

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE  
PROCESSOS QUÍMICOS

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO  
DE PETRÓLEO PESADO PARA OBTENÇÃO DE  
ASFALTENOS E ÓLEO LUBRIFICANTE**

Autor: Filipe Augusto Barral Quirino

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Regina Wolf Maciel

Co-Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

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

Campinas – São Paulo

Novembro de 2009

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

Q482s Quirino, Filipe Augusto Barral  
Simulação do processo de desasfaltação de petróleo  
pesado para obtenção de asfaltenos e óleo lubrificante.:  
/ Filipe Augusto Barral Quirino. --Campinas, SP: [s.n.],  
2009.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Rubens  
Maciel Filho.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo. 2. Extração com fluido supercrítico. 3.  
Asfalteno. 4. Propano. I. Maciel, Maria Regina Wolf.  
II. Maciel Filho, Rubens. III. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.  
Título.

Título em Inglês: Simulation of a heavy oil deasphalting process to obtain asphaltenes  
and lube oil.:

Palavras-chave em Inglês: Petroleum, Supercritical fluid extraction, Asphaltenes,  
Propane

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Caliane Bastos Borba Costa, José Carlos Rodrigues Silva

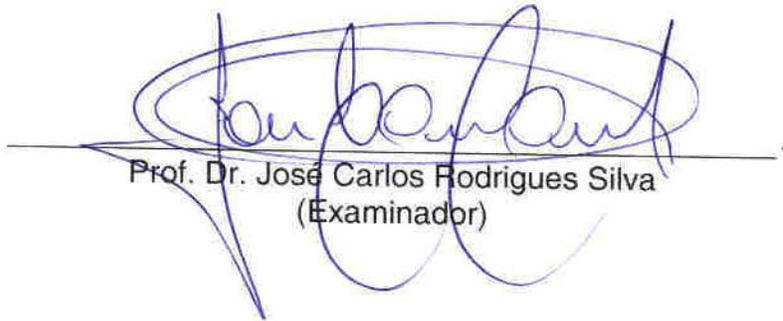
Data da defesa: 23/11/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Filipe Augusto Barral Quirino e aprovada em 23 de Novembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª. Dr.ª. Maria Regina Wolf Maciel  
(Orientadora)



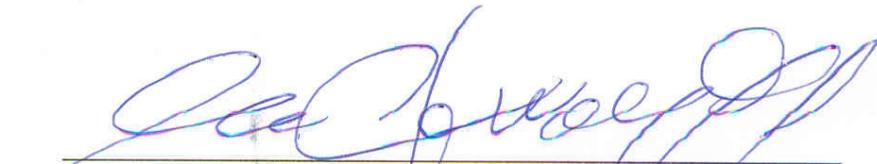
Prof. Dr. José Carlos Rodrigues Silva  
(Examinador)



---

Prof.ª. Dr.ª. Caliane Bastos Borba Costa  
(Examinador)

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



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maria Regina Wolf Maciel  
(Orientador)

*À minha avó Augusta (in memoriam), pelo amor,  
dedicação e apoio incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela força concedida nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Angela e Luciano, pelo auxílio, dedicação e incentivo aos meus estudos.

Ao meu irmão Luciano, pela amizade e apoio.

À Professora Maria Regina Wolf Maciel pela orientação, ajuda e confiança em meu trabalho.

Ao Professor Rubens Maciel Filho pela co-orientação e apoio.

À Lilian Carmen Medina pela oportunidade e colaboração com a realização deste trabalho.

A todos da PETROBRAS/CENPES pela colaboração com o desenvolvimento do trabalho.

A todos os amigos e colegas do LDPS e LOPCA, em especial ao Viktor, Erika e Florência, pelo ótimo trabalho em equipe e pela convivência no dia a dia.

A todos os funcionários da FEQ/UNICAMP, em especial à Márcia e Cristiano.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

*“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”*

(Chico Xavier)

## RESUMO

A desasfaltação do petróleo é um dos principais processos primários no refino de óleo cru. O estudo do processo de desasfaltação tem merecido atenção considerável nas últimas décadas, devido ao aumento das reservas de óleos crus pesados. No Brasil, grande parte das reservas exploradas produz óleos pesados, uma vez que a crescente redução no processamento de petróleos leves aliada à crescente demanda por combustíveis e lubrificantes de melhor qualidade força a indústria nacional de petróleo a desenvolver processos novos e mais eficientes para o refino do petróleo e seus resíduos. Os asfaltenos, encontrados em grande quantidade nos petróleos pesados, devem ser removidos do óleo de modo a se obter rendimentos mais altos no processo de craqueamento catalítico e produzir um óleo desasfaltado (DAO) mais leve. A extração de asfaltenos de um resíduo de petróleo com fluido supercrítico apresenta-se como uma alternativa viável para o processo de desasfaltação de resíduo de vácuo na produção de óleo lubrificante. Neste trabalho, foi estudado um processo de desasfaltação de petróleo pesado através da extração com fluido supercrítico. Toda a problemática do equilíbrio de fases do sistema foi avaliada através da construção computacional de diagramas de fases ternários para a mistura asfalto-óleo-solvente. Foi selecionado um modelo termodinâmico capaz de prever o equilíbrio de fases na desasfaltação para as condições supercríticas do solvente. Uma unidade de desasfaltação a propano foi simulada através de simulador comercial de processos, a fim de remover asfaltenos, resinas e demais componentes pesados de um óleo cru. Simulações foram realizadas considerando processo de extração líquido-líquido e separação supercrítica. Uma análise de sensibilidade foi conduzida de modo a avaliar a influência das principais variáveis operacionais no processo. A eficiência da extração e a qualidade dos produtos foram verificadas com variações sistemáticas em variáveis independentes, de modo a obter rendimentos mais elevados na remoção de asfaltenos e recuperação de frações leves, visando a otimização do processo. O estabelecimento desta plataforma de simulação e os resultados obtidos foram de fundamental importância, por não serem facilmente encontrados na literatura aberta. A avaliação computacional da planta de desasfaltação servirá de base para o projeto e operação de planta piloto, a qual validará os dados obtidos.

Palavras-chave: Petróleo, Desasfaltação, Fluido Supercrítico, Asfaltenos, Propano

## ABSTRACT

Petroleum deasphalting is one of the major primary processes in crude oil refining. The study of deasphalting has gained considerable attention in the last few decades due to the increase in heavy crude oil reserves. In Brazil, the majority of the explored reserves produce heavy oils. The increasing reduction in the processing of light oils, added to the increasing demand for fuels and lube oils of better quality, force the Brazilian oil industry to develop new and upgraded processes for the refining of crude oil and their residues. Asphaltenes, which are found in large amount in heavy oils, must be removed from the oil in order to get higher yields in the fluid catalytic cracking process (FCC) and to produce lighter deasphalted oil (DAO). The extraction of asphaltenes from petroleum residues through supercritical fluid is presented as a viable alternative for the vacuum-residue deasphalting, in the lube oil production. In this work, a deasphalting process of heavy crude oil through supercritical fluid extraction was studied. All the problematic of the system phase equilibrium was evaluated through the computational construction of phase ternary diagrams for the asphalt-oil-solvent mixture. A thermodynamic model capable to predict the phase behavior in the deasphalting process for the supercritical conditions of the solvent was selected. A propane deasphalting unit was simulated using a commercial process simulator, in order to remove asphaltenes, resins and heavy components from the crude. Simulations were carried out considering liquid-liquid extraction and supercritical separation. A sensitivity analysis was carried out in order to evaluate the influence of the main operational variables on this process. The efficiency of the extraction and the product quality was verified with systematic variations in the independent variables, in order to obtain higher yields in asphaltene removal and in light oil fractions recovery, aiming the process optimization. The establishment of this kind of simulation as well as the obtained results was very important because they are not easily found in the open literature. The computational evaluation of the deasphalting plant will serve as basis for operation and design of a pilot plant, which can validate the simulation data.

Key-Words: Petroleum, Deasphalting, Supercritical Fluid, Asphaltenes, Propane

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 2.1: Diagrama de blocos simplificado de uma refinaria de petróleo (Yamanishi, 2007).....	11
Figura 2.2: Diagrama de fases típico para um componente puro .....	20
Figura 2.3: Superfície PVT típica para um componente puro .....	21
Figura 2.4: Diagrama esquemático do processo Solexol.....	25
Figura 2.5: Diagrama Esquemático do Processo Rose usando Fluido Supercrítico.....	27
Figura 2.6: Diagrama Esquemático do Processo de Refino de Óleo Lubrificante por Propano.....	28
Figura 2.7: Comportamento de fases ternário para a mistura asfalto-óleo-propano em três diferentes temperaturas (Wilson et al., 1936).....	29
Figura 2.8: Representação esquemática do processo de agregação de asfaltenos (Zou, 2003).....	35
Figura 2.9: Curva de distribuição de espécies no betume atmosférico de Athabasca (Chung et al., 1997). .....	38
Figura 2.10: Diagrama de fases de gás condensado retrógrado (Abedi, 1998).....	41
Figura 2.11: Diagrama P-T para a mistura propano/óleo (Waintraub et al., 2000).....	43
Figura 3.1: Diagramas de fases de uma mistura binária A + B (Espinosa, 2001).....	53

Figura 3.2: Classificação dos diagramas de fase P-T de misturas binárias. (Espinosa, 2001) .....	56
Figura 3.3: Exemplo de um triângulo equilátero representando um diagrama de composição para misturas ternárias a temperatura e pressão fixas. A região delimitada pelo triângulo DEF representa uma região trifásica (Zou, 2003). .....	59
Figura 3.4: Diagramas ternários a) Tipo I, b) Tipo II.....	61
Figura 3.5: Equilíbrio de fases do sistema CO <sub>2</sub> + propano + óleo de palma. Dados experimentais de Peters et al. (1986) a 323.15 K (o), 333.15 K (□) e 353.15 K (Δ). .....	62
Figura 3.6: Diagrama de fases para o sistema ternário etanol-água-etano supercrítico a 50°C e 50.7 bar (triângulos) e 81.1 bar (círculos). (McHugh et al., 1983).....	63
Figura 4.1: Estrutura química molecular representando os grupos funcionais de uma molécula de asfalto de massa molar média (M = 827 g. mol <sup>-1</sup> ) (Loh et al., 2007).....	67
Figura 4.2: Estrutura química molecular de um asfalto proveniente de um resíduo pesado canadense (Siskin et al., 2006). .....	67
Figura 4.3: Estrutura molecular tridimensional gerada pelo ChemDraw para o asfalto de massa molar média (MW = 866,2 g.mol <sup>-1</sup> ) .....	68
Figura 4.4: Estrutura molecular tridimensional gerada pelo ChemDraw para o asfalto do resíduo canadense (MW = 1244,8 g.mol <sup>-1</sup> ) .....	69

Figura 4.5: Janela de construção dos diagramas ternários de equilíbrio no Aspen Plus®..	81
Figura 4.6: Diagramas ternários para a mistura asfaltenos-óleo-propano em três diferentes condições de operação: A – P = 15 bar, T = 30°C (subcrítico), B- P = 41 bar, T = 95°C (quase-crítico) e C – P = 65 bar, T = 100°C (supercrítico). .....	83
Figura 4.7: Diagramas ternários para a mistura asfaltenos-óleo-propano (resíduo pesado canadense) em três diferentes condições de operação: A: P = 15 bar, T = 30°C (subcrítico), B: P = 24 bar, T = 65°C (quase-crítico) e C: P = 60bar, T = 98°C (supercrítico).....	84
Figura 5.1: Curva PEV do Óleo Boscan.....	89
Figura 5.2: Fluxograma de processo da planta virtual de desasfaltação (similar ao processo ROSE).....	98
Figura 5.3: Curva PEV – Petróleo + Produtos .....	120
Figura 5.4: Curva PEV das correntes de entrada e saída do Extrator.....	120
Figura 5.5: Curva PEV - Petróleo + Produtos (caso 2) .....	138
Figura 5.6: Curva PEV das correntes de entrada e saída do Extrator (caso 2).....	138
Figura 5.7: Fração de Asfaltenos no Extrato em função da RSO.....	141
Figura 5.8: Fração mássica de asfaltenos no RASF em função da RSO.....	142
Figura 5.9: °API da corrente de DAO em função da RSO.....	142

Figura 5.10: °API da corrente de Asfalto em função da RSO.....	143
Figura 5.11: Viscosidade do DAO em função da RSO .....	143
Figura 5.12: Massa molar média do DAO em função da RSO .....	144
Figura 5.13: Porcentagem mássica de enxofre no DAO em função da RSO .....	144
Figura 5.14: Fração de asfaltenos na corrente de Extrato em função da temperatura do solvente.....	147
Figura 5.15: °API do DAO obtido em função da temperatura do solvente.....	148
Figura 5.16: °API do Asfalto obtido em função da temperatura do solvente.....	149
Figura 5.17: Viscosidade do DAO obtido em função da temperatura do solvente. ....	149
Figura 5.18: Massa molar média do DAO obtido em função da temperatura do solvente.	150
Figura 5.19: Porcentagem mássica de enxofre no DAO em função da temperatura do solvente.....	150
Figura 5.20: Fração de asfaltenos na corrente de Extrato em função da pressão do Extrator. ....	152
Figura 5.21: °API do DAO obtido em função da pressão do Extrator .....	152
Figura 5.22: °API do Asfalto obtido em função da pressão do Extrator .....	153

Figura 5.23: Viscosidade do DAO obtido em função da pressão do Extrator.....	153
Figura 5.24: Massa molar média do DAO obtido em função da pressão do Extrator.....	154
Figura 5.25: Porcentagem de enxofre na corrente de DAO em função da pressão do Extrator. ....	154
Figura 5.26: Fração mássica de asfaltenos na corrente de RASF em função do número de estágios da coluna extratora.....	156
Figura 5.27: Vazão mássica de propano recuperado no DAOSEP em função da temperatura. ....	157
Figura 5.28: Porcentagem de propano recuperado no DAOSEP em função da temperatura do vaso.....	158
Figura 5.29: Fração molar de propano na corrente SOLVREC em função da temperatura no vaso de separação. ....	159
Figura 5.30: Vazão de DAO em função da composição do solvente. ....	161
Figura 5.31: Fração de asfaltenos na corrente de extrato em função da composição do solvente.....	162
Figura 5.32: °API do DAO obtido em função da composição do solvente. ....	163

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1: Propriedades críticas de espécies puras selecionadas.....	22
Tabela 2.2: Propriedades físicas médias de gases, líquidos e fluidos supercríticos. ....	22
Tabela 2.3: Resultados para diferentes razões volumétricas de solvente/óleo.....	32
Tabela 3.1: Resumo das características geométricas dos diagramas de fase para sistemas com um e dois componentes.....	49
Tabela 3.2: Definição das transições de fase que ocorrem a altas pressões. ....	50
Tabela 4.1: Propriedades físicas estimadas para as moléculas de asfalto.....	69
Tabela 5.1: Dados básicos do petróleo Boscan .....	88
Tabela 5.2: Fração de <i>light ends</i> no Óleo Boscan .....	89
Tabela 5.3: Grau API para diferentes frações de óleo Boscan. ....	90
Tabela 5.4: Quantidade de enxofre no óleo Boscan em função da porcentagem de destilado. ....	90
Tabela 5.5: Teor de parafinas no óleo Boscan em função da porcentagem de destilado. ....	91
Tabela 5.6: Ponto de fluidez do óleo Boscan em função da porcentagem de destilado. ....	91
Tabela 5.7: Ponto de anilina do óleo Boscan em função da porcentagem de destilado. ....	92

Tabela 5.8: Pseudocomponentes gerados para o Óleo Boscan.....	93
Tabela 5.9: Porcentagem dos pseudocomponentes e <i>light ends</i> no óleo Boscan. ....	95
Tabela 5.10: Descrição dos equipamentos da planta virtual. ....	98
Tabela 5.11: Correntes de entrada no processo. ....	99
Tabela 5.12: Correntes de saída do processo.....	99
Tabela 5.13: Descrição das demais correntes do processo. ....	100
Tabela 5.14: Principais parâmetros operacionais da coluna de desasfaltação.....	102
Tabela 5.15: Principais parâmetros operacionais do vaso separador de asfaltenos.....	104
Tabela 5.16: Principais parâmetros operacionais do vaso separador de DAO.....	105
Tabela 5.17: Caracterização das correntes principais de processo (petróleo + produtos)..	107
Tabela 5.18: Balanço de pseudocomponentes e <i>light ends</i> . ....	108
Tabela 5.19: Caracterização das correntes de entrada e saída do Extrator.....	110
Tabela 5.20: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do Extrator.....	111
Tabela 5.21: Caracterização das correntes de entrada e saída do DAOSEP. ....	113
Tabela 5.22: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do DAOSEP. ....	114
Tabela 5.23: Caracterização das correntes de entrada e saída do ASFSEP.....	116

Tabela 5.24: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do ASFSEP.....	117
Tabela 5.25: Rendimentos finais do processo em base mássica.....	119
Tabela 5.26: Correntes de entrada no processo (caso 2). ....	123
Tabela 5.27: Caracterização das correntes principais de processo: petróleo + produtos (caso 2).....	125
Tabela 5.28: Balanço de pseudocomponentes e <i>light ends</i> (caso 2).....	126
Tabela 5.29: Caracterização das correntes de entrada e saída do Extrator (caso 2). ....	128
Tabela 5.30: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do Extrator (caso 2). ....	129
Tabela 5.31: Caracterização das correntes de entrada e saída do DAOSEP (caso 2).....	131
Tabela 5.32: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do DAOSEP (caso 2)....	132
Tabela 5.33: Caracterização das correntes de entrada e saída do ASFSEP (caso 2).....	134
Tabela 5.34: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do ASFSEP (caso 2). ....	135
Tabela 5.35: Rendimentos finais do processo em base mássica (caso 2).....	137

**NOMENCLATURA*****Letras Latinas***

$^{\circ}\text{API}$	Grau API
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$^{\circ}\text{F}$	Graus Fahrenheit
$a$	Parâmetro de componente puro
$A^E$	Energia de excesso de Helmholtz
C	Carbono
$\text{CO}_2$	Dióxido de Carbono
DAO	Óleo Desasfaltado (Deasphalted Oil)
$f$	Fugacidade
$g_0^E$	Energia de excesso de Gibbs
H	Hidrogênio
$\text{H}_2\text{S}$	Gás Sulfídrico
$k_{ij}$	Parâmetro de interação binária
$K_w$	Fator de Caracterização de WATSON
L-L	Líquido-Líquido
L-L-V	Líquido-Líquido-Vapor

L-SCF	Líquido-Fluido Supercrítico
L-V	Líquido-Vapor
MW	Massa molar (kg/kmol)
N	Nitrogênio
n	Número de moles
Ni	Níquel
O	Oxigênio
P	Pressão
P <sub>C</sub>	Pressão Crítica
R	Constante universal dos gases
RASF	Resíduo Asfáltico
RSO	Razão Solvente/Óleo
S	Enxofre
SCF	Fluido Supercrítico (Supercritical Fluid)
SFE	Extração Supercrítica (Supercritical Fluid Extraction)
SG	Densidade Relativa em relação à Água (15°C)
T	Temperatura
T <sub>B</sub>	Temperatura de Ebulição
T <sub>C</sub>	Temperatura Crítica

$T_R$	Temperatura Reduzida
$T_{SAT}$	Temperatura de Saturação
$T_{SEP}$	Temperatura no vaso separador de DAO
V	Vanádio
$V_C$	Volume Crítico
x	Concentração
y	Fração molar na fase vapor
Z	Fator de compressibilidade

***Letras gregas***

$\Delta P$	Diferencial de pressão
$A$	Parâmetro da regra de mistura de Holderbaum-Gmehling
$\delta$	Parâmetro de interação ajustável
$\phi$	Coefficiente de fugacidade
$\eta$	Parâmetro de tamanho ajustável
$\lambda$	Parâmetro da equação de estado cúbica
$v$	Volume molar
$\omega$	Fator acêntrico

**SIGLAS**

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello
CG/DS	Cromatografia Gasosa/Destilação Simulada
CSP	Pressão de Solução Crítica
CST	Temperatura de Solução Crítica
EIA	United States Energy Information Administration
EOS	Equação de Estado
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FW	Foster-Wheeler
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
LCEP	Ponto Crítico Final Inferior
LCST	Temperatura Inferior da Solução Crítica
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação

LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
MCR	Resíduo de Microcarbono
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong
PVT	Pressão – Volume – Temperatura
RLAM	Refinaria Landulpho Alves
ROSE	Residuum Oil Supercritical Extraction
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TAE	Temperatura Atmosférica Equivalente (°C)
UCEP	Ponto Crítico Final Superior
UCST	Temperatura Superior da Solução Crítica
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UOP	Universal Oil Products
VOC	Composto Orgânico Volátil

***Abreviaturas***

PC            Pseudocomponente

PET.        Petróleo

SOLV.      Solvente

vol.        Volume

Máx.        Máximo

***Subscrito***

*i*            Componente *i* da mistura

*j*            Componente *j* da mistura

*m*            Mistura

***Sobrescrito***

E            Excesso

L            Líquido

V            Vapor

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
2.1 PETRÓLEO: CONCEITOS E PROCESSO DE REFINO .....	6
2.2 DESASFALTAÇÃO: CONCEITOS E DEFINIÇÕES .....	15
2.3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA.....	19
2.3.1 <i>Fundamentos</i> .....	19
2.3.2 <i>Processo Solexol</i> .....	24
2.3.3 <i>Processo ROSE</i> .....	25
2.3.4 <i>Processo de Desasfaltação a Propano Líquido</i> .....	27
2.4 ANÁLISE SARA.....	33
2.5 ASFALTENOS .....	33
2.6 LUBRIFICANTES .....	36
2.7 DISTRIBUIÇÃO DE HETEROÁTOMOS, METAIS PESADOS E SÓLIDOS INORGÂNICOS NO ÓLEO/BETUME.....	37
2.8 CONDENSAÇÃO RETRÓGRADA.....	40
<b>CAPÍTULO 3 - EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES.....</b>	<b>44</b>
3.1 CONCEITOS RELEVANTES.....	45
3.1.1 <i>Definição de uma fase</i> .....	45
3.1.2 <i>Equilíbrio e diagramas de fases</i> .....	46
3.1.3 <i>Regra das fases</i> .....	47
3.2 DIAGRAMA DE FASES DE MISTURAS SOLUTO-FLUIDO SUPERCRÍTICO .....	51

3.2.1	<i>Equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias</i> .....	51
3.2.2	<i>Imiscibilidade Líquido-Líquido de misturas binárias</i> .....	54
3.2.3	<i>Classificação de sistemas binários</i> .....	54
3.3	DIAGRAMA DE FASES DE MISTURAS TERNÁRIAS.....	58
<b>CAPÍTULO 4 - AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES NO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO</b> .....		<b>64</b>
4.1	DEFINIÇÃO DOS COMPONENTES DA MISTURA.....	65
4.1.1	<i>Caracterização da molécula de asfalto</i> .....	66
4.2	MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES .....	70
4.2.1	<i>Equilíbrio Líquido-Vapor</i> .....	71
4.2.2	<i>Equilíbrio líquido-líquido-vapor</i> .....	76
4.2.3	<i>A Equação de estado PSRK</i> .....	77
4.3	DIAGRAMAS TERNÁRIOS .....	80
<b>CAPÍTULO 5 - SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO</b> .....		<b>87</b>
5.1	SIMULAÇÃO DA DESASFALTAÇÃO DE ÓLEO PESADO BOSCAN COM PROPANO.....	87
5.1.1	<i>Caracterização da amostra de Óleo Boscan</i> .....	88
5.1.2	<i>Geração dos Pseudocomponentes</i> .....	92
5.1.3	<i>Caso 1 - Simulação da desasfaltação com propano PURO</i> .....	97
5.1.4	<i>Caso 2 - Simulação da Desasfaltação com n-butano como co-solvente</i> .....	122
5.2	ANÁLISE SENSITIVA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO.....	140
5.2.1	<i>Avaliação da Razão Solvente/Óleo (RSO)</i> .....	140

5.2.2	<i>Avaliação da Temperatura do Solvente (T)</i> .....	145
5.2.3	<i>Avaliação da Pressão de Extração</i> .....	151
5.2.4	<i>Avaliação do número de estágios do Extrator (N)</i> .....	155
5.2.5	<i>Avaliação da Temperatura no DAOSEP (<math>T_{SEP}</math>)</i> .....	157
5.2.6	<i>Avaliação da composição do solvente de extração</i> .....	160
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....		<b>164</b>
6.1	CONCLUSÕES FINAIS .....	164
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	165
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....		<b>167</b>

## **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

Atualmente, o Brasil se encontra perto de uma grande demanda no consumo de asfalto, devido à reconstrução ou à construção de novas estradas e o investimento em tecnologia para garantir esta demanda, não somente no aspecto quantitativo, mas também visando melhorar a qualidade do asfalto, é imprescindível. Isto pode ser feito ajustando seus processos de produção, avaliando cada vez melhor as cargas mais adequadas e estudando aditivos mais eficazes.

Paralelamente, tem sido objetivo constante garantir a produção de óleo lubrificante através da extração por solvente de resíduos pesados de petróleo, o que implica na identificação de novas cargas para alimentação das unidades existentes.

No Brasil, grande parte das refinarias da PETROBRAS processa uma mistura de óleo importado (mais leve) e óleo nacional (mais pesado). Entretanto, há um grande interesse por parte das refinarias em processar somente petróleo nacional, para evitar as desvantagens na dependência da importação de petróleos leves.

A PETROBRAS atualmente enfrenta o desafio de processar petróleos nacionais cada vez mais pesados, com maiores índices de compostos nitrogenados, além da acidez naftênica. Em contrapartida, a exigência por combustíveis automotivos e produtos finais de refino de alta qualidade também é crescente. Por essa razão, muitos processos já foram desenvolvidos e/ou aprimorados, reduzindo os custos operacionais e de investimento das unidades de refino. O objetivo imediato é aumentar a conversão do óleo bruto e reduzir gastos com o petróleo importado, viabilizando-se o processamento de óleos crus brasileiros (Sbaite, 2005).

Como a demanda por produtos de refino mais leves vem crescendo nos últimos anos, a indústria de petróleo mundial é obrigada a aprimorar os processos já existentes e/ou desenvolver novas tecnologias para o processamento de resíduos pesados de petróleo, visando à conversão desses resíduos em frações leves.

Uma vez que os resíduos de destilação atmosférica e de destilação a vácuo possuem grande quantidade de asfaltenos, frações aromáticas de alta massa molar e

componentes não voláteis, um processo eficiente de desasfaltação a solvente se faz necessário para remoção desses componentes, de modo a atender as especificações do mercado para combustíveis e lubrificantes.

A constante descoberta de óleos requer que seja implementada e mantida uma dinâmica de previsão quantitativa dos principais produtos potenciais contidos nestes óleos, de combustíveis, lubrificantes e resíduos, com acompanhamento da qualidade destes derivados, objetivando avaliar o potencial dos óleos juntamente com o processamento adequado, de modo a conduzir a produção de derivados dentro de especificação e qualidade exigidos pelo mercado.

Como a composição do petróleo nem sempre corresponde às demandas de mercado, especialmente, porque a demanda e distribuição dos produtos variam regionalmente e de acordo com a época, as refinarias têm de manter suas operações tão flexíveis quanto possível. O ajuste fino de produção na refinaria para satisfazer as exigências do mercado requer análises precisas da caracterização da carga de petróleo, especialmente a porcentagem de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e de asfaltenos (análise SARA).

Portanto, o enfoque atual deve estar voltado aos petróleos pesados, quanto ao potencial destes óleos para a produção de óleo lubrificante e asfalto, agregando valor a esses óleos (detecção de potencial intrínseco).

Tendo em vista esses aspectos, como justificativas da realização deste trabalho, podem ser citadas: valoração do asfalto, valoração do petróleo pesado (melhoria na etapa do processo de caracterização do óleo lubrificante e *up-grade*) e nacionalização de tecnologia. Além destes pontos, importantes desdobramentos são esperados, como a viabilização de um processo de obtenção de asfaltenos (base do asfalto) mais rápido, abrindo perspectivas a estudos específicos relativos a melhorias e beneficiamentos da qualidade de asfaltos, através de diferentes formulações e estudos de *scale-up* e otimização para o processo de refino aplicado tanto à produção de asfalto como a de óleo lubrificante com a extração por fluido supercrítico.

Finalmente, poderá ser dado um salto tecnológico no processo de desasfaltação de resíduo de vácuo para produção de asfalto e óleo lubrificante, pois, com a simulação computacional de um novo método de extração, através de fluido supercrítico, poderão ser estabelecidas novas estratégias operacionais e otimizações das unidades já existentes, o que, certamente resultará em um aumento efetivo no desempenho técnico e econômico dessas unidades. Adicionalmente, a formulação computacional do processo servirá de base para o projeto e operação de unidades piloto de desasfaltação supercrítica de resíduos pesados de petróleo.

Esta dissertação de mestrado faz parte do projeto “Construção de Protótipo Nacional, Coleta de Dados Experimentais e Planta Virtual do Extrator Supercrítico para Desasfaltação de Resíduos Pesados de Petróleo.”, fruto de uma parceria entre a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Petróleo Brasileiro S.A. (CENPES/PETROBRAS), o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e o Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Portanto, o objetivo geral desta dissertação de mestrado é o estudo do processo de desasfaltação de um petróleo pesado para obtenção de asfaltenos e óleo lubrificante, através da extração com fluido supercrítico, com a construção da planta virtual da unidade de desasfaltação a solvente em um simulador comercial de processos.

Sendo assim, os objetivos específicos desse trabalho são os seguintes:

- a) Ampla pesquisa bibliográfica visando atingir o estado da arte no que se refere à extração supercrítica ou quase-supercrítica de asfaltenos e resinas (Desasfaltação Supercrítica) de resíduos de petróleo, em escala piloto e de refino incluindo caracterização dos sistemas de petróleo, processos de refino e caracterização molecular de asfaltenos.
- b) Avaliação do equilíbrio de fases para cálculo de solubilidade nas condições subcrítica, quase-crítica e supercrítica para o sistema de componentes presentes na desasfaltação. Toda a problemática da separação de fases para as misturas a serem

estudadas será avaliada no que se refere ao equilíbrio líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, temperaturas críticas de solução superior e inferior e ponto crítico final inferior, para definição das condições operacionais do extrator.

- c) Seleção do modelo termodinâmico para predição do comportamento de fases da mistura complexa nas condições de operação conforme item anterior.
- d) Construção computacional do diagrama de fases ternário (diagrama de Gibbs) para a mistura asfaltenos-óleo lubrificante-solvente no simulador comercial Aspen Plus, de modo a prever o comportamento de solubilidade entre os componentes da mistura para diferentes condições de pressão e temperatura.
- e) Formulação do processo de desasfaltação no simulador comercial Aspen Plus para a representação completa do processo de extração supercrítica de petróleo, de forma a caracterizar a planta virtual do processo.
- f) Avaliação dos resultados da simulação para desasfaltação de um petróleo pesado através da extração com propano como solvente.
- g) Análise sensitiva das variáveis operacionais de processo visando à otimização no grau de separação e maximização do desempenho da planta.

Esta dissertação de mestrado foi dividida em seis capítulos abrangendo os seguintes aspectos:

No Capítulo 2 é feita a revisão bibliográfica dos temas mais relevantes para o bom entendimento do contexto do trabalho, incluindo principalmente, a caracterização do petróleo, desasfaltação e extração supercrítica.

No Capítulo 3 são apresentados os conceitos envolvidos no equilíbrio de fases envolvendo sistemas com altas pressões, equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor para misturas binárias e ternárias.

No Capítulo 4 são construídos os diagramas de fases ternários para a mistura asfaltenos-óleo-solvente no simulador Aspen Plus, através da aplicação do modelo termodinâmico selecionado.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos da simulação da planta virtual de desasfaltação de um petróleo pesado e a análise sensitiva das variáveis de processo.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

As referências bibliográficas estão presentes no pós-texto ao final do trabalho.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PETRÓLEO: CONCEITOS E PROCESSO DE REFINO

De acordo com informações contidas nas apostilas da PETROBRAS (<http://www.cepetro.unicamp.br>), o petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje se tem como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio.

Do ponto de vista químico, o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, normalmente com menores quantidades de compostos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como traços de componentes metálicos. O percentual de hidrocarbonetos presentes no petróleo varia, podendo ser superior a 97% em massa para um óleo cru leve do tipo parafínico, ou inferior a 50% em massa em um óleo pesado (Speight, 1999).

Os hidrocarbonetos que constituem o petróleo podem ser divididos em três grupos majoritários:

- Parafinas (alcanos): hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares ou ramificadas, mas sem estruturas cíclicas.
- Naftenos: hidrocarbonetos saturados contendo uma ou mais estruturas cíclicas, podendo ter ramificações de cadeias parafínicas laterais.
- Aromáticos: hidrocarbonetos que contém um ou mais núcleos aromáticos, tais como benzeno, podendo ter ramificações de cadeias parafínicas ou naftênicas laterais através de substituição de anéis.

Além desses três tipos de hidrocarbonetos apresentados, o petróleo pode ainda conter olefinas que são hidrocarbonetos insaturados. Entretanto, sua presença é extremamente rara e incomum.

Os combustíveis que são derivados do petróleo são responsáveis por mais da metade do total de suprimento de energia mundial. Gasolina, querosene e óleo diesel são

fontes de energia para automóveis, caminhões, tratores, aeronaves e embarcações. Óleo combustível e gás natural são usados no aquecimento de residências e prédios comerciais, bem como para gerar eletricidade. Produtos derivados do petróleo são a base para a fabricação de fibras sintéticas usadas em plásticos e vestuário, tintas, fertilizantes, inseticidas, etc. O uso do petróleo como matéria-prima constitui o ponto central para o funcionamento da indústria moderna.

Apesar da separação da água, óleo, gás e sólidos produzidos ocorrer em estações ou na própria unidade de produção, é necessário o processamento e refino da mistura de hidrocarbonetos proveniente da rocha reservatório para a obtenção dos componentes que serão utilizados nas mais diversas aplicações. O refino de petróleo consiste em uma série de etapas, nas quais o óleo cru é convertido em produtos rentáveis com a qualidade desejada e em quantidades requeridas pelo mercado (Speight, 1999). O óleo cru deve ser convertido em produtos de acordo com a demanda requerida para cada um deles.

A primeira etapa do processo de refino é a destilação atmosférica ou destilação primária. Nela são extraídas do petróleo as principais frações que dão origem à gasolina, óleo diesel, naftas, solventes e querosenes, além de parte do GLP. Em seguida, o resíduo da destilação atmosférica é processado na destilação a vácuo, na qual é extraída do petróleo mais uma parcela de diesel, além de frações de um produto pesado chamado gasóleo, destinado à produção de lubrificantes ou a processos mais sofisticados como o craqueamento catalítico, onde o gasóleo é transformado em GLP, gasolina e óleo diesel. O resíduo da destilação a vácuo pode ser usado na produção de asfalto ou na produção de óleo combustível.

Diversos processos são empregados no refino do óleo cru, alguns são extremamente complexos e, constantemente, pesquisadores estão desenvolvendo métodos de refino mais eficazes na busca de produtos mais rentáveis.

Uma descrição resumida dos principais processos que normalmente estão presentes nas refinarias modernas é apresentada a seguir.

- **Destilação**

O processamento do petróleo se inicia com a destilação atmosférica, seguida da destilação a vácuo, de onde se obtém as chamadas frações básicas de refino, as quais podem formar diretamente um produto ou servir de carga para outros processos. Produtos como a gasolina, óleo diesel, asfalto e óleo combustível são recuperados a partir do óleo cru por destilação. A destilação de petróleo é um processo físico que separa os constituintes de acordo com seus pontos de ebulição. A porção de óleo cru que não se vaporiza na destilação, chamada de resíduo, pode ser usada como óleo combustível ou também ser processada em produtos de maior demanda.

- **Craqueamento**

O processo de craqueamento consiste na quebra das moléculas de hidrocarbonetos pesados convertendo-as em frações mais leves, como gasolina e uma série de destilados de maior valor comercial. O craqueamento térmico faz uso do calor e de altas pressões para conseguir converter grandes moléculas em moléculas menores. Já o craqueamento catalítico faz uso de um catalisador, que facilita a conversão da reação em pressões reduzidas. Essencialmente, o uso de um catalisador permite rotas alternativas para as reações de craqueamento, normalmente pelo abaixamento da energia de ativação da reação. Os catalisadores mais usados são: platina, alumina, bentanina ou sílica. A carga desse processo pode ser gasóleo pesado ou resíduo atmosférico, dependendo das características desse último. As reações de craqueamento envolvem a ruptura de ligações carbono-carbono e são termodinamicamente favorecidas por altas temperaturas (>350°C).

- **Coqueamento**

O coqueamento consiste num processo térmico no qual o resíduo pesado de petróleo é convertido em diesel e querosene, gerando coque como produto residual.

- **Polimerização**

A polimerização é um processo no qual uma molécula de baixa massa molar é transformada em outra molécula de mesma composição, porém, de alta massa molar,

mantendo o mesmo arranjo de átomos presente na estrutura molecular. De certo modo, a polimerização é o oposto do craqueamento, isto é, moléculas de hidrocarbonetos mais leves que a gasolina são combinadas com moléculas semelhantes para produzir gasolina com alto teor de octanos (hidrocarbonetos com 8 carbonos), de elevado valor comercial. Existem dois tipos de polimerização: a térmica e a catalítica. O uso de catalisadores como no craqueamento, faz com que as condições exigidas na conversão sejam mais brandas.

- **Alquilação**

A alquilação no refino de petróleo se refere ao processo de produção de combustíveis de alta octanagem pela combinação de olefinas e parafinas. Semelhante à polimerização, o processo consiste na conversão de moléculas pequenas em moléculas mais longas, como as que compõem a gasolina. A alquilação difere da polimerização pelo fato de que esta permite que moléculas diferentes sejam combinadas entre si. A gasolina obtida, usualmente, apresenta um alto teor de octanos, sendo de grande importância na produção de gasolina para aviação.

- **Desasfaltação**

Processo no qual se converte o resíduo de destilação a vácuo em frações como o gasóleo, gerando asfalto como produto residual. Será tratada em detalhes no item 2.2 deste capítulo.

- **Reforma**

Processo no qual se convertem os hidrocarbonetos parafínicos de cadeia aberta e os naftenos em aromáticos, aumentando-se os números de octanos da nafta. Produz hidrogênio como subproduto e acaba sendo utilizado em processos de hidrotreatamento.

- **Dessulfurização**

Os óleos crus e seus derivados podem conter certa quantidade de compostos de enxofre, tais como gás sulfídrico ( $H_2S$ ), mercaptanas, sulfetos e dissulfetos. Diversos processos são utilizados para remover o enxofre desses produtos, dependendo do tipo de enxofre presente e da qualidade desejada para o produto final.

- **Dessalinização**

Muitos processos são utilizados para remover sal e água do óleo cru. O óleo é aquecido e é adicionado um componente que promove a quebra da emulsão e depois enviado às dessalgadoras, onde a água e o sal nele dissolvidos são removidos. A massa resultante é decantada ou filtrada para retirar a água e o sal.

- **Hidrotratamento**

Processo que utiliza hidrogênio com catalisadores apropriados para a remoção de contaminantes e compostos indesejados dos produtos. O propósito da hidrogenação de frações de petróleo se divide em três diferentes finalidades: 1) melhorar produtos de petróleo existentes ou desenvolver novos produtos com até mesmo novas aplicações, 2) converter materiais inferiores ou de baixo grau de qualidade em produtos valoráveis e 3) transformar constituintes de alta massa molar em combustíveis líquidos.

A Figura 2.1 mostra um diagrama de blocos simplificado, exemplificando os processos normalmente encontrados numa refinaria de petróleo.

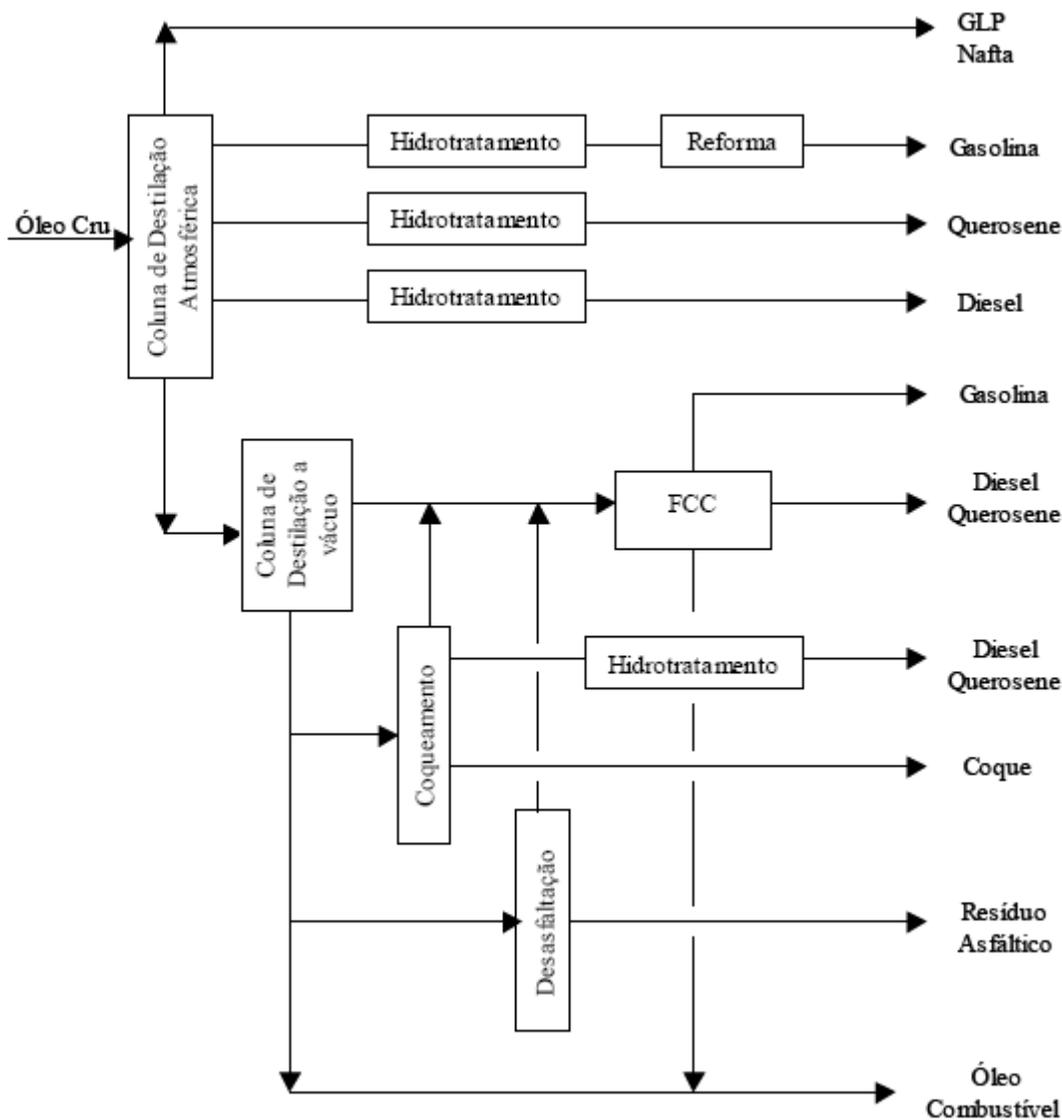


Figura 2.1: Diagrama de blocos simplificado de uma refinaria de petróleo (Yamanishi, 2007).

Na literatura, utilizam-se duas escalas de densidade como avaliação preliminar das características do petróleo: a densidade específica e a densidade API.

A densidade específica do petróleo em graus API ( $^{\circ}\text{API}$ ) é normalmente a mais utilizada. O cálculo do  $^{\circ}\text{API}$  é dado pela equação 2.1:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{SG(60^{\circ}\text{F})} - 131,5 \quad (2.1)$$

SG é a densidade relativa do petróleo em relação à água a 60°F. O valor de SG geralmente varia de 0,8 (45,3°API) para óleos leves a 1,0 (10°API) para óleos pesados.

Outra propriedade muito usada na caracterização do petróleo é o fator de caracterização de Watson ( $K_w$ ), que descreve a parafinicidade do óleo. A expressão para o cálculo do fator de caracterização de Watson é dada pela equação 2.2:

$$K_w = \frac{(T_B)^{1/3}}{SG} \quad (2.2)$$

onde,

$T_B$  = ponto de ebulição médio do óleo (°R);

$SG$  = densidade relativa do petróleo a 60°F

O fator de caracterização de Watson apresenta valores inferiores a 10 para petróleos muito aromáticos e valores de até aproximadamente 15 para petróleos parafínicos.

O teor de aromaticidade do petróleo pode ser avaliado através do Ponto de Anilina. Esta propriedade consiste na temperatura mínima na qual volumes iguais de óleo e de anilina são completamente miscíveis. O valor do Ponto de Anilina diminui à medida que aumenta o teor de hidrocarbonetos aromáticos no óleo, ou quando a viscosidade do óleo também aumenta. Um ponto de anilina alto também pode indicar maior teor de parafinas, o que é desejável para a produção de óleos lubrificantes.

Segundo Boduszynski (1987), a destilação é a operação primária de refinaria que separa o petróleo em frações que variam de acordo com ponto de ebulição e composição. A destilação atmosférica remove frações que entram em ebulição em uma temperatura abaixo de aproximadamente 380°C e produz o resíduo atmosférico (produto de fundo da torre de destilação atmosférica). Posteriormente, a destilação do resíduo atmosférico, chamada de destilação a vácuo convencional exige uma pressão reduzida para prevenir a decomposição térmica de componentes do petróleo, produzindo gasóleo e resíduo de vácuo (produto de fundo da torre de destilação a vácuo) que entram em ebulição a uma temperatura de aproximadamente 700°C (temperatura atmosférica equivalente). Em Boduszynski e Altgelt (1994), o objetivo foi delinear a complexidade de petróleos pesados e fornecer informações

sobre a variação de sua composição em função do ponto de ebulição atmosférico equivalente. A avaliação analítica envolveu uma combinação de análises de volatilidade e solubilidade para produzir frações operacionais bem definidas, que têm pontos de ebulição atmosféricos equivalentes progressivamente mais altos e, essas frações foram sujeitas, então, à caracterização detalhada.

O ponto de ebulição de um composto a uma determinada pressão é um bom método de avaliação das forças atrativas entre as moléculas. Estas forças variam de acordo com a estrutura das moléculas, conduzindo a grandes diferenças no ponto de ebulição para compostos de mesma massa molar e com estruturas químicas diferentes (Sbaite, 2005).

