pseudocomponentes extraídos.

5.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Por meio da simulação no regime dinâmico foi possível determinar o tempo requerido para realizar a extração dos pseudocomponentes leves que constituem o resíduo de vácuo em estudo. O tempo determinado está de acordo com a literatura a qual aponta que o rendimento atinge um máximo depois de 8 horas de extração (Speight, 2006).

A partir desta simulação se confirma que as composições de equilíbrio dos pseudocomponentes podem ser atingidas mediante um tempo de extração apropriado.

CAPÍTULO 6. SIMULAÇÕES USANDO CO₂ COMO SOLVENTE NO ESTADO ESTACIONÁRIO.

No presente capítulo, apresenta-se a avaliação do CO₂ como solvente de extração no processo de desasfaltação supercrítica de resíduos de vácuo. A avaliação deste solvente é feita em termos de seletividade, quantidade utilizada, e custo preliminar do processo, com o intuito de compara-lo com o solvente previamente utilizado neste estudo, o propano.

6.1 SELETIVIDADE DO CO₂ E QUANTIDADE NECESSARIA

Para avaliar a seletividade do CO₂ foram desenvolvidas simulações da coluna extratora em *ASPEN HYSYS*[®], usando a mesma configuração utilizada para as simulações com o propano (seção 4.2.2) como é apresentada na Figura 84.

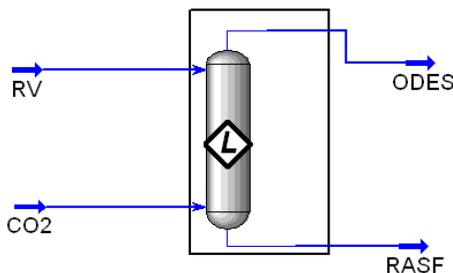


Figura 84. Esquema da coluna de desasfaltação de resíduo de vácuo usando CO₂ como solvente.

O resíduo de vácuo é alimentado à coluna pelo topo e o dióxido de carbono no estado supercrítico é alimentado pelo fundo. As correntes de saída são o óleo desasfaltado e o resíduo asfáltico. Na Tabela 44 são apresentados os resultados obtidos na simulação.

Tabela 44. Resultados da simulação da coluna extratora usando CO₂ como solvente.

| Variável | RV | CO ₂ | ODES | RASF |
|------------------------------|-----------|-----------------|---------|----------|
| Temperatura, °C | 36 | 36 | 35,95 | 36 |
| Pressão, bar | 180 | 180 | 180 | 180 |
| Fluxo mássico, Kg/h | 0,11718 | 0,98607 | 0,98077 | 0,12248 |
| Fluxo molar, Kmol/h | 0.0001306 | 0.02240 | 0,02225 | 0.000278 |
| Fração de vapor | 0 | 1 | 0 | 0 |
| Densidade, Kg/m ³ | 639,64 | 746,78 | 746,99 | 646,98 |
| Massa Molar media, g/mol | 897 | 44 | 44,06 | 440,31 |

Os resultados da simulação, em termos de rendimento foram muito baixos com um valor de 1,09% de rendimento mássico de ODES (sem incluir o solvente). Este resultado mostra pouca seletividade do CO₂ para extrair os pseudo-componentes que compõem o resíduo de vácuo como é mostrado na Figura 85.

| Component | 3 | 4 |
|-----------|------------|------------|
| CO2 | 0.99332253 | 0.00667747 |
| PC509C | 0.19484518 | 0.80515482 |
| PC525C | 0.15000034 | 0.84999967 |
| PC553C | 0.08341615 | 0.91658385 |
| PC581C | 0.05046152 | 0.94953848 |
| PC608C | 0.02482253 | 0.97517746 |
| PC635C | 0.0132487 | 0.9867513 |
| PC676C | 0.00350220 | 0.99649779 |
| PC732C | 0.00046549 | 0.9995345 |
| PC786C | 4.317E-05 | 0.99995683 |
| PC919C | 0.00026117 | 0.99973883 |

Figura 85. Recuperação de pseudo-componentes mediante a extração com CO₂.

Com o intuito de melhorar a seletividade do CO₂ na extração foi proposta uma pré-diluição do resíduo de vácuo utilizando um co-solvente, o n-heptano. A pré-diluição melhora a

viscosidade da carga, facilitando a extração dos pseudo-componentes mais leves (Samedova, 2007). O esquema de processo é apresentado na Figura 86.

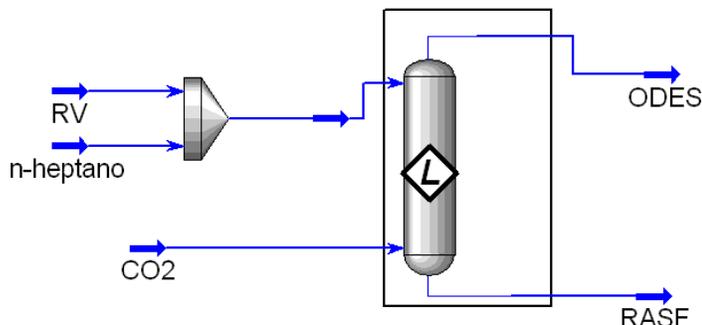


Figura 86. Esquema de processo de extração com pré-diluição.

Os resultados da simulação usando este esquema de processo com uma razão n-heptano/óleo em volume de 10:1 são apresentados na Tabela 45.

Tabela 45. Resultados da simulação da coluna extratora usando CO₂ como solvente e pré-diluição do resíduo de vácuo.

| Variável | RV | n-C7 | CO ₂ | ODES | RASF |
|------------------------------|-----------|----------|-----------------|---------|-----------|
| Temperatura, °C | 36 | 36 | 36 | 35,95 | 36 |
| Pressão, bar | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| Fluxo mássico, Kg/h | 0,1172 | 0,8236 | 0,98607 | 1,88792 | 0,03899 |
| Fluxo molar, Kmol/h | 0.0001306 | 0,008219 | 0.02240 | 0,03068 | 0.0000727 |
| Fração de vapor | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| Densidade, Kg/m ³ | 676,2 | 609,4 | 746,78 | 697,37 | 631,57 |
| Massa Molar média, g/mol | 897 | 100,20 | 44 | 61,52 | 535,59 |

Com a pré-diluição do resíduo de vácuo, o rendimento mássico em ODES (sem incluir o solvente) foi de 68,14%. No entanto este valor é muito alto para a massa de pseudocomponentes leves alimentados na coluna, o qual sugere arraste de pseudocomponentes pesados como pode se verificar na Figura 87.

| Component split fractions | | | |
|---------------------------|------------|------------|--|
| Component | 3 | 4 | |
| C7H16-01 | 1 | 2.1917E-19 | |
| CO2 | 0.99831689 | 0.00168310 | |
| PC509C | 0.99683991 | 0.00316008 | |
| PC525C | 0.99258638 | 0.00741362 | |
| PC553C | 0.97936472 | 0.02063528 | |
| PC581C | 0.96931793 | 0.03068206 | |
| PC608C | 0.95309333 | 0.04690667 | |
| PC635C | 0.93631371 | 0.06368629 | |
| PC676C | 0.88590245 | 0.11409755 | |
| PC732C | 0.74831851 | 0.25168149 | |
| PC786C | 0.46993542 | 0.53006458 | |
| PC919C | 0.46571384 | 0.53428616 | |

Figura 87. Recuperação de pseudo-componentes mediante a extração com CO₂ e pre-diluição do resíduo de vácuo com n-heptano.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que o efeito da prediluição com n-heptano é notável na extração dos pseudo-componentes que compõem o resíduo de vácuo, mesmo que, a extração ainda não seja muito seletiva ao se extrair alguma quantidade dos pseudocomponentes mais pesados (PC732C-PC919C).

Com o intuito de melhorar os resultados obtidos, foi realizada uma análise de sensibilidade das principais variáveis que afetam a extração: temperatura, pressão, razão solvente/óleo e razão co-solvente/óleo, a qual é apresentada a seguir.

6.1.1 Análise de sensibilidade

Todas as simulações desenvolvidas para analisar o efeito das variáveis foram comparadas em termos de rendimento mássico em ODES (sem incluir o solvente), levando em conta a recuperação dos pseudo-componentes.

