



ESTUDO DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA  
DE LEVES DO RESÍDUO DE VÁCUO COM  
GLP.

Eduardo Augusto Reif de Paula

Projeto Final de Curso

Orientador

Prof<sup>a</sup>. Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Setembro de 2008

# ESTUDO DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE LEVES DO RESÍDUO DE VÁCUO COM GLP

*Eduardo Augusto Reif de Paula*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

-----  
Eliana Flávia Camponese Sérvulo, D. Sc

-----  
Ana Mehl, M. Sc.

-----  
Diego Di Domenico Pinto, Eng.

Orientado por:

-----  
Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2008

## **Ficha Catalográfica**

PAULA, Eduardo Augusto Reif.

Estudo da extração supercrítica de levas do resíduo de vácuo com GLP, Eduardo Augusto Reif de Paula. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008

vii, p.84; (Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientador: Silvia Maria Cruzeiro da Silva

1. Extração Supercrítica. 2. GLP. 3. Processo ROSE. 4. Desasfaltação 5. Projeto Final. (Graduação UFRJ/EQ) 6. Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

## **Dedicatória**

Dedico à minha família base fundamental para minha existência

Dedico a meus amigos pelo apoio nas rotinas e horas difíceis

A todo engenheiro que ama sua profissão

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiro e em especial à minha orientadora que foi onipresente e cumpriu de forma magistral o seu papel de professora.

Agradeço também a todos os professores que fizeram a diferença na minha formação acadêmica e, especialmente, pessoal.

À Escola de Química e toda à UFRJ pela estrutura excepcional fornecida ao longo dos cinco anos.

Aos amigos, colegas e familiares que me deram apoio irrestrito nessa jornada.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **ESTUDO DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE LEVES DO RESÍDUO DE VÁCUO COM GLP**

Eduardo Augusto Reif de Paula

Setembro, 2008

Orientador: Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Este projeto final tem como objetivo principal a simulação de um processo de extração com fluido supercrítico para obtenção de frações leves do resíduo de vácuo.

O petróleo nacional é comparativamente mais pesado que outros e não ter um rendimento tão elevado quando refinado em operações simples e clássicas. Novas técnicas são desenvolvidas para aumentar esse rendimento e viabilizar o refino como atividade lucrativa.

Exatamente uma dessas operações é a extração com solvente de compostos leves do resíduo de vácuo, que em geral não tem aplicações nobres, agregando pouco valor. Contudo, a grande adaptação moderna a esta extração é a utilização de fluidos supercríticos.

Fluidos em condições supercríticas apresentam características intermediárias entre os gases e líquidos correspondentes, apresentando um balanço de características positivas de ambos os lados.

O fluido proposto neste estudo é o GLP, gás liquefeito de petróleo, que é subproduto da destilação atmosférica do óleo cru. Por ser produzido na refinaria, seria uma alternativa mais econômica. Para comparar através de simulação, propôs-se um fluxograma envolvendo a extração supercrítica e a separação e reciclo do solvente. Assim, para efeitos comparativos foram propostos três casos distintos.

O caso envolvendo o GLP é o alvo. Nas extremidades, há dois outros solventes, um mais leve e outro mais pesado para ver se há alguma relação entre esta característica e o rendimento e qualidade dos produtos finais da extração: o óleo desasfaltado e o resíduo asfáltico.

# ÍNDICE

Capítulo I - INTRODUÇÃO.....	1
I.1    Visão Geral .....	1
I.2    Estrutura do Trabalho .....	2
I.3    Objetivo do Trabalho .....	3
Capítulo II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
II.1    História.....	4
II.2    O Petróleo .....	5
II.2.1    A origem .....	6
II.2.2    Classificação e composição .....	7
II.3    Refino – A Era Moderna.....	18
II.3.1    Processos de separação .....	19
II.3.2    Processos de conversão .....	21
II.3.3    Processos de tratamento .....	23
II.4    Extração com Solventes .....	24
II.4.1    Qualidade x quantidade de leves.....	26
Capítulo III - Processo de Extração com Solventes.....	28
III.1.1    As torres extratoras .....	29
III.2    Os fluidos supercríticos.....	30
III.3    O Processo ROSE™ .....	34
III.3.1    Descrição do processo proposto .....	34
III.3.2    Contaminantes residuais no óleo desasfaltado.....	39
Capítulo IV - Modelagem Termodinâmica e Simulação.....	41
IV.1    Modelos Termodinâmicos .....	41
IV.2    Simulação no HYSYS® .....	46
IV.2.1    Escolha de parâmetros de simulação.....	51
Capítulo V - RESULTADOS.....	56