Os petróleos (Gerding, 1995; Farah, 2003) são avaliados em função do ensaio de destilação denominado de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), o qual permite a separação do óleo cru em cortes ou frações de acordo com suas temperaturas de ebulição e da curva PEV, que constitui uma das propriedades de referência do mesmo. A partir da curva de destilação do petróleo, gerada em função da temperatura versus a porcentagem de destilado, é possível estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sob o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de ser processado. Assim, o conhecimento dessa curva é obrigatório para o estabelecimento de uma estratégia operacional.

O procedimento de destilação por PEV é iniciado pela debutanização do petróleo, conduzida a uma temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  no condensador, recolhendo-se os gases em recipientes refrigerados com gelo seco. O material recolhido é pesado e medido, sendo posteriormente analisado cromatograficamente. A seguir, procede-se à destilação propriamente dita, aquecendo-se o balão e a torre através de manta de aquecimento, ajustando-se a retirada do produto em quantidades e tempos fixados de acordo com critérios bem definidos.

Para cada volume retirado deve-se, entre outras coisas, anotar o volume recuperado, o tempo, a temperatura do vapor, a temperatura do líquido em ebulição, a perda de carga na coluna e a pressão na coluna. As temperaturas obtidas em pressões diferentes da atmosférica devem ser convertidas para os valores de temperaturas atmosféricas equivalentes através de gráficos ou fórmulas próprias. Cada volume separado e cada

temperatura observada no topo da coluna de destilação podem ser tabelados e graficados, gerando a curva PEV (Farah, 2003).

A distribuição de ponto de ebulição é uma das propriedades críticas necessárias para tomada de decisões envolvendo a estimativa e processamento de óleos crus. O uso da curva PEV tem sido aceito como prática comum mundialmente, e tem se mostrado muito útil para o planejamento e operação em unidades de refinaria.

A determinação da curva PEV está bem estabelecida para frações destiladas que alcançam valores de temperatura de ebulição de até 565°C. Dois métodos convencionais especificados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) são necessários para a determinação da distribuição de pontos de ebulição de óleos crus. O primeiro método, ASTM D2892, é satisfatório para destilação abaixo de 400°C. O segundo método, ASTM D5236, realizado a pressões reduzidas (50-0,1 mmHg), pode ser usado para evitar o craqueamento térmico, permitindo a destilação de componentes crus que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400°C. A máxima temperatura atmosférica equivalente possivelmente atingida com o método ASTM D5236 é de 565°C.

Para valores de temperatura maiores que 565°C não existe, ainda, uma metodologia padrão estabelecida para a determinação da curva PEV da fração pesada. Uma proposta corrente para a determinação da curva PEV acima de 565°C é a cromatografia gasosa/destilação simulada (CG/DS), que apesar de ser um método padronizado, não apresenta bons resultados quando frações com PEV acima de 565°C são analisadas, por apresentarem grande quantidade de componentes com elevada massa molar.

Finalmente, tem-se o método utilizando o *short path* (Boduszynski, 1987). Para este método ou destilação molecular não existe na literatura aberta uma relação direta de sua condição operacional e os valores de PEV. Entretanto, seu potencial para análise de óleos pesados pode ser verificada em Batistella (1999) e Sbaite (2005), pois, este processo apresenta tempos de operação extremamente curtos e condições de temperatura suaves, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevada massa molar e termicamente sensíveis (Batistella e Maciel, 1998), o que evita, no caso do petróleo, o craqueamento térmico, permitindo, assim, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da curva PEV real. A compatibilidade destes materiais com a técnica da destilação molecular tem

sido reportada (Boduszynski e Altgelt, 1994). O Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e o Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), da FEQ/UNICAMP, através de seus coordenadores e pesquisadores estão desde 2001 trabalhando nesta técnica e avançaram com sucesso nas aplicações a petróleo.

A PETROBRAS enfrenta um desafio ao processar um óleo nacional mais pesado que os óleos normalmente importados e, que ainda possuem maiores índices de compostos nitrogenados, além da acidez naftênica. Desse modo, uma caracterização detalhada das frações pesadas de petróleo é de grande importância para otimização de processos de refino, avaliação da performance do produto e para estudos ambientais.

## **2.2 DESASFALTAÇÃO: CONCEITOS E DEFINIÇÕES**

O asfalto é uma mistura de hidrocarbonetos obtida como resíduo da destilação de óleo bruto, conhecido como betume asfáltico, ou asfalto do petróleo; dividido em cimento asfáltico (asfalto para pavimentação) e asfalto diluído em petróleo (asfalto industrial). Utilizado na pavimentação e na indústria, asfaltos são materiais aglutinantes, de cor escura, sólidos, semi-sólidos ou líquidos, obtidos por um processo de destilação a vácuo. Contém, ainda, pequenas quantidades de metais, tais como níquel, ferro ou vanádio. É obtido como resíduo não volátil da destilação de óleo cru, a partir da destilação a vácuo (procedimento convencional útil para óleos não tão pesados) ou a partir da destilação molecular (procedimento inovativo para óleos pesados e ultrapesados, como desenvolvido por Maciel Filho e Wolf Maciel, 2002).

A diminuição de reservas de óleo cru e a crescente demanda por óleo leve forçam a indústria de petróleo a considerar seriamente a melhoria das matérias-primas de resíduos e óleos crus. Esses fatores é que determinam a dinâmica de mercado do petróleo (Eckermann e Vogelpohl, 1990).

A desasfaltação por solvente consiste em um processo de extensão à destilação a vácuo e atualmente é um processo adicionado às refinarias de petróleo. Antes de este processo ser usado, muitos outros processos capazes de remover materiais asfálticos de

resíduos foram implementados na forma de destilação (atmosférica ou a vácuo), bem como tratamento com argila e ácido sulfúrico (Speight, 1999).

Sólidos inorgânicos, metais pesados e heteroátomos, todos estes aparecem em toda a faixa de destilados do óleo cru, porém, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas, tais como resinas e asfaltenos. Essas características também levam a indústria a buscar inovações no refino de óleo pesado, transporte e processos de otimização. O resíduo asfáltico, obtido como produto de fundo das colunas de desasfaltação, é composto em sua maioria por moléculas de asfaltenos e resinas e constitui matéria-prima para produção do asfalto.

Uma das características mais comuns nos asfaltenos é sua tendência pronunciada de formar agregados em solução e, sob condições desfavoráveis do solvente, os agregados de asfaltenos são propensos a novamente se agregarem até precipitar da solução. Sólidos inorgânicos estão geralmente associados com asfaltenos, assim, os asfaltenos precipitados contêm uma alta concentração desses sólidos. A precipitação desses sólidos causa uma série de problemas, desde a exploração do óleo até o transporte e processamento, tais como entupimento de linhas e poços de produção, formação de coque e desativação do catalisador (Zou, 2003).

Outro desafio no processamento de óleo pesado está na grande quantidade de metais pesados e heteroátomos, principalmente enxofre, nitrogênio e oxigênio. Embora a quantidade desses componentes seja relativamente pequena, seu impacto no processo é significativo. A deposição de metais pesados tais como níquel e vanádio, bem como a adsorção de componentes nitrogenados no catalisador de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) representam as principais causas da desativação/envenenamento do catalisador, necessitando freqüente regeneração ou substituição do mesmo. A quantidade de heteroátomos nos produtos finais de refino também tem de ser reduzida, de modo a obedecer às regulamentações ambientais vigentes.

Desse modo, como a remoção da maior parte de heteroátomos, metais pesados e sólidos inorgânicos está associada à precipitação dos asfaltenos da solução, essa é a base motivadora do processo de desasfaltação usado nas refinarias.

Desde que óleos crus pesados e resíduos de destilação contêm grandes quantidades de vanádio e níquel, o que acarreta um dano ao catalisador de FCC, esses processos, como regra geral, não se mostram econômicos. Os metais encontrados no óleo estão comumente associados a asfaltenos, portanto, a redução de asfaltenos está diretamente ligada à redução da quantidade de metal no óleo desasfaltado (DAO).

Todos os tipos de petróleo são constituídos de sistemas coloidais, em um conjunto contendo principalmente hidrocarbonetos que podem ser classificados em alcanos, naftenos e aromáticos. Existem dois grupos de partículas coloidais dispersas na solução: os asfaltenos e as resinas de petróleo.

A redução de asfaltenos e metais pode ser conseguida através de solubilização do resíduo em um solvente adequado (extração líquido-líquido), como por exemplo: propano, pentano, heptano ou dióxido de carbono, resultando na floculação de asfaltenos. (Eckermann e Vogelpohl, 1990).

Normalmente, os processos industriais usam n-parafinas leves como propano ou butano para fazer a desasfaltação. No entanto, todos estes processos que utilizam hidrocarbonetos como solventes têm a desvantagem de serem pouco seletivos a respeito da remoção de metais.

No processo de refino de óleo lubrificante, propano líquido a, aproximadamente, 50°C, dissolve todos os constituintes do óleo lubrificante exceto resíduo asfáltico, o qual é separado da mistura e recolhido no vaso separador de asfalto. As propriedades refrigerantes do propano são exploradas tal que as ceras parafínicas precipitam da mistura através da redução de pressão, o que pela evaporação de certo volume da solução causa uma queda na temperatura de até aproximadamente 4°C. Aquecendo-se a mistura remanescente propano-óleo até próximo de 100°C reduz-se o poder de solubilidade do propano líquido, resultando na seqüencial precipitação das resinas, de resíduos pesados e naftênicos, restando somente as parafinas leves na solução.

Alguns solventes eram esperados que removessem tanto constituintes naftênicos como asfáltênicos, mas desde que o extrato resultante era uma mistura de hidrocarbonetos

naftênicos e asfalto e requeriam posterior refino e separação para se obter produtos comercializáveis, não se mostravam muito promissores. (Wilson et al., 1936).

O desafio estava, então, em encontrar um solvente que removesse não somente uma ou duas impurezas, mas sim todos os constituintes indesejáveis presentes nos óleos lubrificantes. Seria inesperado que um solvente único fosse capaz de solubilizar todos os componentes desta mistura de uma só vez. Sem ser a exceção à regra, o propano não o faz, porém, sua versatilidade como agente precipitante está comprovada, uma vez que suas propriedades físicas mudam rapidamente num intervalo de temperaturas entre  $-42^{\circ}\text{C}$  e  $101,6^{\circ}\text{C}$ , alterando consideravelmente sua capacidade de solubilização.

Em temperaturas próximas à crítica, aumentando-se a pressão (o que aumenta a densidade) aumenta-se a solubilidade do óleo no propano, assim sendo, o poder de solvência do propano é proporcional a sua densidade. Dessa maneira, a magnitude das mudanças de temperatura e pressão no propano resulta em resultados diferenciados comparado com outros líquidos (Wilson et al., 1936).

Wilson et al. concluíram que em temperaturas mais altas a solubilidade do asfalto na fase rica de propano é reduzida. O aumento da quantidade de propano no meio também reduz a quantidade de asfalto na fase rica de propano, o aumento da pressão na região de duas fases líquidas no diagrama P-T aumenta a solubilidade do asfalto na fase rica de propano e o gás comprimido de propano dissolve mais óleo que o propano líquido a temperaturas e pressões levemente mais baixas.

Zhao et al. (2005 e 2006) observaram que a razão solvente/óleo utilizada na desasfaltação supercrítica é uma das variáveis mais importantes e que o processo deve operar próximo ao valor ótimo dessa razão para obter um balanço favorável entre boa separação e custo. Esta conclusão foi obtida após realizarem-se testes da variação de rendimento em óleo desasfaltado (DAO) em função da razão solvente/óleo, observando um comportamento não linear, já que o óleo pesado pode ser completamente solúvel em pequenas quantidades de solvente. A adição de mais solvente resultou na divisão das fases e na precipitação de asfaltenos. Adicionando-se ainda mais solvente ao meio, produzia-se mais solvente e resina e, portanto, para uma quantidade adequada de solvente é que a separação eficiente é conseguida.

Estes trabalhos certamente promovem o uso de fluidos quase críticos e supercríticos para uso como solventes na desasfaltação de petróleo.

## **2.3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA**

Extração com fluido supercrítico (SFE) é um processo de separação no qual se aplicam gases supercríticos como agentes de separação. Para a extração com fluido supercrítico, o solvente é um componente supercrítico ou uma mistura de componentes supercríticos (Brunner, 1998). Neste item, será dada uma abordagem teórica sobre fluidos supercríticos, suas propriedades e aplicações, bem como serão apresentados os trabalhos clássicos sobre aplicações de hidrocarbonetos leves em estado supercrítico ou quase supercrítico, na extração de compostos em matrizes orgânicas diversas, enfatizando-se o uso do mesmo em aplicações nas refinarias de petróleo e petroquímicas.

### *2.3.1 FUNDAMENTOS*

Um fluido supercrítico (SCF) é definido como uma substância para as quais, ambas, a pressão e temperatura estão acima dos valores críticos. A densidade de fluidos supercríticos pode ser facilmente ajustada por pequenas mudanças na pressão dentro da região crítica (Nalawade et al., 2006). O diagrama de fases típico para um componente puro é mostrado nas Figuras 2.2 e 2.3.

Pode-se, então, definir qual é o princípio da extração com fluido supercrítico: o poder de solubilização de um solvente é tanto maior quanto mais denso ele for. Acima do ponto crítico e nas proximidades deste, um pequeno aumento de pressão produz um grande aumento do poder de solubilização do solvente. Esta é uma característica bastante peculiar do fluido supercrítico, que se constitui no princípio fundamental do processo de extração supercrítica. Em síntese, pequenas variações de pressão e/ou temperatura na região supercrítica podem levar a grandes variações da densidade do solvente supercrítico, diretamente relacionada ao seu poder de solubilização (Torres, 2004).

No estado supercrítico, as propriedades físico-químicas de um fluido assumem valores intermediários àquelas dos estados líquido e gasoso. Propriedades relacionadas à

capacidade de solubilização, como a densidade, aproximam-se daquelas típicas de um líquido, enquanto que propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores típicos de um gás. As Tabelas 2.1 e 2.2 mostram, respectivamente, as propriedades críticas de alguns solventes e uma comparação entre as propriedades físicas médias de líquidos, gases e SCF.

Sabe-se que os líquidos são excelentes solventes, mas de difusão lenta e alta viscosidade. Já os gases não são tão bons solventes, mas se difundem com extrema facilidade e são pouco viscosos. Os solventes supercríticos, pela razão de combinar características desejáveis tanto de líquidos quanto de gases, são ótimos solventes, apresentando alta difusividade e baixa viscosidade. Como consequência, tem-se a extração com fluido supercrítico como um processo rápido e eficiente (Torres, 2004).

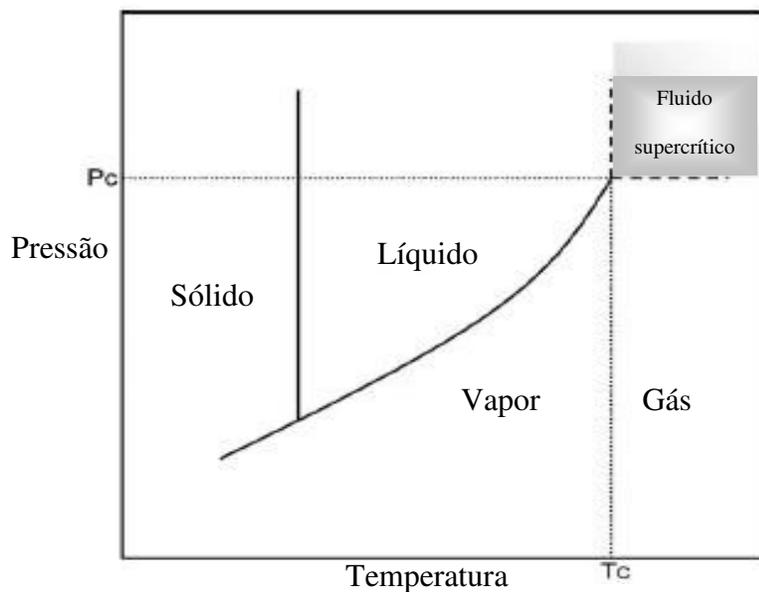


Figura 2.2: Diagrama de fases típico para um componente puro

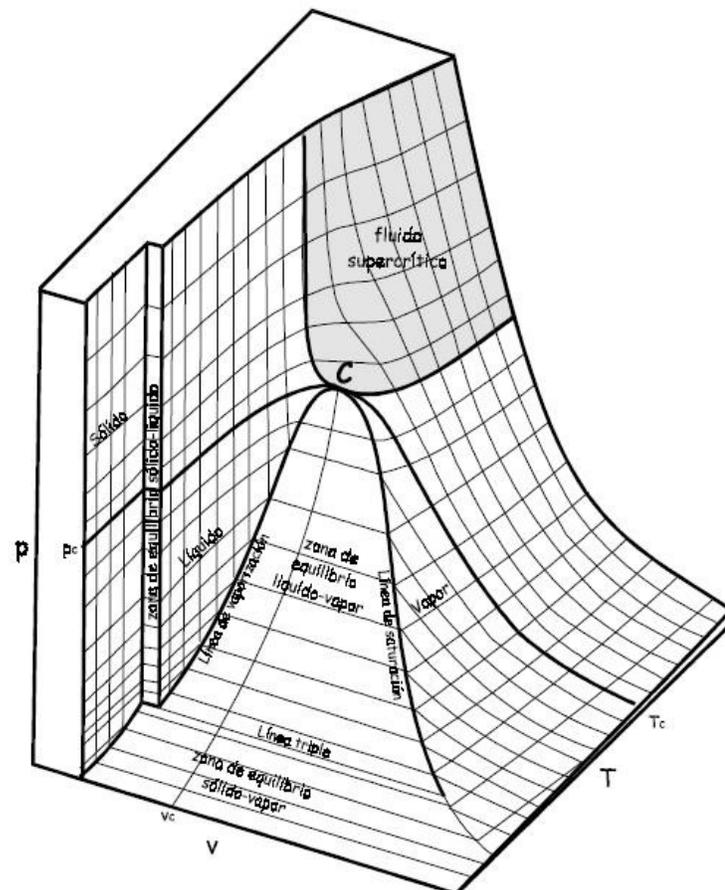


Figura 2.3: Superfície PVT típica para um componente puro

Tabela 2.1: Propriedades críticas de espécies puras selecionadas.

<b>Composto</b>	<b>Massa molar (kg/kmol)</b>	<b>T<sub>C</sub> (K)</b>	<b>P<sub>C</sub> (bar)</b>	<b>V<sub>C</sub> (cm<sup>3</sup>/mol)</b>
Água	18,02	647,1	220,55	55,9
CO <sub>2</sub>	44,01	304,2	73,83	94,0
Etano	30,07	305,3	48,72	145,5
Etanol	46,07	513,9	61,48	167,0
Etileno	28,05	282,3	50,40	131,0
n-Hexano	86,00	507,5	30,1	368,2
Propano	44,10	369,8	42,48	200,0
n-Butano	58,12	425,1	37,96	255,0

Tabela 2.2: Propriedades físicas médias de gases, líquidos e fluidos supercríticos.

<b>Estado do fluido</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Viscosidade (g/cm.s)</b>	<b>Difusividade (cm<sup>2</sup>/s)</b>
Gas (1 bar)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	0,2
SCF (T <sub>C</sub> , P <sub>C</sub> )	0,3	10 <sup>-4</sup>	0,7. 10 <sup>-3</sup>
Líquido	1	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-5</sup>

Em um processo típico de extração supercrítica, o material contendo os constituintes de interesse é alimentado ao extrator, onde uma corrente de solvente supercrítico flui a uma determinada pressão, temperatura e vazão, extraíndo, assim, alguns componentes, dependendo da solubilidade. Após a extração, um ou mais componentes dissolvidos precipitam no vaso separador com a descompressão do sistema. A manipulação das condições operacionais pode tornar o solvente mais seletivo para componentes específicos (Inovação Tecnológica – Parceria Universidade/Empresa, 2006).

Dentre algumas aplicações do processo de extração supercrítica, é possível citar: planta de extração de oleaginosas; indústrias farmacêuticas; indústrias de cosméticos e perfumarias; indústrias alimentícias e de bebidas; indústrias petrolíferas, entre outras.

Dentre alguns dos solventes que podem ser usados na extração supercrítica, destacam-se: propano, dióxido de carbono, etileno, nitrogênio, óxido nitroso e monoclorofluormetano.

O propano é um solvente barato, disponível, seguro e versátil que pode ser usado vantajosamente em qualquer passo da manufatura do óleo lubrificante (Wilson et al., 1936). Além disso, o propano é um solvente leve e parafínico. A baixas temperaturas, suas propriedades são tais que a graxa pode ser rapidamente e completamente removida; a altas temperaturas, devido às rápidas mudanças em suas propriedades físicas, pode ser usado para precipitar vários constituintes indesejados (Wilson et al., 1936).

O CO<sub>2</sub> é um solvente interessante de ser usado devido às seguintes características:

- Atoxicidade em pequenas quantidades.
- Não inflamabilidade.
- Ponto crítico em condições brandas: 31,07°C e 73,8 bar. Esta propriedade permite que o processo ocorra em temperatura relativamente baixa, evitando, dessa forma, a degradação de substâncias termo-sensíveis (Sovová et al., 1994).
- Estabilidade química.
- Não apresenta odor nem gosto (Sovová et al., 1994).
- Pronta disponibilidade a baixo custo.

A seguir, são apresentadas algumas vantagens do processo de extração com fluido supercrítico:

- Uso de temperaturas moderadas, as quais permitem a recuperação dos produtos naturais.
- Recuperação do solvente é rápida e completa.

- Grande poder de solvatação junto com uma enorme capacidade de penetração nos sólidos.
- As propriedades dos solventes podem ser ajustadas convenientemente através da variação das condições operacionais (pressão e temperatura).

Dentre alguns aspectos econômicos do uso de fluidos supercríticos na indústria, pode-se destacar:

- A produção mundial de óleos e gorduras vegetais e animais e seus produtos derivados tem aumentado nas últimas décadas, enquanto que ao mesmo tempo tem-se um aumento no preço de agentes de extração tradicionais, como n-hexano.
- Em um número crescente de países, a maioria dos solventes orgânicos está proibida para produtos alimentícios ou autorizada somente com concentrações residuais extremamente baixas.
- Os consumidores tendem a exigir produtos obtidos a partir de tecnologias limpas, descartando solventes orgânicos frente a solventes naturais como o CO<sub>2</sub>.
- Os produtos extraídos por fluidos supercríticos são de qualidade superior aos obtidos por extração com solventes orgânicos, fundamentalmente porque não há resíduos de solvente nos mesmos e também porque o processamento se dá em temperaturas moderadas, de modo que as suas propriedades não são alteradas.
- Os processos supercríticos permitem resolver problemas ambientais, tais como redução na emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e substituição de solventes halogenados convencionais.

A seguir, serão descritos alguns processos relevantes que fazem uso de extração com solventes no estado quase-crítico e/ou supercrítico.

### 2.3.2 *PROCESSO SOLEXOL*

O processo Solexol surgiu em 1952, alguns anos após o desenvolvimento do processo de desasfaltação a propano (1936), usando um conceito similar para purificação e

separação de óleos vegetais e óleos de peixes. O objetivo deste processo era concentrar triglicerídeos poliinsaturados nos óleos vegetais e extrair a vitamina A de óleos de peixes. Ele também usa propano como solvente para processar o óleo de peixe, sendo que variações na temperatura afetam o poder do solvente de uma maneira similar àquela vista na desasfaltação (McHugh e Krukonis, 1994). A Figura 2.4 mostra um diagrama esquemático do processo Solexol.

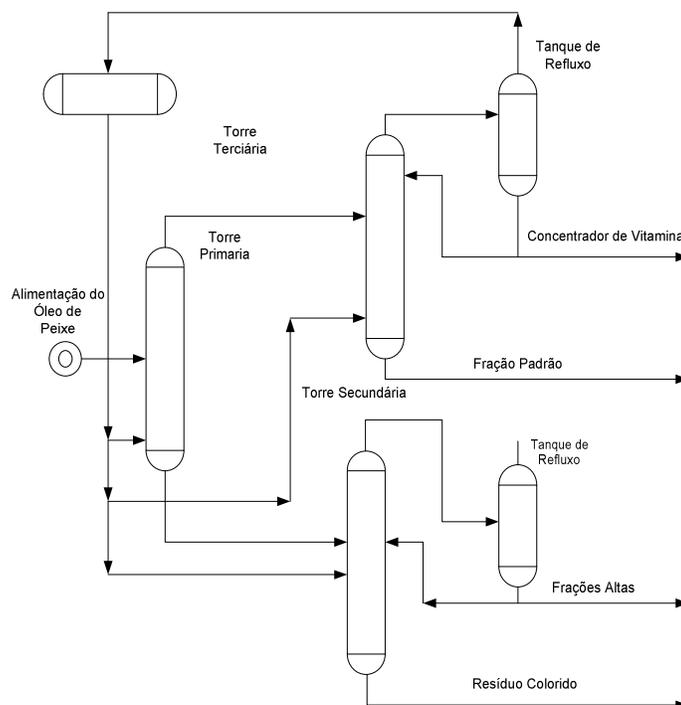


Figura 2.4: Diagrama esquemático do processo Solexol.

### 2.3.3 PROCESSO ROSE

Seguindo uma ordem cronológica de desenvolvimentos, surge em 1976, o processo ROSE (*Residuum Oil Supercritical Extraction*), que representa atualmente a principal tecnologia de desasfaltação na indústria de petróleo. O estado da arte desse processo visa à extração de um óleo desasfaltado de alta qualidade, a partir de resíduo de vácuo ou atmosférico, além de outras matérias-primas.

O Processo ROSE também não é, estritamente falando, um processo de extração supercrítica. O primeiro estágio de extração no processo ROSE é feito nas condições

líquidas, no entanto, o processo ganha vantagens na solubilidade do solvente próximo às condições críticas em vários estágios de extração/separação. O uso do processo ROSE na desasfaltação oferece uma série de vantagens operacionais e econômicas em relação a outros processos convencionais (Meyers, 2004). Essas vantagens incluem:

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

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

As resinas presentes na solução separada de asfaltenos são retiradas através de aquecimento do butano próximo da temperatura crítica, onde o poder de solvência do butano líquido cai e as resinas precipitam da solução de óleos leves e butano. A corrente que sai desta separação consiste de óleos leves dissolvidos no butano líquido quase crítico.

Finalmente, precipitam-se os óleos leves aquecendo a solução a uma temperatura levemente acima da crítica para o butano puro, diminuindo, então, o poder de dissolução do então butano supercrítico, precipitando os óleos leves da solução. O processo ROSE é um processo tecnicamente otimizado, que opera nas proximidades do ponto crítico do solvente, necessitando de um consumo pequeno de calor entre os estágios. McHugh e Krukonis (1994) apresentam o esquema deste processo aplicado à desasfaltação, o qual é mostrado na Figura 2.5.

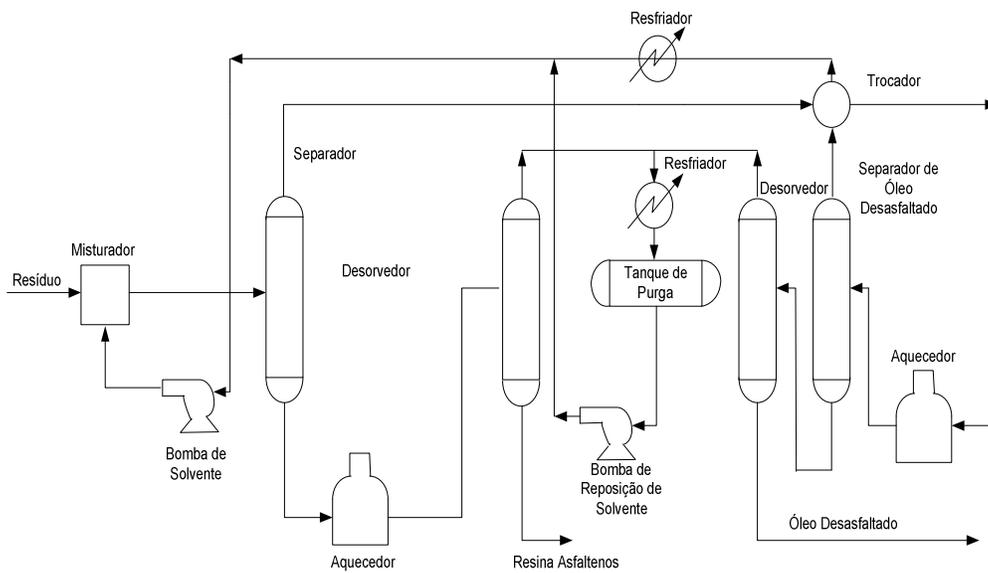


Figura 2.5: Diagrama Esquemático do Processo Rose usando Fluido Supercrítico.

#### 2.3.4 PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO A PROPANO LÍQUIDO

Em 1936, Wilson et al. desenvolveram um processo de separação baseado no equilíbrio de fases, que acabou se tornando a base para o processo de desasfaltação a propano ainda hoje em uso no refino de óleos lubrificantes. Embora o processo não seja de extração supercrítica conceitualmente definindo-se, ele faz uso da mudança do poder de solvência de um líquido nas vizinhanças de seu ponto crítico.

Uma vez que as características do propano como solvente podem ser mudadas grandemente no espaço pressão-temperatura, este solvente pode ser usado seletivamente para separar uma mistura de óleo lubrificante em parafina, asfalto, produtos pesados, naftênicos e no produto desejado que é o óleo lubrificante leve. A Figura 2.6 apresenta o diagrama do processo (McHugh e Krukoni, 1994).

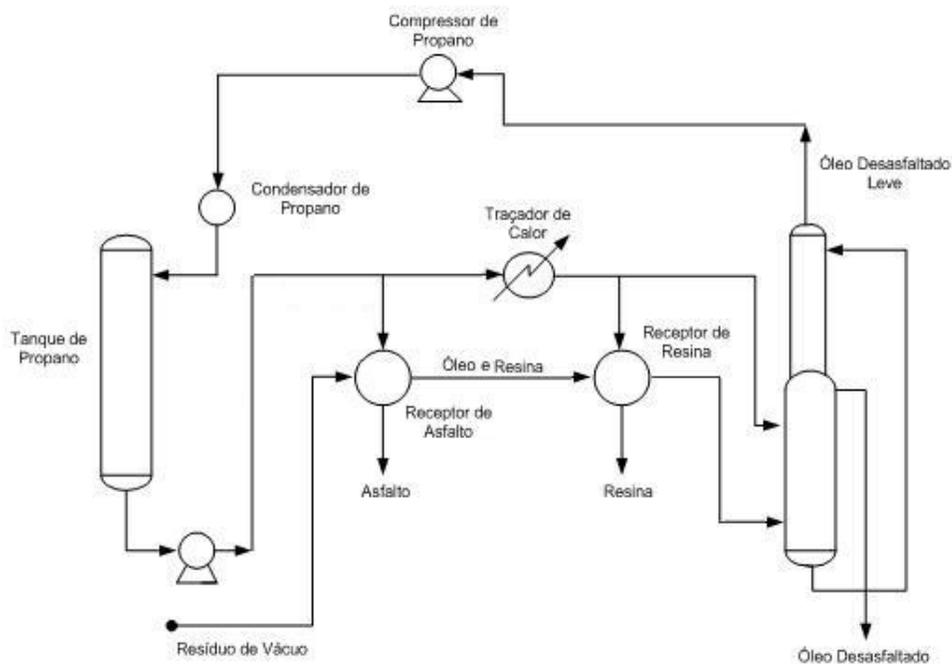


Figura 2.6: Diagrama Esquemático do Processo de Refino de Óleo Lubrificante por Propano.

Na Figura 2.7, os mesmos autores colocaram a mistura de óleo lubrificante em dois pseudo-componentes: óleo e asfalto e descrevem a mistura como um sistema ternário. Com o aumento da temperatura, a mistura se torna menos miscível e resulta numa maior divisão de fases. O ponto representado como um cubo no diagrama representa uma mistura monofásica, bifásica e trifásica a 37,8, 60 e 82,2°C, respectivamente. A seletividade da extração está relacionada à razão alimentação/solvente e também à forma da região multifásica no diagrama, que muda com a pressão e temperatura do sistema. Ao contrário do que muitos acreditam que uma alta razão solvente/alimentação resulta numa alta seletividade, a Figura 2.7b mostra que, comparado com o ponto B, o ponto A possui uma alta razão solvente/alimentação, mas tem uma seletividade menor. Esta discussão demonstra quão complexo é o comportamento de fases no processo de desasfaltação por propano e como o papel de um diagrama de fases completo e exato se faz importante na otimização deste processo.

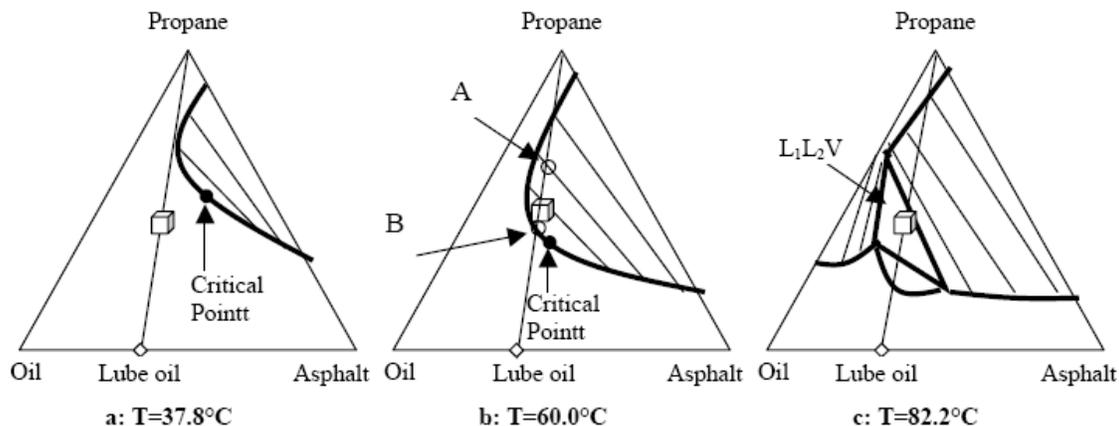


Figura 2.7: Comportamento de fases ternário para a mistura asfalto-óleo-propano em três diferentes temperaturas (Wilson et al., 1936).

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

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

Um aspecto importante para a boa operação do processo de craqueamento catalítico está na seleção da carga de alimentação de óleo cru, de modo a estar dentro dos limites de especificação para poderem ocorrer as reações desejadas. Explorando a

influência deste aspecto, Xu et al. (2005) pesquisaram a influência do rendimento de DAO obtido através de extração supercrítica no rendimento de produtos obtidos através do FCC, partindo-se de seis resíduos provenientes de refinarias chinesas.

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

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

Portanto, através do processo de extração supercrítica é possível controlar o rendimento em DAO, de modo a obter frações ótimas de aromáticos e saturados, que vão resultar em maior rendimento em gasolina e diesel.

Eckermann e Vogelpohl (1990) realizaram um experimento de desasfaltação do óleo cru Boscan da Venezuela, que é um óleo pesado, através da extração supercrítica com CO<sub>2</sub>. O objetivo era reduzir a quantidade de asfaltenos e a fração de metal no óleo, solubilizando-o com n-heptano. Os melhores resultados foram obtidos a temperaturas mais baixas que 56°C e pressões acima de 78 bar, a razão volumétrica de n-heptano/óleo pôde ser minimizada em 0,85: 1; o óleo desasfaltado resultante continha apenas 0,1% em massa de componentes insolúveis em n-heptano e a redução na quantidade de vanádio e níquel no DAO foi de 77% em massa. A adição de n-heptano no óleo é feita para reduzir a viscosidade, para que a solubilidade do CO<sub>2</sub> na mistura aumente e ademais, o n-heptano é o agente precipitante de asfaltenos, promovendo a floculação de partículas coloidais de asfaltenos.

Com o aumento da demanda por produtos, como por exemplo, combustíveis para transporte e destilados médios de alta qualidade, a obtenção de alta conversão de óleo

pesado e betume vêm se tornando o principal alvo das pesquisas para melhoramento do processamento de resíduos (Chang et al., 2001).

De acordo com as projeções do *United States Energy Information Administration (EIA)*, espera-se um aumento na demanda mundial total de petróleo para 123 milhões de barris por dia até 2025. A produção de petróleo estimada pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) para 2025 é de 61 milhões de barris por dia, o que representa o dobro da produção em 2001. Hutzler et al. (2003) mencionam que os países não filiados à OPEP esperam alcançar um aumento na produção de cerca de 62 milhões de barris por dia em 2025. Por outro lado, devido à diminuição dos suprimentos de óleos leves obtidos, a indústria petrolífera é e continuará sendo gradativamente forçada a efetuar melhorias no processamento de óleos pesados e resíduos (Bauquis, 2003; Dehkissia et al., 2004).

Atualmente, cinco plantas de desasfaltação da Petrobras foram projetadas com o sistema convencional de reciclo de solvente por evaporação de um ou dois efeitos, para alimentação da unidade de FCC ou produção de óleos lubrificantes. Neste processo, o solvente é reutilizado após vaporização numa série de *flashes* de redução de pressão e uso de vapor de água sob condições subcríticas. Somente nesta etapa, uma fração grande do custo operacional total é gasta (Waintraub et al., 2000).

Sendo assim, como consequência de um consumo de energia menor, a planta pode operar com razões de solvente/óleo maiores, resultando em um aumento na produção e na qualidade de óleo desasfaltado, permitindo, então, um aumento no rendimento para uma mesma qualidade.

Partindo desse pressuposto, Waintraub et. al (2000) realizaram testes para determinar a melhor razão solvente/óleo para ser usada na conversão da antiga refinaria RLAM da Petrobras, para operação nas condições supercríticas. Os resultados são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Resultados para diferentes razões volumétricas de solvente/óleo

<i>Razão solvente/óleo (volume)</i>	<i>9,1</i>	<i>12:1</i>	<i>14:1</i>
<i>Temperatura no topo do extrator (°C)</i>	<i>67,5</i>	<i>69</i>	<i>69</i>
<i>Rendimento em DAO (%)</i>	<i>54</i>	<i>58</i>	<i>59</i>

Fonte: Waintraub et al (2000)

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

O ajuste fino de produção na refinaria para satisfazer o mercado requer análises precisas da composição da carga de petróleo, especialmente a porcentagem de destilados a vácuo. Porém, métodos comuns de análise não são bastante precisos. Assim, utilizando a destilação molecular e caracterizando as frações obtidas, contribuiu-se com a problemática que envolve um maior aproveitamento dos resíduos de vácuo, definindo uma melhor estratégia operacional (Maciel Filho e Wolf Maciel, 2002).

A destilação do resíduo atmosférico, chamada de destilação a vácuo convencional, exige uma pressão reduzida para prevenir a decomposição térmica de componentes de petróleo, produzindo gasóleo e resíduo de vácuo (produto de fundo da torre de destilação a vácuo), que entram em ebulição a uma temperatura de aproximadamente 540°C (Bodusynski, 1987). Um fracionamento adicional do resíduo a vácuo pode ser realizado também usando um processo de destilação a alto vácuo, chamado de destilação molecular, que permite a destilação livre de decomposição até aproximadamente 700°C (temperatura atmosférica equivalente (TAE)). Em Batistella et al. (2005), é apresentada a caracterização de frações pesadas de petróleo.

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de

condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas, que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. Assim, a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões e correspondentes baixas temperaturas e encontra, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de massa molar elevada, bem como para aqueles termicamente sensíveis (Erciyes et al., 1987). A destilação molecular eficiente exige, portanto, a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação.

## **2.4 ANÁLISE SARA**

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

## **2.5 ASFALTENOS**

Asfaltenos são identificados pela análise SARA como uma classe que é distinguível do óleo desasfaltado porque é insolúvel no solvente precipitante, nas condições de operação impostas. Eles podem ser compostos por moléculas que diferem significativamente em suas características químicas (massa molar, aromaticidade, heteroátomos, quantidade de metais, etc.). Tem sido aceito que asfaltenos são cadeias aromáticas policíclicas, variavelmente substituídas por cadeias alquílicas que podem ser

longas ( $C_{10} - C_{12}$ ) e conectadas por pontes alquílicas e de heteroátomos (Yen ET al., 1984 e Yen, 1992; Strauz et al., 1992). O grau de condensação de cada grupo pode ser mais ou menos elevado, mas normalmente não excede a cinco anéis. Suas dimensões físicas caem na faixa de 1 ~ 100 nm (Overfield et al. 1989; Storm et al., 1994; Sheu e Storm, 1995, Yen, 1992).

Sendo identificada a classe de solubilidade, o rendimento e a composição química dos asfaltenos naturalmente dependem de muitas variáveis, incluindo a escolha do solvente, tempo de mistura, razão de diluição, condições de pressão e temperatura, tamanho do poro do filtro, etc. Os asfaltenos possuem as seguintes características em comum:

- Concentram-se em frações pesadas de óleo e são primariamente materiais não destiláveis.
- Contêm a maioria de sólidos inorgânicos, heteroátomos e metais pesados.
- Possuem alta tendência de formação de coque.
- Têm papel importante nas propriedades reológicas do asfalto acabado.

Em solução, asfaltenos são parcialmente dissolvidos e parcialmente dispersos como agregados. Esses agregados de asfaltenos são comumente referidos como micelas na literatura, baseado na analogia realizada no comportamento de moléculas surfactantes em solução. As dimensões das micelas dependem fortemente da natureza do solvente, da concentração de asfaltenos e da pressão/temperatura do sistema. Sob condições favoráveis de solvente, micelas de asfaltenos são propensas a formar agregados em grupos que são instáveis com respeito à precipitação. Por outro lado, se dissolvido em bons solventes orgânicos, asfaltenos parecem mostrar o mesmo comportamento qualitativo das demais frações de petróleo.

Uma representação qualitativa do comportamento físico de moléculas de asfaltenos em um solvente hidrocarbônico é ilustrada na Figura 2.8.

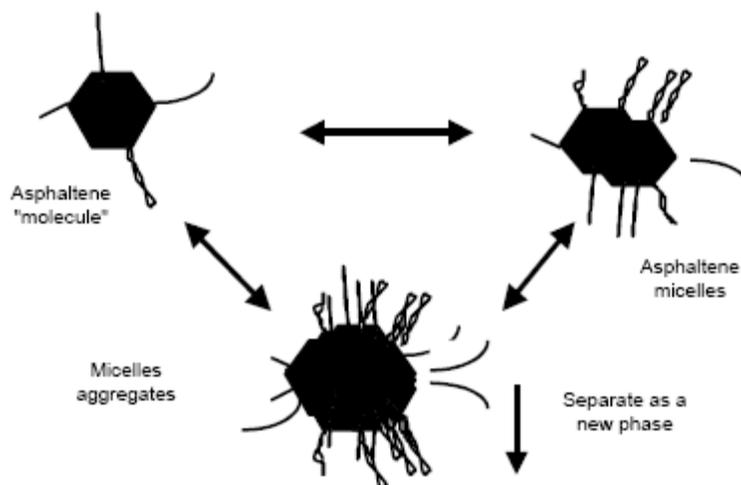


Figura 2.8: Representação esquemática do processo de agregação de asfaltenos (Zou, 2003).

Estudos de moléculas de asfaltenos dissolvidas em hidrocarbonetos leves mostram que a dimensão das micelas depende fortemente da natureza do solvente, da concentração de asfaltenos e das condições de pressão e temperatura do sistema.

Normalmente, são os constituintes de maior ponto de ebulição do petróleo que exercem considerável influência nas propriedades físicas do óleo cru, tais como grau API ou densidade relativa (Speight, 1999).

Os constituintes asfálticos do petróleo normalmente aparecem como uma fração semi-sólida escura a negra e extremamente viscosa, resultado de vários processos de refino, porém, o que constitui exatamente a fração asfáltica é ainda matéria de estudo. O resíduo da destilação a vácuo do petróleo é muito freqüentemente associado à fração asfáltica do óleo cru, já que é o material precipitado por propano líquido durante o processo de desasfaltação no refino de petróleo.

O resíduo de vácuo é freqüentemente constituído por asfaltenos, resinas e por uma fração de gásóleo pesado, que pode ser usado como matéria-prima para óleo lubrificante, e não pode ser destilado (Speight, 1999).

Asfaltenos não tem um ponto de fusão definido e freqüentemente intumescem e expandem no aquecimento, para deixar um resíduo de carbono. São separados do petróleo

pela adição de um solvente não-polar, normalmente um hidrocarboneto leve com tensão superficial abaixo de  $25 \text{ dyn.cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , são solúveis em solventes com tensão superficial acima de  $25 \text{ dyn.cm}^{-1}$ , tais como piridina, dissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono e benzeno.

Desse modo, não há um parâmetro operacional específico que dita uma boa separação entre asfaltenos e demais frações do petróleo. Dentre alguns parâmetros relevantes de natureza física e química nesse processo de separação, é possível citar a massa molar do óleo cru, a polaridade, a estrutura tridimensional das micelas de asfaltenos, a capacidade de solvência do agente extrator, a razão de solvente precipitante em relação ao volume de óleo cru, além de variáveis operacionais tais como temperatura e pressão.

## 2.6 LUBRIFICANTES

Óleos lubrificantes básicos são óleos obtidos do refino de determinados tipos de petróleo. A principal função de um óleo lubrificante é a redução do atrito e do desgaste entre superfícies metálicas ou plásticas que se movem uma contra a outra. São usados normalmente para dissipar os calores gerados pelo atrito, separar superfícies em movimento e controlar o desgaste corrosivo.

Os lubrificantes líquidos podem ser de origem animal ou vegetal (óleos graxos), derivados de petróleo (óleos minerais), ou produzidos em laboratório (óleos sintéticos), podendo, ainda serem constituídos pela mistura de dois ou mais tipos (óleos compostos) (Winter, 2007).

Os lubrificantes derivados de petróleo são quimicamente constituídos por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, podendo conter quantidades menores de hidrocarbonetos aromáticos e raramente traços de olefinas. De acordo com o tipo de hidrocarbonetos que prevalece na sua composição, são denominados como óleo lubrificante básico naftênico ou óleo lubrificante básico parafínico. (<http://petrobras>).

Uma das características mais importantes de um óleo lubrificante é a sua viscosidade, que deve variar o mínimo possível em altas temperaturas. Óleos lubrificantes

são definidos como leves ou pesados, de acordo com suas viscosidades cinemáticas a 40°C e massa molar.

## **2.7 DISTRIBUIÇÃO DE HETEROÁTOMOS, METAIS PESADOS E SÓLIDOS INORGÂNICOS NO ÓLEO/BETUME**

Heteroátomos, metais pesados e sólidos inorgânicos são os principais tipos de espécies problemáticas encontrados em óleos pesados. O entendimento da distribuição dessas espécies em diferentes frações de óleo pesado/betume é a chave para o desenvolvimento de processos de remoção seletiva. Muito esforço tem sido voltado a heteroátomos e metais pesados, enquanto que a pesquisa sobre sólidos inorgânicos é escassa.