6.1.1.1 Efeito da Razão Solvente/Óleo

O efeito da razão solvente/óleo foi amplamente avaliado mediante simulações realizadas com a mesma quantidade de solvente usada nas simulações com o propano (1,2 l/h, razão 10:1 em volume), e com quantidades superiores a este valor, de 2, 3, 3.5, 4, 5, 6, 6.5, 7 e 8 l/h para cada uma das simulações. Os valores das outras variáveis permaneceram nos valores fixos:

- Temperatura: 36°C
- Pressão: 180 bar
- Razão n-heptano/óleo em volume: 15:1

A variação do rendimento com as mudanças na razão solvente/óleo é apresentada na Figura 88. Para baixas quantidades de solvente o rendimento em ODES calculado foi alto, já que a solubilização foi total, havendo pouca precipitação dos pseudo-componentes mais pesados. Com o aumento da quantidade de solvente teve-se a precipitação destes pseudo-componentes resultando em um rendimento mais baixo.

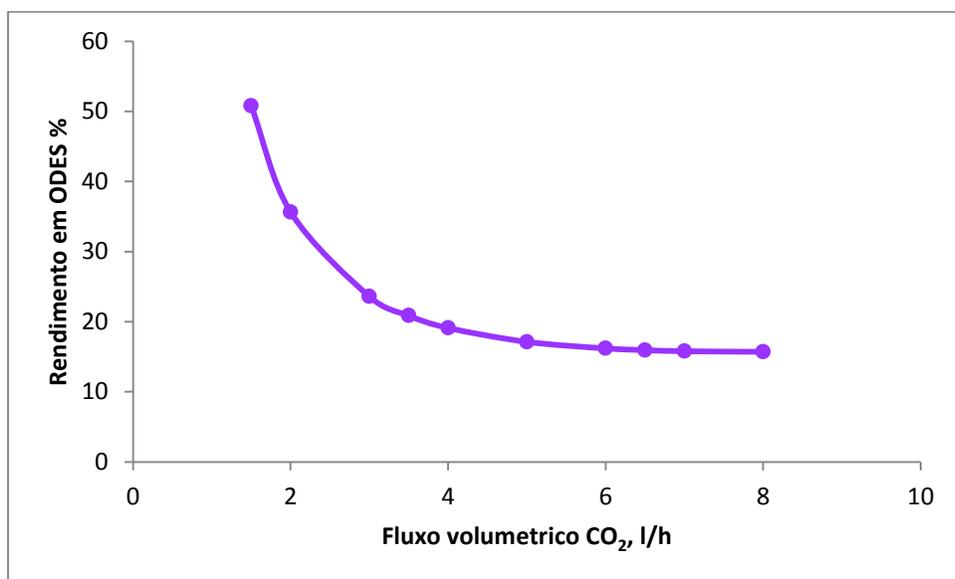


Figura 88. Variação do rendimento mássico em ODES com a razão solvente/óleo.

Nas Figuras 89 e 90 apresenta-se a recuperação de pseudo-componentes para os fluxos volumétricos de solvente de 1,5, 3, 4 e 6 l/h, respectivamente. É possível notar que a separação vai se tornando mais seletiva com o aumento da quantidade de solvente, até atingir um ponto onde a variação não é mais significativa como pode ser observado na Figura 90.

| Component split fractions | | | |
|---------------------------|------------|------------|--|
| Component | 3 | 4 | |
| C7H16-01 | 1 | 3.1579E-18 | |
| CO2 | 0.99784747 | 0.00215252 | |
| PC509C | 0.98434323 | 0.01565676 | |
| PC525C | 0.97490397 | 0.02509603 | |
| PC553C | 0.94986541 | 0.05013458 | |
| PC581C | 0.93045766 | 0.06954233 | |
| PC608C | 0.89630828 | 0.10369172 | |
| PC635C | 0.86062121 | 0.13937879 | |
| PC676C | 0.75409914 | 0.24590086 | |
| PC732C | 0.51554264 | 0.48445736 | |
| PC786C | 0.22088559 | 0.77911441 | |
| ▶ PC919C | 0.24874015 | 0.75125985 | |

| Component split fractions | | | |
|---------------------------|------------|------------|--|
| Component | 3 | 4 | |
| C7H16-01 | 1 | 1.0781E-18 | |
| CO2 | 0.99817813 | 0.00182186 | |
| PC509C | 0.95730515 | 0.04269484 | |
| PC525C | 0.9237499 | 0.07625010 | |
| PC553C | 0.83510309 | 0.16489691 | |
| PC581C | 0.76194863 | 0.23805137 | |
| PC608C | 0.6427951 | 0.3572049 | |
| PC635C | 0.5356489 | 0.4643511 | |
| PC676C | 0.31277483 | 0.68722517 | |
| PC732C | 0.1028284 | 0.8971716 | |
| PC786C | 0.02109450 | 0.9789055 | |
| ▶ PC919C | 0.03992208 | 0.96007791 | |

Figura 89. Recuperação de pseudo-componentes mediante pre-diluição do resíduo de vácuo com n-heptano e extração com 1,5 e 3 l/h de CO₂, respectivamente.

| Component split fractions | | | |
|---------------------------|------------|------------|--|
| Component | 3 | 4 | |
| C7H16-01 | 1 | 1.5565E-19 | |
| CO2 | 0.9985267 | 0.00147330 | |
| PC509C | 0.96929451 | 0.03070548 | |
| PC525C | 0.92750002 | 0.07249998 | |
| PC553C | 0.80586561 | 0.19413439 | |
| PC581C | 0.7053142 | 0.29468579 | |
| PC608C | 0.55453634 | 0.44546366 | |
| PC635C | 0.43063216 | 0.56936784 | |
| PC676C | 0.2135789 | 0.7864211 | |
| PC732C | 0.05680258 | 0.94319742 | |
| PC786C | 0.00977497 | 0.99022502 | |
| ▶ PC919C | 0.02228401 | 0.97771599 | |

| Component split fractions | | | |
|---------------------------|------------|------------|--|
| Component | 3 | 4 | |
| C7H16-01 | 1 | 5.4526E-21 | |
| CO2 | 0.99897144 | 0.00102856 | |
| PC509C | 0.99320468 | 0.00679532 | |
| PC525C | 0.96758611 | 0.03241389 | |
| PC553C | 0.81417021 | 0.18582979 | |
| PC581C | 0.67284045 | 0.32715955 | |
| PC608C | 0.4836228 | 0.5163772 | |
| PC635C | 0.34460209 | 0.65539791 | |
| PC676C | 0.14318334 | 0.85681666 | |
| PC732C | 0.03068675 | 0.96931324 | |
| PC786C | 0.00436764 | 0.99563235 | |
| ▶ PC919C | 0.01246519 | 0.9875348 | |

Figura 90. Recuperação de pseudo-componentes mediante pre-diluição do resíduo de vácuo com n-heptano e extração com 4 e 6 l/h de CO₂, respectivamente.

6.1.1.2 Efeito da razão de n-heptano

Para avaliar o efeito da quantidade de n-heptano usado na pre-diluição do resíduo de vácuo, foram desenvolvidas simulações utilizando as seguintes razões em volume n-heptano/óleo: 4:1, 6:1, 8:1, 10:1, 12:1, 14:1 e 15:1. Os valores das outras variáveis permaneceram fixos nos valores:

- Temperatura: 36°C
- Pressão: 180 bar
- Razão solvente/óleo em volume: 40:1

Os resultados mostram que ao aumentar o n-heptano usado na prediluição aumenta-se o rendimento em óleo desasfaltado. Na Figura 91 é representada a tendência destas variáveis. No entanto, para as duas ultimas razões n-heptano/óleo testadas ocorreu o arraste dos pseudo-componentes mais pesados como pode ser observado na Figura 92.