V.1	Extração Supercrítica na extratora T-100 .....	56
V.2	Seção de Pré-Flash.....	58
V.3	Esgotamento com Vapor Superaquecido .....	61
V.4	Produtos Finais .....	63
V.4.1	Caso 1 - Propano .....	64
V.4.2	Caso 2 – n-pentano .....	67
V.4.3	Caso 3 - GLP .....	70
Capítulo VI -	DISCUSSÃO .....	73
VI.1	Extração Supercrítica na extratora T-100 .....	73
VI.2	Seção de Pré-Flash.....	74
VI.3	Esgotamento com Vapor Superaquecido .....	75
VI.4	Produtos finais.....	77
VI.5	Outros Contaminantes.....	79
Capítulo VII -	CONCLUSÃO.....	81
Capítulo VIII -	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	82
Capítulo IX -	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83



# Capítulo I - INTRODUÇÃO

## I.1 Visão Geral

O petróleo, em anos anteriores, era proclamado por muitos como um recurso natural que estaria se esgotando e que as próximas gerações teriam que substituí-lo e toda tecnologia envolvida se tornaria obsoleta. A realidade é que cada vez mais, com a evolução de estudos de pesquisa e desenvolvimento, mais petróleo é explorado, produzido e processado, gerando os diversos subprodutos, que vão muito além de combustíveis, existindo, hoje, uma gama de produtos como materiais poliméricos, derivados do petróleo.

Embora cada vez mais se descubra petróleo com viabilidade de prospecção as características estão se alterando. Gradativamente, o óleo cru tem se tornado mais denso, pesado e tais componentes pesados são exatamente o que têm menor valor agregado.

Isto poderia gerar uma inviabilidade financeira e crise na indústria do petróleo, contudo, o que se observa é o desenvolvimento de novas tecnologias para tratar e transformar tais frações pesadas em frações mais leves. Agrega-se, então, valor para suprir financeiramente a produção de petróleo.

No contexto dessas novas tecnologias, no campo do refino, existe a extração de frações leves do resíduo de vácuo com a utilização de solventes. Mais recentemente, estudos estão levando ao desenvolvimento de unidades de extração com solventes em condições supercríticas, pois, nesta situação operacional, tais solventes apresentam bom rendimento, melhoram a qualidade do extrato e têm um bom índice de reaproveitamento ao processo.

Uma oportunidade que torna o processo mais barato é a utilização de solventes supercríticos que tenham baixo custo e é exatamente neste ponto que surge a oportunidade para utilização do gás liquefeito de petróleo (GLP), fração leve do refino do petróleo que não tem muitas aplicações nobres, apenas como combustível doméstico. Há a previsão da diminuição da demanda de GLP para tais fins, uma vez que o gás natural compete diretamente e, ainda gera produtos de combustão mais limpos, o que é um fator crucial nos dias de hoje.

Contudo, ainda há muito o que se pesquisar e surge, portanto, motivação suficiente para estudos nesta área.

## **I.2 Estrutura do Trabalho**

Este estudo será estruturado da seguinte forma. Primeiro uma revisão bibliográfica onde será apresentada a história da descoberta do petróleo em tempos remotos, até os dias de hoje, chegando aos processos avançados de refino e a contextualização de fluidos supercríticos (Capítulo II).

A seguir, como base para simulação de extração supercrítica, será proposto o processo ROSE™ (MEYERS, 2003), que mostra um fluxograma de plantas já construídas que utilizam fluidos supercríticos para remoção de frações leves do petróleo (Capítulo III).