Heteroátomos e metais pesados podem estar presentes no óleo em uma variedade de formas. A distribuição dessas espécies varia consideravelmente entre óleos crus de várias origens. No entanto, enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais pesados são propensos a se concentrar nas frações mais pesadas. A Figura 2.9 mostra as curvas de distribuição para essas espécies no betume atmosférico de Athabasca (Chung et al., 1997). O betume é primeiramente separado por destilação a vácuo e daí fracionado por extração supercrítica. Na Figura 2.9, C e H estão quase igualmente distribuídos, metais pesados estão desigualmente distribuídos, as distribuições de S, N e MCR (resíduo de microcarbono) estão entre aquelas de C e H e metais pesados. Este trabalho também mostrou que cerca de 80% de metais pesados, 50% de N e 30% de S podem ser removidos junto com 20% das frações pesadas (asfaltenos).

Pela Figura 2.9, a quantidade de metais em óleos pesados cai dentro de uma faixa de 100 ~1000 ppm, ocasionalmente a quantidade excede 1000 ppm. Muitos componentes metálicos pesados estão concentrados nos resíduos. Embora a quantidade de metais pesados no petróleo seja pequena, seu impacto no processo subsequente é muito grande. Como exemplo, mesmo pequenas quantidades de níquel e vanádio na alimentação de uma unidade de craqueamento catalítico afeta a atividade do catalisador e resulta num aumento de gás e na formação de coque, reduzindo o rendimento nos produtos desejados. A quantidade de enxofre no óleo pesado é de aproximadamente 3 ~ 7% em massa. Geralmente, quanto

maior a densidade do óleo, maior a quantidade de enxofre. A quantidade de enxofre também aumenta com o ponto de ebulição durante a destilação, no entanto, frações intermediárias atualmente podem conter mais enxofre do que frações mais pesadas em ebulição, devido à decomposição dos componentes mais pesados que contêm enxofre durante a destilação (Reynolds, 1999; Chung et al, 1997; Boduszynski, 1987; Gray, 1994; Speight, 1999). Compostos de enxofre estão entre os constituintes mais problemáticos do petróleo. A grande quantidade de enxofre pode causar uma série de problemas na produção, como corrosão, desativação do catalisador e poluição ambiental. Conseqüentemente, as refinarias têm de remover os compostos de enxofre ou convertê-los a formas menos prejudiciais.

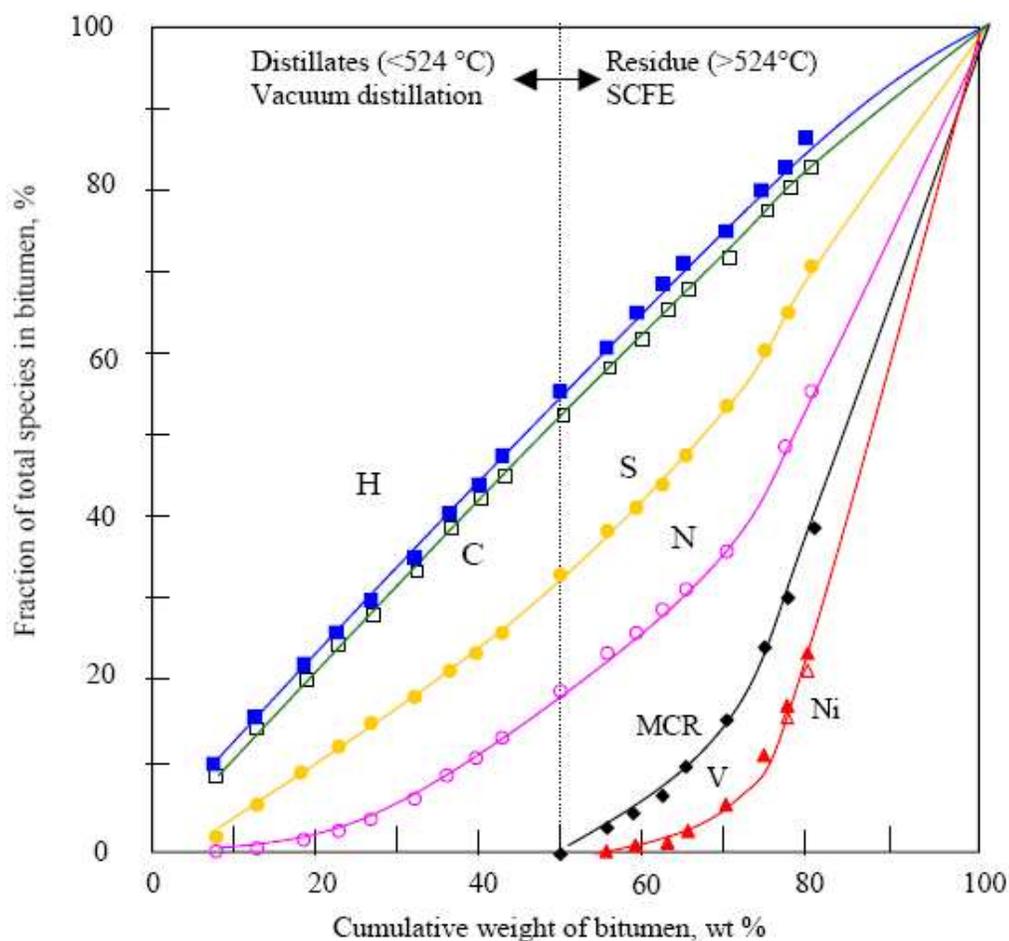


Figura 2.9: Curva de distribuição de espécies no betume atmosférico de Athabasca (Chung et al., 1997).

A quantidade de nitrogênio no petróleo é baixa e fica dentro de uma faixa de 0,1 ~ 0,9% em massa. Os compostos de nitrogênio estão concentrados em sua maior parte nas frações pesadas. Geralmente, quanto mais asfáltico for o óleo, maior a quantidade de nitrogênio e maior o resíduo carbônico (Chung et al., 1997).

A presença de uma maior concentração de compostos de nitrogênio no petróleo impacta negativamente as operações de refino. Compostos de nitrogênio podem ser responsáveis pelo envenenamento de catalisadores catalíticos e pela formação de goma em óleos combustíveis domésticos.

A quantidade de oxigênio no petróleo é normalmente menor que 2% em massa, embora, maiores quantidades já tenham sido encontradas. A quantidade de oxigênio no petróleo aumenta com o ponto de ebulição das frações examinadas. Grandes quantidades de oxigênio podem ser resultado de uma exposição prolongada do óleo na atmosfera, tanto durante, como após a produção. De fato, resíduos não voláteis podem ter quantidade de oxigênio acima de 8,0% em massa. O oxigênio é relativamente menos prejudicial que outros heteroátomos no óleo pesado.

Os sólidos inorgânicos finos têm uma quantidade nos óleos pesados numa faixa de 0,3 ~ 10% em massa. Os principais constituintes dos sólidos finos no óleo pesado são ultrafinos, aluminossilicatos, cristais de argila contendo pequenas quantidades de enxofre e titânio carregando minérios. A superfície dos sólidos inorgânicos é dada como asfaltenos devido à adsorção de componentes orgânicos polares, aromáticos e insolúveis em tolueno. Conseqüentemente, os sólidos são muitas vezes associados a gotas de água (muitas vezes salgada) e formam grupos de sólidos e gotas. Os grupos se dispersam no componente maltênico do betume e, assim, formam uma solução coloidal estável. Muitos desses sólidos precipitam junto com os asfaltenos no processo de desasfaltação e/ou depositam-se dentro do coque nos processos posteriores. Eles também contribuem para a sujeira do sistema de reação e na desativação do catalisador, durante o hidrocessamento catalítico.

As partículas sólidas podem ser arrastadas nos líquidos voláteis e causar corrosão e incrustação nas unidades de processo subseqüentes. Em resumo, heteroátomos, metais pesados e sólidos inorgânicos finos tendem a se concentrar nas frações pesadas/asfaltenos. Eles são responsáveis por grande parte dos problemas no processamento das refinarias. A

tendência nos anos recentes, com respeito ao suprimento para o craqueamento catalítico, tem acentuado os efeitos prejudiciais das espécies problemáticas, necessitando, portanto, de mais processos de remoção seletiva.

## **2.8 CONDENSAÇÃO RETRÓGRADA**

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

A condensação retrógrada ocorre quando um reservatório contém gás e sua temperatura situa-se à direita do ponto crítico, porém, à esquerda da maior temperatura encontrada no envelope de equilíbrio de fases, que é chamada temperatura cricodentérmica. Com o abaixamento da pressão no reservatório, atinge-se o interior do envelope de fases, logo, há o aparecimento inesperado de líquido e o contínuo abaixamento da pressão, após a passagem por um volume máximo, a fase líquida volta a vaporizar. O termo é chamado retrógrado porque o gás, sob condições isotérmicas, condensa a líquido ao invés de expandir ou vaporizar quando a pressão é reduzida, o que é contraditório ao comportamento de fases de componentes puros, que vaporizam pelo abaixamento da pressão ou aumento de temperatura. A importância da condensação retrógrada tornou-se significativa na produção de petróleo de certos poços profundos, onde a pressão na formação subterrânea é suficientemente elevada para estar na região à direita do ponto crítico.

A Figura 2.10 mostra o diagrama de fases de um gás apresentando condensação retrógrada.

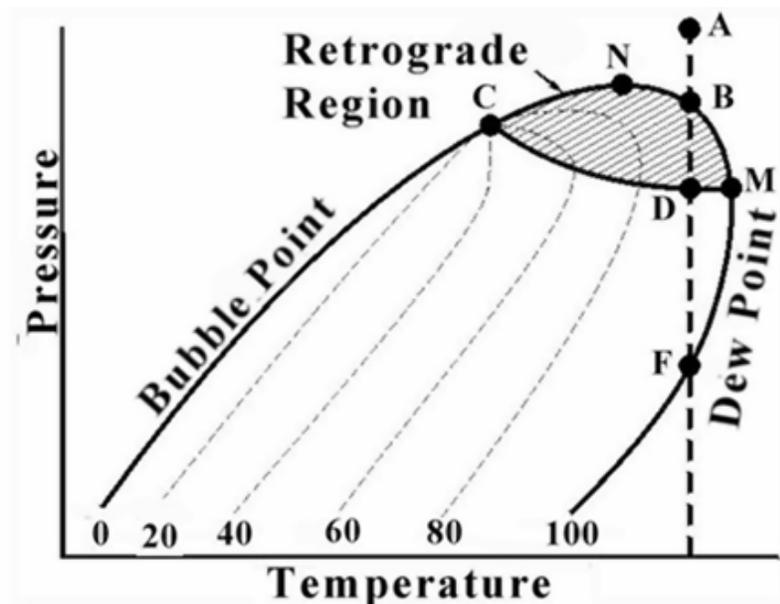


Figura 2.10: Diagrama de fases para uma mistura genérica de hidrocarbonetos apresentando condensação retrógrada. (John M. Campbell & Co, 2007)

Na Figura 2.10, o ponto C representa a temperatura crítica da mistura e o ponto M representa a temperatura cricodentérmica do envelope de fases. Como o ponto C está a esquerda do ponto M, a região compreendida entre esses dois pontos representa a região de condensação retrógrada. Portanto, um gás supercrítico representado pelo ponto A condensará reduzindo-se a pressão até o ponto D, resultando em uma mistura L-V, que posteriormente voltará a vaporizar com a redução da pressão abaixo do ponto F.

A condensação retrógrada tem importantes aplicações nas operações com óleo e gás, na separação industrial de componentes químicos e no processamento de combustíveis fósseis. O fenômeno foi primeiramente reconhecido em 1879 por Hannay e Hogarth. Eles descobriram que componentes sólidos podiam ser dissolvidos em gases densos tendo densidades próximas à de líquidos (Mansoori e Savidge, 1989). O interesse nesse processo se deu pelo aumento significativo do poder de solvência de fluidos densos em temperaturas e pressões próximas ou acima da crítica do solvente, ou seja, estava se descobrindo a utilização da extração com fluido supercrítico.

Experimentos no Reino Unido e nos Estados Unidos mostraram que a condensação de hidrocarbonetos pode ocorrer como resultado de uma redução de pressão,

mesmo se a temperatura permanecer constante. Com a redução da pressão ocorrerá a formação de líquido, observando-se a seguinte seqüência de mudança de fases:  $V \rightarrow L+V \rightarrow V$  (Katz e Kurata, 1940).

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

A obtenção de produtos através de aquecimento isobárico é de grande interesse porque a compressão do solvente reciclado na fase vapor pode ser eliminada ou reduzida, porém, às vezes, o intervalo de temperatura retrógrada é pequeno e ao menos que a pressão seja muito próxima do ponto crítico da mistura, a extensão da condensação é limitada. Na região de pressão retrógrada, o comportamento é similar. Reduzindo a pressão ocorre a condensação e aumentando a pressão acontece a vaporização. A região de pressão retrógrada é substancialmente maior que a região de temperatura retrógrada.

A condensação retrógrada sempre existe quando o ponto crítico de uma mistura não está na pressão/temperatura mais alta possível para coexistência de duas fases. As definições gerais para este fenômeno são:

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

Waintraub et al. (2000) realizaram testes com a mistura propano/óleo em uma célula PVT, obtendo o diagrama PVT da mistura, que mostra a região de condensação retrógrada com a redução de pressão, para temperaturas acima da crítica do propano. Existe uma determinada pressão em que o gás é limpo e transparente, indicando a melhor região para separação de fases e para recolhimento do propano. O diagrama P-T da mistura propano/óleo é mostrado na Figura 2.11.

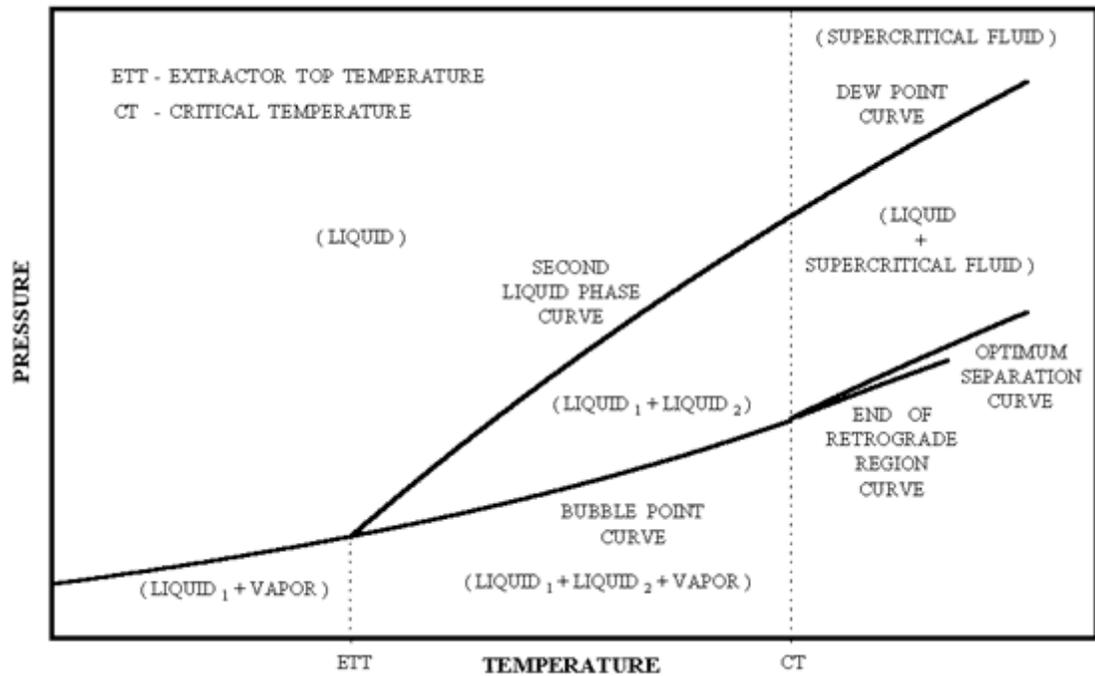


Figura 2.11: Diagrama P-T para a mistura propano/óleo (Waintraub et al., 2000).

### CAPÍTULO 3 - EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

Para um bom entendimento do processo de desasfaltação a solvente que envolve misturas complexas, o conhecimento dos fundamentos de diagramas de fases, do equilíbrio de fases nas condições críticas/supercríticas e do comportamento de fases de misturas binárias e ternárias se faz indispensável.

O aumento de eficiência e seletividade foram os propulsores para o crescente interesse da comunidade científica e do setor industrial em relação aos processos de separação que envolvem o equilíbrio de fases a altas pressões. Entre as vantagens destes processos, destaca-se o elevado potencial de solubilidade que os fluidos apresentam quando se encontram nas condições supercríticas.

A base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões é obtida a partir de informações experimentais sobre o equilíbrio de fases do sistema em estudo. A previsão do comportamento de fases em tais sistemas depende de um modelo termodinâmico, o qual é utilizado também na modelagem matemática, otimização e *scale-up* do processo. Os dados experimentais consistem na matéria-prima mais importante para o desenvolvimento de tais modelos termodinâmicos.

O comportamento do equilíbrio de fases, em condições próximas às condições críticas do solvente ou da mistura, é muito sensível a pequenas variações na pressão, temperatura e/ou densidade. Portanto, conhecer este comportamento é de vital importância para o projeto de unidades industriais, o que pode ser feito através de várias metodologias experimentais. A seleção da técnica mais adequada depende, basicamente, de três fatores: custo, propriedades físico-químicas dos componentes e condições de operação dos experimentos. (Wolf Maciel et al., 2007)

Por outro lado, o desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever o comportamento de fases de sistemas a altas pressões continua a ser uma tarefa de intensa pesquisa. A questão chave é que os compostos de interesse nos processos a altas pressões geralmente apresentam elevada massa molar e, desta forma, a arquitetura molecular não esférica exerce grande influência sobre o comportamento termodinâmico macroscópico das soluções, de forma que o equilíbrio de fases de tais soluções depende fortemente das

interações energéticas e das diferenças de tamanho entre as moléculas (McHugh e Krukonis, 1994).

Para uma dada aplicação prática da tecnologia supercrítica é evidente que os componentes da mistura diferem não somente no tamanho molecular, mas também no formato, estrutura e polaridade. Os componentes de uma mistura podem até mesmo ser mal definidos, como no caso do resíduo de petróleo (Wolf Maciel et al., 2007)

Quando os componentes da mistura são quimicamente muito diferentes, ou quando a mistura tem um número muito grande de componentes, o comportamento das fases resultante pode ser bastante complexo.

### **3.1 CONCEITOS RELEVANTES**

De acordo com a termodinâmica, um sistema é constituído por uma porção específica e isolada de material, submetida a condições físicas definidas. A quantidade de matéria contida num sistema é sempre assumida como suficiente para se aplicar as leis clássicas da termodinâmica. As condições a que um sistema é submetido são também chamadas de variáveis independentes e incluem temperatura, pressão, campo magnético, etc. e determinam o estado deste sistema.

Um sistema pode ser caracterizado pela combinação de espécies químicas, conhecidas como componentes ( $i, i = 1, 2, \dots, n$ ) e suas concentrações ( $x_i$ ). O sistema é classificado como heterogêneo se a matéria que está presente em seu interior, a uma condição fixa de temperatura e pressão, se apresentar em diferentes estados ou formas. Um sistema homogêneo apresenta, nas mesmas condições, um só estado ou forma.

#### **3.1.1 DEFINIÇÃO DE UMA FASE**

Uma fase significa uma porção de matéria homogênea, fisicamente distinta e mecanicamente separável presente dentro de um sistema. De acordo com esta definição, cada partícula de um sólido homogêneo ou cada partícula de um líquido homogêneo pode ser tratada como uma fase distinta, mesmo que separados do resto do sistema por uma interface. As fases são partes separadas de um mesmo sistema, porém, as mesmas não

precisam necessariamente formar juntas uma forma contínua, por exemplo, somente há duas fases quando um líquido está disperso em outro líquido.

No caso de asfaltenos presentes no óleo, as moléculas de asfaltenos normalmente formam agregados instáveis, nos quais o número, estrutura e distribuição de tamanho desses agregados vão depender das interações existentes entre as moléculas de asfaltenos e o meio solvente. A questão de quando esses agregados formam uma ou mais fases distintas ainda é uma controvérsia.

### 3.1.2 EQUILÍBRIO E DIAGRAMAS DE FASES

Para um sistema de múltiplas fases submetido a condições fixas, as fases coexistentes estão em equilíbrio se não houver nenhuma transferência de massa e energia entre qualquer uma das fases dentro do sistema e entre o sistema e o meio. O equilíbrio de fases é um estado termodinâmico ideal, portanto, teoricamente um sistema real pode se aproximar infinitamente de um estado ideal de equilíbrio, porém, nunca vai atingir um perfeito estado de equilíbrio. Um sistema real é considerado em equilíbrio quando estiver suficientemente próximo do seu estado de equilíbrio teórico.

Quando as condições de um sistema, tais como pressão e temperatura variam, o estado agregado das moléculas e/ou sua estrutura também podem variar, desse modo o sistema não se encontra mais em equilíbrio. Conseqüentemente, o número de fases e as propriedades físico-químicas de cada fase mudam até que o sistema atinja um novo estado de equilíbrio de fases; esse processo é chamado de transição de fases.

O conjunto de transição de fases para um sistema com variações em  $P$ ,  $T$  e  $x$  é normalmente referenciado como comportamento de fases de um sistema. O comportamento de fases pode ser representado por tabelas, porém, é representado mais efetivamente por meio de gráficos chamados de diagramas de fases.

### 3.1.3 REGRA DAS FASES

O número de variáveis que pode ser alterado independentemente sem causar o desaparecimento de uma fase ou a formação de uma nova fase é chamado de graus de liberdade do sistema. A regra das fases ou regra de Gibbs define de uma maneira simples o número de graus de liberdade, a partir do número de componentes e do número de fases no sistema.

Diagramas de fase complexos podem ser interpretados e elucidados de uma maneira relativamente direta usando a regra de fases. Como descrito por Streett (1983), a regra das fases impõe certas limitações geométricas à construção dos diagramas de fase das misturas (Streett, 1983).

A regra das fases é dada pela relação simples:

$$F \equiv C + 2 - P \quad (3.1)$$

onde,

F = Número de variáveis independentes;

C = Número de componentes;

P = Número de fases

Durante um processo de extração com solvente supercrítico, as regiões mais importantes no espaço Pressão – Temperatura – Composição ( $P$ ,  $T$ ,  $x$ ) são aquelas que apresentam duas fases em equilíbrio como:

- Líquido-Vapor (LV);
- Sólido-Vapor (SV);
- Líquido-Líquido (LL);

Outra região interessante é a de equilíbrio trifásico como:

- Líquido-Líquido-Vapor (LLV);
- Sólido-Líquido-Vapor (SLV);
- Sólido-Sólido-Vapor (SSV);

E, algumas vezes, regiões de equilíbrios quaternários como:

- Líquido-Líquido-Sólido-Vapor (LLSV);
- Líquido-Sólido-Sólido-Vapor (LSSV)

Quando estas regiões de múltiplas fases são projetadas sobre um diagrama bidimensional pressão temperatura ( $P$ ,  $T$ ), suas representações geométricas são simplificadas porque pressão e temperatura são variáveis de estado (Streett, 1983), isto é, variáveis que são as mesmas em cada um dos equilíbrios de fases. Pressão, temperatura e potencial químico são variáveis intensivas, enquanto volume não é.

Por exemplo, duas superfícies, representando o equilíbrio entre duas fases no espaço  $P$ - $T$ - $x$ , são projetadas como uma única superfície no espaço  $P$ - $T$ ; três linhas representando três equilíbrios de fases em  $P$ - $T$ - $x$ , são projetadas como uma única linha no espaço  $P$ - $T$ , e quatro pontos representando o equilíbrio de fases no espaço  $P$ - $T$ - $x$  projetam-se como um único ponto no espaço  $P$ - $T$ .

Portanto, o comportamento de fases complexas pode ser mais facilmente interpretado quando um diagrama  $P$ - $T$  (variáveis de estado) é usado para a representação.

Embora a natureza tenha nos fornecido um número incontável de diagramas de fases para misturas binárias, Scott e van Konynenburg (1970) mostraram que estes diagramas podem ser reduzidos a cinco tipos básicos (Scott, 1972; Scott e van Konynenburg, 1970).

Scott e van Konynenburg (1970) demonstraram que, virtualmente, todos os diagramas de fases binários experimentalmente observados podem ser qualitativamente descritos usando a equação de estado de Van der Waals.

Streett (1983) descreveu uma sexta classificação não predita pela equação de Van der Waals, embora, esse tipo de diagrama de fase seja muito menos comum e, portanto, não será descrito nesse trabalho.

Na Tabela 3.1 são mostradas as limitações geométricas impostas pela regra de fases para a representação do equilíbrio de sistemas multifásicos-multicomponentes. Estas limitações geométricas simplificam a representação das regiões multifásicas em um diagrama de fase.

O esquema de classificação do diagrama de fases é simplificado pelo uso de uma projeção bidimensional das curvas de mistura crítica e linhas trifásicas dos diagramas tridimensionais.

Tabela 3.1: Resumo das características geométricas dos diagramas de fase para sistemas com um e dois componentes.

<b>Número de fases em equilíbrio</b>				
Sistema com 01 componente	Sistema com 02 componentes		Graus de liberdade	Características Geométricas
3	4		0	Pontos
2	3		1	Linhas
1	2		2	Superfícies
*	1		3	Volumes

Fonte: Streett (1983).

Antes de descrever as cinco classes de diagramas de fases possíveis ao sistema Fluido Supercrítico-Soluto (SCF-soluto), serão definidas algumas abreviações que aparecem na discussão destes diagramas de fases. Estas definições, mostradas na Tabela 3.2, são usadas para descrever pontos que aparecem no espaço  $P-T-x$ , onde duas fases se fundem em uma única fase (Rowlinson e Swinton, 1982). Algumas vezes, esta fusão tem lugar na presença de uma terceira fase, que atua como um “observador desinteressado” da transição de fase.

Por exemplo, a temperatura inferior da solução crítica: LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) define a temperatura na qual duas fases líquidas tornam-se criticamente idênticas na presença de uma fase gasosa não crítica.

Estas definições são uma forma de manter um registro preciso destas transformações (onde e em que situações ocorrem). Assim, a Tabela 3.2 deve ser usada para identificar estas abreviações.

Tabela 3.2: Definição das transições de fase que ocorrem a altas pressões.

<b>Abreviação</b>	<b>Significado</b>	<b>Descrição</b>
<b>LCST</b>	Temperatura Inferior da Solução Crítica	(A) Temperatura na qual dois líquidos se fundem criticamente para formar uma fase líquida simples quando a temperatura do sistema é diminuída.
		(B) Temperatura na qual a transição descrita em (A) ocorre na presença de uma fase gasosa não crítica.
<b>UCST</b>	Temperatura Superior da Solução Crítica	Temperatura na qual dois líquidos se fundem criticamente para formar uma fase líquida simples, quando a temperatura do sistema é elevada.
<b>UCEP</b>	Ponto Crítico Final Superior	(A) Para o sistema Sólido-Fluido Supercrítico, o UCEP é o ponto no qual o ramo de maior temperatura da linha sólido-líquido-gás intercepta a curva de mistura crítica; no UCEP uma fase líquida e uma fase gasosa se fundem criticamente para formar uma fase fluida simples, na presença de uma fase sólida não crítica.
		(B) Para o sistema Líquido-Fluido Supercrítico, o UCEP ocorre na intersecção da curva UCST com a curva trifásica Líquido-Líquido-Vapor. No UCEP uma fase líquida e uma fase vapor se fundem criticamente para formar uma fase líquida simples, na presença de outra fase líquida não crítica quando a temperatura é aumentada.

Abreviação	Significado	Descrição
LCEP	Ponto Crítico Final Inferior	Para sistemas Sólido-Fluido Supercrítico, o LCEP ocorre na intersecção do ramo de baixa temperatura da linha sólido-líquido-gás e a curva de mistura crítica. No LCEP, uma fase líquida e uma fase gasosa se fundem criticamente para formar uma fase fluida simples, na presença de uma fase sólida não crítica.

Fonte: McHugh e Krukoni (1994).

Muito freqüentemente, diagramas tridimensionais podem ser excessivamente desmotivadores em uma primeira vista, especialmente para alguns sistemas de maior complexidade. Assim, é muito comum a determinação experimental de diagramas  $P-x$ , sendo que os diagramas  $P-T-x$  são construídos pela compilação de certo número de diagramas  $P-x$  isotérmicos. Em palavras mais simples, determinam-se vários diagramas  $P-x$ , cada um em uma temperatura pré-determinada (isotérmico) e, ao final, juntam-se todos os diagramas obtidos em um único gráfico para comporem o diagrama tridimensional  $P-T-x$ .

As cinco classes possíveis de diagramas de fase fluida, as quais serão descritas nesse trabalho, são apresentadas nos diagramas da Figura 3.1. Nesses diagramas, a ocorrência de fases sólidas a baixas temperaturas (criogênica) é omitida.

### 3.2 DIAGRAMA DE FASES DE MISTURAS SOLUTO-FLUIDO SUPERCRTICO

Para aplicações supercríticas, é essencial conhecer o caráter da separação de fases e a localização dos limites de fases. Nas misturas binárias, o comportamento multifásico se apresenta próximo ao ponto crítico do componente mais volátil, o solvente.

#### 3.2.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS

Se considerarmos uma mistura binária (A+B) de componentes quimicamente similares, tais como propano e butano, teremos um diagrama  $P-T$  para cada composição da mistura, variando entre aqueles dos componentes puros. Uma forma simples de se construir tais diagramas de fases é graficando dados de equilíbrio sobre um plano pressão-

composição ( $P-x$ ), a diferentes temperaturas; logo se coloca cada par pressão-temperatura no plano  $P-T$ . Assim, se os experimentos se realizam a temperaturas subcríticas, os diagramas  $P-x$  terão a forma indicada na Figura 3.1a, caso sejam realizadas a temperaturas maiores que a temperatura crítica do componente mais volátil; os diagramas serão como na Figura 3.1b.

No primeiro caso, as curvas do ponto de orvalho e de bolha se interceptam nos extremos da composição, à pressão de vapor dos componentes puros e à temperatura estudada. No segundo caso, um dos componentes está no estado supercrítico (A), de maneira que a fração  $L-V$  não corta o eixo da pressão do componente mais volátil, pois, como se sabe, para um componente puro não pode existir equilíbrio  $L-V$ , acima do seu ponto crítico.

O ponto de intersecção das curvas do ponto de orvalho e de bolha é o ponto onde coexiste uma fase líquida e uma fase vapor com a mesma composição, correspondendo, assim, ao ponto crítico da mistura binária (ponto C na Figura 3.1c).

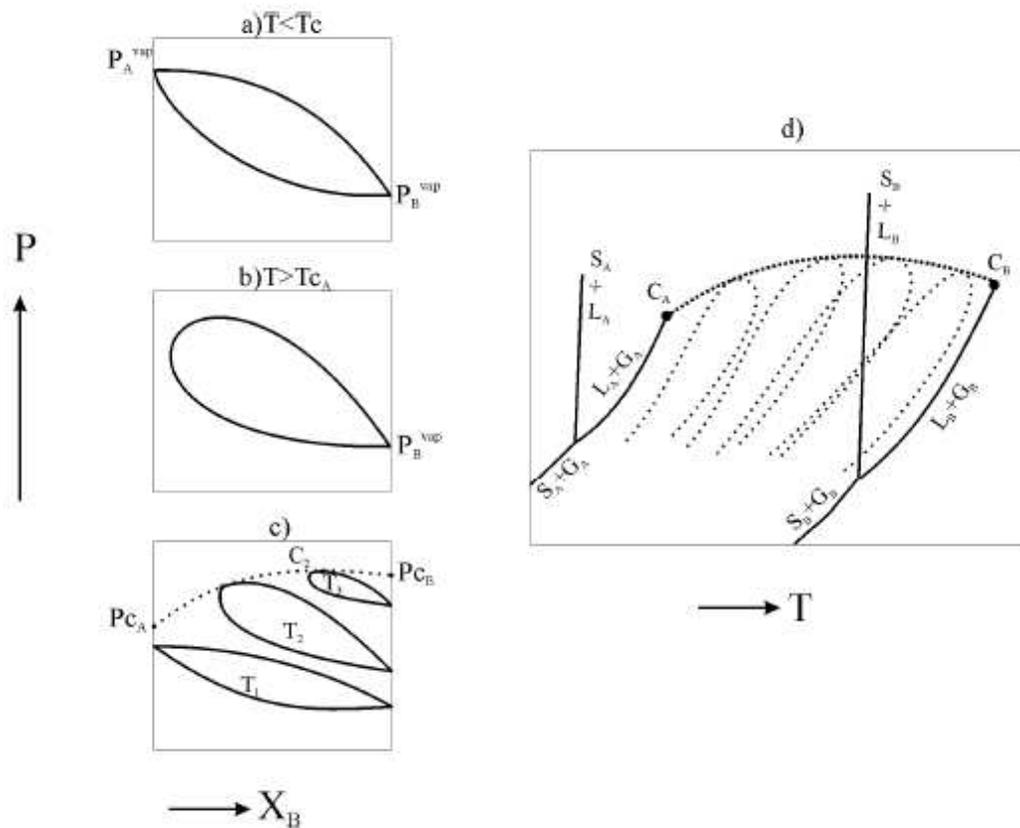


Figura 3.1: Diagramas de fases de uma mistura binária A + B (Espínosa, 2001)

Teremos uma figura similar à Figura 3.1b para cada temperatura superior à  $T_{CA}$  e o ponto crítico da mistura se encontrará a composições cada vez mais próximas à do componente B puro (Figura 3.1c). Como o ponto crítico de cada mistura não necessariamente está localizado em um extremo da zona bifásica, pode existir  $L-V$  acima de dito ponto, diferente do que acontece com um composto puro. Voltando-se novamente ao plano  $P-T$ , se unirmos com uma linha todos os pontos críticos da mistura, obteremos o *locus* crítico de uma mistura binária de componentes quimicamente similares, como pode ser observado na Figura 3.1d.

O *locus* crítico é indicado através da curva pontilhada grossa, e como comentado, seus extremos correspondem aos pontos críticos do componente puro ( $C_A$  e  $C_B$ ). As linhas pontilhadas finas correspondem a misturas de fase de diferentes composições.

### 3.2.2 IMISCIBILIDADE LÍQUIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS BINÁRIAS

Em sistemas bifásicos onde as interações entre os componentes são suficientemente fortes, a fase líquida em equilíbrio com a fase gasosa separa-se em duas fases líquidas de diferentes composições. A descrição unívoca desta ocorrência no diagrama de fases é dada pelas variáveis pressão e temperatura associadas com tal separação. Dependendo do sistema binário analisado e do efeito da pressão e temperatura sobre a solubilidade, a região de imiscibilidade líquido-líquido ( $L-L$ ) adquire diferentes formas.

### 3.2.3 CLASSIFICAÇÃO DE SISTEMAS BINÁRIOS

Os sistemas binários podem apresentar equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido, sem contar com equilíbrios onde se encontram presentes fases sólidas. Dessa maneira, a geometria do equilíbrio de fases é muito diversa. Os diagramas de fases binários são agrupados em 05 tipos básicos e são descritos a partir da equação de Van der Waals. Um sexto tipo que só pode ser predito com funções potenciais, se apresenta em sistemas que contém água. Na Figura 3.2 são mostrados os seis tipos de diagramas  $P-T$  que ocorrem quando se aumenta a assimetria molecular da mistura (diferença de tamanho, polaridade ou funcionalidade molecular); neles se têm omitido a fase sólida e a possibilidade de formação de azeótropos.

Antes de analisar cada tipo de diagrama da Figura 3.2 em particular, serão discutidas as características comuns a todos eles. À exceção do tipo I, os diagramas apresentam imiscibilidade  $L-L$ ; cada fase líquida de diferente composição se identifica como  $L_1$  e  $L_2$  e o equilíbrio trifásico indica-se  $L_1-L_2-G$ . O *locus* crítico  $L=G$  representa a curva formada por todos os pontos onde coexiste uma fase líquida e uma fase gasosa, com a mesma composição. Com o mesmo critério,  $L_1=L_2$  corresponde à curva formada por todos os pontos onde coexistem duas fases líquidas com a mesma composição, pontos críticos do equilíbrio  $L-L$ .

Os pontos nomeados  $L_1=L_2+G$  são pontos onde coexistem duas fases líquidas de igual composição, em equilíbrio com uma fase gasosa. Isto significa que à pressão e temperatura correspondentes a estes pontos, a interface  $L-L$  desaparece. Por outro lado,  $L_1=G+L_2$  representa aqueles pontos onde coexiste uma fase líquida e uma fase gasosa de igual composição em equilíbrio com outra fase líquida, desaparecendo a interfase  $L-G$ . Nos dois casos anteriores, desaparece uma das fases líquidas. Quando isto acontece ao se aumentar a temperatura, os ditos pontos são conhecidos como Ponto Crítico Final Superior (UCEP).

No entanto, se desaparecer uma fase líquida com a diminuição da temperatura, estes pontos são conhecidos como Ponto Crítico Final Inferior (LCEP). Não se deve confundir a definição de ponto crítico final com ponto crítico de solução. Os pontos UCEP e LCEP estão relacionados com o desaparecimento de uma fase líquida no equilíbrio trifásico  $L-L-G$  devido a variações na temperatura (conseqüentemente também na pressão), no entanto, os pontos críticos de solução referem-se ao efeito de variações de temperatura (CST) à pressão constante sob a zona de imiscibilidade  $L-L$  ou de pressão (CSP), a temperatura constante.

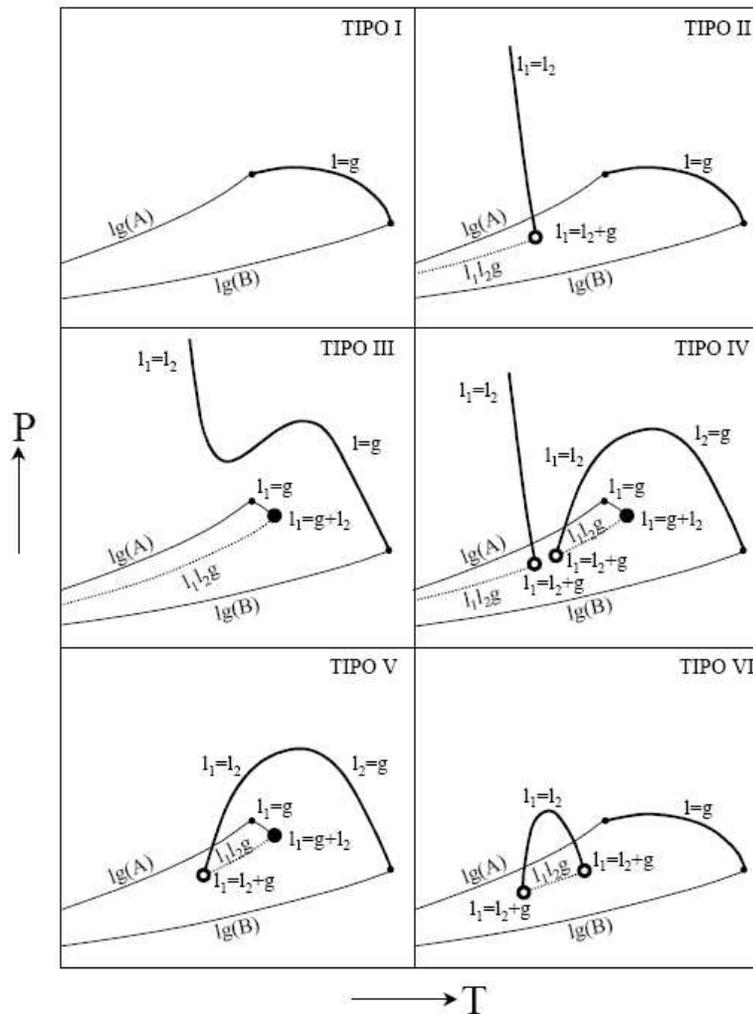


Figura 3.2: Classificação dos diagramas de fase P-T de misturas binárias. (Espinosa, 2001)

### *Diagramas de fases Tipo I*

Este tipo de comportamento é discutido quando se trata de equilíbrio  $L-L$  de um sistema binário. Apresenta-se quando as misturas binárias têm naturezas químicas similares (ex: propano - n-hexano) ou propriedades críticas de magnitudes comparáveis (ex: propano e  $\text{CO}_2$  - n-hexano).

As principais características dos diagramas do tipo I são: continuidade do *locus* crítico  $L-G$  e ausência de imiscibilidade  $L-L$ .

### ***Diagramas de fases Tipo II***

A mistura deste tipo também tem um *locus* crítico líquido-vapor contínuo, mas distingue-se por apresentar imiscibilidade líquido-líquido a temperaturas inferiores à do ponto crítico do componente mais volátil (componente A).

### ***Diagramas de fases Tipo III***

Quando a imiscibilidade líquido-líquido da mistura binária é suficientemente elevada, a região trifásica se apresenta em condições muito próximas à do ponto crítico do componente mais volátil, de maneira a interceptar o *locus* crítico  $L=G$ , dividindo-se assim em duas partes. A parte que começa no ponto crítico do componente menos volátil une-se à linha  $L_1=L_2$  a pressões elevadas, no entanto, o lado que nasce no ponto crítico do componente mais volátil se intercepta com a linha trifásica no ponto  $L_1=G+L_2$  que, por definição, corresponde a um UCEP.

Os diagramas do tipo III caracterizam-se por resultar da intersecção de regiões de coexistência de fases e por apresentar um *locus* crítico de mistura, que, partindo do ponto crítico do componente menos volátil, diverge para as zonas de altas pressões com uma transição contínua de propriedades de  $L-G$  à aquelas de tipo  $L-L$ .

### ***Diagramas de fases Tipo IV***

Quando o *locus* crítico do diagrama tipo III curva-se o suficiente para interceptar a linha de equilíbrio trifásico  $L_1-L_2-G$ , obtêm-se um diagrama do tipo IV, com 03 curvas críticas:  $L_1=G$ ,  $L_2=G$  e  $L_1=L_2$ .

Os diagramas do tipo IV resultam também da intersecção de regiões de coexistência de fases e se caracterizam por apresentar um *locus* crítico de mistura que, partindo do ponto crítico do componente menos volátil, converge até a linha de equilíbrio trifásico com uma transição contínua de propriedades de  $L-G$  a  $L-L$ , separando a dita linha em duas.

A baixas temperaturas, o sistema apresenta equilíbrio líquido-líquido, que desaparece no ponto  $L_1=L_2+G$ , onde as duas fases líquidas se tornam idênticas na presença de uma fase vapor, este ponto corresponde a um UCEP. No entanto, na maior temperatura existe outro ponto  $L_1=L_2+G$ , onde aparece uma segunda fase líquida (LCEP), a partir da qual se estende o equilíbrio trifásico que termina no ponto  $L_1=G+L_2$ , onde uma das fases líquidas se faz idêntica à fase vapor, na presença de outra fase líquida. Teremos, então, um segundo ponto crítico final superior (UCEP). A outra parte do diagrama, à baixa temperatura do equilíbrio  $L_1-L_2-G$  é equivalente ao que se manifesta no diagrama tipo II, com um locus crítico  $L_1=L_2$  acabando em um UCEP.

### ***Diagramas de fases Tipo V***

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

Isto significa que diagramas do tipo V são difíceis de se obter experimentalmente, pois produz solidificação abaixo do LCEP e também acima deste.

### ***Diagramas de fases Tipo VI***

Quando os componentes de sistemas binários exibem algum grau de associação devido à formação de pontes de hidrogênio, aparece uma zona de coexistência líquido-líquido com um *locus* crítico, que nasce num LCEP e termina em um UCEP. Ambos os pontos das fases líquidas se fazem idênticos na presença de uma fase gasosa, desaparecendo a interface líquido-líquido.

## **3.3 DIAGRAMA DE FASES DE MISTURAS TERNÁRIAS**

O equilíbrio de fases de sistemas binários analisado na seção anterior deixa suficientes informações para a dissolução de um componente em um fluido supercrítico. Em muitos casos, misturas multicomponentes de volatilidade similar podem ser tratadas como pseudo-binárias; em outros, a solubilidade dos componentes nas misturas multicomponentes difere amplamente do comportamento dos componentes puros no

mesmo fluido supercrítico e sob as mesmas condições, de forma que a simplificação em misturas pseudo-binárias deixa de ser válida.

Por outro lado, os processos de extração com gases densos consistem na separação de um componente de volatilidade moderada de outro de baixa volatilidade, por meio de um terceiro componente, o solvente supercrítico. Esta generalização pode ser aplicada a sistemas multicomponentes, agrupando ditos componentes numa fração volátil e em outra não volátil, tratando a mistura pseudo-binária + solvente como um sistema ternário.

O equilíbrio de fases de sistemas ternários pode ser representado graficamente utilizando os chamados diagramas triangulares de Gibbs (Figura 3.3), nos quais, cada um dos vértices representa um componente puro. Fixando-se a pressão e a temperatura, é possível graficar equilíbrios de fases em toda a faixa de composição 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, são classificados em diagramas ternários do tipo I e II.

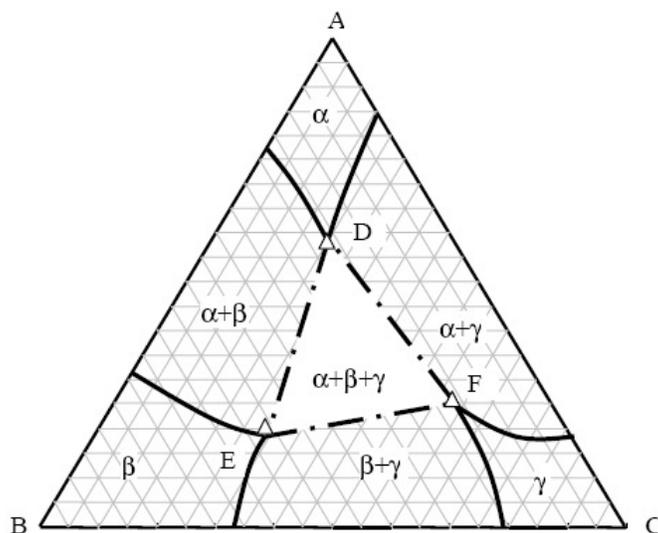


Figura 3.3: Exemplo de um triângulo equilátero representando um diagrama de composição para misturas ternárias a temperatura e pressão fixas. A região delimitada pelo triângulo DEF representa uma região trifásica (Zou, 2003).