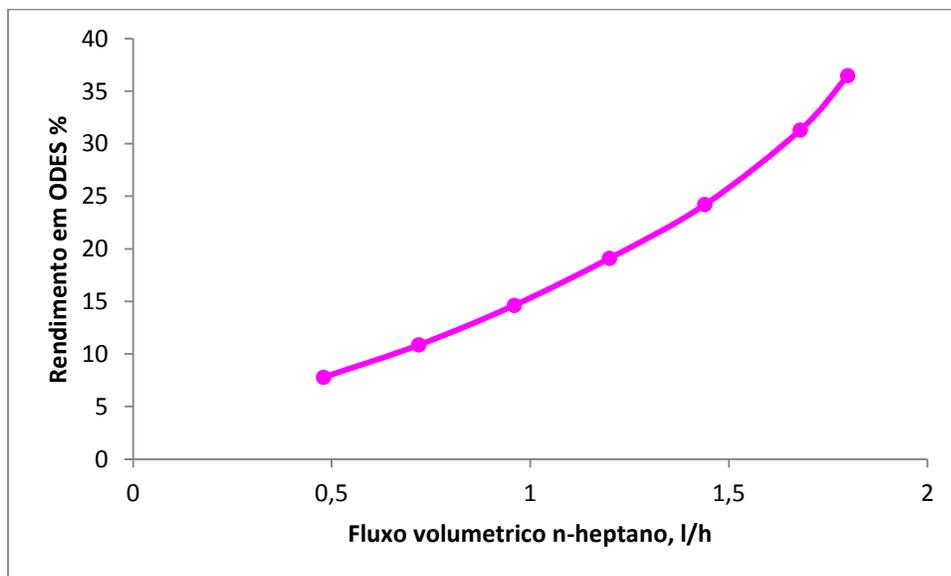


Figura 91. Variação do rendimento mássico em ODES com a razão n-heptano/óleo.

| Component split fractions | | | |
|---------------------------|------------|------------|--|
| Component | 3 | 4 | |
| C7H16-01 | 1 | 5.5943E-20 | |
| CO2 | 0.99865425 | 0.00134574 | |
| PC509C | 0.98696781 | 0.01303218 | |
| PC525C | 0.96182008 | 0.03817991 | |
| PC553C | 0.87226969 | 0.12773031 | |
| PC581C | 0.79402512 | 0.20597488 | |
| PC608C | 0.66866099 | 0.33133901 | |
| PC635C | 0.55477626 | 0.44522374 | |
| PC676C | 0.31858387 | 0.68141613 | |
| PC732C | 0.09995831 | 0.90004168 | |
| PC786C | 0.01924684 | 0.98075315 | |
| ▶ PC919C | 0.03845984 | 0.96154016 | |

| Component split fractions | | | |
|---------------------------|------------|------------|--|
| Component | 3 | 4 | |
| C7H16-01 | 1 | 1.7187E-20 | |
| CO2 | 0.9987885 | 0.00121149 | |
| PC509C | 0.99555313 | 0.00444686 | |
| PC525C | 0.98302521 | 0.01697479 | |
| PC553C | 0.92084398 | 0.07915602 | |
| PC581C | 0.86242984 | 0.13757016 | |
| PC608C | 0.76541726 | 0.23458274 | |
| PC635C | 0.67046397 | 0.32953604 | |
| PC676C | 0.44162754 | 0.55837247 | |
| PC732C | 0.16601182 | 0.83398818 | |
| PC786C | 0.03610072 | 0.96389928 | |
| ▶ PC919C | 0.06381611 | 0.93618388 | |

Figura 92. Recuperação de pseudo-componentes mediante a extração com CO₂ e pre-diluição do resíduo de vácuo com 1,44 e 1,68 l/h de n-heptano respectivamente.

6.1.1.3 Efeito da Temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura foram realizadas simulações em uma faixa próxima a temperatura crítica do CO₂, de 20 a 60°C, fixando o valor das outras variáveis:

- Pressão: 180 bar
- Razão n-heptano/óleo em volume: 15:1
- Razão solvente/óleo em volume: 40:1

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 93.

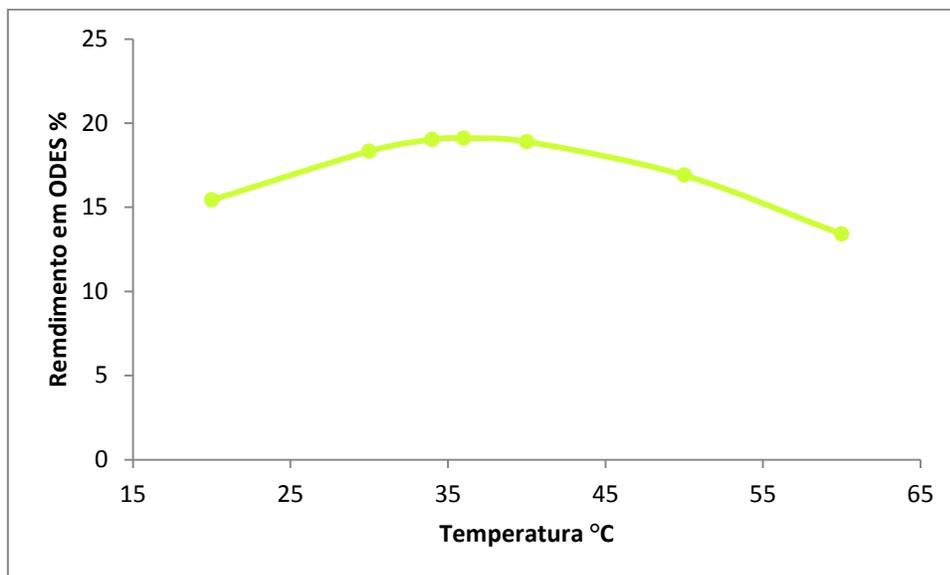


Figura 93. Variação do rendimento mássico em ODES com a temperatura de alimentação.

A Figura 93 mostra um rendimento máximo próximo à temperatura crítica do solvente, com rendimentos mais baixos em temperaturas que estejam afastadas da temperatura crítica. Isto obedece às mudanças na densidade do solvente, a qual é favorecida na região crítica.

6.1.1.4 Efeito da pressão

O efeito da pressão foi avaliado na faixa de 90-250 bar, levando em conta que para pressões inferiores a pressão crítica (73,8 bar) não se conseguiu realizar a extração. Os valores das outras variáveis permaneceram fixos nos seguintes valores:

- Temperatura: 36°C
- Razão n-heptano/óleo em volume: 15:1
- Razão solvente/óleo em volume: 40:1

De acordo com as simulações realizadas, um aumento na pressão ocasiona um aumento no rendimento em ODES, até atingir um ponto máximo, a partir do qual o aumento na pressão não ocasiona mudanças significativas no rendimento. Este comportamento é refletido na Figura 94.

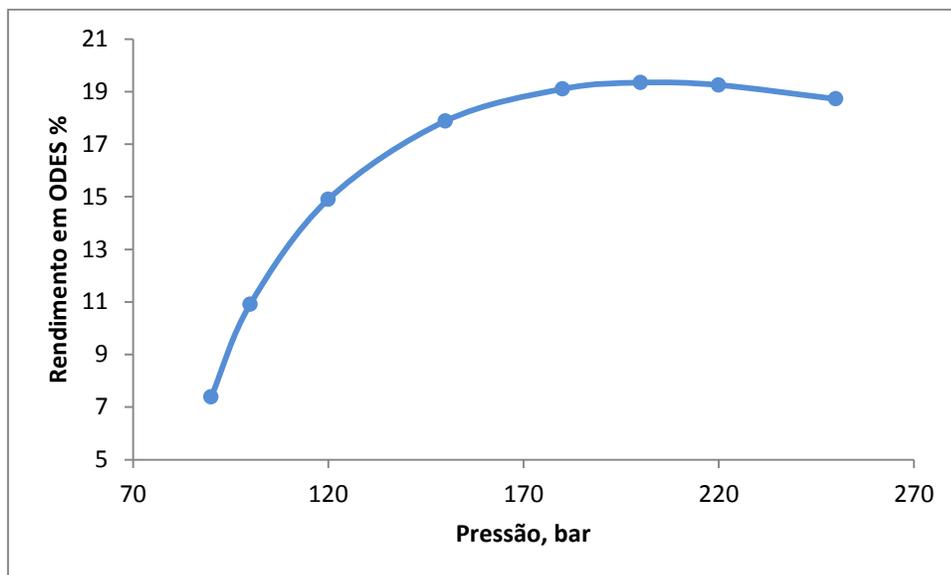


Figura 94. Variação do rendimento mássico em ODES com a pressão de extração.

De acordo com a análise realizado das variáveis foram fixados valores que proporcionam um alto rendimento em ODES, mostrando uma separação seletiva dos pseudo-componentes que compõem o resíduo de vácuo. Estes valores foram:

- Temperatura: 36°C
- Pressão: 180 bar
- Razão n-heptano/óleo em volume: 15:1
- Razão solvente/óleo em volume: 40:1

O rendimento calculado a partir de uma simulação efetuada com os valores anteriores das variáveis foi de 36,47% e a seletividade na extração dos pseudo-componentes é mostrada na Figura 95. Este rendimento é menor que o atingido com o uso de propano como solvente de extração; além disso, a quantidade necessária de CO₂ é maior e se faz necessária a pre-diluição com n-heptano. As condições de temperatura são mais brandas que as usadas na extração com propano enquanto as condições de pressão são mais severas.

| Products | | |
|----------------|----------|---------|
| | ODES | RASF |
| NBP[0]509* (%) | 99.9996 | 0.0004 |
| NBP[0]538* (%) | 99.9999 | 0.0001 |
| NBP[0]562* (%) | 100.0000 | 0.0000 |
| NBP[0]589* (%) | 99.9999 | 0.0001 |
| NBP[0]617* (%) | 99.9970 | 0.0030 |
| NBP[0]649* (%) | 99.0682 | 0.9318 |
| NBP[0]684* (%) | 59.1055 | 40.8945 |
| NBP[0]747* (%) | 10.1454 | 89.8546 |
| NBP[0]840* (%) | 0.2729 | 99.7271 |
| NBP[0]942* (%) | 2.1877 | 97.8123 |

Figura 95. Recuperação de pseudo-componentes na extração com os valores selecionados das variáveis.