Tal processo será a base para as simulações no HYSYS®, simulador escolhido para este estudo. Então, toda metodologia de escolha de pacotes termodinâmicos e modelagem do processo serão apresentadas. Três casos serão simulados em paralelo, sendo o solvente escolhido a variável principal que os diferencia: o propano, o n-pentano e o próprio GLP (Capítulo IV).

No capítulo V serão apresentadas diversas tabelas e gráficos dos dados de processo obtidos para prover ferramentas para uma discussão, que ocorrerá no sexto capítulo.

Como fechamento, uma conclusão acerca dos ensaios realizados e resultados obtidos e proposições para estudos subseqüentes.

### **I.3 Objetivo do Trabalho**

O objetivo deste estudo é tentar encaixar uma possibilidade de substituição de solventes convencionais de extração supercrítica atuais como propano, butano e pentano e utilizar o GLP, o que poderia reduzir custos uma vez que este já é produzido nas unidades de destilação das refinarias, sem necessidade de se acoplar processos de separação do propano, que podem elevar o custo e tornar a desasfaltação supercrítica inviável economicamente.

Através da simulação, permite-se que se inicie essa investigação, caso não haja diferenças muito notáveis entre os resultados de simulação com solventes convencionais e os resultados da simulação com o GLP.

## Capítulo II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 História

Data-se de 3000 a.C. os primeiros indícios da utilização do petróleo, recurso mineral tão cobiçado na atualidade. Naquela época, civilizações valeram-se de tal matéria-prima para as mais variadas aplicações.

Os mesopotâmios utilizavam o betume para selagem de embarcações, construção de canais de água. Já os sumérios elaboravam seus mosaicos utilizando como adesivo o asfalto. Tal derivado, na mão dos egípcios, servia para embalsamar múmias. Passados mil e quinhentos anos, os chineses, que utilizavam para aquecimento de casas e iluminação, já haviam criado tecnologias para transporte do óleo através de dutos de bambu. Essa civilização foi a que, decorridos três milênios, já extraía petróleo de poços de seiscentos metros de profundidade, algo de grande magnitude para a tecnologia existente no momento.

Por diversas nações, futuramente, o uso do petróleo se difundiu, sendo queimado basicamente para funções pouco nobres.

Tal cenário apresentou uma expansão lenta até meados do século XIX. A iluminação nas cidades era obtida através da queima de óleos de origem animal, especialmente o de baleia. A demanda começou a aumentar. A caça idem. A alta dos preços foi o estopim e atingiu-se uma situação insustentável. Uma fonte alternativa para a iluminação das crescentes cidades deveria surgir.

Nos Estados Unidos, a Pensilvânia protagonizou a evolução da história do petróleo quando se analisa a quantidade de poços e produção de barris para a época.

Este período é o marco das modificações mais intensas, onde se começa a entender porque o petróleo tem um papel tão evidente, em nossa sociedade, atualmente. Permite-nos compreender porque ele é a força motriz que movimenta quantidades infindáveis de capital, motiva conflitos internacionais, guia os rumos da economia mundial e rege pesquisas científicas para otimizar sua utilização.

Contudo, antes de avançar para os dias atuais dessa longa jornada, há que se entender o que é o petróleo.

## **II.2 O Petróleo**

O petróleo é uma mistura complexa de uma infinidade de hidrocarbonetos nas fases gasosa, líquida e sólida simultaneamente, existindo, ainda, outros compostos como enxofre, nitrogênio, oxigênio, em quantidades menores.

Sua origem é datada de eras geológicas mais recentes até eras bastante remotas e sua ocorrência é em poços subterrâneos localizados pelo mundo. Essa distribuição não é homogênea, havendo concentração das fontes de óleo em regiões como Arábia Saudita, Iran, China, Estados Unidos, Noruega, México, Venezuela, Nigéria, entre outros. Há também que se levar em consideração os poços submarinos, onde o Brasil tem se destacado e se tornado um dos maiores detentores da tecnologia de prospecção.

## II.2.1 A origem

Segundo Speight (2007, p. 66), há duas vertentes para explicar a origem e formação do petróleo em nosso planeta. Embora a grande maioria apenas conheça e mencione a teoria biogênica, onde protagonizam compostos orgânicos, há também a teoria abiogênica.