Na Figura 3.3, os três vértices do triângulo (A, B e C) representam os três componentes puros; um ponto em um dos lados do triângulo (AB, BC ou AC) representa

uma mistura binária (A+B, B+C ou A+C) e um ponto no interior do triângulo representa uma mistura ternária (A+B+C). Desde que as composições podem ser expressas em fração molar ou fração mássica ( $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ ), somente duas composições são necessárias para fixar um ponto no diagrama. Para uma pressão fixa e temperatura fixa, o número de graus de liberdade para o comportamento de uma fase ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), duas fases ( $\alpha+\beta, \gamma+ \alpha, \beta+ \gamma$ ) e três fases ( $\alpha+\beta+\gamma$ ) são de 2, 1 e 0, respectivamente. A região delimitada pelo triângulo DEF representa a região trifásica do diagrama, os pontos dentro dessa região representam composições da mistura heterogênea trifásica ( $\alpha+\beta+\gamma$ ); as composições dessas três fases são fixas e representadas pelos pontos D, E e F, respectivamente. A quantidade de cada fase coexistente na mistura é determinada através do balanço material.

A Figura 3.4 mostra de forma esquemática o equilíbrio ternário ABC; o componente A representa o solvente supercrítico e B e C representam os componentes de média e baixa volatilidade, respectivamente.

No esquema a), só o binário AC apresenta imiscibilidade de fases, no entanto, os binários restantes são miscíveis a qualquer composição (lados AB e BC não são interceptados por nenhuma curva). No esquema b), a miscibilidade limitada se apresenta nos binários AC e AB.

Nestes diagramas, as curvas apresentam o limite entre a zona homogênea e heterogênea (área hachurada) e são denominadas curvas binodais. As linhas retas denominam-se linhas de amarração (*tie-lines*) e unem composições de fases de equilíbrio *L-L*, *L-V* ou *L-SCF*.

Quando ambas as fases apresentam a mesma composição à mesma pressão e temperatura, estamos na presença de um *plait point* (ponto P na Figura 3.4). Este ponto é equivalente ao azeótropo em destilação. Nenhuma separação pode ser realizada neste ponto. Os sistemas do tipo II não apresentam *plait point*.

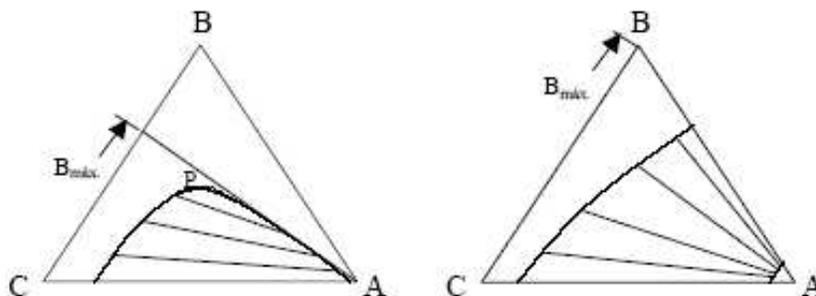


Figura 3.4: Diagramas ternários a) Tipo I, b) Tipo II

As zonas de imiscibilidade não são características de uma mistura ternária, e sim, das condições de temperatura e de pressão nas quais se encontram. Assim, é possível passar de diagramas tipo I a II, e inclusive alcançar uma completa miscibilidade da mistura, somente pela mudança das variáveis temperatura e/ou pressão.

A evolução de um a outro tipo pode ser entendida seguindo-se o comportamento do binário AB em um diagrama  $P$ - $T$ . Suponhamos que a mistura se comporta como foi observado na Figura 3.1c. A temperatura está maior que a temperatura crítica do solvente ( $T_{C,A}$ ), um aumento de pressão fará diminuir a zona de imiscibilidade. A pressões superiores às correspondentes ao *locus* crítico, A e B serão completamente miscíveis e um diagrama como da Figura 3.4b mudará a um similar ao da Figura 3.4a, onde o comportamento de volatilidade média é completamente visível com o componente supercrítico. Por outro lado, se na mesma Figura 3.1c, a pressão permanece constante e mais elevada que a pressão crítica do solvente, teremos diagramas do tipo I a  $T < T_{C,A}$ . Um aumento de temperatura incrementará a zona de imiscibilidade e o sistema mudará para o tipo II. Um posterior aumento de temperatura transformará o sistema ternário em tipo I novamente.

A Figura 3.5 mostra o efeito da temperatura sobre o equilíbrio de fases do sistema ternário  $\text{CO}_2$ -propano-óleo de palma. O propano é adicionado ao sistema como um *entrainer* (co-solvente), de modo a facilitar a extração do óleo.

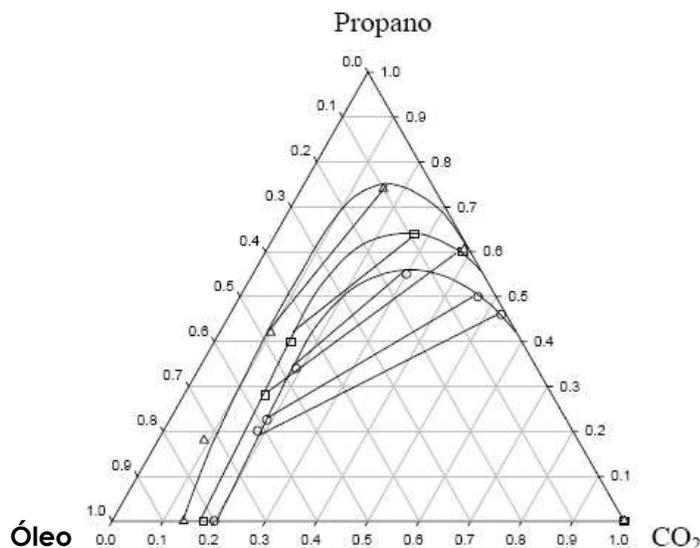


Figura 3.5: Equilíbrio de fases do sistema  $\text{CO}_2$  + propano + óleo de palma. Dados experimentais de Peters et al. (1986) a 323,15 K (o), 333,15 K (□) e 353,15 K (Δ).

Como pode se observar na figura, a concentração de equilíbrio do componente de baixa volatilidade (óleo) na mistura gasosa solvente-cosolvente aumenta trabalhando-se a baixas temperaturas e elevadas concentrações de *entrainer*.

Este diagrama ternário corresponde ao tipo I nas condições experimentais reportadas na Figura 3.2. No entanto, o binário propano- $\text{CO}_2$  comporta-se como aquele da Figura 3.1c, de modo que posteriores incrementos de temperatura transformarão o ternário em tipo II e logo novamente em tipo I, como comentado anteriormente. Um outro exemplo de sistema ternário do tipo I é mostrado na Figura 3.6 para a mistura etanol-água-etano supercrítico. A 50°C aparecem no máximo duas fases no diagrama. (McHugh e Krukoniš, 1994).

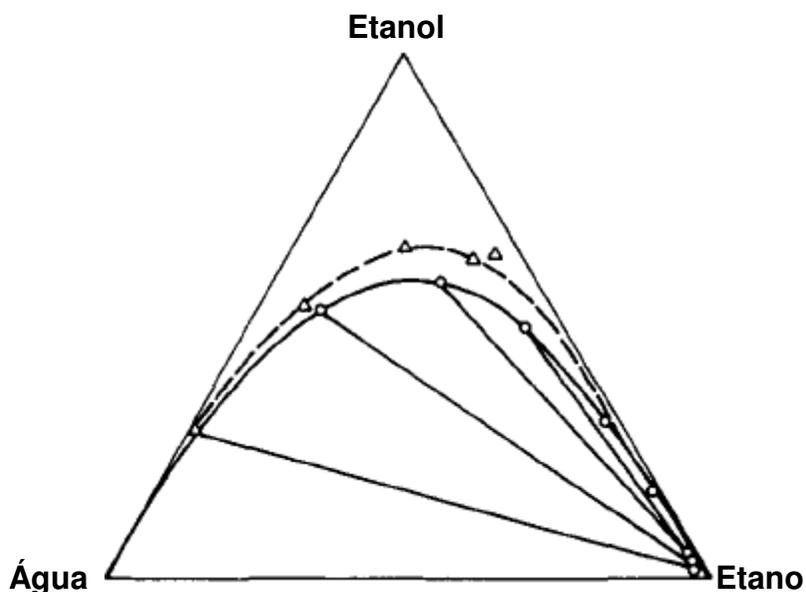


Figura 3.6: Diagrama de fases para o sistema ternário etanol-água-etano supercrítico a 50°C e 50,7 bar (triângulos) e 81,1 bar (círculos). (McHugh et al., 1983).

É importante observar que a separação dos componentes em uma coluna com escoamento contracorrente está condicionada à existência de equilíbrio bifásico em toda a coluna. No entanto, a eficiência da separação está determinada pela amplitude da região de imiscibilidade.

Por outro lado, variando-se as condições operacionais, é possível não só alterar o grau de imiscibilidade dos sistemas, como também a composição das fases em equilíbrio dada pela inclinação das linhas de amarração (*tie-lines*), o que pode ser usado em processos de extração para aumentar a solubilidade de alguns componentes ou precipitar outros. Esses diagramas de fases constituem a base para o projeto e operação de colunas de extração por solvente.

## **CAPÍTULO 4 - AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES NO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO**

Neste capítulo, serão construídos os diagramas de fases ternários para a mistura existente no processo de desasfaltação, ou seja, para todos os diagramas serão considerados três componentes chave: asfaltenos, óleo e o solvente.

A avaliação do equilíbrio de fases através de diagramas ternários se faz necessária de modo a prever as condições operacionais que serão encontradas na coluna de desasfaltação para diferentes condições de temperatura e pressão, e também do tipo de solvente utilizado. Desse modo, é possível avaliar através dos gráficos qual a melhor condição de separação, no que diz respeito à extração líquido-líquido, extração quase-crítica e extração supercrítica de asfaltenos do resíduo de petróleo para obtenção de óleo lubrificante.

Toda a problemática da separação de fases para as misturas a serem estudadas será avaliada no que se refere ao equilíbrio líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, temperaturas críticas de solução superior e inferior e ponto crítico final inferior.

Em particular, sabe-se que a adição de um solvente, tal como CO<sub>2</sub>, nitrogênio ou hidrocarbonetos leves, como propano, em resíduos ou óleos pesados tende a induzir ou aumentar o comportamento de fases complexo que aparece ao longo de uma grande faixa de pressões e temperaturas. Portanto, há incentivos em se obter diagramas de fases exatos para esse tipo de sistema de modo a ser possível prever e interpretar o comportamento das fases em qualquer condição de processo.

É importante deixar claro que uma mistura solvente-óleo-asfaltenos, ou mesmo uma mistura solvente-óleo, é composta de um número muito grande de componentes puros, porém, a simplificação que somente três componentes chaves estão presentes na mistura é válida e desse modo é possível representar o sistema qualitativamente, prevendo a ação do solvente no processo de extração.

Os diagramas ternários foram construídos com o auxílio do simulador de processos Aspen Plus, versão 2006. Para a geração dos gráficos, basicamente três etapas

são necessárias: 1) Definição dos componentes da mistura e suas respectivas propriedades físicas; 2) Definição do modelo termodinâmico para cálculo das fugacidades e 3) Especificação das condições do sistema (pressão e temperatura).

#### **4.1 DEFINIÇÃO DOS COMPONENTES DA MISTURA**

Para a geração dos diagramas de fases ternários através do simulador de processos, primeiramente é necessário definir três componentes puros, com propriedades físicas bem definidas, os quais ocuparão cada um dos vértices do triângulo equilátero, representando o equilíbrio.

Na mistura presente no processo de desasfaltação somente o solvente é constituído de um componente puro, conhecido e de propriedades físicas pré-determinadas, já que se trata normalmente de um alcano de baixa massa molar como propano, n-butano, n-pentano ou CO<sub>2</sub>, que também é utilizado em extrações supercríticas.

Os demais componentes (óleo + asfaltenos) são constituídos por uma mistura de vários componentes. No caso do óleo lubrificante, este é basicamente composto de uma mistura de parafinas, naftenos e aromáticos, ou de uma forma simplificada, é composto por uma classe denominada “maltenos”, que constitui a fração do óleo composta principalmente por moléculas alifáticas, apolares e que é solúvel em n-alcenos como pentano ou propano. Já os asfaltenos, como já descrito anteriormente no item 2.5, representam a fração mais pesada do petróleo/resíduo, com grande quantidade de heteroátomos, o que confere polaridade à molécula e é insolúvel em n-alcenos. Essa diferenciação entre as classes moleculares permite a construção de diagramas ternários usando dois pseudocomponentes: “maltenos” e asfaltenos e o solvente como componente puro, a temperatura e pressão fixas.

Dessa maneira, o componente “óleo” poderia ser caracterizado a partir de suas respectivas frações de componentes puros parafínicos, naftênicos e aromáticos, porém, o simulador admite apenas a entrada de um componente puro para cada vértice do triângulo de equilíbrio. Frente a essa restrição, um componente puro teve de ser selecionado como representativo da fase “óleo”. Como a maioria dos óleos lubrificantes básicos possui cerca de 60% de parafinas (C5-C36) em sua composição e o objetivo do processo é obter uma

separação entre uma fração leve (óleo) e uma fração pesada (asfaleno) através da extração com solvente, uma parafina de massa molar média, o n-eicosano ( $C_{20}H_{42}$ ), foi escolhida para representar a fase óleo lubrificante no simulador.

Portanto, com essa simplificação, os componentes “óleo” e “solvente” têm suas propriedades físicas conhecidas e tabeladas no banco de dados do simulador, restando apenas a definição e caracterização da molécula de asfaleno.

#### *4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA MOLÉCULA DE ASFALENO*

A caracterização da molécula de asfaleno no simulador não é uma tarefa simples devido ao tamanho e à complexidade dessa molécula. Segundo a literatura, os asfalenos não representam uma classe ou família molecular específica e sim uma classe de solubilidade.

A estrutura molecular, massa molar e propriedades dos asfalenos podem variar bastante, dependendo do tipo de óleo cru ou do resíduo do qual os asfalenos têm origem. Os asfalenos são formados por uma família de moléculas policíclicas aromáticas, núcleos naftenoaromáticos com cadeias alquílicas e heteroátomos. A unidade básica da estrutura de um asfaleno consiste em um poliaromático condensado. Essa estrutura aromática condensada apresenta porções altamente reativas capazes de se ligarem a metais, principalmente Ni e V.

Neste trabalho, duas estruturas moleculares de asfalenos diferentes foram consideradas para a construção dos diagramas ternários. A primeira delas apresenta em seu estudo uma estrutura molecular de um asfaleno de massa molar média, baixa complexidade e ausência de heteroátomos (Loh et al., 2007). Por outro lado, Siskin et al. (2006) ilustram uma molécula de asfaleno proveniente de um resíduo pesado canadense, cuja estrutura é complexa, com presença de heteroátomos, grandes cadeias aromáticas e ramificações alifáticas. Essas duas estruturas moleculares estão ilustradas nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

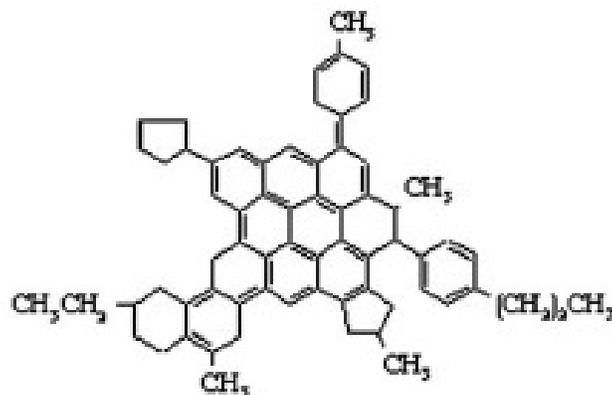


Figura 4.1: Estrutura química molecular representando os grupos funcionais de uma molécula de asfaleno de massa molar média (MW = 827 g. mol<sup>-1</sup>) (Loh et al., 2007).

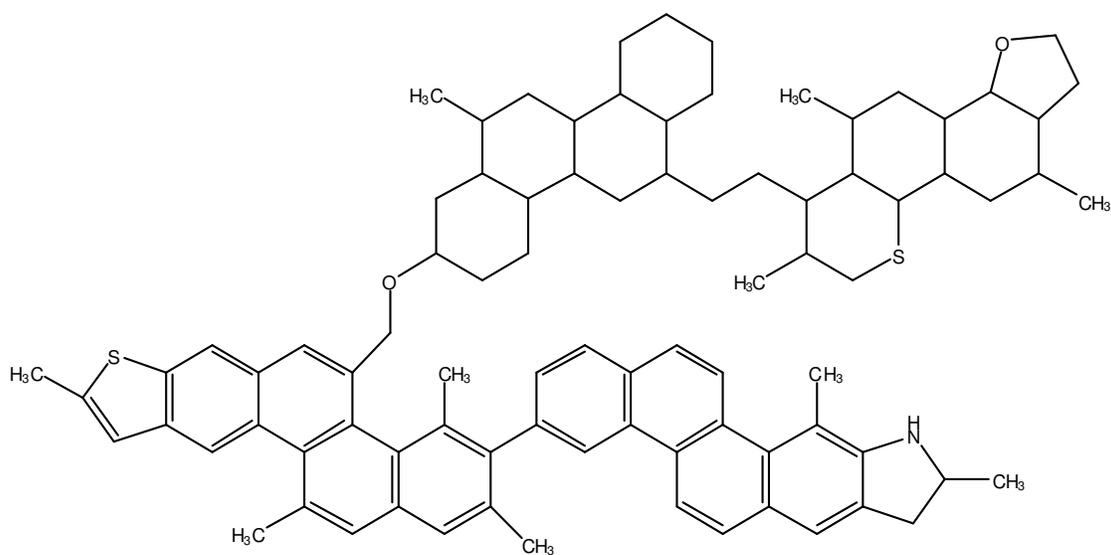


Figura 4.2: Estrutura química molecular de um asfaleno proveniente de um resíduo pesado canadense (Siskin et al., 2006).

Para a criação do componente “Asfalto” no simulador Aspen Plus, primeiramente é necessário caracterizar a molécula através de seus grupos funcionais, ligações químicas e átomos constituintes em um software de “desenho” e criação de estruturas químicas moleculares. Para tanto, as estruturas descritas nas Figuras 4.1 e 4.2 foram caracterizadas

no *ChemDraw Ultra*, versão 10.0. Com a molécula completamente caracterizada neste software é possível importar sua estrutura diretamente para o simulador.

As estruturas moleculares tridimensionais geradas pelo *ChemDraw Ultra* para as duas moléculas de asfaltenos propostas são ilustradas nas Figuras 4.3 e 4.4. Nelas, as esferas cinzas representam os átomos de carbono, as esferas brancas representam os átomos de hidrogênio ligados à cadeia carbônica e as esferas coloridas representam heteroátomos (O, S e N).

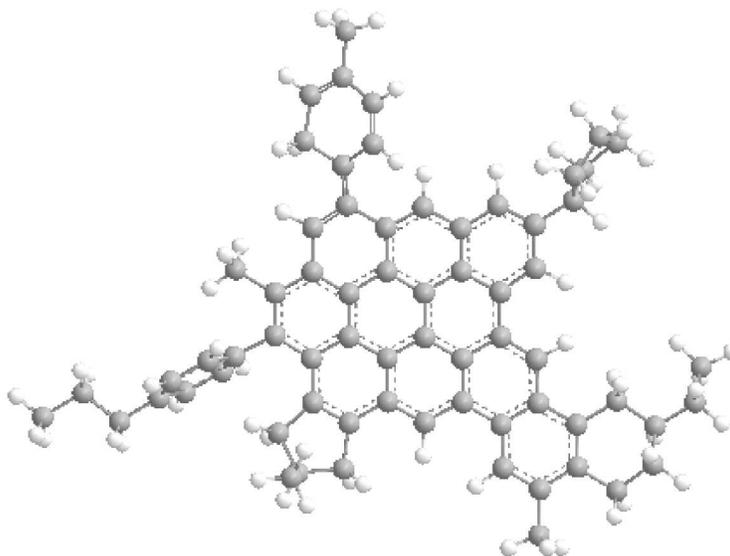


Figura 4.3: Estrutura molecular tridimensional gerada pelo ChemDraw para o asfaleno de massa molar média ( $MW = 866,2 \text{ g.mol}^{-1}$ )

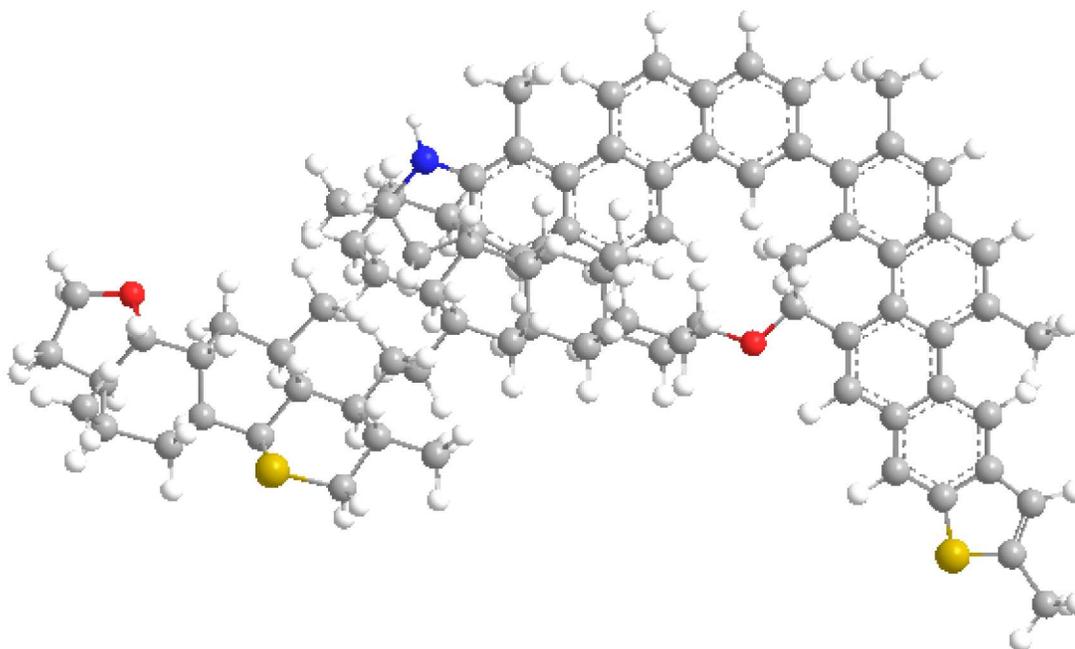


Figura 4.4: Estrutura molecular tridimensional gerada pelo ChemDraw para o asfaleno do resíduo canadense ( $MW = 1244,8 \text{ g.mol}^{-1}$ )

Após a estrutura molecular ser importada para o Aspen Plus, automaticamente todos os átomos, ligações químicas e grupos funcionais são reconhecidos pelo simulador. A partir da estrutura molecular e da massa molar, todas as demais propriedades físicas do componente são estimadas pelo programa. A Tabela 4.1 traz as principais propriedades físicas calculadas pelo simulador para as duas moléculas de asfaltenos criadas.

Tabela 4.1: Propriedades físicas estimadas para as moléculas de asfaleno.

Propriedade	Parâmetro	Asfaleno de massa molar média	Asfaleno de resíduo canadense	Método de Cálculo (Aspen)
Massa molar (kg/kmol)	$MW$	866,2	1244,8	-
Temperatura Normal de Ebulição (°C)	$T_B$	1798,1	2401,2	<i>Joback</i>
Temperatura Crítica (°C)	$T_C$	2714,28	3207,2	<i>Joback</i>

Propriedade	Parâmetro	Asfalto de massa molar média	Asfalto de resíduo canadense	Método de Cálculo (Aspen)
Pressão Crítica (bar)	$P_C$	4,58	2,51	<i>Joback</i>
Volume Crítico (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_C$	2741,5	3793,5	<i>Joback</i>
Fator acêntrico	$\omega$	-0,226	-0,658	<i>Lee-Kesler</i>

Com a caracterização da molécula de asfalto e determinação de suas propriedades físicas, a definição dos componentes da mistura está completa. Desse modo, a próxima etapa é a escolha de um modelo termodinâmico de equilíbrio adequado para o cálculo das solubilidades e geração dos diagramas ternários de equilíbrio.

#### 4.2 MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES

Os experimentos que são feitos para obter dados de equilíbrio de fases a altas pressões podem ser difíceis e custosos. Então, é extremamente útil ter-se como alternativa de cálculos preliminares um modelo termodinâmico ou esquema de correlação para estender e complementar os dados experimentalmente obtidos para sistemas soluto-SCF a altas pressões. Um esquema de cálculo que identifica as regiões no espaço  $P$ - $T$ , no qual o comportamento *LLV* aparece é uma ferramenta extremamente útil para guiar futuros experimentos. Há, no entanto, dois maiores problemas associados ao desenvolvimento de um modelo matemático confiável do comportamento de fase SCF-soluto. O primeiro problema está associado com a falta de entendimento do estado do fluido denso. Equações de estado cúbicas simples (EOSs) não representam propriedades da fase líquida com alto grau de exatidão. Também, EOSs cúbicas representam parcialmente a compressibilidade crítica da maioria dos hidrocarbonetos. O segundo problema a ser superado para desenvolver um modelo matemático de comportamento de fases soluto-SCF está na

descrição da interação de moléculas que diferem significativamente em tamanho molecular, forma ou polaridade. As formulações que descrevem como são calculadas as médias das propriedades de mistura para uso nas EOS são estritamente empíricas. Apesar das dificuldades em se usar uma EOS não terem sido completamente resolvidas, certos modelos com EOS estão disponíveis e descrevem o comportamento de fases a alta-pressão de um modo qualitativo (Scott e Van Konynenburg, 1970), se não de um modo semi-quantitativo. É de grande valia considerar os detalhes destes modelos, desde que sua implementação possa reduzir a quantidade de trabalho experimental que é necessária para entender um sistema particular soluto-SCF.

Qualquer modelo matemático usado para calcular o comportamento de fases de um sistema soluto-SCF deve satisfazer a seguinte relação termodinâmica para duas fases em equilíbrio, uma designada por uma (‘) e a outra por (‘‘):

$$f_i^{\prime} = f_i^{\prime\prime} \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (4.1)$$

onde,  $f_i$  é a fugacidade do componente  $i$ .

#### 4.2.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Vários procedimentos têm sido propostos na literatura para prever o comportamento de sistemas líquido-vapor a altas pressões (O termo vapor será designado como sinônimo de fluido supercrítico nesse capítulo). O método mais consistente termodinamicamente e direto computacionalmente para cálculo do comportamento de fases a alta pressão é escolher uma EOS para modelar o equilíbrio da fase líquida e da fase vapor ou SCF. A equação de fugacidade (4.1) do componente  $i$  torna-se, a  $T$  e  $P$ :

$$f_i^V(T, P, y_i) = f_i^L(T, P, x_i) \quad (4.2)$$

onde,  $f_i^L$  é a fugacidade do componente  $i$  na fase líquida,  $f_i^V$  é a fugacidade do componente  $i$  na fase vapor,  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  em fase líquida,  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor ou na fase SCF. A fugacidade em cada fase pode ser escrita como:

$$f_i^L(T, P, x_i) = x_i \phi_i^L P \quad (4.3)$$

$$f_i^V(T, P, y_i) = y_i \phi_i^V P \quad (4.4)$$

onde,  $\phi_i^L$  é o coeficiente de fugacidade de  $i$  na fase líquida,  $P$  é a pressão do sistema,  $T$  é a temperatura do sistema, e  $\phi_i^V$  é o coeficiente de fugacidade de  $i$  na fase vapor. Coeficientes de fugacidade da fase líquida e vapor são calculados pela seguinte relação termodinâmica (Prausnitz, 1969):

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (4.5)$$

onde,  $R$  é a constante do gás,  $V$  é o volume total do sistema,  $n_i$  e  $n_j$  são os números de moles dos componentes  $i$  e  $j$  e  $Z$  é o fator de compressibilidade. Uma equação simples de estado pode ser usada para calcular ambos os coeficientes de fugacidade. As EOSs cúbicas mais utilizadas são as equações de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) e a equação de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972). Considere a equação de estado de Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (4.6)$$

onde,  $v$  é o volume molar,  $a$  é o termo responsável pela interação entre as espécies na mistura, e  $b$  é o termo responsável pelos diferentes tamanhos entre as espécies da mistura. Para componentes puros:

$$b = 0,07780 \left( \frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (4.7)$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_R, \omega) \quad (4.8)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (4.9)$$

$$\alpha^{1/2}(\omega) = 1 + m(1 - T_R^{1/2}) \quad (4.10)$$

e

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (4.11)$$

onde,  $T_c$  é a temperatura crítica,  $P_c$  é a pressão crítica,  $T_R$  é a temperatura reduzida ( $T_R = T/T_c$ ), e  $\omega$  é o fator acêntrico para o componente  $i$ .

Para misturas, a seguinte regra de mistura pode ser usada para “ $a$ ”:

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (4.12)$$

e

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i \cdot a_j} \quad (4.13)$$

onde,  $\delta_{ij}$  é um parâmetro de interação ajustável obtido através de dados de regressão de equilíbrio experimental. Este parâmetro é responsável pelas interações específicas binárias entre os componentes  $i$  e  $j$  na mistura.

Para  $b$  a regra de mistura é

$$b = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j b_{ij} \quad (4.14)$$

e

$$b_{ij} = (1 - \eta_{ij}) \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (4.15)$$

onde  $\eta_{ij}$  é um parâmetro de tamanho ajustável determinado junto com  $\delta_{ij}$ , pelo ajuste da equação de estado aos dados experimentais de equilíbrio. Tanto  $\delta_{ij}$  como  $\eta_{ij}$  não são esperados serem função da temperatura, pressão, ou composição. Normalmente, espera-se que ambos tenham um valor absoluto muito menor que 1.

O parâmetro  $\delta_{ij}$  geralmente nunca obtém valores maiores que aproximadamente 0,15. Pode também ser negativo, apesar do valor negativo usualmente indicar que interações químicas específicas, tais como pontes de hidrogênio estão presentes na mistura. É questionável se uma EOS aproximada deveria ser usada em um sistema que tem pontes de hidrogênio, pois uma EOS cúbica leva em conta somente as forças de dispersão entre componentes de mistura e não as forças químicas. Apesar de  $\eta_{ij}$  poder ser positivo e negativo, é menos evidente interpretar um valor negativo de  $\eta_{ij}$ . É necessário mais trabalho na regressão dos dados experimentais para desenvolver tendências em  $\eta_{ij}$ .

Peng e Robinson (1976) usualmente consideram  $\eta_{ij}$  igual a zero, que reduz equação 4.14 a

$$b = \sum_i^N x_i b_i \quad (4.16)$$

Deiters e Schneider (1976), no entanto, sugeriram usar ambos os parâmetros quando calculam o comportamento de fases a altas pressões com a equação de Redlich-Kwong. Eles calculam diagramas  $P$ - $x$  em misturas binárias para pressões acima da pressão crítica da mistura. Eles também calculam as curvas de mistura crítica para um número de misturas binárias. Seus estudos de modelagem são conduzidos a pressões tão altas quanto 3000 atm. Ambos os parâmetros ajustáveis,  $\delta_{ij}$  e  $\eta_{ij}$ , são usados porque os componentes da mistura binária são consideravelmente diferentes em sua estrutura, tamanho e polaridade. Os resultados de seus estudos indicam que a equação de estado cúbica com dois parâmetros ajustados por par binário na mistura pode modelar com sucesso dados de equilíbrio da fase fluida a altas pressões, na região de mistura crítica. Resultados similares são esperados quando a equação de Peng-Robinson é usada com dois parâmetros ajustáveis por par binário.

Quando a EOS de Peng-Robinson é incorporada na expressão para cálculo do coeficiente de fugacidade dos componentes (Eq. 4.5) usando as regras de misturas dadas pelas equações 4.12 e 4.14, as seguintes expressões explícitas para o coeficiente de fugacidade são obtidas:

$$\ln \phi_i = \frac{(bN)'}{b} [Z - 1] - \ln[Z - B] - \left[ \frac{A}{2,828B} \right] \left[ \left( \frac{2 \sum_j^N x_j a_{ij}}{a} \right) - \frac{(bN)'}{b} \right] \left[ \ln \frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right] \quad (4.17)$$

onde,

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (4.17a)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.17b)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (4.17c)$$

e

$$(bN)' = 2 \sum_k^N x_k b_{ik} - \sum_j^N x_j^2 b_{ij} - 2 \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^N x_i x_{i-j} b_{ij} \quad (4.17d)$$

A equação 4.17 é usada para encontrar coeficientes de fugacidade para componentes em ambas as fases líquida e vapor.

Se  $\eta_{ij}$  é considerado igual a zero na equação 4.15, a expressão explícita para  $\phi_i$  reduz-se à expressão mais simples sugerida por Peng e Robinson (1976). Então, a equação 4.17 oferece a flexibilidade de usar dois parâmetros para ajustar dados de equilíbrio de fases.

#### 4.2.2 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

Quando coexistem três fases em equilíbrio, duas igualdades devem ser satisfeitas para cada componente, em cada uma das fases, portanto, a fugacidade da fase vapor deve ser igual às fugacidades das duas fases líquidas.

$$f_i^V(T, P, y_i) = f_i^{L_1}(T, P, x_i^{L_1}) \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (4.18)$$

$$f_i^V(T, P, y_i) = f_i^{L_2}(T, P, x_i^{L_2}) \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (4.19)$$

onde, o sobrescrito  $L_1$  diz respeito a uma fase líquida e  $L_2$  diz respeito à outra fase líquida. Em outras palavras, a fugacidade de um componente em uma fase deve ser igual à fugacidade desse mesmo componente nas duas outras fases. As fugacidades podem ser expressas como:

$$f_i^{L_1} = x_i^{L_1} \phi_i^{L_1} P \quad (4.20)$$

$$f_i^{L_2} = x_i^{L_2} \phi_i^{L_2} P \quad (4.21)$$

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (4.22)$$

Como nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor, os coeficientes de fugacidade podem ser calculados pela equação 4.17. As regras de mistura são as mesmas dadas pelas equações 4.12 a 4.15. Nenhum parâmetro ternário é usado para calcular o comportamento de fases de misturas ternárias. O cálculo do comportamento de fases *LLV* com misturas ternárias é numericamente desafiador, pois a expressão termodinâmica para o cálculo do coeficiente de fugacidade é altamente não linear.

As equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong (SRK) são as mais usadas em sistemas que envolvem uma fase líquida e uma fase vapor. Neste trabalho, será aplicada a equação preditiva de Soave-Redlich-Kwong PSRK (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*) como modelo termodinâmico de equilíbrio do sistema. A equação de

estado PSRK é uma extensão da equação SRK. A vantagem de usar essa equação de estado está no fato de ser mais precisa para o cálculo do equilíbrio com fluidos supercríticos (Holderbaum e Gmehling, 1991).

#### 4.2.3 A EQUAÇÃO DE ESTADO PSRK

A equação de estado PSRK é uma extensão da equação de Soave-Redlich-Kwong que funciona bem para equilíbrio líquido-vapor de misturas apolares ou levemente polares, porém, usa as regras de mistura de Holderbaum-Gmehling (1991). Essas regras são capazes de prever as interações binárias entre os componentes da mistura em qualquer pressão. O método UNIFAC é usado para calcular o parâmetro de mistura  $a$  e inclui todos os parâmetros UNIFAC já existentes. Esse método traz uma grande vantagem: o equilíbrio líquido-vapor pode ser calculado para um grande número de sistemas sem a necessidade de introduzir novos parâmetros que devem ser ajustados aos dados experimentais de equilíbrio. A equação PSRK pode ser usada para uma faixa de pressão e temperatura muito mais ampla do que a aproximação  $\gamma$ - $\phi$  UNIFAC e é facilmente estendida a misturas contendo componentes supercríticos.

Duas modificações foram feitas na equação SRK para predizer adequadamente o equilíbrio líquido-vapor tanto de misturas polares como de misturas apolares. A primeira modificação consiste na dependência de temperatura do parâmetro de componente puro  $a$ , que era originalmente expresso em termos do fator acêntrico  $w$  na equação SRK:

$$a_i = 0,42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} f(T) \quad (4.23)$$

$$f(T) = \left[ 1 + c_1 (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (4.24)$$

$$c_1 = 0,48 + 1,574w - 0,176w^2 \quad (4.25)$$

A modificação do parâmetro  $a$  com a dependência da temperatura resulta em valores de pressão de vapor suficientemente precisos para substâncias apolares. As

expressões propostas por Mathias e Copeman (1983) são usadas na equação PSRK de modo a contribuir na predição para componentes polares:

$$f(T) = \left[ 1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5}) + c_3(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad T_r < 1 \quad (4.26)$$

$$f(T) = \left[ 1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad T_r > 1 \quad (4.27)$$

O uso de três parâmetros ajustáveis melhora a predição da pressão de vapor de componentes puros para substâncias polares. A segunda modificação consiste na regra de mistura para o parâmetro  $a$ , a equação PSRK utiliza as regras de mistura de Holderbaum-Gmehling, que relacionam a energia de Helmholtz em excesso com a equação de estado, ao contrário das regras de mistura de Huron-Vidal que usam a energia de Gibbs em excesso.

Huron e Vidal (1979) determinaram que quando se fixa uma forma funcional para uma EOS, torna-se simultaneamente definida a energia de excesso de Gibbs, que pode ser igualada a expressões para cálculo de  $g_0^E$  derivadas de modelos de fase líquida. Este enfoque deu lugar a uma nova geração de regras de mistura e conseqüentemente a novas equações de estado modificadas. A equação proposta para o cálculo da energia em excesso de Gibbs em função do coeficiente de fugacidade é dada por:

$$g_0^E = RT \ln(\phi) - \sum_i x_i RT \ln(\phi_i) \quad (4.28)$$

Em Huron e Vidal (1979) são demonstradas as relações entre as regras de mistura em EOS e a energia livre em excesso. Desenvolvimentos recentes de Heidemann e Kokal (1990) e Michelsen (1990a,b) levam a regras de misturas simples e independentes da densidade, o que relaciona o parâmetro de mistura à energia de excesso de Gibbs, a uma pressão próxima de zero. A dependência de  $g^E$  com a pressão é pequena a baixas pressões e isso é porque qualquer método baseado em contribuição de grupos tal como UNIFAC pode ser usado para calcular  $g_0^E$ . Em contraste com as regras de mistura envolvendo a energia de

excesso de Gibbs a uma pressão infinita, um cálculo iterativo do parâmetro existente não é necessário.

Usando as regras de mistura de Holderbaum-Gmehling, a expressão explícita da pressão na equação de estado é substituída pela seguinte relação termodinâmica:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (4.29)$$

A energia de Helmholtz é calculada por integração,  $A^E$  é obtida por:

$$A_m^E = A_m - \sum_i x_i A_i^* - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (4.30)$$

onde, ambos  $A_i^*$  e  $A_m$  são calculados pela Equação 4.29.  $A_i^*$  e  $A_m$  são escritos em termos dos parâmetros da equação de estado. A forma simplificada da fração de empacotamento ( $V_m/b$ ) é usada:

$$\frac{V_i^{*,l}}{b_i} = \frac{V_m^l}{b} \quad (4.31)$$

com:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (4.32)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (4.33)$$

Portanto,

$$V_m^E(p = \infty) = 0 \quad (4.34)$$

A regra de mistura é:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} A_m^E(p) \quad (4.35)$$

onde,  $\Lambda$  é expresso por:

$$\Lambda = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left( \frac{\frac{V_m}{b} + \lambda_1}{\frac{V_m}{b} + \lambda_2} \right) \quad (4.36)$$

Os parâmetros  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  dependem da equação de estado usada, em geral uma equação de estado cúbica é escrita como:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{(V + \lambda_1 b) + (V_m + \lambda_2 b)} \quad (4.37)$$

Se a equação 4.37 for aplicada à pressão infinita, o fator de empacotamento tende a 1,0 e assim  $\lambda_1 = 1$  e  $\lambda_2 = 0$  para a equação SRK. A energia de excesso de Helmholtz é então igual à energia de excesso de Gibbs.

A equação de estado PSRK serve como um modelo suplementar para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor ou de solubilidades em gás e não é, portanto, designada para substituir métodos clássicos e já bem conhecidos como o UNIFAC (Holderbaum e Gmehling, 1991).

### 4.3 DIAGRAMAS TERNÁRIOS

A partir da definição dos componentes presentes na mistura ternária e do modelo termodinâmico representativo para esse sistema, os parâmetros de interação binária ( $k_{ij}$ ) são estimados automaticamente pelo simulador, e, com isso, as composições de cada componente para uma dada temperatura e pressão podem ser calculadas, gerando assim o diagrama ternário de equilíbrio.

A “janela” de construção de gráficos ternários no Aspen Plus é mostrada na Figura 4.5. Nela é possível ordenar a posição dos componentes nos vértices do triângulo equilátero, especificar a pressão e temperatura do sistema, como também o modelo termodinâmico para cálculo. Os diagramas ternários podem ser construídos expressando a fração molar ou a fração mássica dos componentes na mistura.

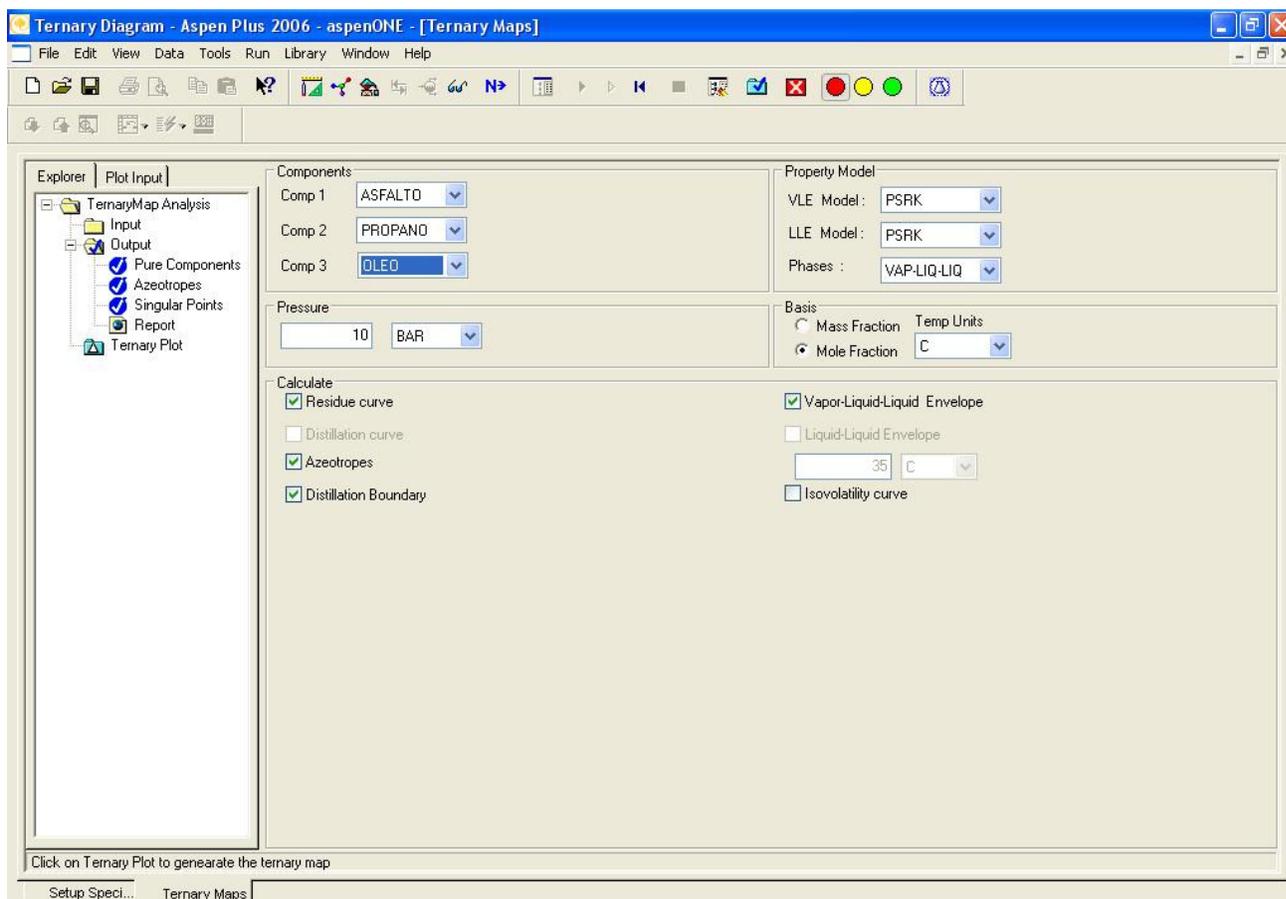
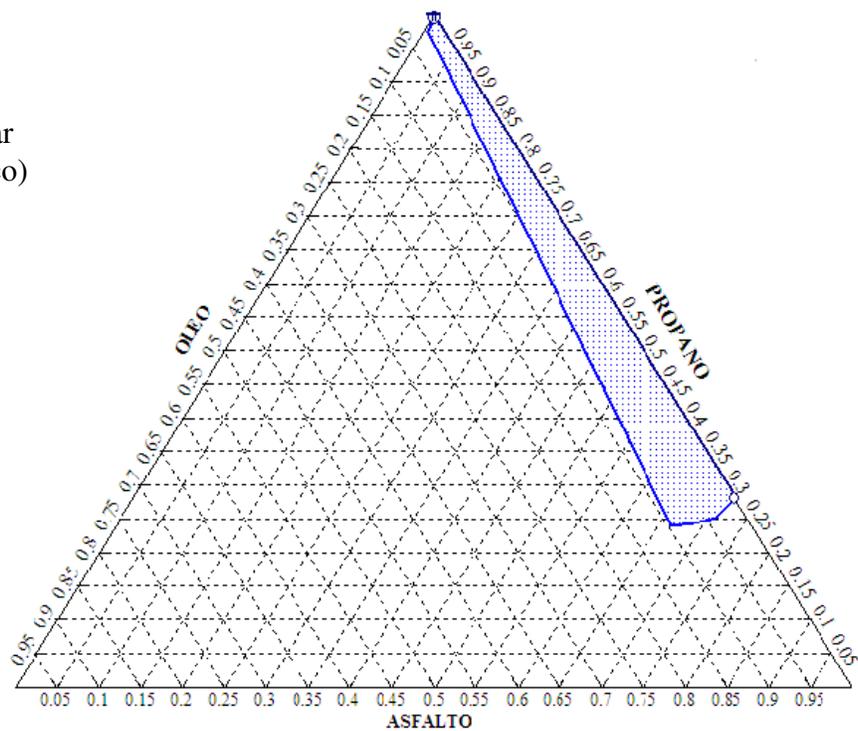


Figura 4.5: Janela de construção dos diagramas ternários de equilíbrio no Aspen Plus.