6.2 SEPARAÇÃO E RECICLO DO SOLVENTE E CO-SOLVENTE

O esquema de separação do solvente e co-solvente dos produtos da extração e seu reciclo ao processo é apresentado na Figura 96. A temperatura da corrente de ODES á saída da coluna extratora é incrementada até 200°C para vaporizar o CO₂ e o n-heptano existentes nesta corrente. Posteriormente a pressão é diminuída até pressão atmosférica para evitar o arraste dos pseudo-componentes mais leves. Por ultimo, a corrente a alta temperatura e baixa pressão, é levada ao separador de ODES. Para otimizar o processo de troca térmica a corrente de CO₂ recuperado que sai do compressor é utilizada para aquecer a corrente de ODES até a temperatura desejada.

A quantidade de CO₂ presente na corrente de resíduo asfáltico é muito pequena, porém diminui a qualidade do produto final, pelo qual deve ser separada. O tratamento para a separação do CO₂ na corrente de RASF é igual ao descrito para o CO₂ contido no ODES, aquecimento até 200°C e descompressão a pressão atmosférica (Figura 96).

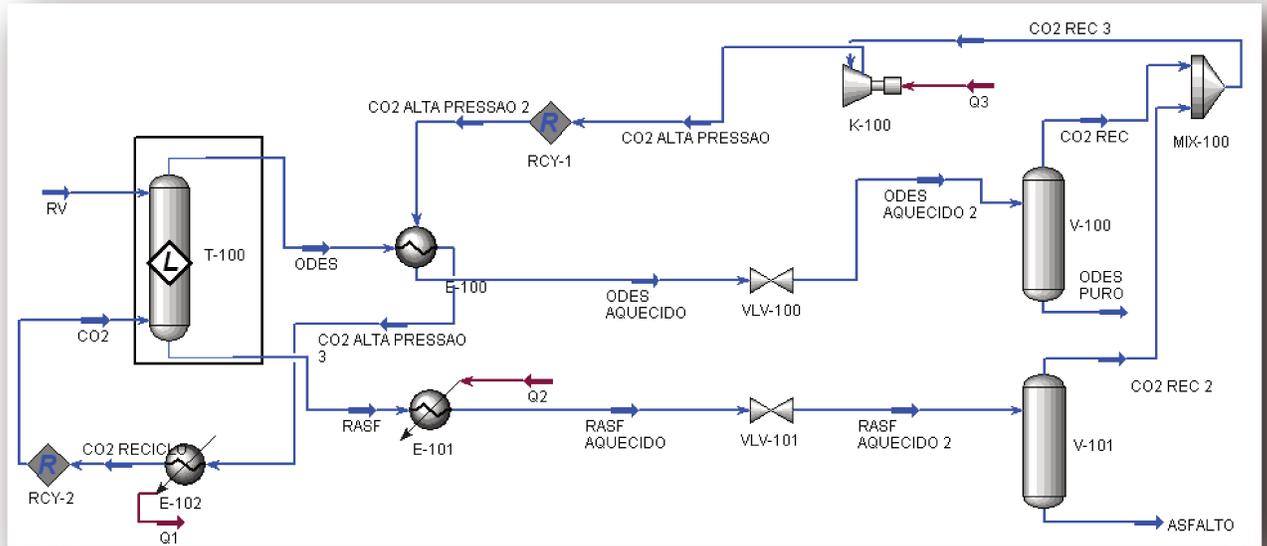


Figura 96. Esquema da separação e reciclo do solvente e co-solvente.

Na Figura seguinte são apresentadas as principais propriedades das correntes no processo de separação e recuperação de CO₂ e n-heptano a partir da corrente de ODES, assim como também a composição de cada uma delas. Nesta Figura é observado que a corrente de CO₂ recuperada não apresenta arraste dos pseudocomponentes e que a corrente de ODES puro não contem nenhuma quantidade de solvente, arrastando só uma pequeníssima quantidade do co-solvente. A pureza calculada para o ODES é de 99,54%, e o CO₂ é recuperado em sua totalidade, os quais são resultados altamente satisfatórios.

| ODES AQUECIDO | | |
|---|--------|------|
| Temperature | 200.0 | C |
| Pressure | 179.7 | bar |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]509 [*]) | 0.0012 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]538 [*]) | 0.0018 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]562 [*]) | 0.0030 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]589 [*]) | 0.0042 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]617 [*]) | 0.0055 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649 [*]) | 0.0032 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684 [*]) | 0.0017 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747 [*]) | 0.0013 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942 [*]) | 0.0001 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Carbon-Dioxide) | 4.1038 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (n-Heptane) | 0.8237 | kg/h |

| ODES PURO | | |
|---|--------|------|
| Temperature | 131.1 | C |
| Pressure | 1.000 | bar |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]509 [*]) | 0.0012 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]538 [*]) | 0.0018 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]562 [*]) | 0.0030 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]589 [*]) | 0.0042 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]617 [*]) | 0.0055 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649 [*]) | 0.0032 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684 [*]) | 0.0017 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747 [*]) | 0.0013 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942 [*]) | 0.0001 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Carbon-Dioxide) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (n-Heptane) | 0.0001 | kg/h |

| CO2 RECUPERADO | | |
|--|--------|----------|
| Temperature | 131.1 | C |
| Pressure | 1.000 | bar |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]509 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]538 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]562 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Molar Flow (NBP[0]589 [*]) | 0.0000 | kgmole/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]617 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942 [*]) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Carbon-Dioxide) | 4.1038 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (n-Heptane) | 0.8235 | kg/h |

Figura 97. Principais propriedades e composições das correntes de separação de CO₂ e n-heptano do ODES.

As propriedades e composição das correntes de separação e recuperação do CO₂ contido na corrente de resíduo asfáltico são apresentadas na Figura 98. A pureza calculada para o resíduo asfáltico é de 99,89%.

| RASF AQUECIDO | | |
|--|------------|----------|
| Temperature | 150.0 | C |
| Pressure | 179.7 | bar |
| Molar Flow | 2.094e-004 | kgmole/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649*) | 0.0063 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684*) | 0.0077 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747*) | 0.0381 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840*) | 0.0250 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942*) | 0.0104 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Carbon-Dioxide) | 0.0049 | kg/h |

| ASFALTO | | |
|--|------------|----------|
| Pressure | 1.000 | bar |
| Molar Flow | 9.920e-005 | kgmole/h |
| Temperature | 157.1 | C |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649*) | 0.0063 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684*) | 0.0077 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747*) | 0.0381 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840*) | 0.0250 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942*) | 0.0104 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Carbon-Dioxide) | 0.0000 | kg/h |

| MAIS CO2 RECUPERADO | | |
|--|------------|----------|
| Temperature | 157.1 | C |
| Pressure | 1.000 | bar |
| Molar Flow | 1.102e-004 | kgmole/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]649*) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]684*) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]747*) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]840*) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (NBP[0]942*) | 0.0000 | kg/h |
| Master Comp Mass Flow (Carbon-Dioxide) | 0.0048 | kg/h |

Figura 98. Principais propriedades e composições das correntes de separação de CO₂ do RASF.

Os requerimentos energéticos para o processo de separação e reciclo do solvente e co-solvente são resumidos na Tabela 46.

Tabela 46. Requerimento energético no processo de separação e reciclo do solvente e co-solvente para o processamento de 2,880 l/d de resíduo de vácuo com uma razão solvente/óleo de 40:1.

| Nomes da corrente | Tipo de utilidade | Valor | Unidades |
|-------------------|----------------------|-------|----------|
| Q-1 | Água de esfriamento | 3306 | kJ/h |
| Q-2 | Vapor de aquecimento | 22,35 | kJ/h |
| Q-3 | Energia Elétrica | 3314 | kJ/h |

6.2.1 Quantidade de produtos obtida

Na Tabela 47 são comparadas as quantidades de ODES e RASF obtidas usando CO₂ como solvente de extração (e pre-diluição com n-heptano) e usando Propano. Em adição, são comparadas a pureza dos produtos e suas principais características.