A Figura 4.6 traz os diagramas ternários da mistura asfaltenos-óleo-propano em base molar, considerando a molécula de asfalto de massa molar média descrita na Figura 4.1. Os diagramas com a molécula de asfalto de massa molar elevada (resíduo canadense) ilustrada na Figura 4.2 são mostrados na Figura 4.7. Os gráficos foram construídos em três condições diferentes para o solvente: subcrítica, quase-crítica e supercrítica, de modo a verificar o comportamento das fases nessas condições de extração com propano.

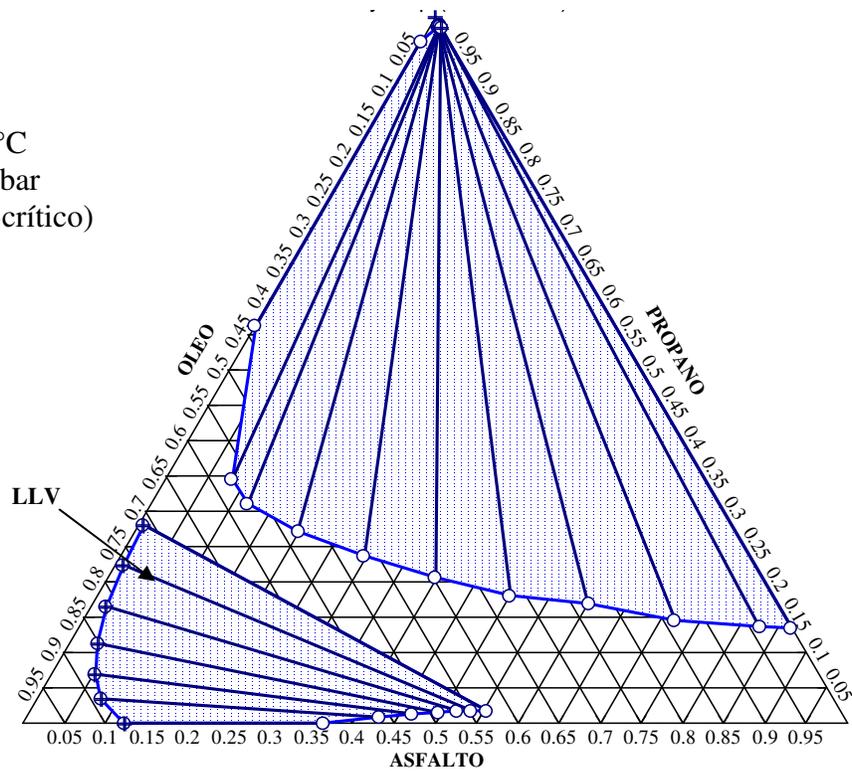
(A)

T = 30°C  
 P = 15 bar  
 (subcrítico)



(B)

T = 95°C  
 P = 41 bar  
 (quase-crítico)



(C)

T = 100°C

P = 65 bar

(supercrítico)

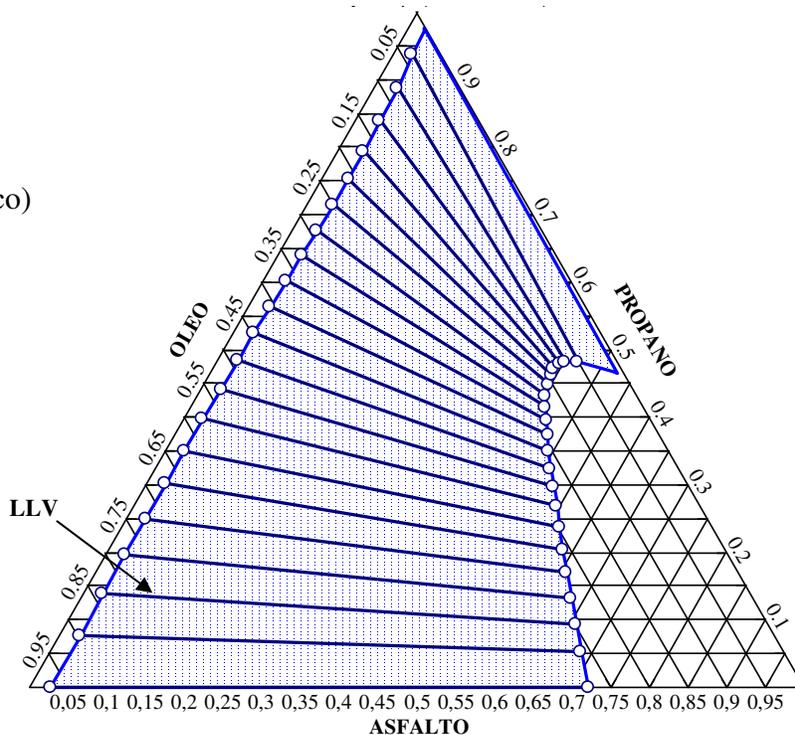


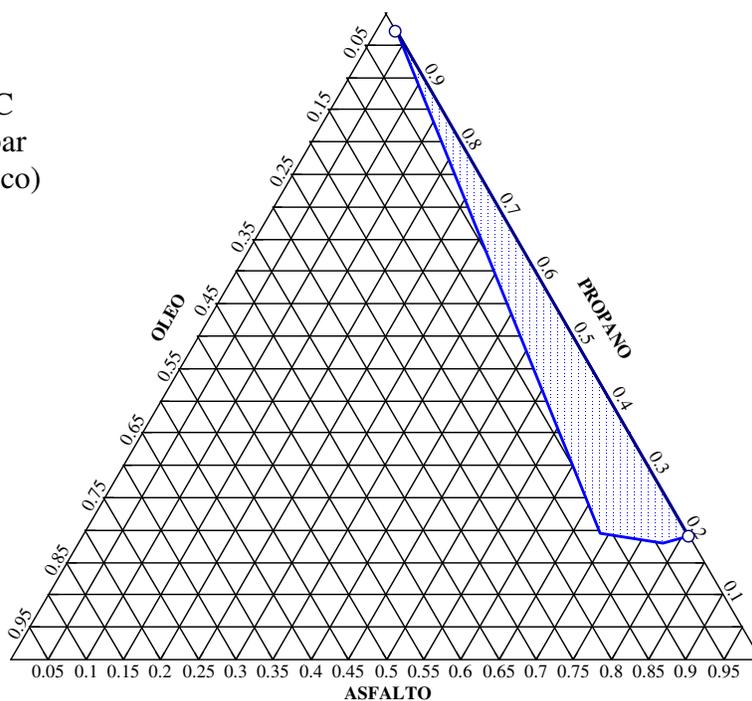
Figura 4.6: Diagramas ternários para a mistura asfaltenos-óleo-propano em três diferentes condições de operação: A: P = 15 bar, T = 30°C (subcrítico), B: P = 41 bar, T = 95°C (quase-crítico) e C: P = 65 bar, T = 100°C (supercrítico).

(A)

T = 30°C

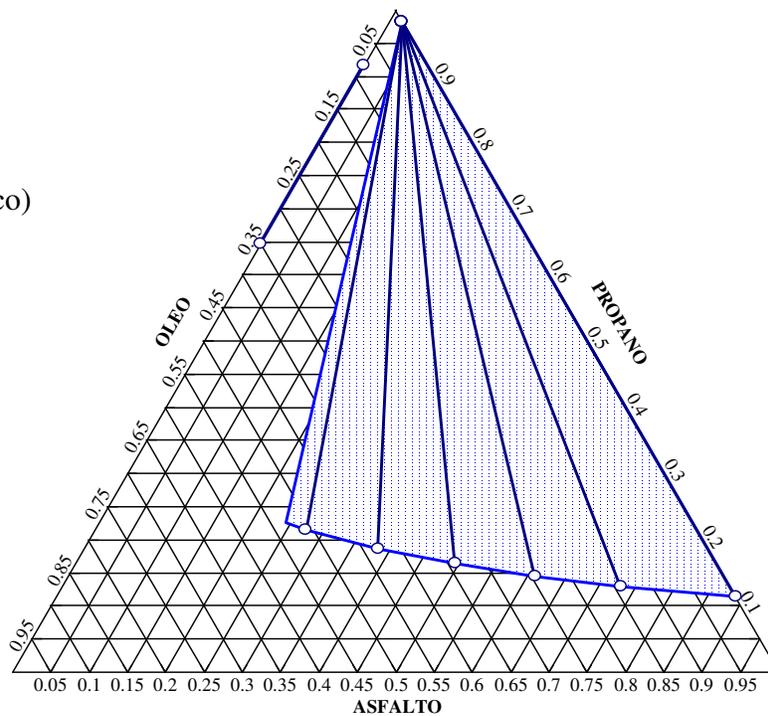
P = 15 bar

(subcrítico)



(B)

T = 65°C  
 P = 24 bar  
 (quase-crítico)



(C)

T = 98°C  
 P = 50 bar  
 (supercrítico)

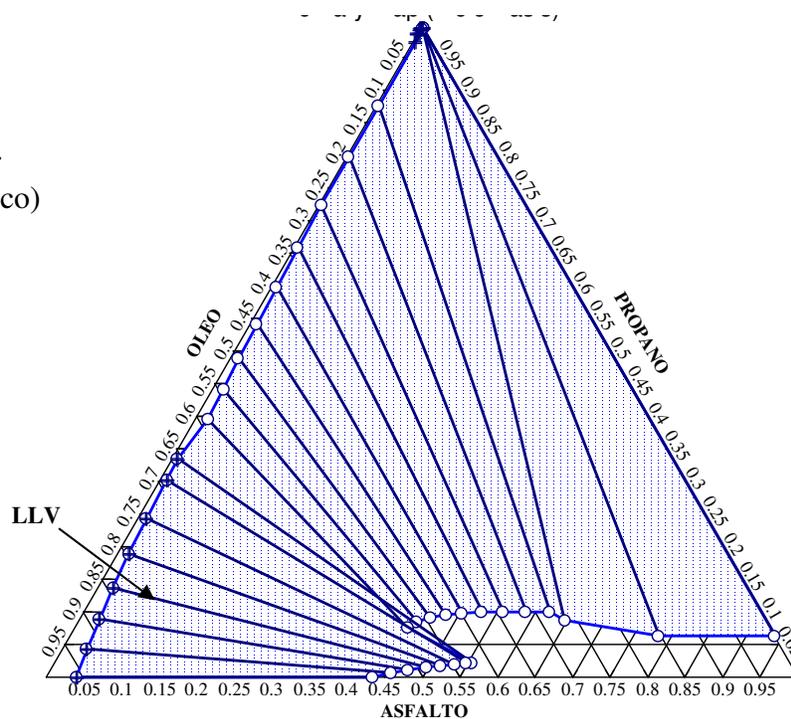


Figura 4.7: Diagramas ternários para a mistura asfaltenos-óleo-propano (resíduo pesado canadense) em três diferentes condições de operação: A: P = 15 bar, T = 30°C (subcrítico), B: P = 24 bar, T = 65°C (quase-crítico) e C: P = 60 bar, T = 98°C (supercrítico).

Analisando-se os gráficos ternários construídos, percebe-se que, com os dois tipos de asfaltenos analisados, os princípios que governam esse sistema são qualitativamente similares aos descritos por Wilson et al. (1936) para o sistema propano-óleo-asfaltenos, como já descrito e ilustrado na Figura 2.7.

Conhecendo-se as condições críticas do propano (42,5 bar e 96,8 °C), as Figuras 4.6 e 4.7 mostram que a uma temperatura de 30°C e pressão de 15 bar, ou seja, em condições subcríticas, o óleo é totalmente miscível com a fase asfáltica e o propano é parcialmente miscível com essa fase, conforme mostra a região de imiscibilidade através da curva no eixo propano-asfalto. Porém, o propano apresenta grande miscibilidade com a fase parafínica (óleo). Dessa maneira, os asfaltenos são precipitados da solução. Isso representa a primeira etapa do processo de refino do óleo lubrificante.

A Figura 4.6 mostra que para uma pressão levemente abaixo da crítica do solvente (41 bar), há uma expansão na região bifásica do diagrama, assim o propano líquido está em um estado mais expandido que a 15 bar. A Figura 4.7 também mostra essa expansão para uma pressão de 24 bar.

Se a pressão do sistema juntamente com a temperatura for aumentada para um valor acima do ponto crítico do solvente, como mostrado nas Figuras 4.6C e 4.7C, a mistura binária óleo-propano desenvolve uma região *L-V* sobre o eixo óleo-propano do diagrama ternário e uma região *LLV* aparece no interior do diagrama. Esse diagrama com três fases (*LLV*) é similar ao diagrama ternário do tipo II, descrito no item 3.2.3. A região trifásica aparece por causa da condição supercrítica do solvente, o grau de separação parece ter crescido consideravelmente para uma pressão acima de 42 bar (pressão crítica do propano). Nessa etapa, como há uma imiscibilidade entre o óleo e propano, é possível a separação das resinas e das frações mais leves do resíduo devido à redução da densidade e da capacidade de solvência do propano nessas condições, permitindo, assim, que ocorra uma separação da corrente de extrato livre de asfaltenos em DAO e propano, o qual, após algumas operações de purificação pode ser reciclado ao processo. Essa condição corresponde à última etapa do processo ROSE.

Percebe-se que as curvas binodais das Figuras 4.6 e 4.7 são ligeiramente diferentes entre si devido à mudança da estrutura molecular da molécula de asfalto caracterizada.

Como foi caracterizada uma molécula hipotética de asfaleno, é de se esperar que exista certo grau de imprecisão na estimativa dos parâmetros de interação binária ( $k_{ij}$ ) entre os componentes pelo simulador, devido à complexidade da estrutura molecular dos asfalenos e da dificuldade no cálculo da solubilidade nas condições supercríticas. Isso pode levar a algumas distorções no gráfico ternário, como por exemplo, o cruzamento de algumas *tie-lines*, o que no gráfico acima pode ainda estar representando a proximidade da região de equilíbrio LLV ou até mesmo uma curvatura da superfície.

No entanto, as regiões de imiscibilidade entre os componentes nos dois casos se mantiveram praticamente iguais. Portanto, conclui-se que, embora esses diagramas de fases tenham sido construídos para moléculas de asfalenos específicas, a representação qualitativa do comportamento de fases para esse tipo de sistema envolvendo uma mistura com componentes leves e pesados do petróleo junto com um solvente de baixa massa molar pode ser estendida a quase todos os sistemas ternários do tipo asfaleno-óleo-solvente, de modo a elucidar e descrever o comportamento de fases em um processo de desasfaltação, seja ele por extração líquido-líquido ou extração supercrítica.

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

Conforme verificado por Wilson et al. (1936), algumas propriedades anômalas do propano são justificadas por alguns fatos não comuns que ocorrem em certas faixas de operação na extração com propano:

- Quanto maior a temperatura, menor é a solubilidade do óleo no propano;
- Quanto mais propano é adicionado a um óleo asfáltico, menos asfalto é dissolvido;
- A pressão exerce um grande efeito na solubilidade;
- O propano em altas pressões pode, em certa faixa de temperatura, dissolver mais óleo que o propano líquido em baixas pressões e baixas temperaturas.

## **CAPÍTULO 5 - SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO**

Neste capítulo, serão apresentadas as simulações da planta de desasfaltação com auxílio do simulador comercial de processos Aspen Plus, versão 2006. As simulações têm como objetivo construir um modelo virtual do processo, prevendo resultados, fazendo otimizações, testando configurações e avaliando o desempenho do processo. A partir dos conceitos da literatura e do estudo do equilíbrio de fases do sistema, é possível construir a planta virtual de desasfaltação, a qual servirá para verificar os fundamentos teóricos apresentados, contribuindo para a operação de planta piloto, na qual os dados experimentais obtidos validarão a planta virtual.

Várias configurações foram testadas na simulação de modo a otimizar o processo, verificando a influência das principais variáveis de operação e de projeto e possibilitando assim, a implementação e/ou melhoria nos processos de desasfaltação já existentes tanto em escala piloto como em escala industrial.

Será usado como carga da unidade de desasfaltação o petróleo BOSCAN.

### **5.1 SIMULAÇÃO DA DESASFALTAÇÃO DE ÓLEO PESADO BOSCAN COM PROPANO**

O petróleo BOSCAN é um óleo pesado proveniente da Venezuela. Suas características físico-químicas são similares às de um resíduo de vácuo, já que se trata de um óleo muito pesado ( $^{\circ}\text{API} = 10,1$ ) e com altas frações de asfaltenos. As propriedades físicas desse óleo constam do banco de dados do simulador, que tem como fonte a Oil & Gas Journal.

A primeira etapa de uma simulação consiste na definição dos componentes presentes no processo. No caso da desasfaltação, a alimentação da unidade consiste no solvente, que é um componente puro, e do petróleo ou resíduo a ser desasfaltado. Para a definição do petróleo, é necessária uma caracterização completa da “amostra”, conhecida como *Crude Assay*. Tal caracterização deve fornecer as propriedades importantes e essenciais para a completa definição do óleo/resíduo que está sendo usado como matéria-

prima. Dentre essas propriedades, as mais importantes são: curva de destilação (PEV ou ASTM D86), grau API, densidade relativa, massa molar e análise SARA.

### 5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE ÓLEO BOSCAN

A seguir, são mostrados os principais dados retirados do banco de dados do Aspen Plus para o óleo cru Boscan, a partir dos quais serão gerados os pseudocomponentes representativos da amostra.

Tabela 5.1: Dados básicos do petróleo Boscan

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
°API	10,1
Densidade relativa (SG)	0,993
Massa molar média (kg/kmol)	340
Viscosidade@80°C (cP)	5,3
Máx. teor asfaltenos (% mássica)	16,0

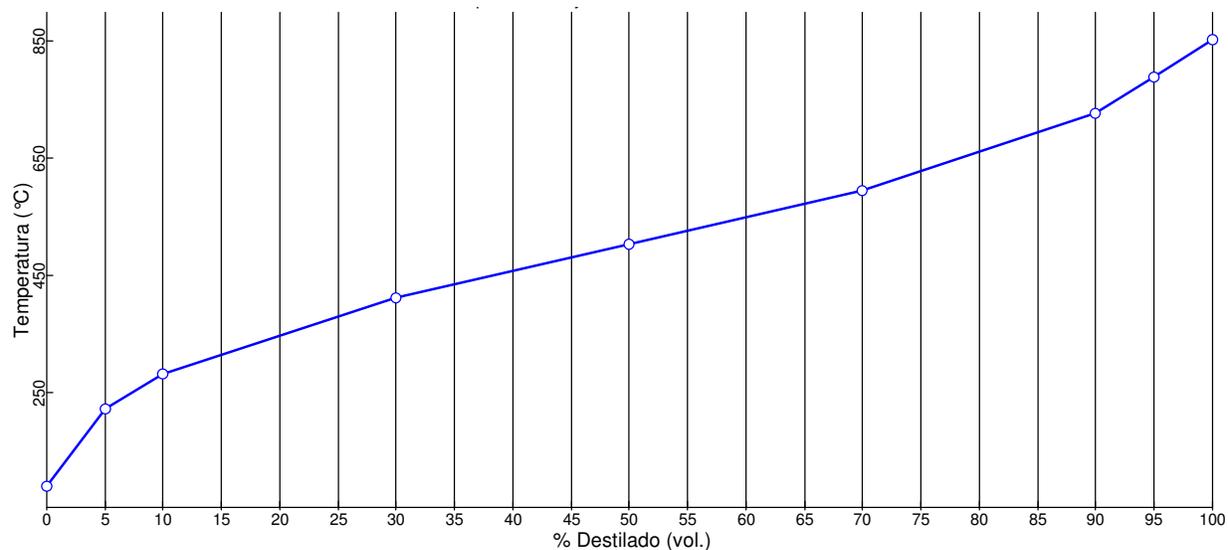


Figura 5.1: Curva PEV do Óleo Boscan

Tabela 5.2: Fração de *light ends* no Óleo Boscan

<b>Componente</b>	<b>% vol.</b>	<b>% massa</b>	<b>Fração molar</b>
Metano	0,1	0,0300	0,0344
Etano	0,15	0,0534	0,0326
Propano	0,9	0,4569	0,1904
Isobutano	0,4	0,2253	0,0712
n-butano	1,6	0,9356	0,2958
n-pentano	1,7	1,0731	0,2733
Água	0,1	0,1001	0,1022

Tabela 5.3: Grau API para diferentes frações de óleo Boscan.

<b>% de destilado (vol.)</b>	<b>°API</b>
6,01	34
9,32	28,62
13,88	25,54
58,55	6,1

Tabela 5.4: Quantidade de enxofre no óleo Boscan em função da porcentagem de destilado.

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

Tabela 5.5: Teor de parafinas no óleo Boscan em função da porcentagem de destilado.

<b>% de destilado (vol.)</b>	<b>Teor de parafinas (% mássica)</b>
1,21	53,3
1,58	47,2
1,94	41,1
2,31	34,9

Tabela 5.6: Ponto de fluidez do óleo Boscan em função da porcentagem de destilado.

<b>% de destilado (vol.)</b>	<b>Ponto de fluidez (°C)</b>
3,39	-141
4,26	-119,8
6,01	-77,5
13,88	-10,9
25	10
35	25
45	40
55	55
65	60
75	75
85	80
95	70

Tabela 5.7: Ponto de anilina do óleo Boscan em função da porcentagem de destilado.

<b>% de destilado (vol.)</b>	<b>Ponto de anilina (°C)</b>
3,39	112,7
4,26	113,1
6,01	113,8
13,88	117,3
25	130
35	140
45	150
55	160
65	170
75	180
85	190
95	200

### 5.1.2 GERAÇÃO DOS PSEUDOCOMPONENTES

Devido aos inúmeros componentes do petróleo, a caracterização da corrente de entrada de petróleo no simulador se dá através da geração de pseudocomponentes. A partir dos dados que caracterizam a amostra de óleo Boscan, é possível gerar no simulador os pseudocomponentes do petróleo. O pseudocomponente representa, na verdade, uma mistura complexa de hidrocarbonetos que possuem uma temperatura de ebulição dentro de uma determinada faixa ou intervalo de temperatura. Cada pseudocomponente representa um componente discreto, com uma temperatura média de ponto de ebulição e propriedades médias em toda a mistura.

A soma das frações de todos os pseudocomponentes constitui a amostra total de óleo Boscan. Ao todo, a amostra de óleo Boscan foi dividida em 27 pseudocomponentes, com temperatura normal de ebulição variando de 227°C a 834°C. A Tabela 5.8 mostra os pseudocomponentes gerados pelo simulador, com suas respectivas propriedades físicas.

Tabela 5.8: Pseudocomponentes gerados para o Óleo Boscan.

<b>Pseudocomponente</b>	<b>T<sub>B</sub> (°C)</b>	<b>°API</b>	<b>SG</b>	<b>MW (kg/kmol)</b>	<b>T<sub>C</sub> (°C)</b>	<b>P<sub>C</sub> (bar)</b>
PC227C	226,6	34,28	0,853	171,15	424,52	21,98
PC239C	239,3	32,42	0,863	179,72	437,74	21,30
PC253C	253,1	30,37	0,874	189,27	452,20	20,63
PC267C	267,0	28,47	0,884	199,41	466,58	19,95
PC281C	280,8	26,89	0,893	210,08	480,32	19,26
PC295C	294,7	25,85	0,899	221,88	493,22	18,47
PC309C	308,6	25,07	0,903	234,46	505,60	17,66
PC323C	322,5	24,11	0,909	247,20	518,23	16,97
PC336C	336,4	23,04	0,915	260,15	531,04	16,35
PC350C	350,4	21,91	0,922	273,46	544,01	15,78
PC364C	364,3	20,66	0,930	286,78	557,11	15,28
PC378C	378,2	19,27	0,938	300,02	570,45	14,85
PC392C	391,9	17,80	0,947	313,18	583,93	14,48

<b>Pseudocomponente</b>	<b>T<sub>B</sub> (°C)</b>	<b>°API</b>	<b>SG</b>	<b>MW (kg/kmol)</b>	<b>T<sub>C</sub> (°C)</b>	<b>P<sub>C</sub> (bar)</b>
PC406C	405,7	16,37	0,957	326,58	597,32	14,12
PC420C	419,7	15,05	0,965	340,80	610,70	13,75
PC441C	440,7	13,15	0,978	362,41	630,57	13,23
PC468C	468,3	10,73	0,995	391,62	656,63	12,60
PC496C	496,1	8,50	1,010	421,80	682,33	12,01
PC524C	523,9	6,40	1,026	452,96	707,90	11,45
PC551C	551,4	4,42	1,041	483,73	732,87	10,95
PC579C	579,0	2,52	1,056	514,63	757,77	10,49
PC608C	607,5	0,59	1,071	545,96	783,40	10,05
PC635C	634,6	-1,12	1,085	575,28	807,44	9,66
PC674C	674,2	-3,49	1,105	616,57	842,31	9,13
PC731C	730,8	-6,81	1,135	668,68	891,99	8,48
PC788C	787,9	-9,96	1,164	711,03	941,69	7,92
PC834C	834,3	-12,33	1,187	736,61	981,57	7,51

A Tabela 5.9 traz as porcentagens em base volumétrica, mássica e molar dos pseudocomponentes e dos *light ends* (componentes leves) na amostra de óleo Boscan. A soma de todas as frações corresponde a 100% da amostra de óleo Boscan.

Tabela 5.9: Porcentagem dos pseudocomponentes e *light ends* no óleo Boscan.

<b>Componente</b>	<b>% vol.</b>	<b>% mássica</b>	<b>% molar</b>
Metano	0,100	0,030	0,637
Etano	0,150	0,053	0,604
Propano	0,900	0,457	3,523
Isobutano	0,400	0,225	1,318
N-butano	1,600	0,936	5,473
N-pentano	1,700	1,073	5,057
Água	0,100	0,100	1,889
PC227C	0,768	0,656	1,304
PC239C	1,091	0,942	1,783
PC253C	1,179	1,032	1,854
PC267C	1,264	1,119	1,908
PC281C	1,393	1,245	2,016
PC295C	1,453	1,308	2,004
PC309C	1,554	1,406	2,039
PC323C	1,667	1,517	2,087

<b>Componente</b>	<b>% vol.</b>	<b>% mássica</b>	<b>% molar</b>
PC336C	1,788	1,638	2,141
PC350C	2,000	1,846	2,295
PC364C	2,360	2,196	2,604
PC378C	2,743	2,575	2,918
PC392C	2,982	2,828	3,071
PC406C	2,893	2,770	2,884
PC420C	2,827	2,732	2,725
PC441C	6,023	5,896	5,532
PC468C	6,284	6,256	5,431
PC496C	6,199	6,270	5,054
PC524C	6,486	6,660	5,000
PC551C	6,315	6,580	4,624
PC579C	5,495	5,806	3,836
PC608C	5,418	5,809	3,617
PC635C	5,344	5,803	3,430
PC674C	7,413	8,200	4,522
PC731C	4,796	5,446	2,770

<b>Componente</b>	<b>% vol.</b>	<b>% mássica</b>	<b>% molar</b>
PC788C	4,3339	5,049	2,414
PC834C	2,975	3,535	1,632

Com a definição dos pseudocomponentes e suas propriedades, a caracterização do petróleo (*Crude Assay*) está completa. Desse modo, todas essas propriedades tais como °API, fração de asfaltenos, massa molar, viscosidade, etc. poderão ser analisadas nas simulações de desasfaltação do óleo Boscan para todas as correntes de processo. O balanço de pseudocomponentes também será útil na análise dos resultados das simulações.

### 5.1.3 CASO 1 - SIMULAÇÃO DA DESASFALTAÇÃO COM PROPANO PURO

Neste item, será apresentada a simulação em estado estacionário de uma planta de desasfaltação para obtenção de asfalto e DAO, considerando a extração líquido-líquido de óleo cru Boscan com propano puro e separação do DAO nas condições supercríticas para o solvente. Este processo é similar ao processo ROSE, com a diferença de que a tecnologia empregada no processo ROSE sugere o uso de n-butano ou n-pentano como solvente de extração.

A simulação desse processo tem como objetivo avaliar o desempenho do propano como solvente para óleos pesados e validar os conceitos apresentados na literatura a respeito da variação nas propriedades de solubilização do propano em função das condições de pressão e temperatura, verificando as vantagens e desvantagens em relação ao processo convencional de desasfaltação. As principais variáveis que influenciam o processo serão avaliadas de modo a maximizar o rendimento e a qualidade dos produtos desejados.

A Figura 5.2 mostra o fluxograma de processo da planta virtual de desasfaltação construída no Aspen Plus. As Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12 trazem a descrição dos equipamentos e das principais correntes de processo no fluxograma.

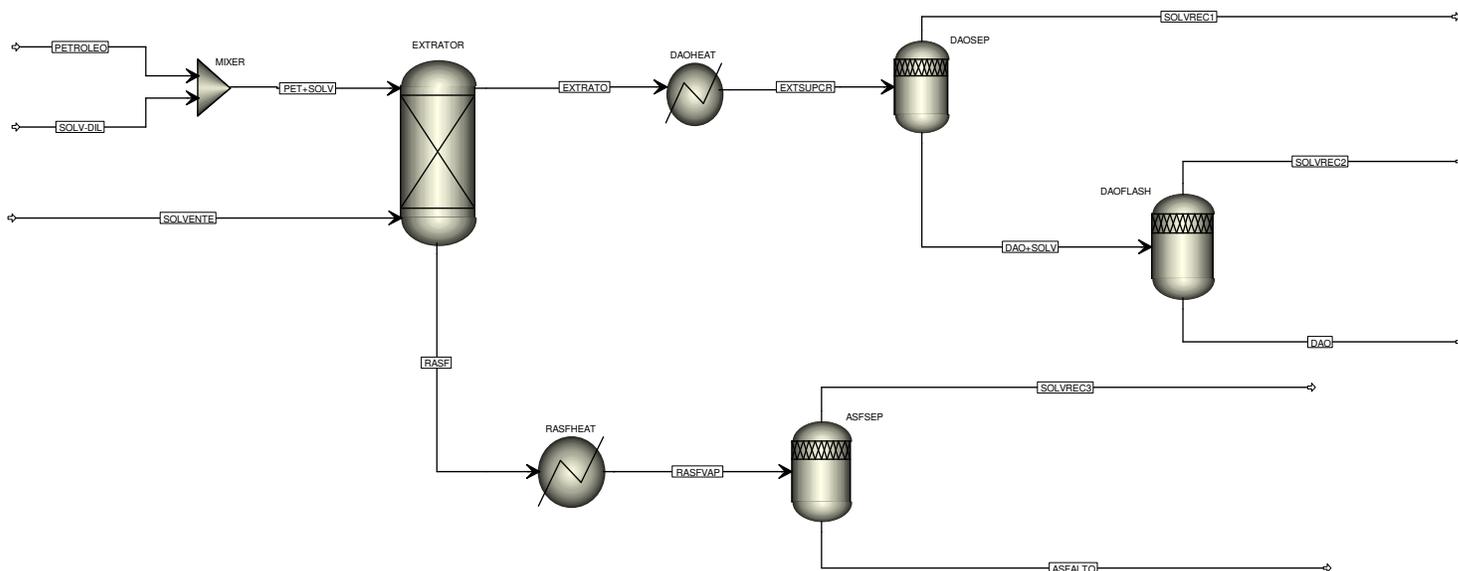


Figura 5.2: Fluxograma de processo da planta virtual de desasfaltação (similar ao processo ROSE)

Tabela 5.10: Descrição dos equipamentos da planta virtual.

Equipamento	Descrição
MIXER	Misturador estático (Óleo cru + solvente)
EXTRATOR	Coluna extratora para desasfaltação
DAOHEAT	Aquecedor da corrente de DAO (extrato)
ASFHEAT	Aquecedor do resíduo asfáltico (refinado)
DAOSEP	Vaso separador supercrítico de DAO e solvente
ASFSEP	Vaso separador de asfaltenos e solvente
DAOFLASH	Vaso de <i>flash</i> de solvente no DAO

Tabela 5.11: Correntes de entrada no processo.

<b>Corrente</b>	<b>Descrição</b>	<b>Condições de Operação</b>
PETROLEO	Óleo cru Boscan	Vazão = 100 m <sup>3</sup> /h P = 45 bar T = 85°C
SOLV-DIL	Solvente de pré-diluição: Propano puro	Vazão = 50 m <sup>3</sup> /h P = 45 bar T = 60°C
SOLVENTE	Solvente de extração: Propano puro	Vazão = 400 m <sup>3</sup> /h P = 45 bar T = 90°C

Tabela 5.12: Correntes de saída do processo.

<b>Corrente</b>	<b>Descrição</b>
DAO	Óleo desasfaltado, livre de solvente
ASFALTO	Resíduo asfáltico, livre de solvente
SOLVREC1	Solvente recuperado no DAOSEP
SOLVREC2	Solvente recuperado no DAOFLASH
SOLVREC3	Solvente recuperado no ASFSEP

Tabela 5.13: Descrição das demais correntes do processo.

<b>Corrente</b>	<b>De</b>	<b>Para</b>	<b>Descrição</b>
PET+SOLV	MIXER	EXTRATOR	Petróleo diluído com solvente de pré-diluição
EXTRATO	EXTRATOR	DAOHEAT	Produto de topo da coluna extratora (solvente + DAO)
RASF	EXTRATOR	RASFHEAT	Produto de fundo da coluna extratora (asfaltenos + solvente)
EXTSUPCR	DAOHEAT	DAOSEP	Corrente de extrato vaporizada, nas condições supercríticas do solvente
DAO+SOLV	DAOSEP	DAOFLASH	DAO com pequena quantidade de solvente
RASfvap	RASFHEAT	ASFSEP	Resíduo asfáltico + solvente vaporizado

### 5.1.3.1 Descrição do Processo

O petróleo cru (Boscan) é pré-solubilizado com propano no misturador estático MIX-1 antes de entrar na coluna extratora. O petróleo está a uma temperatura de 85°C, enquanto o propano entra no misturador a uma temperatura de 60°C. A razão solvente/óleo (RSO) usada na pré-diluição foi de 0,5 em volume. Este valor está dentro da faixa recomendável pelas refinarias para que haja uma boa dispersão das gotas do óleo na alimentação do extrator. A adição de solvente de pré-diluição apesar de não ser conveniente do ponto de vista do arranjo, é bastante conveniente por causa da hidrodinâmica da torre. A dispersão do óleo cru em gotas dentro da torre é extremamente difícil nas temperaturas de extração caso não seja feita a pré-diluição, porém, a quantidade de solvente de pré-diluição não pode ser muito elevada de modo a levar a carga para a região de duas fases antes de atingir a coluna extratora. Como o petróleo Boscan é uma

carga muito viscosa, a redução na viscosidade com a pré-solubilização favorece a desasfaltação, pois a transferência de massa do processo está fortemente ligada à viscosidade da carga.

A alimentação do óleo Boscan pré-solubilizado entra no topo da coluna extratora (1º estágio), onde entra em contato com a corrente de solvente puro, que é alimentada ao fundo da coluna (último estágio), caracterizando uma extração em contra-corrente. Propano entra na coluna a uma temperatura próxima da crítica, 90°C ( $T_C = 97,7^\circ\text{C}$ ) e a uma pressão de 45 bar. Esse valor de pressão garante que o propano estará na fase líquida, já que para uma temperatura de 90°C sua pressão de vapor é de aproximadamente 37,5 bar. Em extrações líquido-líquido, a pressão normalmente é ajustada 3,5 kgf/cm<sup>2</sup> acima da pressão de vapor do solvente na máxima temperatura operacional. A pressão na coluna extratora é mantida constante e igual a 45 bar.

A razão solvente/óleo em volume inicialmente utilizada na extração foi  $RSO = 4,0$ . De acordo com a literatura, para produção de óleos lubrificantes necessita-se de uma RSO alta, na ordem de 10 a 12. Normalmente a RSO é mais baixa para resíduos curtos, ou seja, pesados e com grande teor de asfaltenos e maior para resíduos longos, de base parafínica e baixo teor de asfaltenos. Portanto, quanto maior a quantidade de componentes mais leves no resíduo, maior o volume de solvente necessário à extração.

Por outro lado, a temperatura varia de estágio para estágio de modo a haver um gradiente de temperatura entre o topo e o fundo da coluna. Esse gradiente de temperatura é responsável pela solubilização seletiva de componentes do petróleo, proporcionando uma boa separação entre leves e pesados de acordo com a variação da capacidade de solvência do propano em função da temperatura. Temperaturas elevadas acarretam uma maior seletividade e menor solubilidade, conseqüentemente, menores rendimentos com maior qualidade, do mesmo modo que temperaturas mais baixas fazem com que o propano tenha uma capacidade de solubilização maior e menor seletividade, o que implica em maiores rendimentos com menor qualidade.

Nesta simulação, o fundo da coluna é mantido a uma temperatura mais baixa do que o topo. Em temperaturas menores, o propano líquido tem um maior poder de

solubilização, portanto, os componentes mais pesados do resíduo (petróleo) constituídos principalmente por moléculas de asfaltenos são precipitados e saem no fundo da coluna.

O propano quando entra na coluna está com sua máxima capacidade de solubilização, mais frio, levando para o topo todo o óleo desasfaltado e resíduo asfáltico (RASf) que conseguiu solubilizar. Conforme a temperatura vai subindo gradativamente ao longo da coluna, a solubilidade dos diversos componentes do resíduo no propano vai diminuindo, ao passo que a seletividade do propano vai aumentando com a temperatura, fazendo com que os demais componentes pesados e intermediários precipitem para o fundo da coluna, ou seja, na hora da rejeição os constituintes do RASf são preferencialmente insolubilizados.

Esse procedimento proporciona um refluxo interno na coluna extratora, que surge com a diminuição da solubilidade ao longo da coluna. Gradientes elevados de temperatura melhoram a qualidade do óleo desasfaltado, porém, um refluxo interno muito alto pode causar a inundação da coluna e comprometer o processo de extração.

A Tabela 5.14 traz os principais parâmetros operacionais ajustados para a coluna extratora de desasfaltação.

Tabela 5.14: Principais parâmetros operacionais da coluna de desasfaltação.

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

<b>Parâmetro</b>	<b>Descrição</b>
Vazão de petróleo	100 m <sup>3</sup> /h
Vazão de solvente	400 m <sup>3</sup> /h

Duas correntes deixam a coluna extratora: a corrente de extrato que sai pelo topo da coluna e a corrente de refinado (RASf) que sai pelo fundo da coluna. O extrato é constituído basicamente por uma fase rica em solvente junto com os componentes mais leves do petróleo (soluto), extraídos pelo propano. Espera-se que estes componentes sejam constituídos na maioria por compostos parafínicos e naftênicos, ou seja, de menor massa molar. O refinado, chamado de RASf (resíduo asfáltico) no fluxograma, consiste numa fase rica nos componentes mais pesados do petróleo além de pouca quantidade de solvente arrastada. Deseja-se que essa corrente seja majoritariamente formada por componentes aromáticos e de maior massa molar (resinas e asfaltenos).

Após a desasfaltação, as correntes de Extrato e RASf ainda necessitam de outras operações de separação para se obter os produtos na especificação desejada. Basicamente, o solvente que ainda está presente nas duas correntes, em maior quantidade no extrato e em menor quantidade no RASf, precisa ser removido para obtenção de asfalto e DAO.

A corrente de RASf que sai pelo fundo da coluna de desasfaltação é aquecida através do ASFHEAT a uma temperatura de 150°C. Nesta temperatura todo propano que estiver presente é vaporizado e uma corrente bifásica, constituída principalmente por asfaltenos + vapor de propano, é separada no vaso separador de asfaltenos ASFSEP através de flash atmosférico. O propano que é separado nesse vaso na fase vapor pode ser condensado e reaproveitado no processo. O resíduo asfáltico é retirado no fundo do vaso como produto final.

Os parâmetros de operação usados no vaso separador de asfaltenos são mostrados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Principais parâmetros operacionais do vaso separador de asfaltenos.

<b>Parâmetro</b>	<b>Descrição</b>
Troca térmica	Adiabático
Temperatura de operação	150°C
Pressão de entrada	45 bar
$\Delta P$ flash	44 bar
Fração vol. de vapor na alimentação	0,19
Fração molar de vapor na alimentação	0,34

A corrente de Extrato que sai pelo topo da coluna extratora é constituída principalmente por solvente, junto com os componentes mais leves do resíduo que foram extraídos. Essa corrente é aquecida pelo DAOHEAT e como contém mais de 90% do propano que entra no processo. Uma separação eficiente entre o soluto, ou seja, entre os componentes extraídos e o excesso de solvente é essencial para se obter o produto desejado, que é um óleo desasfaltado mais leve e isento de solvente.

Para isso, uma separação supercrítica entre propano e o óleo desasfaltado foi implementada nessa simulação. O termo separação supercrítica consiste em fazer a separação entre o solvente e o soluto em um vaso separador, com o propano em suas condições supercríticas de pressão e temperatura ( $P > P_C$ ,  $T > T_C$ ). O DAOHEAT aquece a corrente de extrato rica em propano até uma temperatura de 110°C ( $T_C = 97,7^\circ\text{C}$ ). Como a corrente já sai da coluna extratora a uma pressão de 45 bar, que já está acima da pressão crítica do propano ( $P_C = 42$  bar), garante-se que na saída do DAOHEAT o propano estará nas condições supercríticas.

Elevando-se a temperatura do propano acima da temperatura crítica, tem-se a vantagem de explorar as propriedades de baixa densidade do solvente nessa região. Na região supercrítica, a densidade do propano cai bastante, aproximando-se dos valores de densidade dos gases puros. Nessas condições, o DAO é virtualmente insolúvel no propano e uma separação de fases ocorre, conforme já previamente demonstrado através dos diagramas de fases ternários das Figuras 4.6 e 4.7.

A separação é realizada no vaso separador DAOSEP, o qual trabalha sob as mesmas condições da corrente de entrada. Portanto, o DAO, que é insolúvel no propano supercrítico, precipita para o fundo do vaso. É esperado que mais de 90% do solvente seja recuperado nesse vaso como fluido supercrítico. A vantagem dessa separação supercrítica está na economia de energia, pois, nos processos convencionais a separação normalmente se daria através de um *flash*, o qual apresenta um grande consumo para vaporizar/condensar o solvente gasoso recuperado. A Tabela 5.16 traz as condições de operação do vaso separador de DAO/propano supercrítico (DAOSEP).

Tabela 5.16: Principais parâmetros operacionais do vaso separador de DAO.

<b>Parâmetro</b>	<b>Descrição</b>
Troca térmica	Adiabático
Temperatura de operação	110°C
Pressão de entrada	45 bar
$\Delta P$ flash	0
Fração vol. de vapor na alimentação	0,92
Fração molar de vapor na alimentação	0,97

O DAO que sai pelo fundo do vaso DAOSEP ainda contém pouca quantidade de solvente e passa, portanto, por um vaso separador de *flash*, onde o excesso de propano é

removido do DAO, que é obtido como produto final do processo. O propano supercrítico que deixa o DAOSEP pode ser condensado e reutilizado no processo, na alimentação da coluna extratora.

#### 5.1.3.2 Resultados

Os resultados da simulação serão apresentados sob a forma de tabelas contendo as vazões, balanço de massa e principais propriedades físicas das correntes de saída do processo, e sob a forma gráfica, através da curva PEV dos produtos obtidos. A Tabela 5.17 mostra as características das correntes de petróleo (óleo Boscan), DAO e Asfalto (resíduo asfáltico). A Tabela 5.18 traz o balanço de massa dos pseudocomponentes e *light ends* para as correntes de petróleo, DAO e Asfalto (resíduo asfáltico). Através desse balanço é possível avaliar quantitativamente se houve uma boa separação entre componentes leves e pesados.

Tabela 5.17: Caracterização das correntes principais de processo (petróleo + produtos).

<b>Corrente</b>	<b>PETRÓLEO</b>	<b>DAO</b>	<b>ASFALTO</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	85	110	150
<b>Pressão (bar)</b>	45	1	1
<b>Vazão mássica (kg/h)</b>	99722	33303	62839
<b>Entalpia (MMkcal/h)</b>	-36	-12	-19,3
<b>Estado Físico</b>	Líquido	Líquido	Líquido
<b>Massa molar média (kg/kmol)</b>	340,0	285,5	515,2
<b>Vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/h)</b>	100	35,5	59
<b>Vazão mássica de asfaltenos (kg/h)</b>	15955	1998	13957
<b>% mássica de asfaltenos</b>	16,0	6,0	22,2
<b>% mássica de enxofre</b>	5,6	1,8	6,3
<b>°API</b>	10,1	18,8	1,0
<b>SG (15°C)</b>	0,999	0,942	1,069
<b>Viscosidade (cP)</b>	5,3	2,1	137,8
<b>Tensão superficial (dyn/cm)</b>	-	22,6	26,1
<b>Watson UOP-K<sub>w</sub></b>	10,8	11,1	10,6

Tabela 5.18: Balanço de pseudocomponentes e *light ends*.

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>PETRÓLEO</b>	<b>DAO</b>	<b>ASFALTO</b>	<b>SOLVREC 1/2/3</b>
Metano	30	0	0	30
Etano	53,2	0	0	53,2
Propano	455,6	114,9	55,9	227993
Isobutano	224,6	0,3	0	224,3
n-butano	933,1	1,9	0	931,2
n-pentano	1070,1	7,6	0	1062,5
Água	99,8	0	0	99,8
PC227C	654,7	505,8	0	148,9
PC239C	940	774,3	0	165,7
PC253C	1029,1	896	0	133,1
PC267C	1116,2	1009,8	0,2	106,2
PC281C	1242	1157,5	0,1	84,4
PC295C	1304,3	1239,7	0,3	64,3
PC309C	1402	1352	0,7	49,3
PC323C	1513,2	1474,1	1,5	37,6
PC336C	1633,8	1598,8	6,6	28,4
PC350C	1840,8	1802,4	16,5	21,9

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>PETRÓLEO</b>	<b>DAO</b>	<b>ASFALTO</b>	<b>SOLVREC 1/2/3</b>
PC364C	2190,2	2129,2	43,3	17,7
PC378C	2568	2401,4	153	13,6
PC392C	2820,6	2522,6	288,3	9,7
PC406C	2762,7	2244,1	512,8	5,8
PC420C	2724,4	1967,4	753,6	3,3
PC441C	5880	3676	2200,8	3,2
PC468C	6238,4	2386,6	3851,2	0,6
PC496C	6253	1635,7	4617,2	0,1
PC524C	6641,2	1155,8	5485,4	0
PC551C	6561,3	661,3	5900	0
PC579C	5790	312,2	5477,8	0
PC608C	5792,6	159,6	5633	0
PC635C	5787,7	78,3	5709,4	0
PC674C	8177,5	35,5	8142	0
PC731C	5430,7	1,8	5428,9	0
PC788C	5035	0,1	5034,9	0
PC834C	3525,5	0	3525,5	0

Os resultados referentes à coluna extratora de desasfaltação são mostrados nas Tabelas 5.19 e 5.20, com o balanço de massa e propriedades físicas das correntes de entrada e de saída do extrator.

Tabela 5.19: Caracterização das correntes de entrada e saída do Extrator.

<b>Corrente</b>	<b>PET + SOLV</b>	<b>SOLVENTE</b>	<b>EXTRATO</b>	<b>RASF</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	82	90	92,7	91,2
<b>Pressão (bar)</b>	45	45	45	45
<b>Vazão mássica (Kg/h)</b>	125022,9	202407,1	257464,1	69965,9
<b>Entalpia (MMkcal/h)</b>	-52	-122,1	-148,8	-25,3
<b>Estado Físico</b>	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
<b>Massa molar média (kg/kmol)</b>	144,2	44,1	49,8	250,7
<b>Vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/h)</b>	150	400	477,3	73,1
<b>% mássica de asfaltenos</b>	15,0	0	0,8	19,0
<b>% mássica de parafinas</b>	22,5	100	86,6	9,9
<b>% mássica de enxofre</b>	4,5	0	0,7	5,6
<b>Fração molar de solvente</b>	0,67	1,0	0,97	0,57
<b>°API</b>	37,9	147,2	129,8	15,3
<b>SG (15°C)</b>	0,835	0,508	0,542	0,964
<b>Viscosidade (cP)</b>	0,4	0,04	0,06	1,4
<b>Ponto de fluidez (°C)</b>	5,8	-	-14,1	16,8
<b>Tensão superficial (dyn/cm)</b>	8,79	0,38	0,85	12,73
<b>Watson UOP-K<sub>w</sub></b>	11,3	14,7	14,1	11,0

Tabela 5.20: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do Extrator.

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>PET + SOLV</b>	<b>SOLVENTE</b>	<b>EXTRATO</b>	<b>RASF</b>
Metano	30,0	0	29,9	0
Etano	53,3	0	53,3	0
Propano	25756,5	202407,1	220981,9	7181,7
Isobutano	224,7	0	224,7	0
n-butano	933,1	0	933,1	0
n-pentano	1070,1	0	1070,1	0
Água	99,9	0	99,8	0
PC227C	654,7	0	654,7	0
PC239C	940,0	0	939,9	0
PC253C	1029,1	0	1029,1	0,05
PC267C	1116,1	0	1115,9	0,2
PC281C	1242,1	0	1242	0,1
PC295C	1304,3	0	1303,9	0,3
PC309C	1401,9	0	1401,2	0,7
PC323C	1513,2	0	1511,6	1,51
PC336C	1633,8	0	1627,2	6,6
PC350C	1840,9	0	1824,3	16,6

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>PET + SOLV</b>	<b>SOLVENTE</b>	<b>EXTRATO</b>	<b>RASF</b>
PC364C	2190,2	0	2146,8	43,3
PC378C	2568	0	2414,9	153,1
PC392C	2820,6	0	2532,1	288,5
PC406C	2762,7	0	2249,7	513
PC420C	2724,4	0	1970,6	753,8
PC441C	5880	0	3679,1	2200,9
PC468C	6238,3	0	2387,1	3851,2
PC496C	6253	0	1635,8	4617,2
PC524C	6641,3	0	1155,9	5485,4
PC551C	6561,3	0	661,3	5900
PC579C	5790	0	312,2	5477,8
PC608C	5792,6	0	159,6	5633
PC635C	5787,7	0	78,4	5709,3
PC674C	8177,5	0	35,5	8142
PC731C	5430,7	0	1,8	5428,9
PC788C	5035	0	0,1	5034,9
PC834C	3525,5	0	0	3525,5

As Tabelas 5.21 e 5.22 mostram os resultados obtidos em relação ao vaso separador supercrítico de DAO.

Tabela 5.21: Caracterização das correntes de entrada e saída do DAOSEP.

<b>Corrente</b>	<b>EXTSUPCR</b>	<b>DAO+SOLV</b>	<b>SOLVREC1</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	110	110	110
<b>Pressão (bar)</b>	45	45	45
<b>Vazão mássica (Kg/h)</b>	257464,2	51396,1	206068,1
<b>Entalpia (MMkcal/h)</b>	-138,1	-23	-115,2
<b>Estado Físico</b>	Líquido-Vapor	Líquido	Supercrítico
<b>Massa molar média (kg/kmol)</b>	49,8	98,6	44,3
<b>Vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/h)</b>	477,3	71	406,3
<b>% mássica de asfaltenos</b>	0,8	3,9	0
<b>% mássica de enxofre</b>	0,7	4,1	0
<b>Fração molar de solvente</b>	0,97	0,4	0,99
<b>°API</b>	129,8	63,3	146,4
<b>SG (15°C)</b>	0,54	0,72	0,51
<b>Viscosidade (cP)</b>	0,2	0,2	0,01
<b>Ponto de fluidez (°C)</b>	-14,1	-12,3	-
<b>Tensão superficial (dyn/cm)</b>	5,2	5,2	-
<b>Watson UOP-K<sub>w</sub></b>	14,1	11,3	14,7

Tabela 5.22: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do DAOSEP.

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>EXTSUPCR</b>	<b>DAO+SOLV</b>	<b>SOLVREC1</b>
Metano	30	0,8	29,2
Etano	53,3	2,6	50,7
Propano	220981,9	17676,8	203305,1
Isobutano	224,7	24,8	199,9
n-butano	933	119,9	813,1
n-pentano	1070,1	205,1	865
Água	99,8	5,1	94,7
PC227C	654,7	552,9	101,8
PC239C	940,1	821	119,1
PC253C	1029	927,9	101,1
PC267C	1115,9	1031,2	84,7
PC281C	1242	1172	70
PC295C	1304	1248,5	55,5
PC309C	1401,3	1357,3	44
PC323C	1511,6	1477,2	34,4
PC336C	1627,1	1600,6	26,5
PC350C	1824,3	1803,4	20,9

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>EXTSUPCR</b>	<b>DAO+SOLV</b>	<b>SOLVREC1</b>
PC364C	2146,8	2129,8	17
PC378C	2415	2401,8	13,2
PC392C	2532	2522,7	9,3
PC406C	2249,7	2244,2	5,5
PC420C	1970,6	1967,4	3,2
PC441C	3679,1	3676	3,1
PC468C	2387,1	2386,6	0,5
PC496C	1635,8	1635,7	0,1
PC524C	1156	1155,9	0,1
PC551C	661,3	661,3	0
PC579C	312,2	312,2	0
PC608C	159,6	159,6	0
PC635C	78,3	78,3	0
PC674C	35,5	35,5	0
PC731C	1,8	1,8	0
PC788C	0,1	0,1	0
PC834C	0	0	0

Por fim, os resultados referentes à separação de asfaltenos e solvente no vaso ASFSEP são mostrados nas Tabelas 5.23 e 5.24.

Tabela 5.23: Caracterização das correntes de entrada e saída do ASFSEP.

<b>Corrente</b>	<b>RASF</b>	<b>ASFALTO</b>	<b>SOLVREC3</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	150	150	150
<b>Pressão (bar)</b>	45	1	1
<b>Vazão mássica (Kg/h)</b>	69965,7	62839	7126,7
<b>Entalpia (MMkcal/h)</b>	-23,6	-19,8	-3,6
<b>Estado Físico</b>	Líquido-Vapor	Líquido	Vapor
<b>Massa molar média (kg/kmol)</b>	246,7	515,2	44,1
<b>Vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/h)</b>	73,1	59	14,1
<b>% mássica de asfaltenos</b>	19	22	0
<b>% mássica de enxofre</b>	5,6	6,3	0
<b>Fração molar de solvente</b>	0,34	0	1,0
<b>Fração vol. de solvente</b>	0,19	0	1,0
<b>°API</b>	15,8	0,8	147,3
<b>SG (15°C)</b>	0,963	1,069	0,508
<b>Viscosidade (cP)</b>	0,6	137,8	0,01
<b>Ponto de fluidez (°C)</b>	16,8	16,8	-
<b>Tensão superficial (dyn/cm)</b>	17,3	26,1	-
<b>Watson UOP-K<sub>w</sub></b>	10,9	10,6	14,7

Tabela 5.24: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do ASFSEP.

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>RASF</b>	<b>ASFALTO</b>	<b>SOLVREC3</b>
Metano	0	0	0
Etano	0	0	0
Propano	7181,7	55,9	7125,8
Isobutano	0	0	0
n-butano	0	0	0
n-pentano	0	0	0
Água	0	0	0
PC227C	0	0	0
PC239C	0	0	0
PC253C	0	0	0
PC267C	0,2	0,2	0
PC281C	0,1	0,1	0
PC295C	0,3	0,3	0
PC309C	0,7	0,7	0
PC323C	1,5	1,5	0
PC336C	6,6	6,6	0
PC350C	16,6	16,5	0,1

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>RASF</b>	<b>ASFALTO</b>	<b>SOLVREC3</b>
PC364C	43,3	43,3	0
PC378C	153,1	153	0,1
PC392C	288,5	288,3	0,2
PC406C	512,9	512,8	0,1
PC420C	753,8	753,7	0,1
PC441C	2200,9	2200,8	0,1
PC468C	3851,2	3851,2	0
PC496C	4617,2	4617,2	0
PC524C	5485,4	5485,4	0
PC551C	5900	5900	0
PC579C	5477,8	5477,8	0
PC608C	5633	5633	0
PC635C	5709,3	5709,3	0
PC674C	8142	8142	0
PC731C	5428,9	5428,9	0
PC788C	5034,9	5034,9	0
PC834C	3525,5	3525,5	0

Os rendimentos finais em DAO e resíduo asfáltico, calculados em base mássica, bem como a fração de solvente recuperado são mostrados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25: Rendimentos finais do processo em base mássica.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Rendimento em DAO</b>	33,6 %
<b>Rendimento em resíduo asfáltico</b>	63 %
<b>% de solvente recuperado (vol.)</b>	99,6%
<b>Fração molar do solvente recuperado</b>	0,99

O simulador também fornece como resultado os valores de porcentagem de destilado em função da temperatura, gerando uma curva PEV para cada corrente de saída do processo. A Figura 5.3 mostra a curva PEV das principais correntes do processo de desasfaltação: Petróleo, DAO e Asfalto, enquanto que a Figura 5.4 ilustra a curva PEV para as correntes de entrada e saída da coluna extratora: Petróleo e RASF. (obs.: A curva PEV não se aplica a correntes de componentes puros, como no caso do solvente).

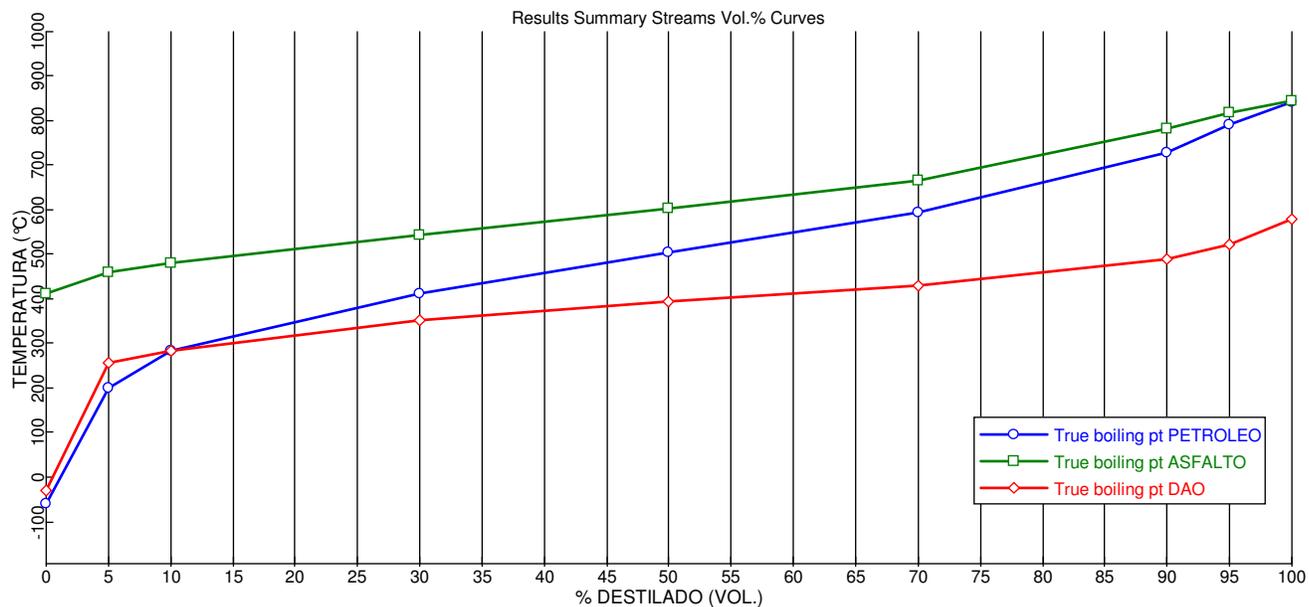


Figura 5.3: Curva PEV – Petróleo + Produtos

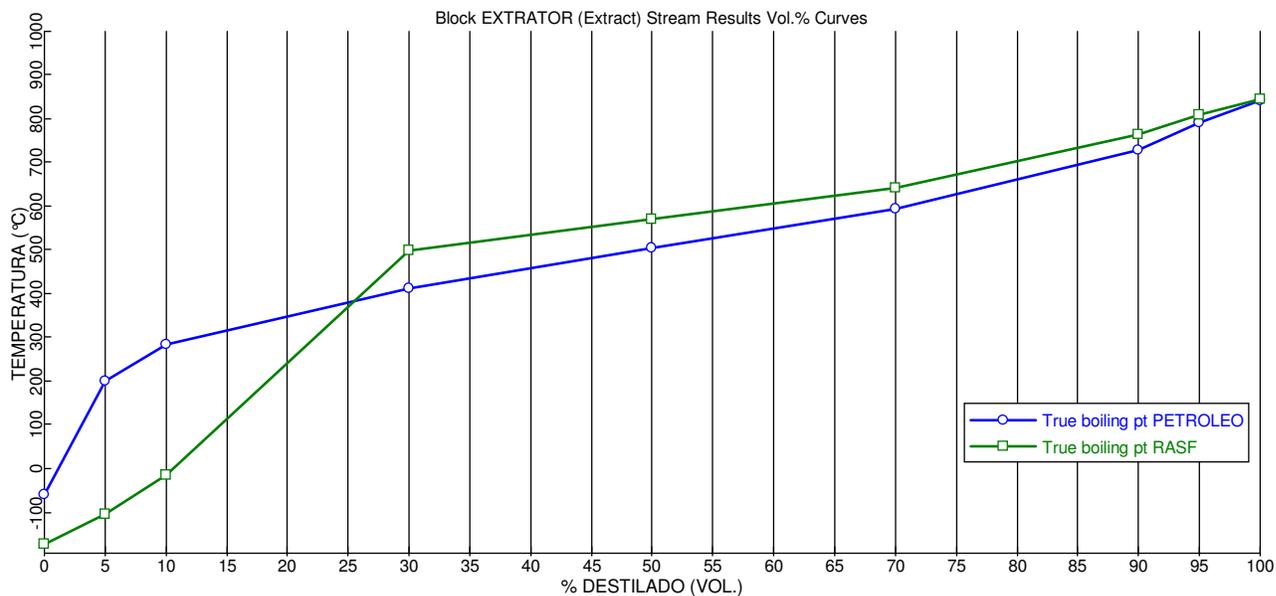


Figura 5.4: Curva PEV das correntes de entrada e saída do Extrator

### 5.1.3.3 Conclusões

Através dos resultados obtidos, percebe-se que a simulação forneceu resultados satisfatórios no que diz respeito à desasfaltação, mostrando que o processo tal qual implementado, usando propano como solvente, é eficiente na separação entre DAO e asfaltenos.

A Tabela 5.18 mostra que os pseudocomponentes mais leves do petróleo (PC227°C a PC392°C) são quase que totalmente extraídos pelo propano na coluna de desasfaltação, constituindo o óleo desasfaltado final. Os demais pseudocomponentes do petróleo (PC406°C a PC834°C) saem em sua maioria no fundo da coluna, formando o resíduo asfáltico. Os componentes mais pesados do petróleo (PC608°C a PC834°C), cujo °API é inferior a 1,0, foram removidos da corrente de DAO, precipitando como RASF.

A Tabela 5.17 mostra as características dos produtos obtidos em comparação com as propriedades do petróleo de alimentação. Os dados comprovam a desasfaltação, uma vez que o petróleo alimentado foi separado em DAO, um produto mais leve, de menor massa molar, com um grau API quase duas vezes maior e menos viscoso que o petróleo, e o resíduo asfáltico que é um produto extremamente pesado e viscoso, formado pelos componentes de menor grau API do óleo Boscan. Analisando a massa de asfaltenos na corrente de DAO, verifica-se que mais de 87% da massa total de asfaltenos do óleo cru foi removida. O maior rendimento em resíduo asfáltico junto com o baixo grau API do DAO obtido se justifica pela matéria-prima se tratar de um óleo extremamente pesado, no qual os componentes realmente “leves” estarem presentes em baixíssimas quantidades.

A separação de DAO/propano nas condições supercríticas do solvente mostrou ser eficiente, visto que mais de 99% do propano da corrente de extrato conseguiu ser recuperado na forma de fluido supercrítico. Dessa maneira, o solvente pode ser reutilizado no processo mediante redução da temperatura, retornando ao estado líquido para extração. Essa configuração permite uma economia de energia na planta, visto que apenas uma pequena quantidade de solvente terá que passar pelo vaso de *flash*, o que se fosse aplicado a toda corrente de extrato resultaria num maior gasto energético para compressão/condensação do solvente na fase vapor.

As Tabelas 5.18 e 5.22 mostram que há um arraste das parafinas e dos pseudocomponentes mais leves do óleo pelo propano supercrítico. Este fato é previsível, pois, de acordo com os diagramas ternários de equilíbrio avaliados, na condição supercrítica do propano ainda há uma região de total miscibilidade entre as fases.

Em escala industrial, o processo ROSE rigoroso com reciclo de solvente ainda deve contar com colunas de *stripping* para purificação do solvente recuperado, separando os componentes leves arrastados, além de um vaso para separação de água ácida. Embora o solvente separado no vaso separador supercrítico possa ser reciclado diretamente ao processo para extração, haveria necessidade dessa corrente ser purgada periodicamente devido ao acúmulo de n-alcenos e dos componentes leves do petróleo arrastados pelo solvente. Desse modo, como esta simulação tem como premissa o estado estacionário, essas etapas adicionais de separação não fazem parte do escopo desse trabalho.

Conclui-se, a partir dessa simulação, que o processo de desasfaltação de resíduos pesados usando propano como solvente é eficiente na remoção de asfaltenos e componentes pesados do petróleo para produção de óleo desasfaltado. O propano pode ser avaliado como um ótimo solvente a ser usado na desasfaltação, já que suas propriedades de solubilização e seletividade podem ser vastamente exploradas de acordo com as condições de trabalho, ou seja, operando-se com propano líquido, quase-crítico e supercrítico durante o processo.

#### 5.1.4 CASO 2 - SIMULAÇÃO DA DESASFALTAÇÃO COM N-BUTANO COMO CO-SOLVENTE

Neste item, será apresentada uma simulação da desasfaltação do mesmo petróleo Boscan, utilizando uma mistura de propano e n-butano como solvente de extração.

O n-butano é um solvente comumente usado no processo ROSE, principalmente para desasfaltação de cargas mais pesadas devido ao fato de possuir uma temperatura crítica mais elevada que a do propano: 152°C a 97°C, respectivamente. Sabe-se que a adição de um co-solvente em um processo de extração líquido-líquido pode vir a ser muito vantajosa devido a variações provocadas no poder de solubilidade do solvente. Essas

variações são efeito da mudança nas forças de coesão intermoleculares entre soluto e solvente com a adição de um co-solvente no sistema.

Nas refinarias, quando uma unidade necessita processar uma grande variedade de cargas, uma mistura de solventes deve ser considerada no projeto de modo a tornar a unidade mais flexível no processamento. Uma mistura adequada entre propano e n-butano sempre será eficiente para se tratar tanto um óleo leve como um óleo pesado.

Nesta simulação, foi considerada uma mistura com 30% em volume de n-butano como solvente, por ser uma proporção freqüentemente usada pelas refinarias no processamento de um petróleo pesado.

Por simplificação, foram mantidas as mesmas condições de operação da simulação anterior. Portanto, considera-se o fluxograma de processo da Figura 5.2 e as Tabelas 5.10 e 5.11 com a nomenclatura dos equipamentos e correntes principais. A Tabela 5.26 apresenta as condições de operação das correntes de entrada do processo para este caso.

Tabela 5.26: Correntes de entrada no processo (caso 2).

<b>Corrente</b>	<b>Descrição</b>	<b>Condições de Operação</b>
PETROLEO	Óleo cru Boscan	Vazão = 100 m <sup>3</sup> /h P = 45 bar T = 85°C
SOLV-DIL	Solvente de pré-diluição: propano puro	Vazão = 50 m <sup>3</sup> /h P = 45 bar T = 60°C
SOLVENTE	Solvente de extração: 70% (vol.) propano 30% (vol.) n-butano	Vazão = 400 m <sup>3</sup> /h P = 45 bar T = 90°C

Como as variáveis operacionais do processo foram mantidas para os equipamentos de separação, consideram-se os mesmos parâmetros das Tabelas 5.14 e 5.15. Em relação à Tabela 5.16, para o vaso separador supercrítico de DAO a temperatura de operação implementada foi de 170°C, visto que a temperatura crítica do n-butano é mais elevada (152°C). A pressão de operação foi mantida em 45 bar.

#### 5.1.4.1 Resultados

Os resultados da simulação deste caso envolvendo co-solvente são apresentados nas Tabelas 5.27 a 5.35. A Tabela 5.27 mostra as características das correntes de petróleo (óleo Boscan), DAO e Asfalto (resíduo asfáltico). A Tabela 5.28 traz o balanço de massa dos pseudocomponentes e *light ends* para as correntes de Petróleo, DAO e Asfalto.

Tabela 5.27: Caracterização das correntes principais de processo: petróleo + produtos (caso 2).

<b>Corrente</b>	<b>PETRÓLEO</b>	<b>DAO</b>	<b>ASFALTO</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	85	170	150
<b>Pressão (bar)</b>	45	1	1
<b>Vazão mássica (Kg/h)</b>	99721,9	54120,4	41258,4
<b>Entalpia (MMkcal/h)</b>	-36	-19,8	-12,3
<b>Estado Físico</b>	Líquido	Líquido	Líquido
<b>Massa molar média (kg/kmol)</b>	340,0	324,8	582,7
<b>Vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/h)</b>	100	56	37,6
<b>Vazão mássica de asfaltenos (Kg/h)</b>	15955,4	4654	11301,4
<b>% mássica de asfaltenos</b>	16,0	8,6	27,4
<b>% mássica de enxofre</b>	5,6	2,1	7,8
<b>°API</b>	10,1	14,7	-2,7
<b>SG (15°C)</b>	0,999	0,967	1,099
<b>Viscosidade (cP)</b>	5,3	3,9	162,9
<b>Ponto de fluidez (°C)</b>	21,4	-4,6	21,4
<b>Tensão superficial (dyn/cm)</b>	-	23,8	27,6
<b>Watson UOP-K<sub>w</sub></b>	10,8	11,0	10,6

Tabela 5.28: Balanço de pseudocomponentes e *light ends* (caso 2).

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>PETRÓLEO</b>	<b>DAO</b>	<b>ASFALTO</b>	<b>SOLVREC 1/2/3</b>
Metano	30	0	0	30
Etano	53,3	0	0	53,3
Propano	455,6	119,4	19,7	167302,5
Isobutano	224,7	0,4	0	224,3
N-butano	933,1	209,6	24,5	699
N-pentano	1070,1	11,2	0	1058,9
Água	99,9	0	0	99,9
PC227C	654,7	423,8	0	230,9
PC239C	940	659,5	0	280,5
PC253C	1029,1	782,3	0	246,8
PC267C	1116,1	902,9	0	213,2
PC281C	1242,1	1052,9	0	189,2
PC295C	1304,3	1151,8	0	152,5
PC309C	1401,9	1277,5	0	124,4
PC323C	1513,2	1413,2	0	100
PC336C	1633,8	1556	0	77,8
PC350C	1840,9	1778,2	0	62,7

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>PETRÓLEO</b>	<b>DAO</b>	<b>ASFALTO</b>	<b>SOLVREC 1/2/3</b>
PC364C	2190,2	2137,6	0	52,6
PC378C	2568,1	2525,7	0	42,4
PC392C	2820,6	2788,6	0	32
PC406C	2762,7	2741,8	0	20,9
PC420C	2724,4	2710,9	0	13,5
PC441C	5880	5864,7	0,1	15,2
PC468C	6238,4	6200,4	33,5	4,5
PC496C	6253,1	5688,6	563	1,5
PC524C	6641,3	4838	1802,9	0,4
PC551C	6561,3	3346,2	3215	0,1
PC579C	5790	1870	3920	0
PC608C	5792,6	1090,5	4702,2	0
PC635C	5787,7	624,2	5163,5	0
PC674C	8177,5	329,6	7847,9	0
PC731C	5430,8	22,4	5408,4	0
PC788C	5035	2,4	5032,6	0
PC834C	3525,5	0,2	3525,3	0

Os resultados referentes à coluna extratora de desasfaltação são mostrados nas Tabelas 5.29 e 5.30, com o balanço de massa e propriedades físicas das correntes de entrada e de saída do extrator.

Tabela 5.29: Caracterização das correntes de entrada e saída do Extrator (caso 2).

<b>Corrente</b>	<b>PET + SOLV</b>	<b>SOLVENTE</b>	<b>EXTRATO</b>	<b>RASF</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	82	90	91,9	91,6
<b>Pressão (bar)</b>	45	45	45	45
<b>Vazão mássica (Kg/h)</b>	125022,9	211633,7	291720,9	44935,6
<b>Entalpia (MMkcal/h)</b>	-52	-125,5	-161,8	-15,6
<b>Estado Físico</b>	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
<b>Massa molar média (kg/kmol)</b>	144,2	47,9	56,8	306
<b>Vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/h)</b>	150	400	505,8	44,7
<b>% mássica de asfaltenos</b>	15	0	1,8	23,7
<b>% mássica de parafinas</b>	22,4	100	81	8,3
<b>% mássica de enxofre</b>	4,5	0	1,0	6,0
<b>Fração molar de solvente</b>	0,7	1,0	0,9	0,5
<b>°API</b>	37,8	135,1	112,9	8,4
<b>SG (15°C)</b>	0,835	0,530	0,578	1,011
<b>Viscosidade (cP)</b>	0,4	0,06	0,08	1,0
<b>Ponto de fluidez (°C)</b>	5,8	-	-5,8	21,4
<b>Tensão superficial (dyn/cm)</b>	8,8	1,6	2,3	15,4
<b>Watson UOP-K<sub>w</sub></b>	11,3	14,3	13,5	10,8

Tabela 5.30: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do Extrator (caso 2).

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>PET + SOLV</b>	<b>SOLVENTE</b>	<b>EXTRATO</b>	<b>RASF</b>
Metano	30	0	30	0
Etano	53,3	0	53,3	0
Propano	25756,5	141685	165082,6	2358,9
Isobutano	224,7	0	224,7	0
n-butano	933,1	69948,7	69519,3	1362,5
n-pentano	1070,1	0	1070,1	0
Água	99,9	0	99,9	0
PC227C	654,7	0	654,7	0
PC239C	940,0	0	940,0	0
PC253C	1029,1	0	1029,1	0
PC267C	1116,1	0	1116,1	0
PC281C	1242,1	0	1242,1	0
PC295C	1304,3	0	1304,3	0
PC309C	1401,9	0	1401,9	0
PC323C	1513,2	0	1513,2	0
PC336C	1633,8	0	1633,8	0
PC350C	1840,9	0	1840,9	0

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>PET + SOLV</b>	<b>SOLVENTE</b>	<b>EXTRATO</b>	<b>RASF</b>
PC364C	2190,2	0	2190,2	0
PC378C	2568,1	0	2568,1	0
PC392C	2820,6	0	2820,6	0
PC406C	2762,7	0	2762,7	0
PC420C	2724,4	0	2724,4	0
PC441C	5880	0	5879,9	0,1
PC468C	6238,4	0	6204,9	33,5
PC496C	6253,1	0	5690,1	563,0
PC524C	6641,3	0	4838,4	1802,9
PC551C	6561,3	0	3346,3	3215
PC579C	5790	0	1870	3920
PC608C	5792,7	0	1090,5	4702,2
PC635C	5787,7	0	624,2	5163,5
PC674C	8177,5	0	329,6	7847,9
PC731C	5430,8	0	22,4	5408,4
PC788C	5035	0	2,4	5032,6
PC834C	3525,5	0	0,2	3525,3

As Tabelas 5.31 e 5.32 mostram os resultados obtidos em relação ao vaso separador supercrítico de DAO.

Tabela 5.31: Caracterização das correntes de entrada e saída do DAOSEP (caso 2).

<b>Corrente</b>	<b>EXTSUPCR</b>	<b>DAO</b>	<b>SOLVREC2</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	170	170	170
<b>Pressão (bar)</b>	45	45	45
<b>Vazão mássica (Kg/h)</b>	291721	61682	230039
<b>Entalpia (MMkcal/h)</b>	-137,1	-21,9	-115,2
<b>Estado Físico</b>	Líquido-Vapor	Líquido	Supercrítico
<b>Massa molar média (kg/kmol)</b>	56,8	192,3	47,8
<b>Vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/h)</b>	505,8	70,2	435,7
<b>% mássica de asfaltenos</b>	1,8	8,6	0
<b>% mássica de enxofre</b>	1,0	2,6	0
<b>Fração molar de solvente</b>	0,8	0,35	0,99
<b>°API</b>	112,9	29	135,4
<b>SG (15°C)</b>	0,578	0,881	0,529
<b>Viscosidade (cP)</b>	0,35	0,35	0,01
<b>Ponto de fluidez (°C)</b>	-5,8	-4,6	-
<b>Tensão superficial (dyn/cm)</b>	10,4	10,4	-
<b>Watson UOP-K<sub>w</sub></b>	13,5	11,3	14,3

Tabela 5.32: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do DAOSEP (caso 2).

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>EXTSUPCR</b>	<b>DAO</b>	<b>SOLVREC2</b>
Metano	30	0,3	29,7
Etano	53,3	0,9	52,4
Propano	165082,6	4568,6	160514
Isobutano	224,7	8,8	215,9
n-butano	69519,3	3217,2	66302,1
n-pentano	1070,1	78,0	992,1
Água	99,9	2,2	97,7
PC227C	654,7	430,6	224,1
PC239C	940	666,2	273,8
PC253C	1029,1	786,9	242,2
PC267C	1116,1	906	210,1
PC281C	1242,1	1055	187,1
PC295C	1304,3	1153,1	151,2
PC309C	1401,9	1278,2	123,7
PC323C	1513,2	1413,6	99,6
PC336C	1633,8	1556,2	77,6
PC350C	1840,9	1778,3	62,6

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>EXTSUPCR</b>	<b>DAO</b>	<b>SOLVREC2</b>
PC364C	2190,2	2137,6	52,6
PC378C	2568,1	2525,7	42,4
PC392C	2820,6	2788,6	31,9
PC406C	2762,8	2741,8	21
PC420C	2724,4	2710,9	13,5
PC441C	5879,9	5864,7	15,2
PC468C	6204,9	6200,4	4,5
PC496C	5690,1	5688,6	1,5
PC524C	4838,4	4838	0,4
PC551C	3346,3	3346,2	0,1
PC579C	1870	1870	0
PC608C	1090,5	1090,5	0
PC635C	624,2	624,2	0
PC674C	329,6	329,6	0
PC731C	22,4	22,4	0
PC788C	2,4	2,4	0
PC834C	0,2	0,2	0

Por fim, os resultados referentes à separação de asfaltenos e solvente no vaso ASFSEP são mostrados nas Tabelas 5.33 e 5.34.

Tabela 5.33: Caracterização das correntes de entrada e saída do ASFSEP (caso 2).

<b>Corrente</b>	<b>RASF</b>	<b>ASFALTO</b>	<b>SOLVREC3</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	150	150	150
<b>Pressão (bar)</b>	45	1	1
<b>Vazão mássica (Kg/h)</b>	44935,6	41258,4	3677,2
<b>Entalpia (MMkcal/h)</b>	-14,2	-12,3	-1,8
<b>Estado Físico</b>	Líquido-Vapor	Líquido	Vapor
<b>Massa molar média (kg/kmol)</b>	306	582,7	48,3
<b>Vazão volumétrica (m<sup>3</sup>/h)</b>	44,7	37,6	6,9
<b>% mássica de asfaltenos</b>	23,7	25,8	0
<b>% mássica de enxofre</b>	6,0	6,5	0
<b>Fração molar de solvente</b>	0,58	0	1,0
<b>Fração vol. de solvente</b>	0,1	0	1,0
<b>°API</b>	8,4	-2,8	133,9
<b>SG (15°C)</b>	1,011	1,099	0,533
<b>Viscosidade (cP)</b>	9,2	162,9	0,01
<b>Ponto de fluidez (°C)</b>	21,4	21,4	-
<b>Tensão superficial (dyn/cm)</b>	17,9	27,6	-
<b>Watson UOP-K<sub>w</sub></b>	10,8	10,6	14,3

Tabela 5.34: Balanço de massa das correntes de entrada e saída do ASFSEP (caso 2).

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>RASF</b>	<b>ASFALTO</b>	<b>SOLVREC3</b>
Metano	0	0	0
Etano	0	0	0
Propano	2358,9	19,7	2339,2
Isobutano	0	0	0
n-butano	1362,5	24,5	1338
n-pentano	0	0	0
Água	0	0	0
PC227C	0	0	0
PC239C	0	0	0
PC253C	0	0	0
PC267C	0	0	0
PC281C	0	0	0
PC295C	0	0	0
PC309C	0	0	0
PC323C	0	0	0
PC336C	0	0	0
PC350C	0	0	0

<b>Vazão (kg/h) Componente</b>	<b>RASF</b>	<b>ASFALTO</b>	<b>SOLVREC3</b>
PC364C	0	0	0
PC378C	0	0	0
PC392C	0	0	0
PC406C	0	0	0
PC420C	0	0	0
PC441C	0,1	0,1	0
PC468C	33,5	33,5	0
PC496C	563	563	0
PC524C	1802,9	1802,9	0
PC551C	3215	3215	0
PC579C	3920	3920	0
PC608C	4702,2	4702,2	0
PC635C	5163,5	5163,5	0
PC674C	7847,9	7847,9	0
PC731C	5408,4	5408,4	0
PC788C	5032,6	5032,6	0
PC834C	3525,3	3525,3	0

Os rendimentos finais em DAO e resíduo asfáltico, calculados em base mássica, bem como a fração de solvente recuperado são mostrados na Tabela 5.35.

Tabela 5.35: Rendimentos finais do processo em base mássica (caso 2).

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Rendimento em DAO</b>	54,6 %
<b>Rendimento em resíduo asfáltico</b>	41,4 %
<b>% de solvente recuperado (vol.)</b>	99,1%
<b>Fração molar do solvente recuperado</b>	0,992

A Figura 5.5 mostra a curva PEV das principais correntes do processo de desasfaltação: Petróleo, DAO e Asfalto, enquanto que a Figura 5.6 ilustra a curva PEV para as correntes de entrada e saída da coluna extratora: Petróleo e RASF. (obs: A curva PEV não se aplica a correntes de componentes puros, como no caso do solvente).

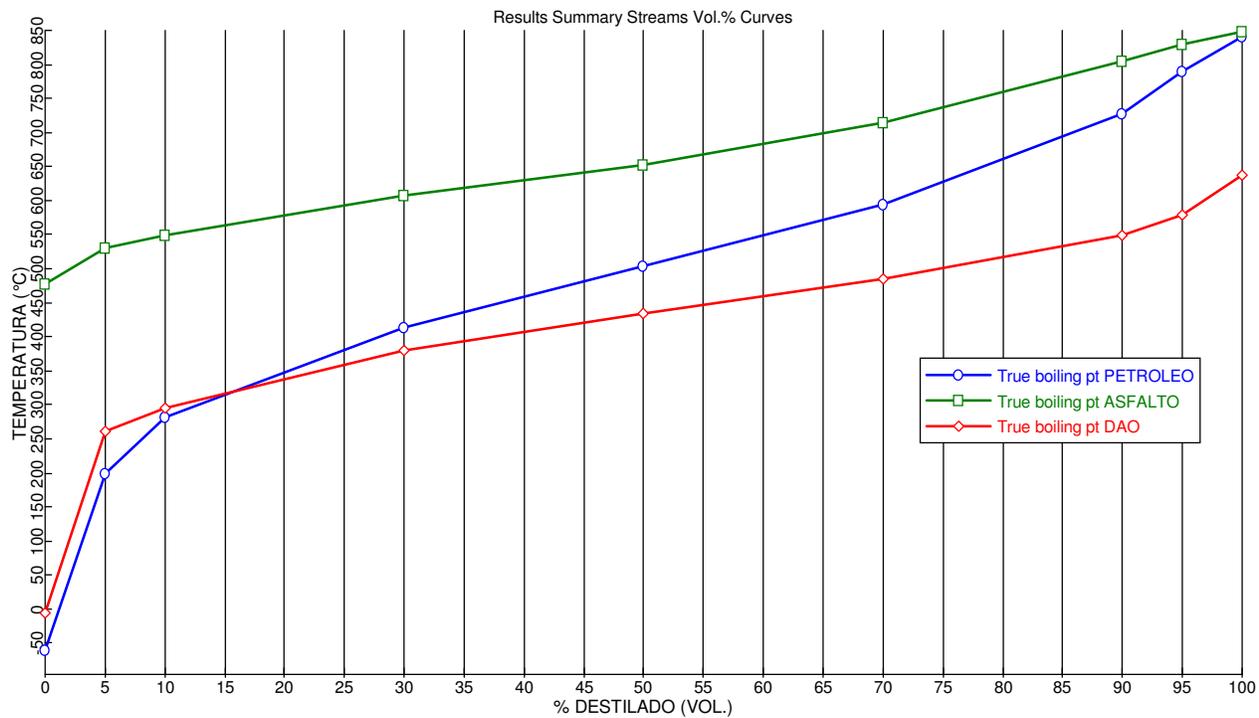


Figura 5.5: Curva PEV - Petróleo + Produtos (caso 2)

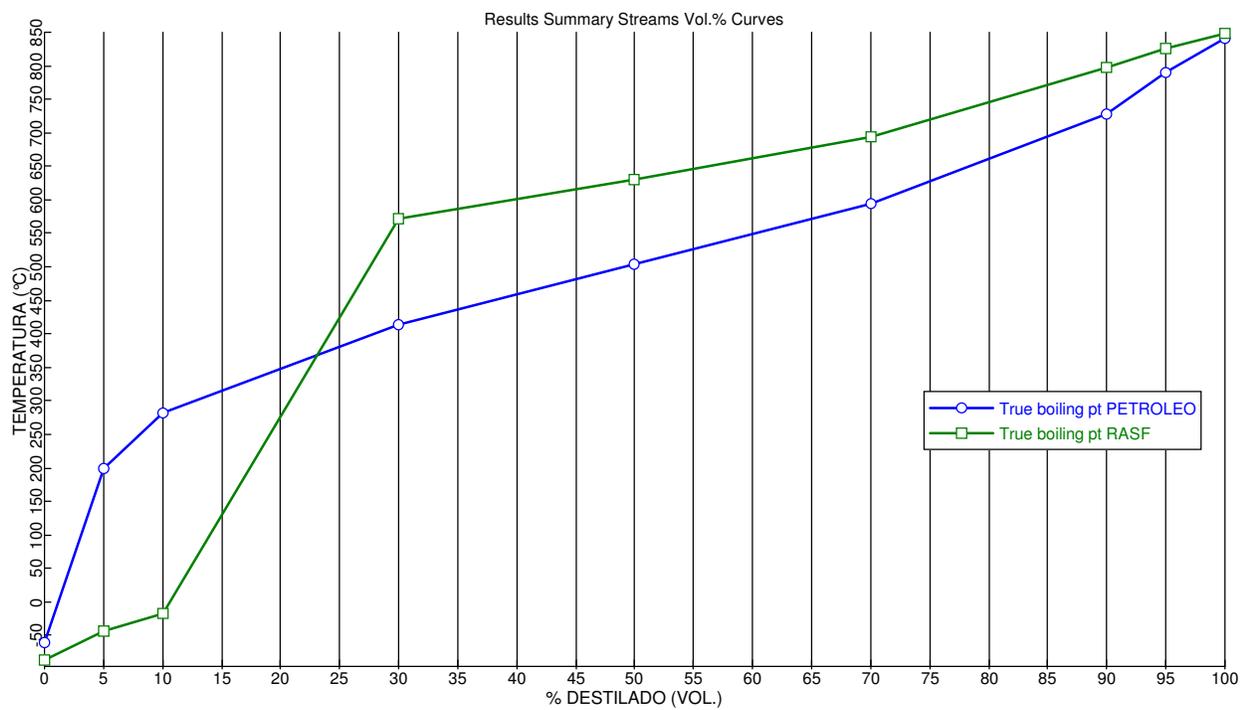


Figura 5.6: Curva PEV das correntes de entrada e saída do Extrator (caso 2)

#### 5.1.4.2 Conclusões

Com os resultados obtidos nesta simulação, podemos afirmar que a adição de n-butano como co-solvente levou a um aumento no rendimento em DAO. De acordo com a Tabela 5.35, o rendimento em massa obtido em DAO com a adição de co-solvente foi de 54,6%, enquanto que na simulação com propano puro foi de 33,6%, conforme a Tabela 5.25.

Esse aumento no rendimento de óleo desasfaltado se deve ao fato da variação do poder de solvência, ajustada com a adição de n-butano como co-solvente, já que hidrocarbonetos com maior massa molecular possuem maior capacidade de solvência. Contudo, observou-se nos resultados da simulação uma perda na seletividade do solvente em relação aos componentes mais leves do petróleo.

Essa perda de seletividade do solvente pode ser verificada através dos resultados mostrados na Tabela 5.27. Para a mesma carga processada, o DAO obtido possui qualidade inferior ao obtido na simulação com propano puro, devido à maior massa molar, maior viscosidade, maior teor de asfaltenos e maior densidade (redução no °API).

A Tabela 5.28 comprova o aumento no poder de solvência com a mistura propano-butano, o que pode ser observado pela extração de componentes pesados do petróleo para o DAO, que até então na simulação anterior estavam sendo rejeitados pelo solvente, precipitando para o RASF (ex. PC551°C a PC635°C). A curva PEV da Figura 5.5 mostra uma maior proximidade entre as curvas do DAO e Petróleo, o que indica menor eficiência de separação em relação à extração com propano puro.

Em relação à separação de DAO/propano nas condições supercríticas do solvente, este caso também mostrou resultados satisfatórios, com uma recuperação de aproximadamente 99% do solvente alimentado ao processo. Vale ressaltar que quanto maior a quantidade de n-butano no solvente de extração, maior poderá ser a temperatura no vaso separador de DAO, pois a temperatura crítica do n-butano é mais elevada.

Conclui-se, a partir dessa simulação, que a adição de n-butano como co-solvente na desasfaltação proporciona um maior rendimento no óleo desasfaltado, porém, com pior qualidade devido à redução na seletividade do solvente em relação aos componentes mais

leves. Pode-se afirmar que a utilização de n-butano ou de um solvente de maior massa molar é mais adequada para se tratar cargas mais pesadas e viscosas, pois, como a temperatura crítica do solvente é maior, resulta em temperaturas máximas operacionais mais elevadas reduzindo, portanto, a viscosidade da carga, o que permite se trabalhar com uma razão solvente/óleo menor.

Finalmente, pode-se verificar que o n-butano é adequado quando:

- Rendimentos elevados de DAO são requeridos;
- A viscosidade da carga é elevada;
- A qualidade do DAO não é determinante (ex: DAO como carga da unidade de FCC);
- Deseja-se reduzir a razão solvente/óleo.

## 5.2 ANÁLISE SENSITIVA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

Nesta seção, será feita uma análise sensitiva das principais variáveis de processo que influenciam no desempenho da planta de desasfaltação. A análise sensitiva das variáveis consiste na variação de determinada variável de processo ao longo de uma faixa de valores pré-determinada, mantendo-se as demais variáveis constantes, e avaliando a resposta do sistema frente a essa variação, objetivando-se a otimização dessas variáveis para maximizar os rendimentos e obter melhor qualidade dos produtos desejados.

As variáveis que serão analisadas são: razão solvente/óleo na extração ( $RSO$ ), temperatura de extração ( $T$ ), pressão de extração ( $P$ ), número de estágios do extrator ( $N$ ), temperatura do vaso de separação de DAO ( $T_{SEP}$ ) e porcentagem de n-butano como co-solvente. Todas as análises foram feitas considerando a simulação do caso 1 com propano puro.

### 5.2.1 AVALIAÇÃO DA RAZÃO SOLVENTE/ÓLEO ( $RSO$ )

A  $RSO$ , em base volumétrica, é uma das variáveis mais importantes num processo de desasfaltação por solvente, pois, a extração está diretamente relacionada à quantidade de solvente alimentado à coluna desasfaltadora. Normalmente, na desasfaltação de resíduos

de vácuo são usadas RSO altas, em torno de 10 a 12. Quanto maior a RSO usada, maior é o rendimento na extração e melhor a qualidade do DAO obtido. Em contrapartida, maior é o custo operacional da planta devido ao consumo de solvente.

Normalmente, a RSO é mais baixa para resíduos curtos, ou seja, pesados e com grande teor de asfaltenos e maior para resíduos longos, de base parafínica e baixo teor de asfaltenos, ou seja, quanto maior a quantidade de componentes leves no óleo, maior será a RSO necessária para extração. Dessa maneira, uma RSO ótima deve ser selecionada para minimizar os custos operacionais (consumo de solvente) e também porque para RSO extremamente altas ocorre a solubilização de componentes indesejáveis, o que é prejudicial à qualidade do DAO produzido.

As Figuras a seguir mostram a variação de algumas propriedades dos produtos finais em função da RSO utilizada. A Figura 5.7 mostra a variação da curva de fração mássica de asfaltenos na corrente de Extrato em função da RSO utilizada.