Tabela 47. Comparação quantidade e características dos produtos obtidos mediante a extração com propano e CO₂.

| Solvente usado na extração | Quantidade de ODES, l/dia | Pureza | Massa molar, g/mol | Viscosidade a 60°C, cSt | Densidade a 20°C (Kg/m ³) |
|----------------------------|---------------------------|--------|--------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| CO2 e n-heptano | 1,102 | 99,54 | 726,2 | 325,1 | 941,2 |
| Propano | 1,339 | 99,07 | 659,6 | 220,3 | 936,2 |
| Solvente usado na extração | Quantidade de RASF, l/dia | Pureza | Massa molar, g/mol | Viscosidade a 135°C, cSt | Densidade Kg/m ³ |
| CO2 e n-heptano | 1,813 | 99,89 | 1037 | 486,3 | 999,3 |
| Propano | 1,541 | 99,42 | 1007 | 439,9 | 1000 |

Observa-se que a quantidade de óleo desasfaltado obtida é superior ao usar propano como solvente de extração, obtendo-se um material de menor massa molar e menor viscosidade que aquele obtido usando CO₂ e n-heptano. A densidade do ODES para os dois casos é muito similar. No caso do resíduo asfáltico, é obtida uma maior quantidade ao se extrair o óleo com CO₂ e n-heptano; este resíduo asfáltico possui maior massa molar e viscosidade. A densidade ao igual que no caso do óleo desasfaltado foi muito similar para ambos os solventes usados.

Por outra parte, a recuperação do CO₂ e n-heptano evidenciam maior facilidade que a recuperação do propano, ao se obter produtos de maior pureza.

Considerando todo o anterior, pode se concluir que a extração com propano é mais seletiva dentro da faixa de condições estudadas para cada caso, obtendo-se maior quantidade de óleo desasfaltado, e com melhores propriedades (menor massa molar, densidade e viscosidade).

6.3 CUSTOS PRELIMINARES DO PROCESSO

Outro dos fatores importantes para avaliar o desempenho do dióxido de carbono como solvente supercrítico no processo de extração é o custo preliminar do processo. Estes custos foram estimados como custos operacionais dos suprimentos de energia necessários para

realizar o processo de extração, incluindo a separação e reciclo do solvente e co-solvente. Os resultados foram comparados com os custos preliminares do processo usando propano como solvente e são apresentados na Tabela 48. Para os dois casos, os custos correspondem ao processamento de 2,88 litros de resíduo de vácuo por dia.

Tabela 48. Comparação custos operacionais preliminares dos processos de extração com CO₂ e propano.

| Custos operacionais preliminares | | |
|--|--|--|
| Tipo de utilidade | Consumo médio usando CO ₂ como solvente, kJ/h | Consumo médio usando Propano como solvente, kJ/h |
| Energia elétrica | 3314 | 75,92 |
| Vapor aquecimento | 22,35 | 178,63 |
| Água esfriamento | 3306 | 230 |
| Custo em dólares US\$ ¹⁴ /ano | | |
| Energia elétrica ¹⁵ | 1160,62 | 26,59 |
| Vapor aquecimento ¹⁶ | 12,70 | 95,27 |
| Água esfriamento ¹⁷ | 8,714 | 1,962 |
| TOTAL | 1182,03 | 123,822 |

Os custos operacionais preliminares calculados para a extração supercrítica usando CO₂ foram muito superiores aos custos operacionais calculados usando propano. Esta grande diferença é ocasionada devido a que para atingir a extração de um resíduo de vácuo usando CO₂ como solvente deve ser usada uma pressão muito superior à pressão necessária para realizar o mesmo processo usando propano como solvente.

¹⁴ Taxa de conversão R\$/US\$=1,6645

¹⁵ Tarifa média reportada pela ANEEL em setembro de 2010 para o setor industrial, R\$/MWh 242,91

¹⁶ Tarifa média reportada pela guia de custos de IChem Education Subject Group, <http://ed.icheme.org/costs.html>

6.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A extração supercrítica do resíduo de vácuo com propano mostra-se mais promissória que a extração usando CO₂, já que o primeiro solvente apresenta maior seletividade ao extrair os pseudocomponentes leves que conformam o resíduo de vácuo caracterizado, produzindo um óleo desasfaltado de menor massa molar, densidade e viscosidade. Além disso, a quantidade necessária de propano é menor para um rendimento em ODES dado, e não necessita adição de nenhum co-solvente.

Enquanto as condições operacionais de temperatura e pressão, na extração usando propano deve usar-se uma temperatura superior à requerida usando CO₂, mas a pressão de extração deve ser muito maior com este último solvente, o qual ocasiona um grande incremento nos custos operacionais preliminares calculados para o processo de extração e reciclo do solvente.

Outro incremento nos custos operacionais preliminares é o gasto energético decorrente do incremento da temperatura da corrente ODES + SOLVENTE (saída da coluna extratora) na etapa de separação do solvente e co-solvente, devido a quantidade de CO₂ usada no processo.

CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1 CONCLUSÕES

- O uso de correlações validadas para substâncias aromáticas com altos pontos de ebulição, na estimativa de propriedades de asfaltenos fornece boas estimativas que representam um avanço na caracterização deste tipo de moléculas;
- A representação dos equilíbrios binários e ternários concorda satisfatoriamente com os estudos anteriores apresentados na literatura sobre este tipo de sistemas. Esta concordância valida a metodologia empregada para a caracterização das substâncias complexas no simulador, assim como o modelo termodinâmico selecionado para a modelagem dos sistemas, que neste caso foi o modelo de *Predictive Soave Redlich Kwong*;
- Os diagramas de equilíbrio construídos permitiram efetuar análise do equilíbrio de fases, calcular a temperatura crítica inferior da solução e analisar o comportamento das fases no equilíbrio com mudanças na pressão e temperatura, visando a definição das melhores condições operacionais na coluna extratora usada para a desasfaltação;
- A caracterização do resíduo de vácuo do petróleo em estudo contribui com o “up-grade” de resíduos pesados, já que permite fazer simulações de processos nos quais esteja envolvido este tipo de frações do petróleo. O uso de dados experimentais para a caracterização, assim como a escolha adequada do modelo termodinâmico para a modelagem é fundamental para garantir o sucesso das simulações;
- Os resultados obtidos por meio da simulação de uma unidade virtual de desasfaltação de resíduos de vácuo em estado estacionário mostram o grau de separação atingida, ao separar o resíduo de vácuo em uma corrente muito mais leve com pseudo-componentes de ponto de ebulição dentro da faixa especificada, e outra corrente mais pesada. A metodologia empregada para determinar as melhores condições operacionais apresentou bom

desempenho, permitindo estabelecer faixas das principais variáveis analisadas e obter uma maior quantidade de óleo desasfaltado;

- As propriedades calculadas para o óleo desasfaltado foram satisfatórias ao se comparar com dados experimentais determinados na planta piloto de desasfaltação supercrítica; isto verifica o sucesso da simulação, tanto na caracterização da matéria prima, quanto ao modelo termodinâmico e procedimentos de simulação adotados;
- As simulações no regime dinâmico permitiram obter uma estimativa do tempo de extração, e analisar o comportamento das variáveis durante determinado tempo;
- Ao se comparar o propano e o CO₂ como solventes para extração do resíduo de vácuo caracterizado, escolheu-se o propano, já que este solvente mostrou maior seletividade pelo óleo desasfaltado, obtendo-se melhores propriedades neste produto, a um menor custo operacional;
- A unidade virtual desenvolvida permite a análise dos produtos da desasfaltação, além de variações nas condições operacionais com mudanças nos equipamentos e configuração geral do processo, estudos de “scale-up” e de otimização para o processo de refino aplicado á produção de óleo lubrificante;
- Por meio do conjunto integrado de ferramentas de simulação da série *ASPEN ONE* é possível usar diferentes software e extensões dos mesmos (*ASPEN HYSYS*®, *ASPEN PLUS*® e *InfoChem Multiflash*), e importar e exportar resultados ao software base escolhido para a simulação (neste caso *ASPEN HYSYS*®). Isso constitui uma grande vantagem na precisão das simulações ao ter-se a possibilidade de escolher as ferramentas disponíveis mais adequadas para cada caso dentro do conjunto de software.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a finalidade de dar continuidade ao projeto, são apresentadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Aprimorar o estudo do equilíbrio das fases envolvidas no processo de desasfaltação, assim como a simulação do processo propriamente dita, mediante a determinação experimental de dados de equilíbrio dos sistemas envolvidos no processo. Com isto, será possível ajustar os parâmetros dos modelos termodinâmicos empregados como o caso do modelo PC-SAFT;
- Ajustar a unidade de desasfaltação desenvolvida com resultados obtidos da planta piloto (existente nos laboratórios¹⁷ da Faculdade da Engenharia Química) usando o mesmo resíduo de vácuo que foi caracterizado no desenvolvimento da unidade virtual e as mesmas condições operacionais.
- Utilizar a metodologia de “*lumping*” na caracterização do resíduo de vácuo, para ganhar especificidade nos produtos da desasfaltação obtidos e, assim, obter maior informação sobre a qualidade do óleo desasfaltado.
- Estudar o controle da unidade de desasfaltação baseado no desenvolvimento da simulação no estado dinâmico.