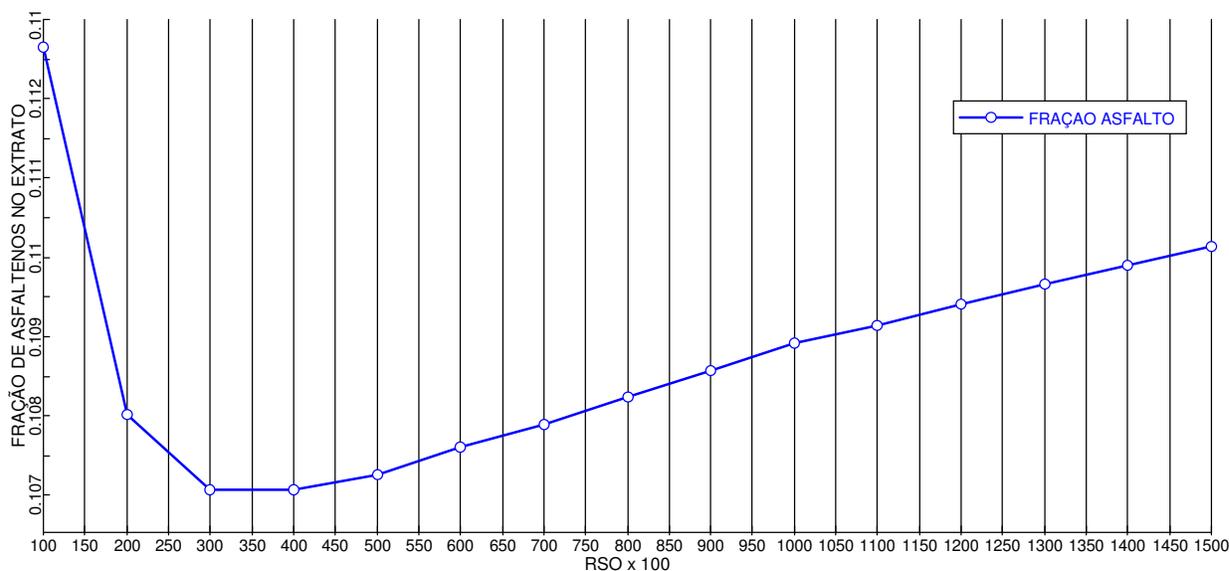


Figura 5.7: Fração mássica de Asfaltenos no Extrato em função da RSO

A Figura 5.8 mostra a variação da curva de fração mássica de asfaltenos na corrente de refinado (RASf) em função da RSO.

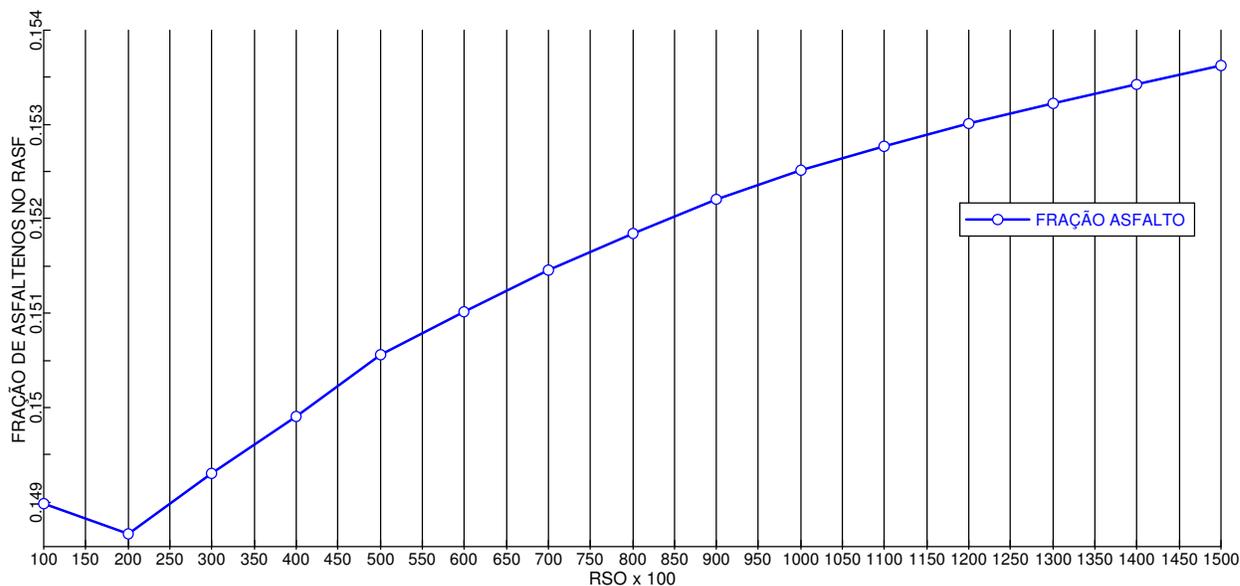


Figura 5.8: Fração mássica de asfaltenos no RASF em função da RSO

A Figura 5.9 mostra a variação no grau API do DAO obtido em função da RSO usada na desasfaltação.

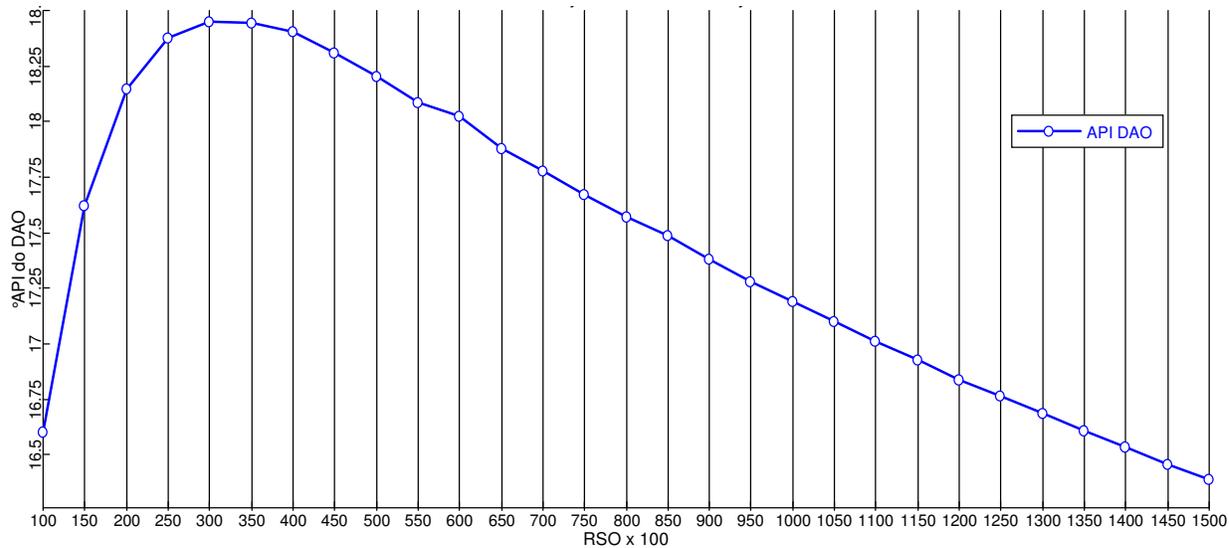


Figura 5.9: °API da corrente de DAO em função da RSO

A Figura 5.10 mostra a variação no grau API da corrente de asfalto obtida em função da RSO usada na desasfaltação.

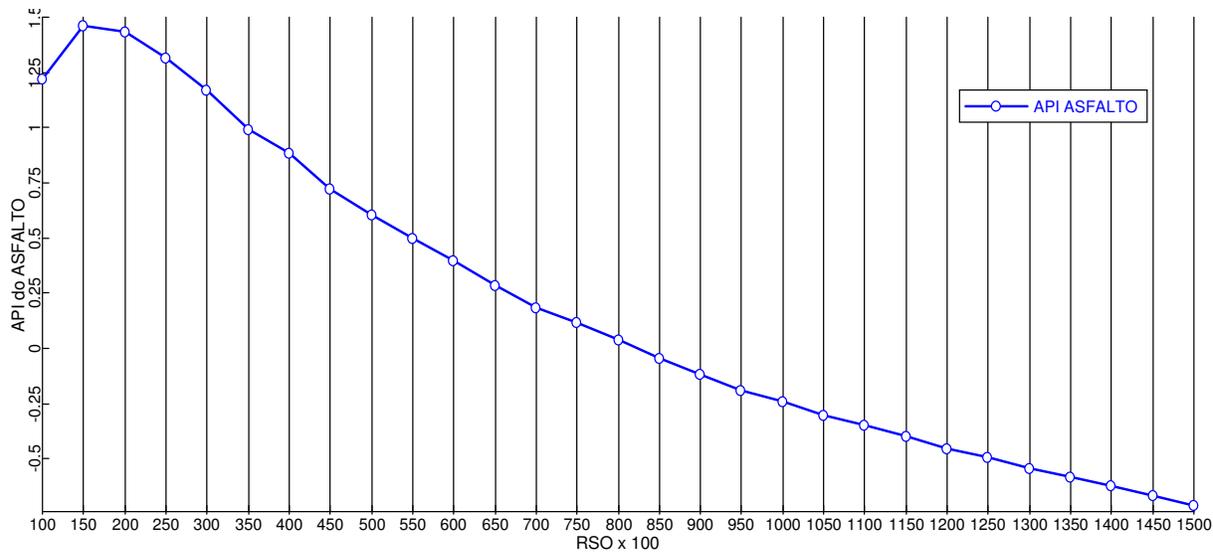


Figura 5.10: °API da corrente de Asfalto em função da RSO.

A Figura 5.11 mostra a variação na viscosidade do produto DAO em função da RSO usada na desasfaltação.

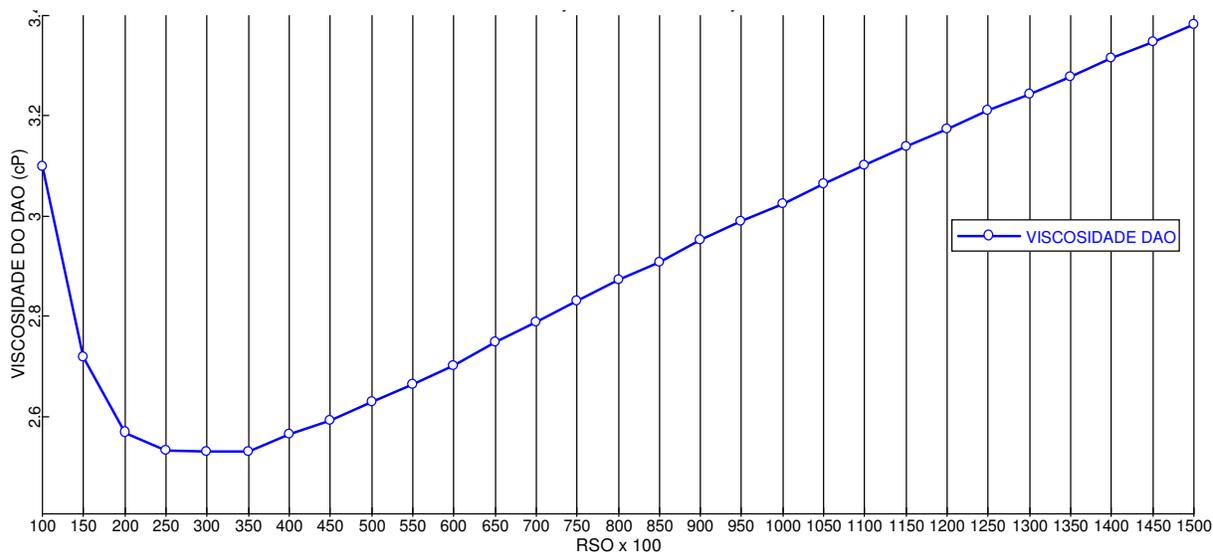


Figura 5.11: Viscosidade do DAO em função da RSO

A Figura 5.12 mostra a variação da massa molar média do produto DAO em função da RSO empregada.

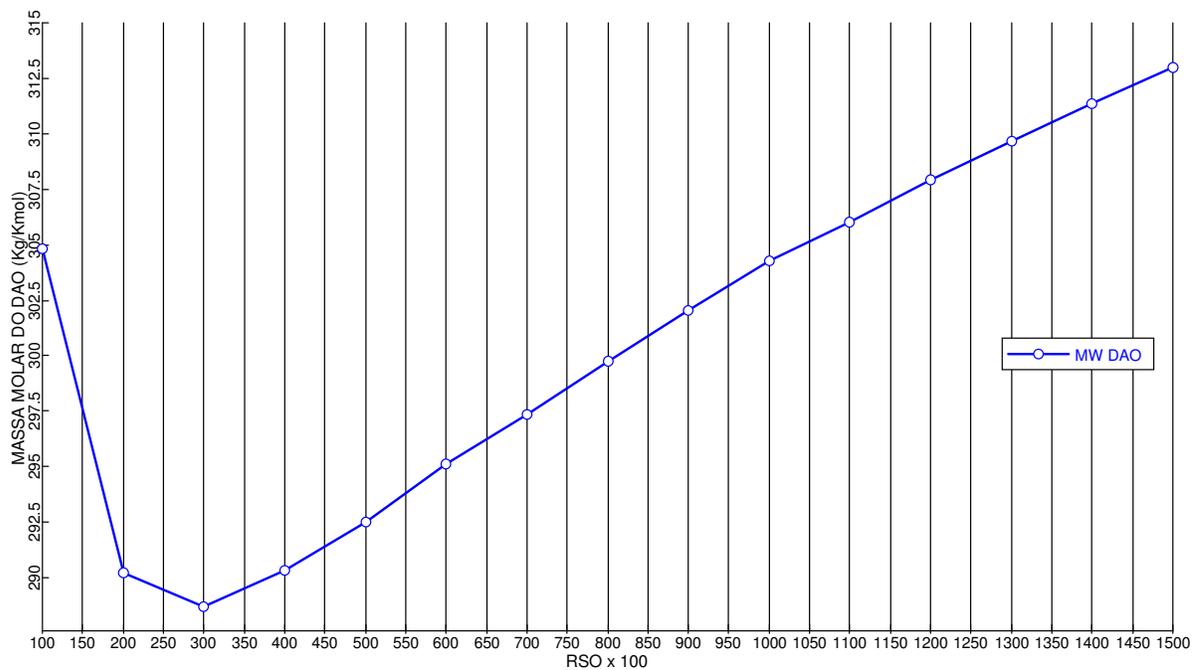


Figura 5.12: Massa molar média do DAO em função da RSO

A Figura 5.13 mostra a variação na porcentagem de enxofre na corrente de DAO em função da RSO empregada.

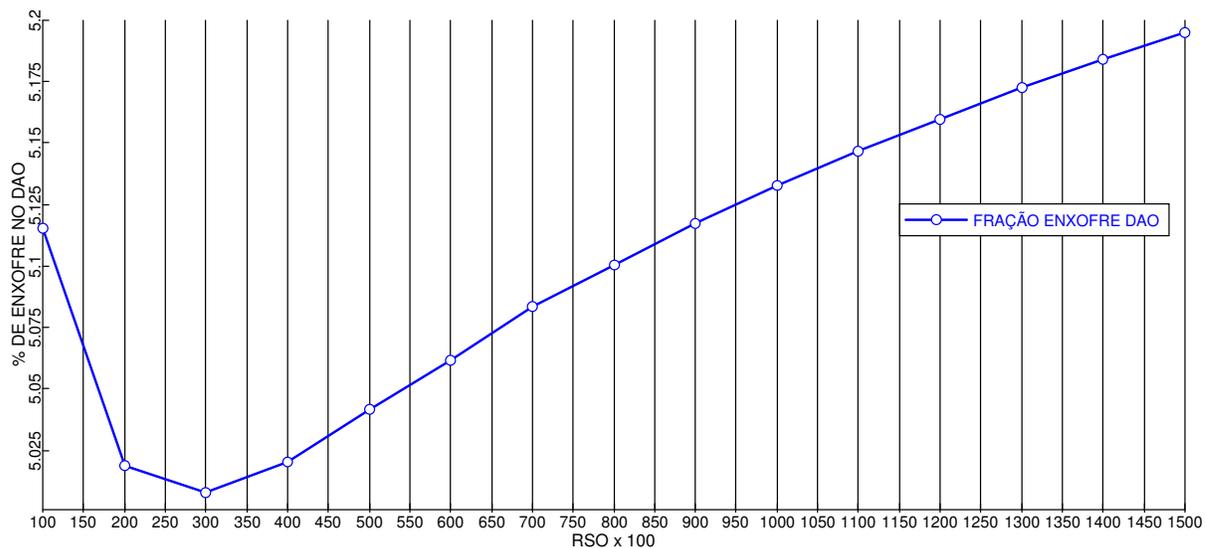


Figura 5.13: Porcentagem mássica de enxofre no DAO em função da RSO

A análise sensitiva da influência da RSO no processo confirma a teoria que para resíduos de petróleo mais pesados, como é o caso do Boscan, RSO mais baixas são necessárias para desasfaltação. Esse fato é justificado através da interpretação das Figuras 5.7 a 5.13. Todos os gráficos apresentados mostraram, de uma maneira geral, que uma RSO na faixa de 3,0 – 3,5 (vazão: 300 – 350 m<sup>3</sup>/h de solvente) é suficientemente adequada para desasfaltação do óleo Boscan, produzindo asfaltenos e DAO. Tal faixa de RSO leva à menor porcentagem de asfaltenos no extrato, conforme ilustrado na Figura 5.7, ao máximo grau API do DAO obtido, conforme ilustrado na Figura 5.9 e aos menores valores de viscosidade e massa molar média do DAO, conforme demonstrado pelas Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente.

Portanto, na desasfaltação de um óleo/resíduo pesado, é possível utilizar vazões de solvente moderadas, na ordem de 2 a 4 vezes a vazão de óleo em volume. Quanto maior a vazão de solvente empregada, ou seja, quanto maior a RSO, maior será o rendimento final em DAO, porém, a qualidade dos produtos nem sempre será a melhor, pois para RSO maiores que a necessária haverá a extração de componentes pesados, indesejáveis na composição do DAO, bem como acarretando maior custo operacional no consumo de solvente e no gasto energético da planta para separação desse solvente.

Desse modo, conclui-se que uma RSO em torno de 3,5 é o valor ótimo para desasfaltação do óleo Boscan, já que é um valor relativamente baixo e que produz um DAO com as melhores propriedades.

### 5.2.2 AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DO SOLVENTE (T)

A temperatura do solvente na entrada da coluna extratora constitui, junto com a razão solvente/óleo, uma das principais variáveis operacionais no processo de desasfaltação.

A principal consideração na seleção de uma temperatura de operação adequada é o seu efeito no rendimento final de DAO, bem como a qualidade do produto obtido. Sabe-se que uma redução na temperatura aumenta a solubilidade do óleo no solvente e, conseqüentemente, o rendimento, porém, ao mesmo tempo a seletividade do solvente é

reduzida, fato que leva à solubilização de componentes indesejáveis. A capacidade de solvência do propano varia muito com sua densidade, que está diretamente ligada à temperatura. Quando há um aumento de temperatura, sua densidade diminui rejeitando assim componentes asfálticos e tornando-se menos sensível a componentes naftênicos e parafínicos, ou seja, a seletividade do solvente aumenta com a temperatura.

Simultaneamente, há variação da viscosidade das fases em função da temperatura do solvente, para temperaturas reduzidas a viscosidade é maior, acarretando numa redução na taxa de transferência de massa do processo. Haverá deste modo, uma temperatura ótima na qual a resultante dessas influências será máxima para a eficiência do processo. Em resumo, temperaturas elevadas proporcionam maior seletividade e menor solubilidade, conseqüentemente, menores rendimentos com maior qualidade. Já temperaturas mais baixas acarretam menor seletividade e maior solubilidade, com rendimentos mais altos e menor qualidade do DAO. Assim sendo, existe para uma determinada carga uma faixa de temperatura adequada ao comportamento do solvente, a qual permite também uma flexibilidade operacional, visando produzir um óleo desasfaltado com quantidade e qualidade exigida, dentro das condições de um bom desempenho hidrodinâmico da coluna extratora.

Observou-se que um gradiente interno de temperatura entre o topo e o fundo da coluna extratora se faz necessário para obter uma boa separação entre DAO e asfaltenos, promovendo um refluxo interno naquela região da coluna. O refluxo surge com a diminuição da solubilidade ao longo da torre, isto é, o propano quando entra na torre está com sua solubilidade máxima, mais frio, levando para o topo todo o DAO e asfaltenos que conseguiu solubilizar. Como a temperatura está subindo gradativamente, a solubilidade dos diversos componentes começa a diminuir. Em contrapartida, a seletividade está aumentando, assim, os componentes asfálticos e mais pesados são preferencialmente insolubilizados e precipitam para o produto de fundo da coluna.

Gradientes elevados de temperatura melhoram a qualidade do DAO, porém, um refluxo interno muito elevado no extrator pode causar a inundação da coluna e comprometer a eficiência da extração. Normalmente, gradientes menores na ordem de 5 a 10°C devem ser empregados para produção de DAO como carga de FCC e gradientes mais

elevados, na ordem de 15 - 20°C devem ser empregados para produção de óleos lubrificantes.

As Figuras 5.14 a 5.19 mostram a variação de algumas propriedades dos produtos finais em função da temperatura do solvente ( $T$ ). A Figura 5.14 mostra a variação da curva de fração mássica de asfaltenos na corrente de extrato em função da temperatura do propano que entra no extrator, para uma pressão de 45 bar.

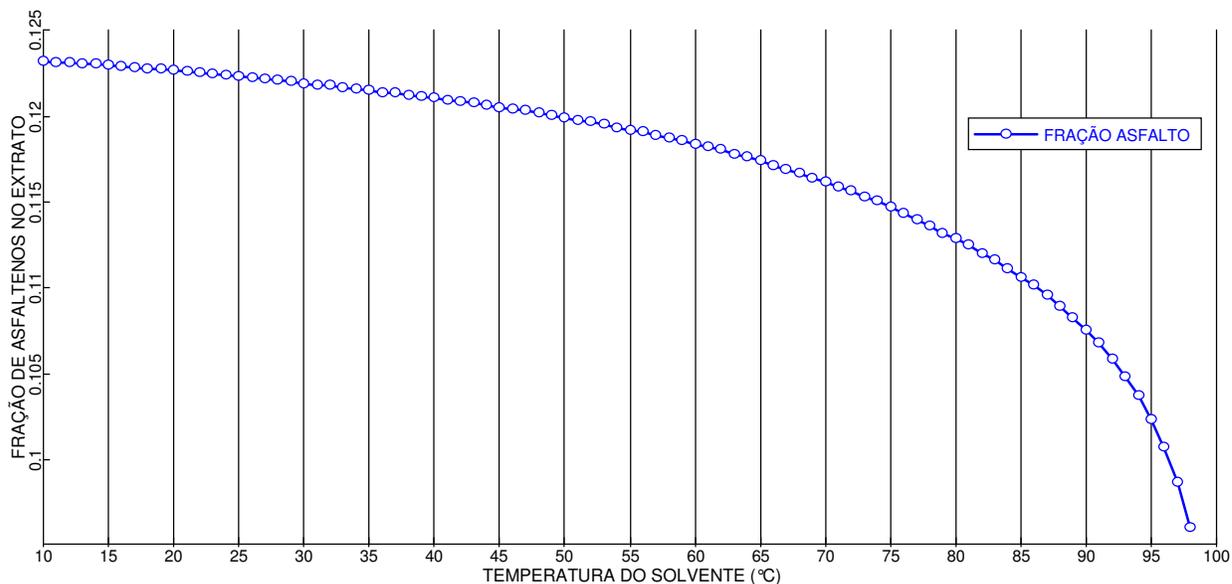


Figura 5.14: Fração mássica de asfaltenos na corrente de Extrato em função da temperatura do solvente

Conforme mostra a Figura 5.14, quanto maior a temperatura do propano, menor é porcentagem de asfaltenos na corrente de extrato que deixa o topo da coluna. O ponto de descontinuidade no gráfico corresponde ao ponto crítico do propano ( $T_C = 97,7^\circ\text{C}$ ).

A Figura 5.15 mostra a variação no grau API do DAO obtido em função da temperatura do solvente na coluna de desasfaltação ( $P = 45$  bar).

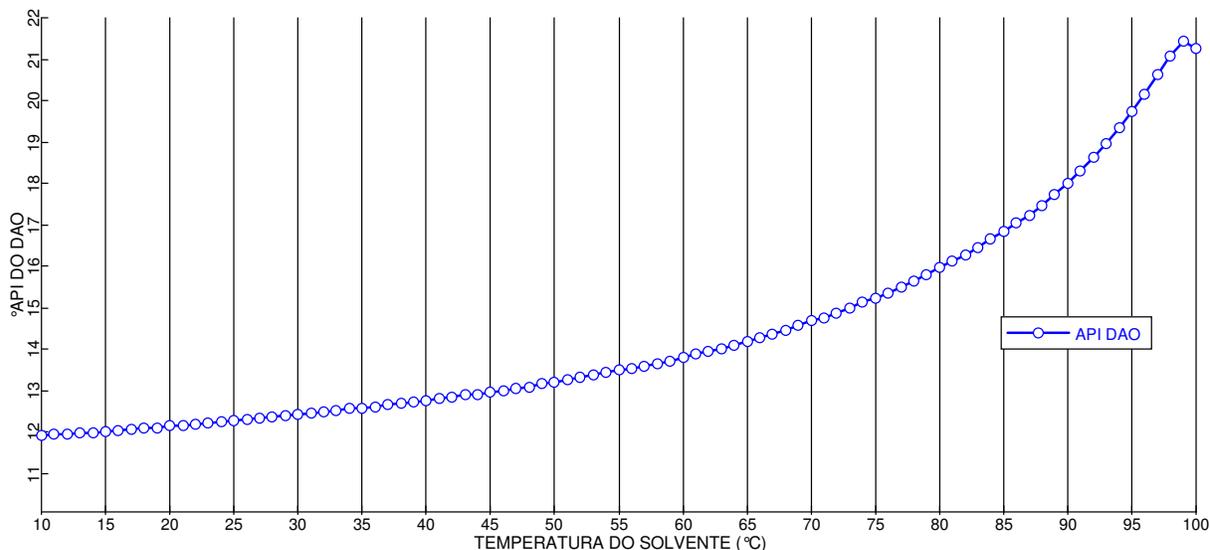


Figura 5.15: °API do DAO obtido em função da temperatura do solvente

Conforme já esperado, a Figura 5.15 mostra que quanto maior a temperatura empregada na extração com propano, maior será o grau API do DAO obtido, ou seja, mais leve será o óleo obtido, com menor quantidade de componentes asfálticos presentes.

A Figura 5.16 mostra a variação no grau API da corrente de resíduo asfáltico, obtida em função da temperatura do solvente. Um aumento na densidade API junto com a temperatura é esperado, visto que em temperaturas mais altas há um aumento na seletividade do propano, fazendo precipitar componentes intermediários, resinas e componentes naftênicos, diminuindo assim a densidade do resíduo asfáltico (elevando o °API).

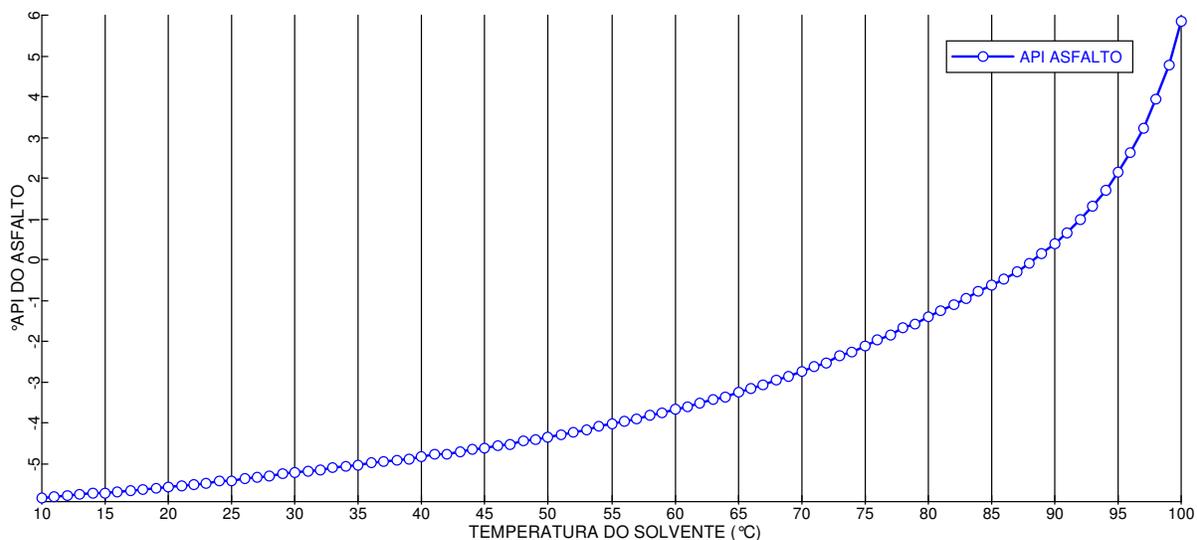


Figura 5.16: °API do resíduo asfáltico obtido em função da temperatura do solvente.

A Figura 5.17 mostra a variação na viscosidade do produto DAO em função da temperatura do solvente usado na desasfaltação ( $P = 45$  bar).

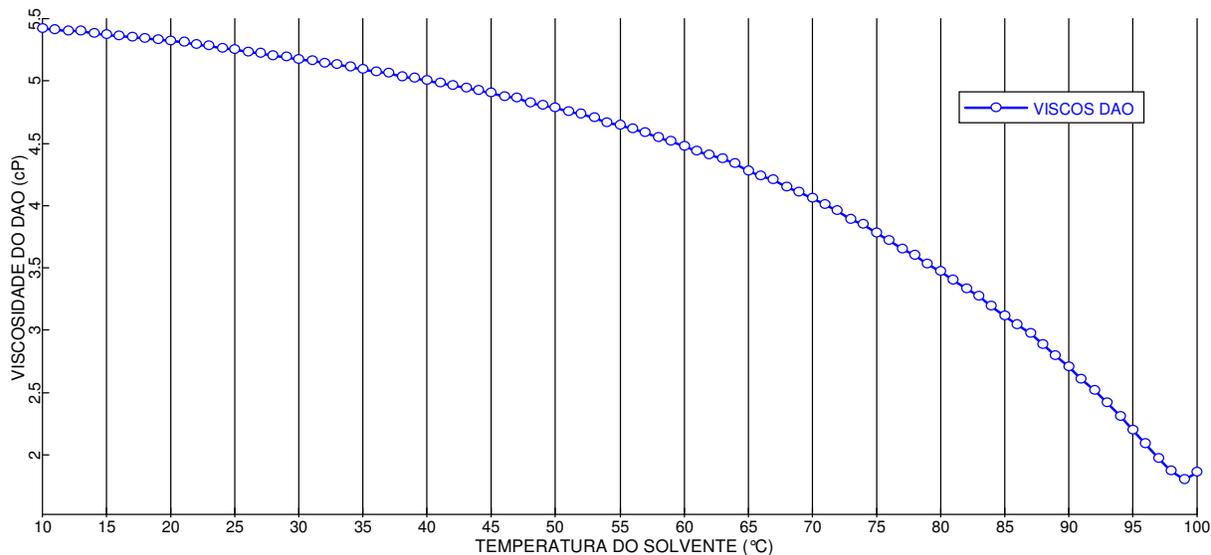


Figura 5.17: Viscosidade do DAO obtido em função da temperatura do solvente.

A Figura 5.18 mostra a variação na massa molar média ( $MW$ ) do DAO em função da temperatura do solvente usado na desasfaltação ( $P = 45$  bar).

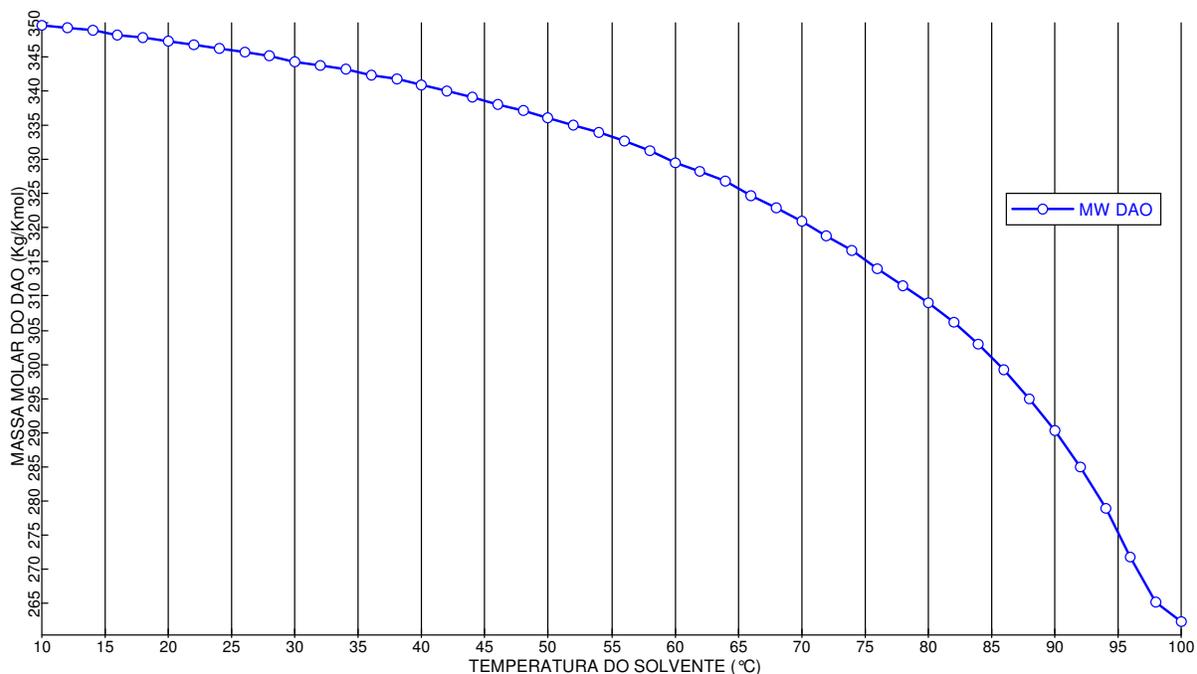


Figura 5.18: Massa molar média do DAO obtido em função da temperatura do solvente.

A Figura 5.19 mostra a porcentagem de enxofre na corrente de DAO em função da temperatura do solvente.

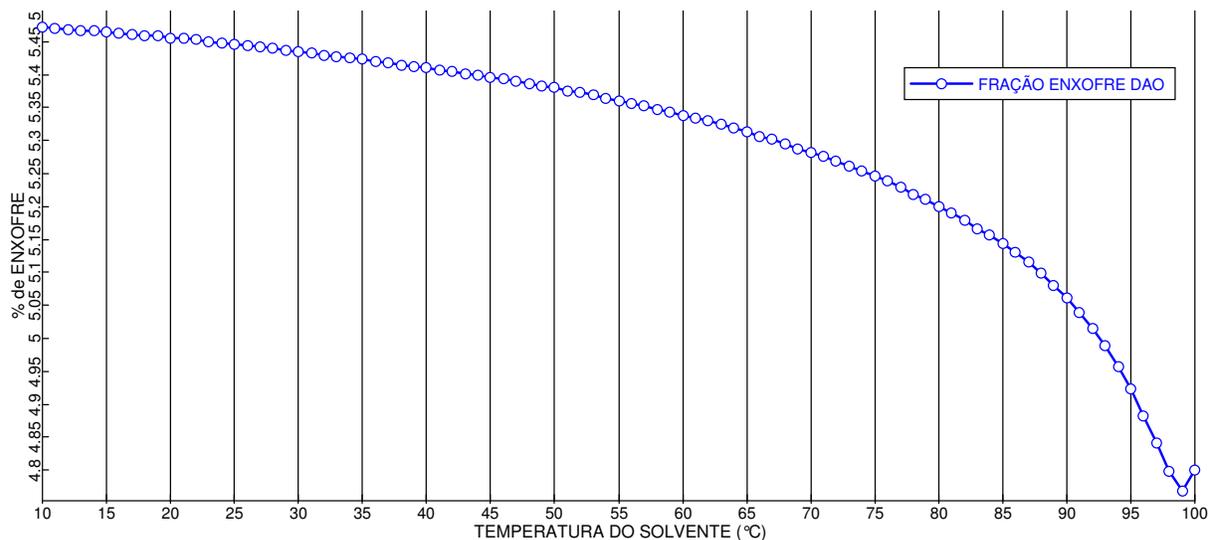


Figura 5.19: Porcentagem mássica de enxofre no DAO em função da temperatura do solvente.

Analisando-se as Figuras 5.17 e 5.18, percebe-se que quanto maior a temperatura do propano na coluna de desasfaltação, mais leve e menos viscoso será o óleo desasfaltado

obtido como produto. Todas essas avaliações em torno da temperatura do solvente levam à seleção de temperaturas altas, próximas à temperatura crítica do propano, mantendo-se a condição da fase líquida através da pressão acima da pressão de vapor do solvente nessa temperatura. A temperatura ótima selecionada nessa simulação foi  $T = 90^{\circ}\text{C}$  a uma pressão de 45 bar. Esta temperatura está próxima à temperatura crítica do propano que é de  $97,7^{\circ}\text{C}$ .

### 5.2.3 AVALIAÇÃO DA PRESSÃO DE EXTRAÇÃO

A pressão de operação na coluna extratora não é considerada uma variável operacional de muita influência no processo. Ela deve ser suficientemente elevada para manter o solvente na fase líquida dentro da faixa normal da temperatura de operação. Nas refinarias, normalmente a pressão é fixada  $3,5 \text{ kgf/cm}^2$  acima da pressão de vapor do solvente, na temperatura máxima operacional. O aumento da pressão acima deste valor teria um efeito similar à redução de temperatura, pois, há um aumento na densidade do solvente fazendo com que sua capacidade de solvência também aumente.

A análise sensitiva da pressão de operação na coluna desasfaltadora foi feita mantendo-se a temperatura constante no valor de  $90^{\circ}\text{C}$ . Para essa temperatura, a pressão de vapor absoluta do propano é de 37,5 bar. Portanto, para a análise sensitiva da pressão, a faixa de variação será iniciada em 38 bar, por ser o valor mínimo acima da pressão de vapor do solvente que garante a extração em fase líquida nessa temperatura.

A Figura 5.20 mostra a variação da curva de fração mássica de asfaltenos na corrente de extrato em função da pressão de operação no extrator, para uma temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$ .

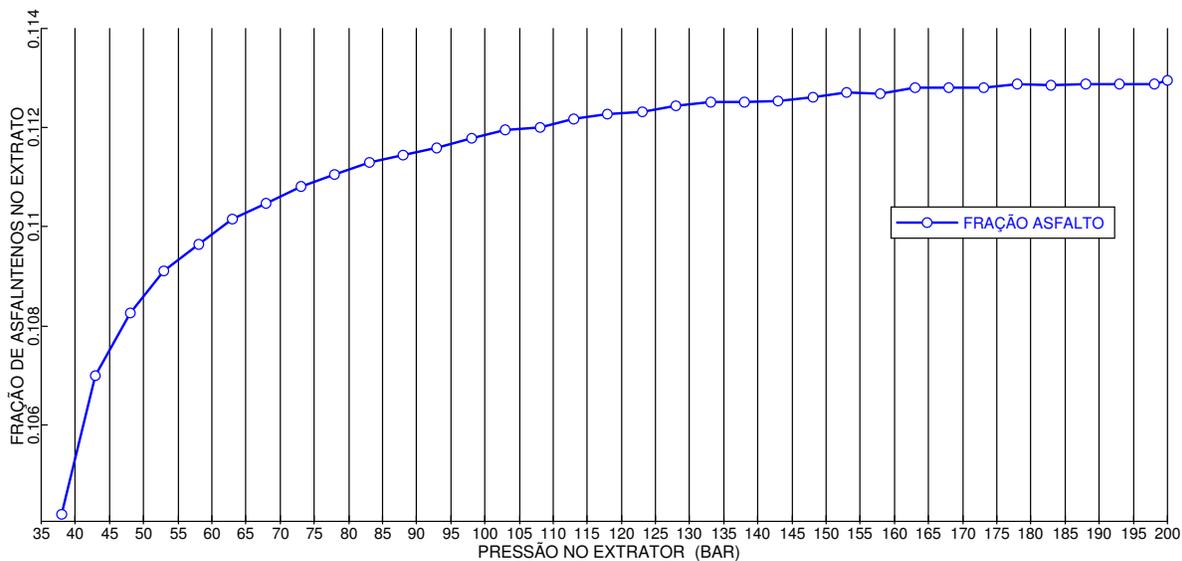


Figura 5.20: Fração mássica de asfaltenos na corrente de Extrato em função da pressão do Extrator.

A Figura 5.21 mostra a variação no grau API do DAO obtido em função da pressão na coluna de desasfaltação ( $T = 90^{\circ}\text{C}$ ).

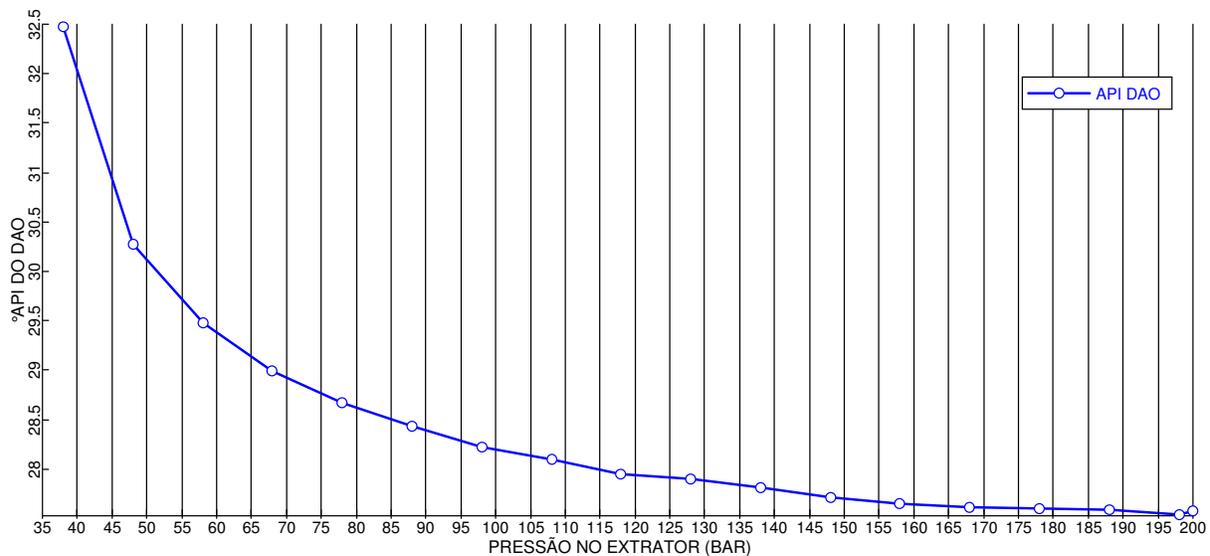


Figura 5.21: °API do DAO obtido em função da pressão do Extrator

A Figura 5.22 mostra a variação do grau API do resíduo asfáltico obtido em função da pressão de operação no extrator ( $T = 90^{\circ}\text{C}$ ).

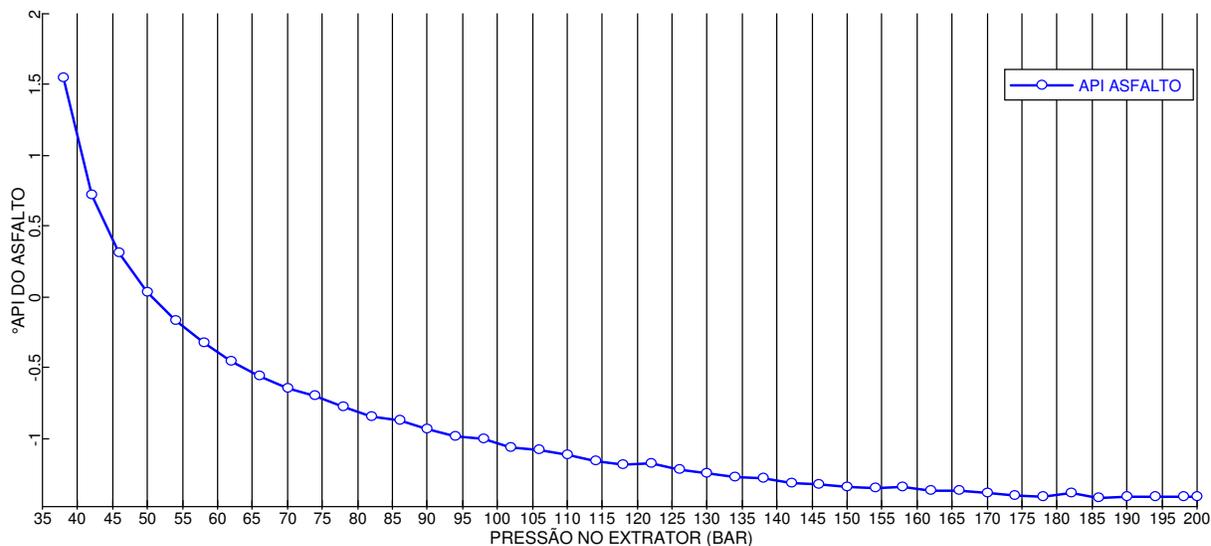


Figura 5.22: °API do resíduo asfáltico obtido em função da pressão do Extrator

A Figura 5.23 mostra a variação na viscosidade do produto DAO em função da pressão da coluna extratora ( $T = 90^{\circ}\text{C}$ ).