¹⁷ Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado LOPCA
Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação LDPS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARCE-CASTILLO, P. F. Modelagem do Equilíbrio de Fases em Misturas de Dióxido de Carbono Supercrítico e Compostos presentes em Produtos Naturais. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 222 p. Tese (Mestrado).
- ARCE-CASTILLO, P. F. Modelagem do Equilíbrio Multifásico e de fenômenos Críticos em Sistemas Ternários contendo Dióxido de Carbono + Polímero + Co-solvente usando equações de estado. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 274 p. Tese (Doutorado).
- BALLESTEROS, J. A. H. Estudo e caracterização de frações pesadas de petróleo obtidas de destilação molecular e definição das propriedades físico-químicas para a modelagem deste processo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. Tese (Mestrado).
- BATISTELLA, C. B. et al. Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation an optimization. *Petroleum Science And Technology*, Estados Unidos, v. 24, n. 3-4, p. 275-283, 2006.
- BATISTELLA, C. B. et al. Clarificação de óleos lubrificantes através da destilação molecular centrífuga. *Revista Petroquímica, Petróleo, Gás & Química*, 2007.
- BERET, S., e Prausnitz, J.M., *AIChE J.*, v. 26, p. 1123 (1975) citado em Sadus, J., e Wei, Y.S. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria, *AIChE Journal*, v. 46, p. 169, 2000.
- BOSS, E. A. Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 121 p. Tese (Mestrado).
- BRUNNER, G. Industrial process development countercurrent multistage gas extraction (SFE) process. *Journal of Supercritical Fluids* v. 13 , p. 283-301, 1998.
- BUDANT, Daniel. Comportamento de fases a alta pressão de frações pesadas do petróleo em propano e n-butano. Curitiba: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Universidade Federal do Paraná. 2008. 83 p. Tese (Mestrado).
- CAO, F. et al. Process analysys of the extract unit of vacuum residue through mixed C₄ solvent for deasphalting. *Chemical Engineering and processing*, v. 49, p. 91-96, 2010.
- CARDENAS, V. O. et al. Building up molecules and mixtures for ternary diagram analyses for deasphalting supercritical process development. *19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, ESCAPE 19*, 2009.
- CENPES-PETROBRAS. Caracterização toxicologica dos óleos básicos produzidos pela petrobras. Relatório técnico, Rio de Janeiro, 2002.

- CERVI, G. An application of phase equilibrium phenomena in the supercritical region for oil refining at AgipPlas refinery in Livorno. European federation of Chemical Engineers Meeting, Livorno, 1989.
- CRAUSE, J. C.; NIEUWOUDT I. Paraffin wax fractionation: state of the art vs. supercritical fluid fractionation. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 27, p. 39-54, 2002.
- DA SILVA, A. C. Asfaltenos em Petroleos Brasileiros: Agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões. Campinas: Faculdade Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 284 p. Tese (Doutorado).
- DIAZ, M. S.; BRIGNOLE, E. A. Modeling and optimization of supercritical fluid processes. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 47, p. 611-617, 2009.
- ECKERMAN, B.; VOGELPOHL, A. Deasphaltization and demetalling of heavy crude oils and distillation residues with CO₂. *Chemical Engineering and Technology*, v. 13, p. 258-264, 1990.
- ESPINOSA, S.N. Procesamiento Supercritico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización. Bahía Blanca: Planta Piloto de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, 2001. 312 p. Tesis (Doctorado).
- FAZLALI, A.; MODARRES, H.; MONSOORI, G. A. Phase behavior prediction of complex petroleum fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 179, p. 297-317, 2001.
- FERNANDES, J. et al. Non-isothermal dynamic model of a supercritical fluid extraction packed column. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 41, p. 20-30, 2007.
- FURIMSKY, E. Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds. In: *Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds*, por Edward Furimsky, 15-17. Oxford: Elsevier, 2007.
- FRANCISCO, M. A. et al. Solvent deasphalting: selective sulfonation chemistry of petroleum asphaltenes and resids. *Energy & Fuels*, 2010.
- GONÇALVES, M. L. et al. Investigation of petroleum medium fractions and distillation residues from Brazilian crude oils by thermogravimetry. *Fuel*, v. 85, p. 1151-1152, 2005.
- GROENZIN, H.; MULLINS, O. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from various sources. *Energy & Fuels*, p. 683-684, 2000.
- GUERRIERI, P. Y. Modelagem e Simulação do Equilíbrio de Fases em Plantas de Polietileno utilizando a Equação de Estado PC-SAFT. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 294 p. Tese (Mestrado).
- HEMPTINNE, J. C. P. et al. Application to Petroleum Engineering of Statistical Thermodynamics Based Equations of State. *Oil & Gas Science and Technology*, v. 61, n. 3, p. 363-386, 2006.
- HILDEBRAND, J. H.; PRAUSNITZ, J. M.; SCOTT, R. L. *Regular Solutions*. New York: Van Nostrand-Reinhold Company, 1970.

- HOUDE, E. J.; McGRATH, M. J. *REFINING: Residue Upgrading*. Texas: Foster Wheeler and Honeywell Company, 2006.
- IQBAL, R. et al. Unlocking current refinery constraints. *PQT Q2*, 2008.
- JAIN, A.K.; CHOPRA, S. J. *Upgrading Petroleum Residues with Solvent Deasphalting Technology*. Research & Development Centre, India, 1999.
- JAMES, H.G.; GLENN, E. H. *Petroleum Refining, Techonolgy and Economics*. New York: Marcel Dekker, 2001.
- KOROISHI, T. E. et al. "Representação das curvas de equilíbrio para o processo de desasfaltação supercrítica." *4º PDPETRO*. Campinas, Outubro de 2007.
- KRUKONIS, V. J.; MCHUGH, M. A. *Supercritical Fluid Extraction*. Washington: Butterworth-Heinemann, 1994.
- LOPES, M. S. et al. Extensão da Curva PEV- Ponto de Ebulição Verdadeiro Obtidas pelo Processo de Destilação Molecular. *Revista Petroquímica, Petróleo, Gás & Química*, p. 69-73, 2008.
- LEON, O. et al. Structural Characterization, Self-association, and Stability Behavior. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 6-10, 2000.
- LIU, Z. M. et al. Phase Equilibria of the CO₂ Crude Oil System and Precipitation of Heavy Components Induced by Supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 16, n. 1 , p. 27-31, 1999.
- LUO, P.; GU, Y. Characterization of a hevly oil-propane system in the presence or absence of asphaltene precipitation. *Fluid Phase Equilibria* 277, 2009.
- LUO, P.; WANG, X.; GU, Y. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 291, p. 103-110, 2010.
- MACIEL M. R. W. et al. Separating asphaltenes from lube oil through supercritical deasphalting considering experimental and virtual plants and thermodynamic analysys. 10th International]symposium on Process Systems Engineering, 2009.
- MACIEJ, R.; COTTERMAN, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Phase Equilibria in Supercritical Propane Systems for Separation of Continuous Oil Mixtures. *Eng. Chem. Res.* v. 26, p. 731-737, 1987.
- Mc HUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*. 2nd. Washington: Butterworth-Heinemann, 1994.
- MEHL, A. et al. Atmospheric distillation residuum extraction with supercritical propane: a study of the process variables influence. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 3, n. 1, p. 1-9, 2009.
- MOSCHOPEDIS, S. E.; FRYER, J. F.; SPEIGHT, J. G. Investigation of asphaltene molecular weights. *Fuel*, v. 55, p. 228-232, 1976.