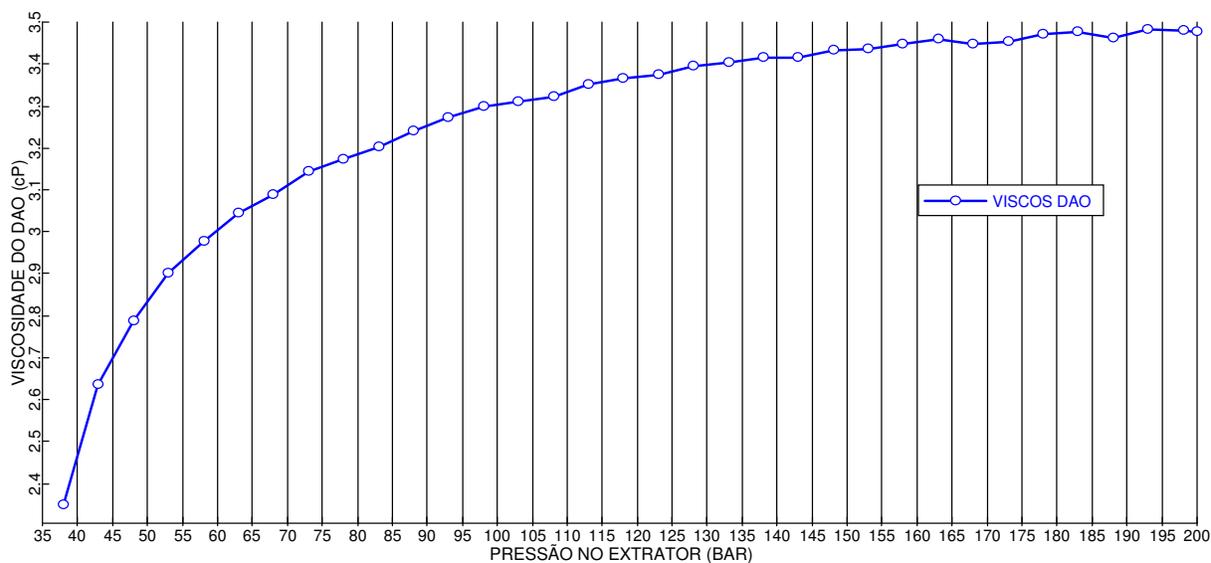


Figura 5.23: Viscosidade do DAO obtido em função da pressão do Extrator.

A Figura 5.24 mostra a variação na massa molar média do produto DAO em função da pressão da coluna extratora ( $T = 90^{\circ}\text{C}$ ).

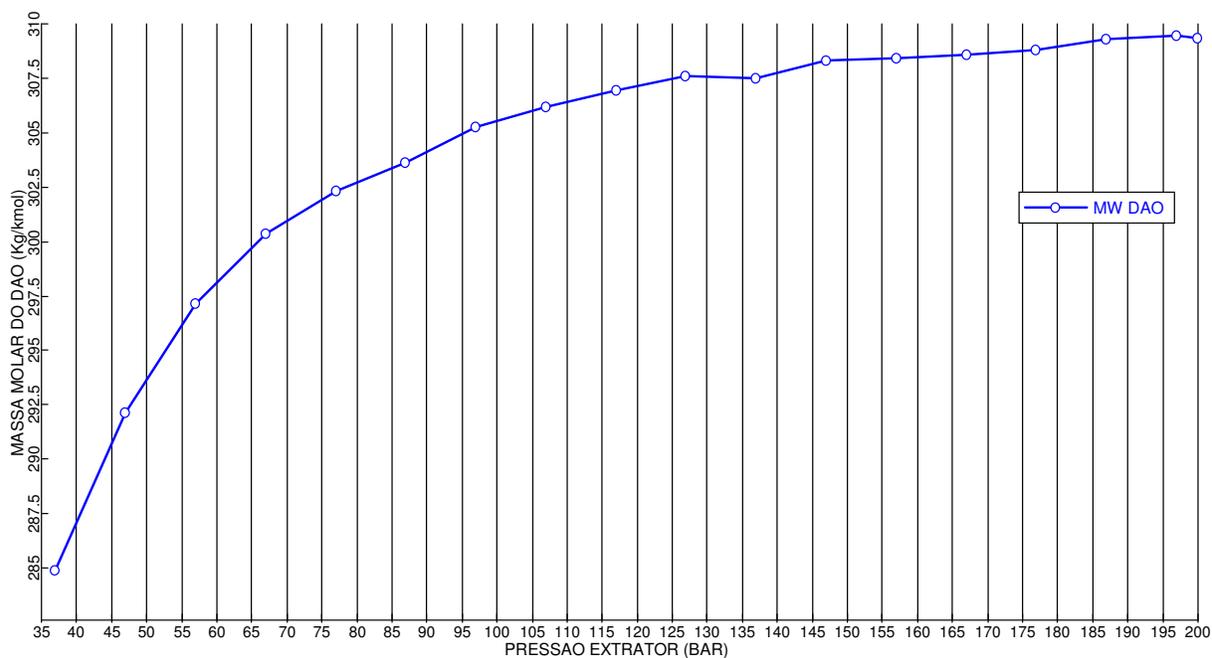


Figura 5.24: Massa molar média do DAO obtido em função da pressão do Extrator.

A Figura 5.25 mostra a porcentagem mássica de enxofre na corrente de DAO em função da pressão da coluna de desasfaltação ( $T = 90^{\circ}\text{C}$ ).

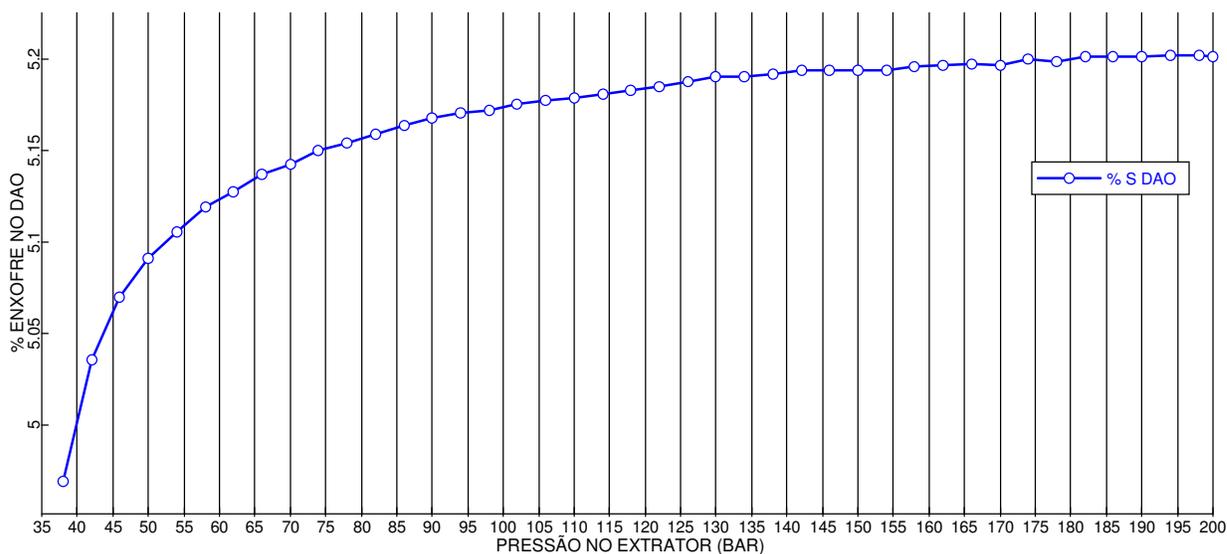


Figura 5.25: Porcentagem de enxofre na corrente de DAO em função da pressão do Extrator.

A análise sensitiva da pressão de operação na coluna de desasfaltação mostrou que o aumento da pressão influencia diretamente no poder de solvência do propano devido ao aumento provocado na densidade do solvente. As Figuras 5.20 a 5.25 mostram que, quanto maior a pressão de operação na extração, maior é a quantidade de componentes pesados extraídos pelo propano, pois o DAO obtido apresenta maior porcentagem de asfaltenos, menor grau API, bem como é mais pesado e mais viscoso devido à solubilização de compostos asfáltênicos.

Dessa maneira, conclui-se que não é vantajoso trabalhar com pressões muito elevadas para se obter uma separação efetiva entre leves e pesados. A escolha de uma pressão levemente acima da pressão de vapor, na máxima temperatura operacional, é a condição ideal para operação da coluna extratora. Nessa simulação, a pressão de operação no extrator foi selecionada de modo a ser superior à pressão de vapor do propano a 90°C (37,5 bar) e também levemente acima da pressão crítica do propano (42 bar), de modo que a passagem da corrente de extrato para as condições supercríticas do solvente seja conseguida mediante somente aquecimento.

#### 5.2.4 AVALIAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS DO EXTRATOR ( $N$ )

O número de estágios ideais da coluna extratora ( $N$ ) é um dado que precisa ser fornecido ao simulador para o cálculo das solubilidades e caracterização das correntes de saída do equipamento: Extrato e RASF.

O número de estágios do extrator deve ser selecionado de acordo com a eficiência de separação atingida pela coluna, ou seja, será o número mínimo para a qual a separação entre DAO e asfaltenos na coluna extratora seja máxima. Na simulação apresentada no item 5.1.3 como caso base, foi selecionado  $N= 10$  estágios como estimativa inicial para verificação dos resultados.

Para simplificar a análise sensitiva do número de estágios, apenas uma propriedade foi avaliada nas correntes de extrato e RASF: a porcentagem de asfaltenos.

Essa variável é a que melhor caracteriza a eficiência de separação do óleo/resíduo no extrator e é suficiente para poder determinar um número de estágios adequado para a coluna de desasfaltação.

A Figura 5.26 demonstra a variação na fração mássica de asfaltenos na corrente de RASF em função do número de estágios ideais na coluna extratora.

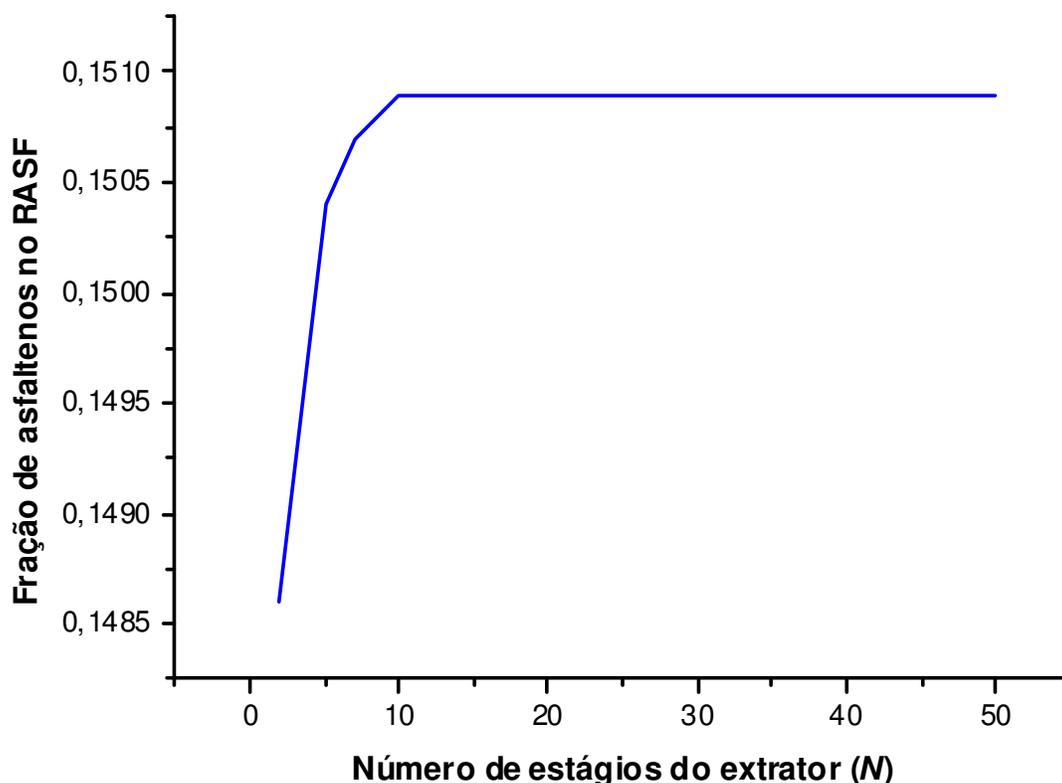


Figura 5.26: Fração mássica de asfaltenos na corrente de RASF em função do número de estágios da coluna extratora.

O gráfico da Figura 5.26 demonstra que o número de estágios da coluna extratora não influencia fortemente o processo, já que não houve oscilação muito significativa na porcentagem de asfaltenos das correntes de saída da coluna em função do número de estágios do extrator. A análise sensitiva mostra que para  $N$  acima de 10 estágios não há mais variação na quantidade de asfaltenos presente no RASF.

Portanto, conclui-se que a definição de 10 estágios para a coluna de desasfaltação representa o número ideal para uma boa separação entre DAO e asfaltenos.

### 5.2.5 AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA NO DAOSEP ( $T_{SEP}$ )

A temperatura no vaso separador de DAO (DAOSEP) é uma variável importante no processo, visto que através do aquecimento no vaso aquecedor de DAO (DAOHEAT) é que se atinge a condição ideal para separação do DAO e do solvente. Dependendo da temperatura atingida, o propano poderá estar na condição subcrítica de gás ( $T_{SAT} < T_{SEP} < T_C$ ) ou de fluido supercrítico ( $T_{SEP} > T_C$ ). Como já explicado, a capacidade de solvência do propano varia muito com a temperatura e principalmente com o estado físico em que ele se encontra.

A Figura 5.27 mostra a vazão de solvente recuperado em função da temperatura no vaso separador de DAO.

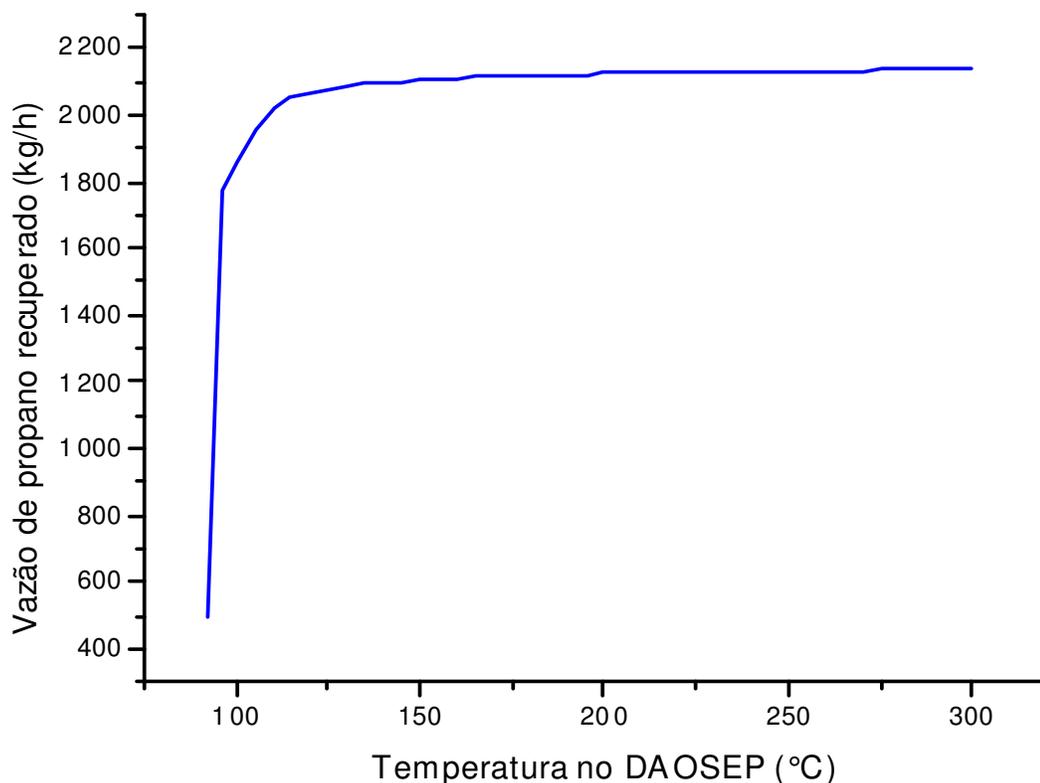


Figura 5.27: Vazão mássica de propano recuperado no DAOSEP em função da temperatura.

A Figura 5.28 mostra a porcentagem mássica de solvente recuperado em relação à quantidade que entra no vaso separador de DAO, em função da temperatura no DAOSEP.

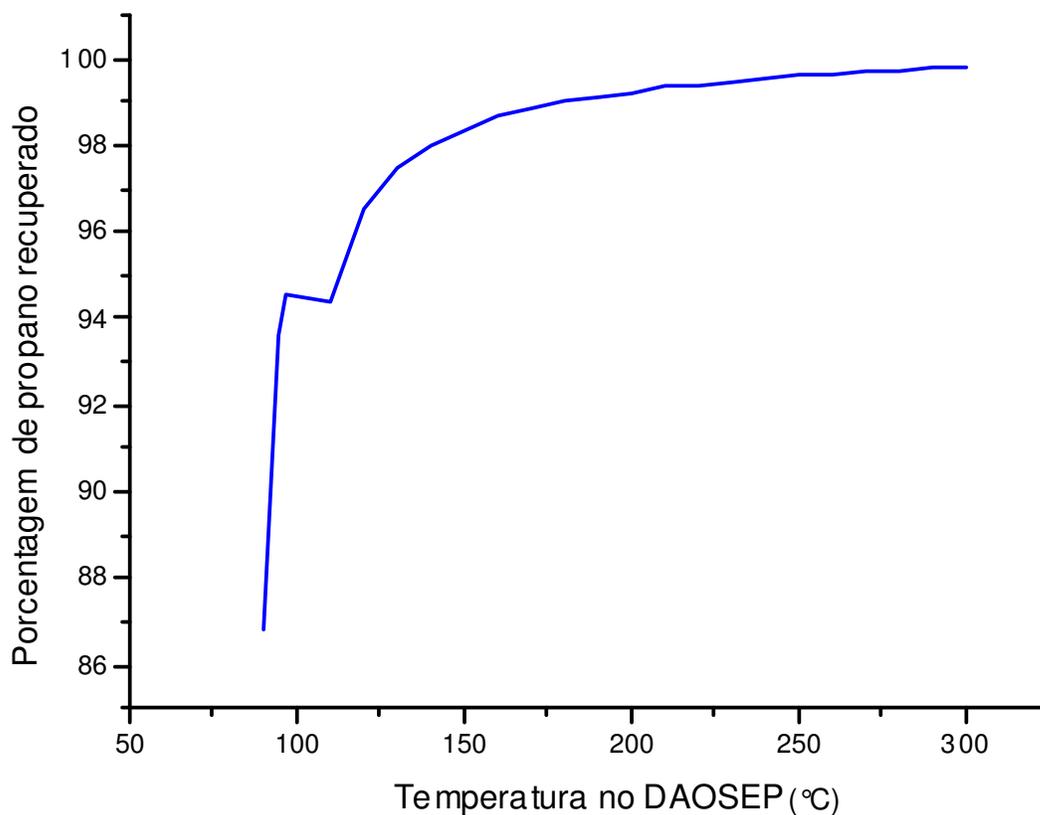


Figura 5.28: Porcentagem mássica de propano recuperado no DAOSEP em função da temperatura do vaso.

Além da quantidade de solvente que se deseja recuperar, a pureza da corrente SOLVREC1 em termos de fração molar de propano também deve ser avaliada, de modo a minimizar a presença de componentes indesejáveis no solvente reciclado. A Figura 5.29 mostra a variação na fração molar de propano obtido como corrente de topo do vaso DAOSEP em função da temperatura de separação nesse vaso.

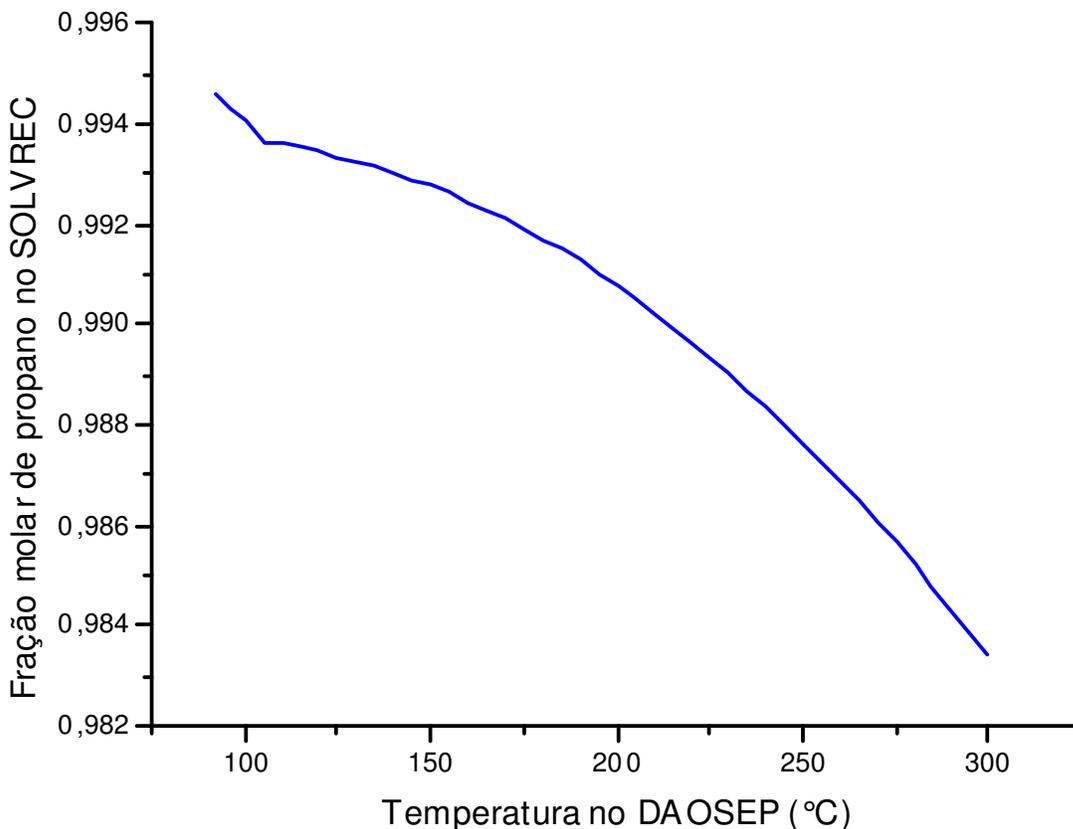


Figura 5.29: Fração molar de propano na corrente SOLVREC1 em função da temperatura no vaso de separação.

Os gráficos das Figuras 5.27 a 5.29 confirmam a eficiência da separação supercrítica entre DAO e solvente. A Figura 5.27 mostra que, para uma temperatura levemente acima da temperatura crítica do propano, que é de aproximadamente 97°C, uma boa quantidade de solvente já consegue ser separada. Pela Figura 5.28, para uma temperatura de 100°C a recuperação de propano está em torno de 95%. Para a temperatura de 150°C, esse valor atinge aproximadamente 98% de recuperação, o que se pode considerar uma separação muito eficiente trabalhando-se com temperaturas moderadas.

Com o aumento de temperatura, percebe-se que a quantidade de solvente recuperado aumenta gradativamente, aproximando-se de 100% de recuperação, porém, em temperaturas mais elevadas a pureza do solvente recuperado fica comprometida, reduzindo-se gradativamente conforme mostra o gráfico da Figura 5.29. Essa redução na fração molar de propano na corrente de solvente recuperado no vaso se deve principalmente à vaporização de hidrocarbonetos do óleo desasfaltado, que possuem pontos de ebulição

nessa faixa de temperatura, saindo na fase vapor do topo do DAOSEP e não na corrente de DAO líquido, como desejado.

Portanto, conclui-se que temperaturas muito elevadas ( $> 250^{\circ}\text{C}$ ) não são vantajosas para a separação, pois a pureza do solvente recuperado é reduzida com a transferência de frações de óleo para a fase vapor e também porque temperaturas mais altas acarretam um gasto maior de energia no aquecedor de extrato DAOHEAT, trazendo maiores custos para a planta.

Desse modo, fica visível que o uso de temperaturas moderadas no DAOSEP, na faixa de  $100\text{-}150^{\circ}\text{C}$  é ideal para uma boa separação entre DAO e solvente, pois para temperaturas maiores pouca diferença na vazão de solvente recuperado é conseguida e a qualidade do solvente a ser reutilizado no processo é reduzida, além do que o solvente obtido na condição de fluido supercrítico não passa por operação de *flash*, necessitando apenas ser resfriado à temperatura de extração para ser reutilizado no processo.

A corrente de DAO líquido que deixa o DAOSEP embora contenha ainda certa quantidade de solvente passará em seguida por um vaso de *flash*, onde todo propano presente será removido através da redução de pressão. Como essa quantidade de propano é muito menor que aquela na corrente de extrato, os gastos energéticos com a operação de *flash* adiabático também serão menores. Para o reciclo de solvente, uma separação adicional das parafinas, pseudocomponentes leves e água ácida arrastados pela corrente de solvente recuperado se faz necessária, caso contrário o processo deverá operar com purga.

#### 5.2.6 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE DE EXTRAÇÃO

Conforme já descrito no item 5.1.4, o uso de um solvente puro na desasfaltação limita o perfil de cargas que podem ser processadas. Quando se antevê a possibilidade de uma unidade vir a operar com uma variedade de cargas e variar consideravelmente o rendimento em DAO, deve-se considerar uma mistura de solvente para o projeto da unidade, de modo a se obter maior flexibilidade na especificação dos produtos obtidos.

Neste item, será apresentada a variação da porcentagem de n-butano na mistura com propano como solvente de extração. Uma composição adequada do solvente é indispensável para a obtenção do DAO com a finalidade desejada.

A Figura 5.30 mostra a variação na vazão de DAO obtida em função da porcentagem de n-butano adicionado como co-solvente.

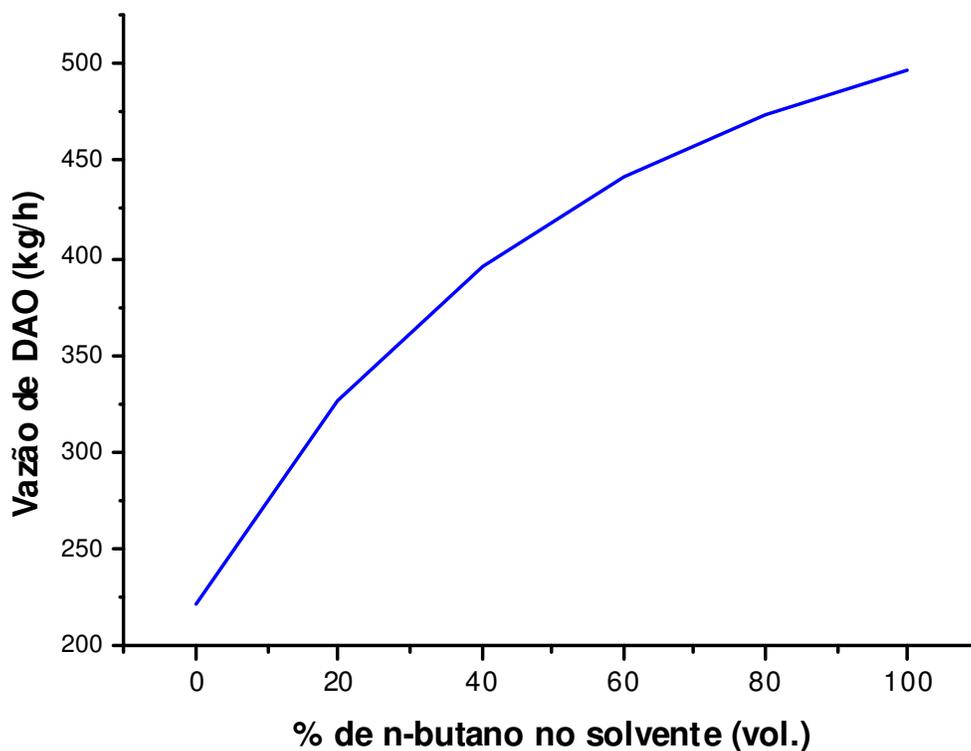


Figura 5.30: Vazão de DAO em função da composição do solvente.

A Figura 5.31 mostra a variação na fração mássica de asfaltenos no extrato em função da porcentagem de n-butano adicionado como co-solvente.

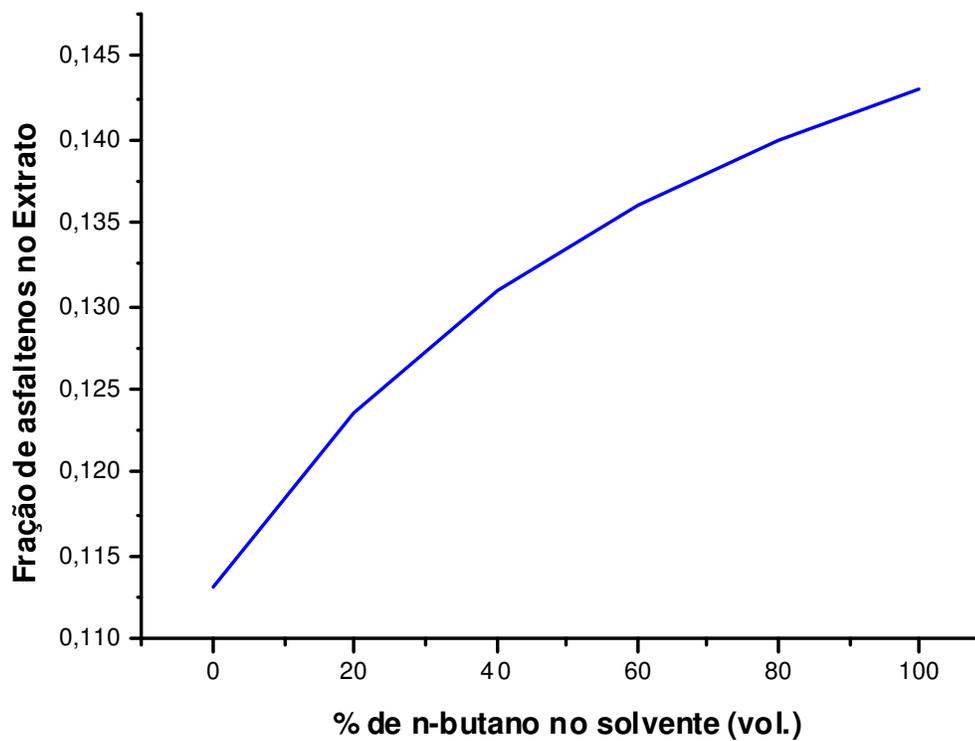


Figura 5.31: Fração mássica de asfaltenos na corrente de extrato em função da composição do solvente.

A Figura 5.32 mostra a variação no grau API do DAO em função da porcentagem de n-butano adicionado como co-solvente.

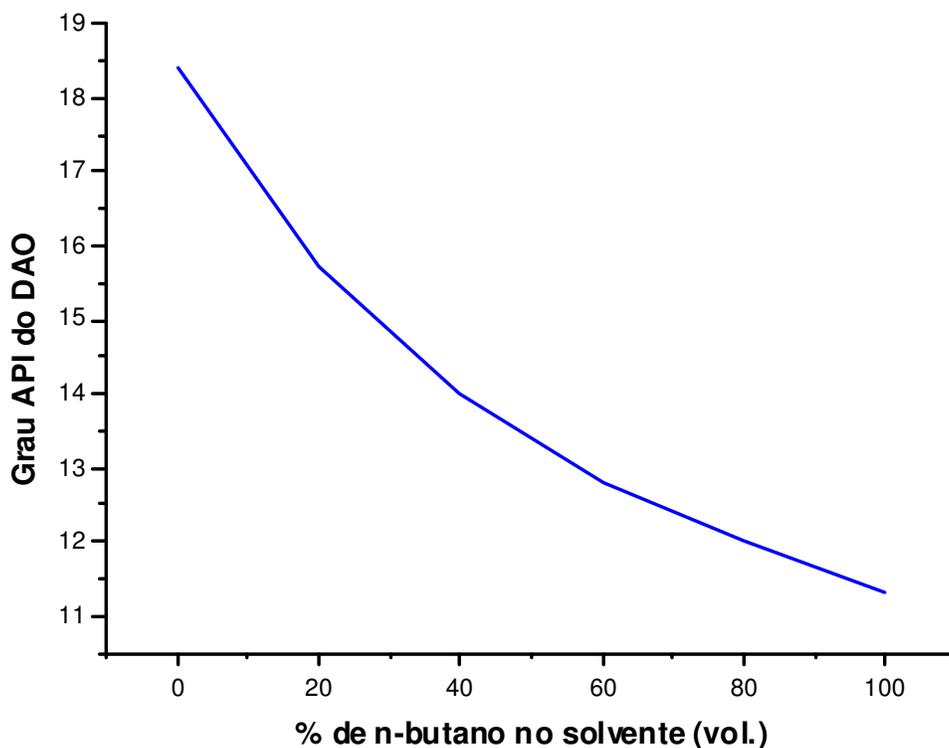


Figura 5.32: °API do DAO obtido em função da composição do solvente.

As Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 ilustram que, quanto maior a quantidade de n-butano no solvente de extração, maior será o rendimento em DAO e menor será a qualidade do produto obtido (maior quantidade de asfaltenos e menor grau API). Portanto, dependendo da aplicação do DAO, um valor ótimo de composição do solvente deve ser selecionado de modo a atingir o rendimento desejado sem perder a qualidade do produto.

Para produção de óleo lubrificante, conclui-se que a melhor escolha é se trabalhar com propano puro, pois, se obtém o DAO mais leve possível. Uma mistura de propano e butano é a solução mais adequada para a preparação de cargas para o craqueamento catalítico, onde a principal característica desejada do óleo é a redução de metais e asfaltenos. Para esse caso, recomenda-se trabalhar com uma porcentagem volumétrica de n-butano entre 20 a 50%, dependendo das exigências da refinaria.

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 CONCLUSÕES FINAIS

Neste trabalho, foi feito um estudo detalhado do processo de desasfaltação de um petróleo pesado para separação de asfaltenos e produção de óleo lubrificante. Dentro desse contexto, foi avaliado o equilíbrio de fases ternário para a mistura asfaltenos-óleo lubrificante-solvente, com a construção dos diagramas de fases ternários e predição do comportamento de solubilidade da mistura nas condições subcrítica, quase crítica e supercrítica do solvente.

Para construção dos diagramas de equilíbrio, foi utilizada uma molécula hipotética de asfaleno, a qual a partir de sua estrutura molecular possibilitou estimar as propriedades físicas e propriedades críticas através de correlações generalizadas.

O modelo termodinâmico PSRK mostrou ser eficiente na predição do comportamento de fases da mistura asfaltenos-óleo-propano, podendo ser aplicado nas condições supercríticas.

A construção computacional dos diagramas de fases ternários da mistura asfaltenos-óleo-solvente consiste em um estudo inédito na literatura. O comportamento qualitativo das fases em função da pressão e temperatura mostrou estar de acordo com o esperado para cada fase do solvente.

Nas simulações foram avaliadas propriedades físicas determinantes na caracterização do petróleo e especificação dos produtos, tais como fração de asfaltenos, grau API, massa molar média, teor de enxofre, ponto de fluidez, curva PEV, etc.

O propano foi avaliado como um ótimo solvente para a desasfaltação na produção de óleo lubrificante, devido à variação em suas propriedades de solvência próximas ao ponto crítico e alta seletividade em relação a componentes leves do petróleo. A extração com propano líquido é mais eficiente que com propano supercrítico, já que nas condições líquidas o propano atinge sua máxima solubilidade, removendo asfaltenos e componentes mais pesados do petróleo.

A recuperação de propano supercrítico tal qual no processo ROSE resulta em uma economia considerável de energia, pois não é mais necessário *flash* total da corrente de solvente para separação do propano. Nessas condições, mais de 99% do solvente pode ser recuperado e reaproveitado no processo.

As simulações baseadas no processo ROSE convergiram em resultados satisfatórios, no que diz respeito à separação entre pseudocomponentes leves e pesados, redução no teor de asfaltenos e recuperação do solvente na condição supercrítica.

O uso de n-butano ou n-pentano puros ou numa mistura com propano também apresenta bons resultados, porém, são mais adequados para tratar cargas mais pesadas devido a possuírem temperatura crítica mais elevada, ou quando se deseja altos rendimentos em DAO.

As principais variáveis operacionais que influenciam o desempenho do processo são: razão solvente/óleo em volume, temperatura do solvente, pressão de operação na coluna, temperatura no vaso separador supercrítico, além da composição do solvente usado.

Conclui-se que o processo ROSE utilizando uma mistura adequada de propano e n-butano representa uma das tecnologias mais otimizadas para desasfaltação de resíduos pesados de petróleo e obtenção de óleo lubrificante.

## **6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Tendo em vista a abrangência dos processos de refino de petróleo e a complexidade do equilíbrio de fases para o sistema de componentes envolvidos na desasfaltação com fluido supercrítico, um estudo mais detalhado do equilíbrio de fases, com a caracterização completa de moléculas de asfaltenos e construção de diagramas de fases ternários mais preditivos se faz necessário. Nesse aspecto, a utilização de uma célula PVT para avaliação do equilíbrio ternário é necessária.

Adicionalmente, focando no processamento do petróleo nacional que possui características peculiares, trabalhos futuros deverão avançar na simulação computacional da desasfaltação de resíduos de vácuo e resíduos de destilação molecular oriundos de petróleos nacionais pesados, visando avaliar a potencialidade desses resíduos na produção de óleo

lubrificante. Todas essas avaliações computacionais servirão de base para operação e projeto de unidades piloto de desasfaltação com fluido supercrítico.

Outros pontos que podem ser abordados em trabalhos futuros são: avaliação de outros solventes na desasfaltação, tais como n-pentano ou CO<sub>2</sub>, modelagem termodinâmica com aplicação de diferentes modelos para predição do equilíbrio de fases na condição supercrítica, como, por exemplo, o modelo de Flory-Huggins, com seus parâmetros de solubilidade, além de otimizações na eficiência de extração.

Finalmente, a avaliação computacional e experimental do processo de desasfaltação de resíduo pesado de petróleo trará benefícios à indústria de petróleo nacional, propondo novas tecnologias aos processos já existentes no Brasil, contribuindo para a valorização de petróleos pesados com a obtenção de produtos como óleo lubrificante e asfalto, além de redução dos custos operacionais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Apostilas PETROBRAS. Disponível em <<http://www.cepetro.unicamp.br>>: Acesso em Março de 2007.

BATISTELLA, C.B. e MACIEL, M.R.W. Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation. *Computers & Chemical Engineering*. V.22, S53-S60, suppl.S, 1998.

BATISTELLA, C.B. Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos de Química Fina. *Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999.

BATISTELLA, C.B., Sbaite, P. Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Winter, A., Gomes, A., Medina, L. e Kunert, R. Heavy Petroleum Fractions Characterization: A New Approach Through Molecular Distillation. *2º Congresso Mercosul de Engenharia Química & 4º Congresso Mercosul de Engenharia e Processo (ENPROMER 2005)*, Costa Verde-RJ, Brasil, 2005.

BAUQUIS, P.R., A reappraisal of energy supply and demand in 2050. *Institute of Energy Economics*. Disponível em: <<http://eneken.ieej.or.jp/en/outlook>>. Acesso em maio 2003.

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

BODUSZYNSKI, M.M e ALTGELT, K.H. *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. Marcel Dekker, Inc., NY, 1994

BRUNNER, G. Industrial process development countercurrent multistage gas extraction (SFE) processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.13, p.283-301, 1998.

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

CHUNG, K.H., XU, C., HU, Y., WANG, R. Supercritical Fluid Extraction Reveals Resid Properties. *Oil and Gas Journal*, Jan. 20, 1997.

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

DEITERS, U. e SCHNEIDER, G.M. Fluid mixtures at high pressures: Computer calculations of the phase equilibria and the critical phenomena in fluid binary mixtures from the Redlich-Kwong equation of state. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, v.80, p.1316, 1976.

ECKERMAN, B. e VOGELPOHL, A. Deasphaltization and Demetalling of Heavy Crude Oils and Distillation Residues with CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering and Technology*. v.13, p.258-264, 1990.

ERCIYES, A.T., ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., HIRAOKA, S., MORI, H. e YAMADA, I. Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. *I.CHEM.E. Symposium Series*, v. 1, A359-A371 (198), 1987.

ESPINOSA, S.N. Procesamiento Supercritico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización. *Tesis Doctoral en Ingeniería Química*. Universidad Nacional del Sur, Bahia Blanca, 2001.

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

GERDING, M. *Fundamentals of Petroleum*, 3ª edição, The University of Texas at Austin, 1995.

GRAY, M.R. *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*. Marcel Dekker, Inc. Press, NY, 1994.

HEIDEMANN, R.A. e KOKAL, S.L. Combined Excess Free Energy Models and Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*, v.56 (17), 1990.

HOLDERBAUM, T. e GMEHLING, J. PSRK: Eine ZustandsGleichung zur Vorhersage von Dampf/FlüssigGleichgewichten bei Mittleren und Hohen Drücken. *Chem. Ing. Tech.*, v.1 (57), 1991.

HURON, M.J. e VIDAL, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapor-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v.3 p. 255-272, 1979.

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

Inovação Tecnológica – Parceria Universidade/Empresa. Disponível em: < <http://watson.fapesp.br/PITE/Engenharias/engqui10.htm> >. Acesso em: 13 Julho de 2006.

JOHN M. CAMPBELL & Co. Disponível em <<http://www.jmcampbell.com/june-2007>>: Acesso em Julho de 2007.

KATZ, D. e KURATA, F. *Retrograde Condensation, Ind. Eng. Chem.*, v.32, p. 817, 1940.

LOH, W., MOHAMED, R.S., SANTOS, R.G. Crude Oil Asphaltenes: Colloidal Aspects. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2ª edição, 2007.

MACIEL FILHO, R. e WOLF-MACIEL, M.R. *Aplicação do Processo de Destilação Molecular em Resíduos Pesados e Ultrapesados de Petróleo*. Relatório Interno, LDPS/LOPCA/FEQ/UNICAMP, 2002/2006.

MANSOORI, G.A. e SAVIDGE, J.L. Predicting Retrograde Phenomena and Miscibility Using Equation of State. *Society of Petroleum Engineers*, 19809, p.383-390, 1989.

MATHIAS, P.M. e COPEMAN, T.W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures. Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, v.13 (91), 1983.

MCHUGH, M.A., MALLETT, M.W., KOHN, J.P. High pressure fluid phase equilibria of alcohol-water-supercritical solvent mixtures. *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*. Ann Arbor Science, 1983.

MCHUGH, M. e KRUKONIS, V., *Supercritical Fluid Extraction- Principles and Practice*, 2ª edição, Butterworths, 1994.

MEYERS, R.A. *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 3ª edição, Mcgraw-Hill, 2004.

MICHELSEN, M.L. A Method for Incorporating Excess Gibbs Energy Models in Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*, v.60 (47), 1990a.

MICHELSEN, M.L. A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*, v.60 (213), 1990b.

NALAWADE, S.P., PICCHIONI, F., JANSSEN, L.P.B.M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. *Progress in Polymer Science*, v.31, p.19-43, 2006.

OVERFIELD, R.E., SHEU, E.Y., SINHA, S.K., LIANG, K.S. Study of Asphaltene Aggregation. *Fuel Science and Technology International*, v.7(5-6), p.611-624, 1989.

PENG, D.Y. e ROBINSON, D.B. A new two constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.15 (59), 1976.

PETERS, C.J., LICHTENTHALER, R.N., ARONS, J.S. Three-phase equilibria in binary mixtures of ethane and higher n-alkanes. *Journal of Fluid Phase Equilibria*, v.29, p.495-504, 1986.

PETROBRAS. Disponível em <http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp>, Acesso em julho de 2007.

PRAUSNITZ, J.M. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, cap.5, Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, Inc., 1969.

REYNOLDS, J.G. Metals and Heteroatoms in Heavy Oils. *Petroleum Chemistry and Refining*. Speight, J.G (eds), Taylor & Francis Press. Washington DC, 1999.

ROWLINSON, J.S., SWINTON, F.L. *Liquids and Liquid Mixtures*. London, Butterworth Publishers, 3ª edição, 336 p., 1982.

SBAITE, P. Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular. *Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.

SCOTT, R.L. Thermodynamics of Critical Phenomena in Fluid Mixtures. *Ber. der Bunsenges. Phys. Chem.*, v.76, p.296, 1972.

SCOTT, R.L., VAN KONYNENBURG, P.H. Static properties of solutions: Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures. *Discussion of the Faraday Society.*, v.49, p. 87-97, 1970.

SHEU, E.Y. e STORM, D.A. Colloidal *Properties of Asphaltenes in Organic Solvents, in Asphaltenes Fundamentals and Applications*. Sheu E.Y. and O.C. Mullins, eds, NY, Plenum Press, 1-52, 1995.

SISKIN, M., KELEMEN, S.R., EPPIG, C.P., BROWN, L.D., AFEWORKI, M. Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke produced in Delayed Coking. *Energy & Fuels*, v.20 (3), p.1227-1234, 2006.

SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chemical Engineering Science*, v.4, p.1197, 1972.

SOVOVÁ, H., KOMERS, R., KUCERA, J. Supercritical carbon-dioxide extraction of Caraway essential oil. *Chemical Engineering Science*, v.49 (15), p. 2499-2505, 1994.

SPEIGHT, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 3ª edição, Marcel Dekker, 918 p., 1999

STORM, D.A. and SHEU, E.Y. *Colloidal Nature of Petroleum Asphaltenes; Asphaltene sans Asphalt*, 1; T.F.Yen and G.V. Chilingarian (eds). Elsevier Science Press, NY, 1994.

STRAUSZ, O.P., MOJELSKY, T.W. and LOWN, E.M. The Molecular Structure of Asphaltene: An Unfolding Story. *Fuel*, v.71, 1992.

STREET, W.B. Phase Equilibria in Fluid and Solid Mixtures at High Pressure. *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*. An Arbor Science, 1983.

TORRES, E. B. de M. Estudo dos processos de destilação molecular para a obtenção de alfa-tocoferol (vitamina E) e de extração supercrítica para a obtenção de alfa-tocoferol e beta-caroteno (pró-vitamina A). *Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004.

UOPLL, UPO/FWUSA “Solvent Deasphalting Process”. Disponível em: <http://www.uop.com> -RCRA § 3007, 1992, “Survey of the Petroleum Refining Industry Database”, 2003. Acesso em Outubro de 2006.

WAINTRAUB, S., FONSECA, C.N., SOARES, G. M.G. e CAMPAGNOLO, E.A. 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. e HAYLETT, R.E. Liquid-propane use in dewaxing, deasphalting, and refining heavy oils. *Ind. Eng. Chem.*, v.28, p.1065-1078, 1936.

WINTER, A. Caracterização das Frações Ultrapesadas de Petróleo Nacional por meio de Processo de Destilação Molecular. *Tese de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007.

WOLF MACIEL, M.R., QUIRINO, F.A.B., KOROISHI, E.T., RIVAROLA, F.W.R. e CÁRDENAS, V.O.C. *Equilíbrio de Fases a Altas Pressões Aplicado a Petróleo*. Relatório Interno, LDPS/LOPCA, Faculdade de Engenharia Química- UNICAMP, 2007.

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

YAMANISHI, E. Simulação, Análise e Otimização das Colunas Atmosférica e Debutanizadora da Unidade de Destilação de Refino de Petróleo. *Tese de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007.

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

YEN, T.F. The Colloidal Aspect of a Macrostructure of Petroleum Asphalt. *Fuel Science and Technology International*, p.723-733, 1992.

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

ZHAO, S.; WANG, R. e LIN, S. 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.

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