- MÜHLBAUER, A. L.; RAAL, J. D. Computation and thermodynamic interpretation of high-pressure vapor-liquid equilibrium. *A review, Chemical Engineering Journal*, v. 60, p. 1-30, 1995.
- MULLINS, O. et al. *Asfaltenos, Heavy Oils and Petroleomics*. New York: Springer, 2007.
- MURGICH, J.; RODRIGUEZ J. M.; ARAY, Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy & Fuels*, v. 71, 1995.
- MURRAY, R. G. *Upgrading petroleum residues and heavy oils*. New York: Marcel Dekker, 1994.
- PACHECO, J. H.; ÁLVAREZ, F.; MARTÍNEZ, J. M. Morphology of aggregated asphaltene structural models. *Energy & Fuels*, p. 1677-1678, 2004.
- PANG, W. et al. Compositional analysis of deasphalted oils from Arabian crude and their hydrocracked products. *Fuel Processing Technology*, 2010.
- PENELOUX, A.; RAUZY, E.; FREZE, R. A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes, *Fluid Phase Eq.*, v. 8, p. 7-23, 1982.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Third edition. Prentice Hall, 1999.
- RAMIREZ M. M.; BOROLE, A. P. Biocatalysis in Oil Refining: Studies in Surface Science and Catalysis. *Cap II: Conventional Refining Processes*. v. 164, p. 47-48, 2007.
- RANA, M. S. et al. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, v. 86, p. 1216-1231, 2006.
- RIAZI, M.R. *Prediction of Thermophysical Properties of Petroleum Fractions*, Doctoral Dissertation, Department of Chemical Engineering, Pennsylvania State University, University Park, PA, 1979.
- RIAZI, M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. Philadelphia: ASTM International Standards Worldwide, 2005.
- ROCHA, E. R. L. et al. Valoração de Petróleo Pesado Utilizando Destilador Molecular Nacional. *Petro & Química*, v. 316, p. 49-53, 2009.
- ROGEL, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. *Colloids and surfaces*, v. 86, 1995.
- ROSA, T. V. P.; MEIRELES, A. M. A. Supercritical technology in Brazil: system investigated (1994-2003). *Journal of Supercritical Fluids*, v. 34, p. 109, 2005.
- SAMANO, V. et al. A batch reactor study of the effect of deasphalting on hydrotreating of heavy oil. *Catalysis Today*, v. 150, p. 264-271, 2010.

SANTOS, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Cammpinas, 2005. 216 p. Tese (Doutorado).

SBAITE, P. et al. Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation and optimization . *Petroleum Science and Technology*, v. 24, n. 3, p. 275-283, 2006.

SCHWARZ C. E.; NIEUWOUDT, I. Phase equilibrium of propane and alkanes Part I. Experimental procedures, dotriacontane equilibrium and EOS modelling, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 27 p. 133-144, 2003.

SHI, T. P. et al. Characterizing Petroleum vacuum residue by supercritical fluid extraction and fractionation. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 36, p. 3988-3992, 1997.

SIHNHOVEN, M. et al. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends in Food Science and Technology*, v. 10, p. 217-220, 1999.

SIAUW, H. Nonconventional residuum upgrading by solvent deasphalting and fluid catalytic cracking. *Energy & Fuels*, v. 11, p. 1127-1136, 1997.

SISKIN, M. et al. Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking. *Energy & Fuels*, p. 1232-1233, 2006.

SPEIGHT, J. G.; MITCHELL, D. L. The solubility of asphaltenes in hydrocarbons solvents. *Fuel*, 1973.

SPEIGHT, J. G. *The chemistry and Technology of Petroleum*. New York: Marcel Dekker, 1991.

SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. New York: CRC Press, 2006.

TING, D. et al. Application of the PC-SAFT equation of state to asphaltene phase behavior. *Asphaltenes, heavy oil and petroleomics*, Springer, 2007.

TREYBAL, R.E. *Mass-transfer operations*. 3 ed. Auckland: McGraw-Hill, 1982.

VALDERRAMA, J.O.; ROJAS, A. Equilibrio entre fases en sistemas que contienen fluidos supercríticos usando el simulador comercial ChemCAD III. *Información Tecnológica*, v. 10, n. 1, p. 105-108, 1999.

VARGAS, F. M. et al. Modeling asphaltene phase behavior in crude oil systems using the perturbed chain form of the statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 1140-1146, 2009.

VERSTRAETE, J. J. et al. Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions. *Chemical Engineering Science*, p. 311-312, 2010.

SOTO, L. V. et al. Application of molecular simulation to calculate miscibility of a model asphaltene molecule. v.103, 2005.

WAINTRAUB, S. et al. Conversion of a deasphalting unit for use in the process of supercritical solvent recovery. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 17, n. 3, 2000.

WILSON, R. E.; KEITH, P. C.; HAYLETT, R. E. Liquid propane: Use in Dewaxing, Deasphalting, and Reining Heavy Oils. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 28, n. 9, p. 1065-1078, 1936.

WUDONG, L. et al. Simulation and optimization of the extract segment of solvent deasphalting plant. *Computers and Applied Chemistry*, v. 26, p. 455-460, 2009.

CHUNMING, X. et al. Correlation between feedstock SARA components and FCC product yields. *Fuel*, p. 669-974, 2005.

ZAJAC, G.W.; SETHI, N. K. Molecular imaging petroleum asphaltenes by scanning tunneling microscopy: verification of structure of ¹³C and proton nuclear magnetic resonance data. *Scanning Microscopy*, p. 463-470, 1994.

ZHANG, J. et al. Prediction of critical properties of non-polar compounds, petroleum and coal-tar liquids. *Fluid Phase Equilibria* v. 149, p. 103-109, 1998.

ZHAO, S.; WANG, R.; SHIXIOIN, L. High-Pressure Phase Behavior and Equilibria for Chinese Petroleum Residua and Light Hydrocarbon Systems. Part II. *Petroleum Science and Technology*, v. 24, p. 297-318, 2006.

ZHAO, Y.; WEI, F. Simultaneous removal of asphaltenes and water from water - in- bitumen emulsion. *Fuel Processing Technology*, 2008.

ANEXOS

ANEXO I. Estimativa da Temperatura de Ebulição, de Propriedades Críticas e do Fator Acêntrico.

As constantes críticas são características importantes dos compostos puros e misturas, e são usadas nas correlações dos estados correspondentes e nas equações de estado (EOS) para cálculos PVT e de diversas propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte. Em consequência, são parâmetros comumente usados pelos simuladores de processos na modelagem de substâncias indisponíveis nos bancos de dados.

A metodologia usada para obter as propriedades críticas de hidrocarbonetos ou frações pesadas de petróleo foi desenvolvida principalmente com base nos dados experimentais disponíveis de hidrocarbonetos puros geralmente até C₁₈. Propriedades como ponto de ebulição e a gravidade específica são os parâmetros mais facilmente mensuráveis e apropriados para realizar caracterizações, depois estão massa molar e índice de refração. A viscosidade e a razão carbono/hidrogênio devem ser usadas como uma última opção na predição de propriedades de hidrocarbonetos (Riazi, 2005).

A seguir, é apresentada uma revisão das correlações para a estimativa de propriedades críticas aplicáveis a petróleos e derivados do petróleo.

Winn (1957) desenvolveu métodos gráficos para a estimativa de várias propriedades físicas incluindo massa molar, pressão e temperatura críticas, a partir do ponto de ebulição e da gravidade específica. Estes gráficos foram reduzidos a equações para aplicações computacionais por Riazi (1979) e depois reportadas por Sim e Daubert (1980).

Cavett (1962) desenvolveu correlações empíricas para T_c e P_c em termos do ponto de ebulição e da densidade API. Em alguns casos, estas correlações fornecem boas estimativas para frações de petróleo de destilados leves e médios.

Kesler e Lee (1976) propuseram correlações para estimar P_c e T_c a partir da massa molar, sendo estas correlações recomendadas para substâncias com massa molar na faixa de 70-700 g/mol (~C₅-C₅₀).

Riazi e Daubert (1980) propuseram equações simplificadas para o cálculo de T_c e P_c de hidrocarbonetos na faixa de C_5 - C_{20} , na faixa de massa molar de 70-300 g/mol e ponto normal de ebulição na faixa de 80-650°F, as quais foram substituídas por outras com maior precisão e adotadas pelo API (*American Petroleum Institute*). Estas correlações têm sido usadas em muitos softwares industriais com o nome método API.

Twu (1984) correlacionou as propriedades críticas, a gravidade específica e a massa molar dos n-alcenos com o ponto de ebulição. A diferença entre a gravidade específica de um hidrocarboneto de outro grupo com a gravidade específica do n-alceno foi usada como segundo parâmetro para correlacionar propriedades de hidrocarbonetos de diferentes grupos. Este tipo de correlação, conhecida como “*perturbation expansion*” foi introduzida por Kesler, Lee e Sandler (KLS) em 1979, e melhorada depois por Lin e Chao (1984) correlacionando com alcanos desde C_1 até C_{20} . Para hidrocarbonetos pesados, Twu usou as propriedades críticas calculadas a partir de dados de pressão de vapor para expandir o banco de dados de constantes críticas de hidrocarbonetos puros, usando propriedades dos n-alcenos desde C_1 - C_{100} . Por isso, as correlações de Twu têm uma ampla faixa de aplicabilidade (Riazi, 2005). A faixa do ponto normal de ebulição dos sistemas investigados inclui até 1778 R e a gravidade específica até 1,436. Esta correlação tem sido amplamente testada em compostos de tipo parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, além de líquidos com alto conteúdo de carbono, encontrando que é superior a outras correlações baseadas em ponto de ebulição e gravidade específica.

Baseados nas propriedades críticas de compostos aromáticos, Tsonopoulos et al. (1986) propuseram correlações para a estimativa de T_c e P_c para líquidos derivados do carvão e frações ricas em aromáticos.

Zhang et al. (1998) melhoraram as correlações propostas por Twu mediante a introdução de dados críticos recomendados pela IUPAC (incluindo maior número de compostos aromáticos) no banco de dados para a estimativa das constantes no cálculo de T_c , P_c e V_c . Encontrou-se uma significativa melhora sobre todas as correlações generalizadas anteriores. Em Zhao et al. (2004) é apresentada uma correlação adicional para estimar a temperatura de

ebulição de frações de resíduo de petróleo a ser usada na determinação da densidade crítica na metodologia proposta por Zhang et al. (1998).

De acordo com a revisão da literatura, escolheu-se a combinação destas últimas metodologias (Zhang, 1998 e Zhao, 2004) para a estimativa das propriedades críticas dos asfaltenos, levando-se em conta que estes são frações altamente pesadas e polares. A faixa de aplicabilidade destas correlações são 1414,74 K para T_c , 1 atm para P_c é 0,1867 g/cm³ para d_c . As equações são descritas a seguir.

1. As propriedades para o n-alcano são estimadas a partir de:

$$T_b^0 = 111,636 \cdot \left[\frac{(1+0,13696461 \cdot \zeta_{tb} + 0,92635220 \cdot 10^{-2} \cdot \zeta_{tb}^2)}{(1+0,44162923 \cdot 10^{-1} \cdot \zeta_{tb} + 0,73097615 \cdot 10^{-3} \cdot \zeta_{tb}^2)} \right] \quad (\text{Eq. A.1})$$

$$T_c^0 / T_b^0 = 1,7071 \cdot \left[\frac{(1+0,20756019 \cdot 10^{-1} \cdot \zeta_{tc} + 0,98431965 \cdot 10^{-3} \cdot \zeta_{tc}^2)}{(1+0,23293035 \cdot 10^{-1} \cdot \zeta_{tc} + 0,16839807 \cdot 10^{-2} \cdot \zeta_{tc}^2)} \right] \quad (\text{Eq. A.2})$$

$$P_c^0 = 4,872 \cdot \left[\frac{(1+0,24434610 \cdot 10^{-2} \cdot \zeta_{pc} + 0,43087800 \cdot 10^{-4} \cdot \zeta_{pc}^2)}{(1+0,16088038 \cdot 10^{-1} \cdot \zeta_{pc} + 0,20717865 \cdot 10^{-2} \cdot \zeta_{pc}^2)} \right] \quad (\text{Eq. A.3})$$

$$SG^0 = 0,6262 \cdot \left[\frac{(1+0,6687821 \cdot 10^{-1} \cdot \zeta_{sg} + 0,59212241 \cdot 10^{-2} \cdot \zeta_{sg}^2)}{(1+0,62791972 \cdot 10^{-1} \cdot \zeta_{sg} + 0,42682682 \cdot 10^{-2} \cdot \zeta_{sg}^2)} \right] \quad (\text{Eq. A.4})$$

$$V_c^0 T_c^0 = 0,18792102 \cdot 10^5 \cdot \left[\frac{1+0,89331074 \cdot 10^{-1} \cdot \zeta_{vc} + 0,84891811 \cdot 10^{-3} \cdot \zeta_{vc}^2}{1+0,20935548 \cdot 10^{-2} \cdot \zeta_{vc}} \right] \quad (\text{Eq. A.5})$$

$$d_c^0 = MW^0 / V_c^0 \quad (\text{Eq. A.6})$$

$$\zeta_{tb} = (MW^0 - 16,0426)^{2/3} \quad (\text{Eq. A.7})$$

$$\zeta_{tc} = (MW^0 - 16,0426)^{2/3} \quad (\text{Eq. A.8})$$

$$\zeta_{pc} = (MW^0 - 30,0694)^{2/3} \quad (\text{Eq. A.9})$$

$$\zeta_{sg} = (MW^0 - 72,1486)^{2/3} \quad (\text{Eq. A.10})$$

$$\zeta_{vc} = MW^0 - 16,0426 \quad (\text{Eq. A.11})$$

2. As propriedades para hidrocarbonetos como perturbações dos n-alcenos são calculadas a partir de:

$$T_c = T_c^0 + (-17985,73 + 27924,74/SG - 10655,7/SG^2) \cdot DSG_T + (121794,1 - 182527,9/SG + 68835,68/SG^2) \cdot DSG_T^2 + (-248434,0 + 405746,3/SG - 172937,8/SG^2) \cdot DSG_T^3 \quad (\text{Eq. A.12})$$

$$P_c = (T_c/V_c) + (P_c^0 \cdot V_c^0/T_c^0 + (0,1189386 - 165,3547/T_c + 55837,03/T_c^2) \cdot DT_P + (-0,7808771 \cdot 10^{-3} + 1,039758/T_c - 307,2315/T_c^2) \cdot DT_P^2) \quad (\text{Eq. A.13})$$

$$d_c = d_c^0 + 0,8968712 \cdot 10^{-4} \cdot T_b^{1,190848} \cdot DSG_d^{0,5158538} \quad (\text{Eq. A.14})$$

$$d_c = d_c^0 + 0,896 \cdot 10^{-4} \cdot T_b^{1,190} \cdot DSG_d^{0,515} \quad (\text{Eq. A.15})$$

$$V_c = MW/d_c \quad (\text{Eq. A.16})$$

$$DT_P = T_c - T_c^0 \quad (\text{Eq. A.17})$$

$$DSG_T = (SG - SG^0)/SG \quad (\text{Eq. A.18})$$

$$DSG_d = |SG - SG^0|/SG \quad (\text{Eq. A.19})$$

$$DSG_d = |SG - SG^0|/SG \quad (\text{Eq. A.20})$$

$$T_b = 79,23 \cdot MW^{0,3709} d^{0,1326} \quad (\text{Eq. A.21})$$

O fator de compressibilidade crítico é definido a partir das constantes críticas, de acordo com a definição geral do fator de compressibilidade:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (\text{Eq. A.22})$$

O valor de Z_c é característico de cada composto e varia na faixa de 0,2 a 0,3 para hidrocarbonetos puros desde C_1 até C_{20} . Geralmente diminui ao se aumentar o número de átomos de carbono dentro de um grupo de hidrocarbonetos homólogos (Riazi, 2005). Embora existam algumas correlações para estimar Z_c , o método mais apropriado de cálculo é a partir das propriedades críticas de acordo com sua definição.

O fator acêntrico é um parâmetro definido por Pitzer para melhorar a predição das correlações a partir dos estados correspondentes para os compostos mais pesados e complexos, que não pode ser diretamente mensurável (Riazi, 2005). Valores exatos do fator acêntrico são obtidos a partir de valores exatos de T_c , P_c e pressão de vapor a partir de:

$$\omega = -\log_{10}(P_r^{vap}) - 1,0 \quad (\text{Eq. A.23})$$

Onde P_r^{vap} é a pressão de vapor reduzida (P^{vap}/P_c) e P^{vap} medida a $0,7T_c$.

Outras alternativas para estimar o fator acêntrico é usar a correlação de Edminster (1958) ou a correlação de Lee-Kesler (1976), as quais se apresentam nas Equações A.24 e A.25.

$$\omega = \left(\frac{3}{7}\right) \cdot \left(\frac{T_{br}}{1-T_{br}}\right) \cdot \left[\log_{10}\left(\frac{P_c}{1,01325}\right)\right] - 1 \quad (\text{Eq. A.24})$$

$$\omega = -7,904 + 0,1352 \cdot K_{UOP} - 0,007465 \cdot K_{UOP}^2 + 8,359 \cdot T_{br} + (1,408 - 0,01063 \cdot K_{UOP})/T_{br} \quad (\text{Eq. A.25})$$