Nesta última, que predominou em épocas anteriores, século XIX, o acetileno é considerado a base de todos os outros componentes do petróleo. A reação de carbonatos com metais alcalinos geram carbetos metálicos que, ao reagir com a água, formam o acetileno, também conhecido como etino. A estrutura química deste composto fornece a propriedade de elevada reatividade o que, em milhões de anos e elevadas temperaturas e pressão garantiu a conversão e geração de diversos compostos.

Contudo, embora não seja totalmente conclusiva, a teoria mais aceita é a biogênica, que considera os depósitos orgânicos como a principal fonte de carbono para a formação dos hidrocarbonetos, grupo orgânico predominante no petróleo. Essa vertente afirma que a matéria orgânica, de pequenos seres vivos e plantas, depositaram-se em eras geológicas anteriores e isso permitiu uma ação lenta e em particulares condições de temperatura e pressão. Os depósitos iam sendo convertidos pela ação de bactérias que convertiam todo conteúdo orgânico em hidrocarbonetos.

A diversidade de condições locais garante que haja diferentes tipos de petróleo no mundo. Para se orientar em relação a valores de temperatura e profundidade, a faixa que se credita à formação do óleo seria de 130°C a 150°C. Em temperaturas maiores, aproximadamente 180°C, ocorre a conversão da fase líquida

– óleo – em gás natural. As profundidades de formação do petróleo são extremamente variadas, contudo, a média seria em torno de quatro mil a cinco mil metros (SPEIGHT, 2007, p. 168)

## II.2.2 Classificação e composição

A complexidade de composições e características físico-químicas do petróleo leva a uma necessidade de se classificá-lo através de diversos métodos.

As diferenças de origem do petróleo, em cada poço, levam à existência de uma imensa gama de óleos com características diferentes. Sua coloração pode variar do marrom esverdeado até o preto. A densidade também é altamente variável. Para ilustrar, na temperatura de 15,6°C as diferentes misturas de óleo cru apresentam densidade relativa variando de 0.75 até 1.00. Outra propriedade físico-química, o ponto de ebulição, varia de 20°C e 350°C.

Esses são apenas alguns parâmetros, contudo, há uma infinidade deles e surge, então, a necessidade de criar diversas classificações para o petróleo.

A mais comum delas é quanto à composição química, ou seja, dependendo dos constituintes predominantes da mistura o petróleo ganha uma classificação: parafínico, naftênico, aromático e, ainda, classificações intermediárias entre as três, indicadas na tabela a seguir.

TABELA 1 – Classificação por composição química

Composição da Fração de 250°C – 350°C					
Parafínicos (%)	Naftênicos (%)	Aromáticos (%)	Ceras (%)	Asfaltenos (%)	Classificação do óleo cru
>46,<61	>22,<32	>12,<25	<10	<6	Parafínico
>42,<45	>38,<39	>16,<20	<6	<6	Parafínico-Naftênico
>15,<26	>61,<76	>8,<13	0	<6	Naftênico
>27,<35	>36,<47	>26,<33	<1	<10	Parafínico-Naftênico-Aromático
<8	>57,<78	>20,<25	<0.5	<20	Aromático

(SPEIGHT, 2007)

A densidade também é um parâmetro crucial na caracterização do petróleo. Por esse motivo, a *American Petroleum Institute* (API) propôs uma correlação que tendo apenas a densidade como variável, fornece um novo valor padrão, chamado de densidade API ou °API – leia-se grau API. A correlação é mostrada a seguir:

$$\text{°API} = \frac{141,5}{d_{15,6}} - 131,5$$

De maneira geral, tendo como base a densidade API, pode-se dizer que um grau API menor que 20 identifica um petróleo pesado. Contudo, há uma classificação pré-definida mais clara, mostrada na tabela abaixo.



TABELA 2 – Classificação do petróleo em relação ao °API

Densidade API	Classificação
40 ou maior	Extra Leve
33 – 40	Leve
27 – 33	Médio
19 – 27	Pesado
15 - 20	Extra Pesado
15 ou menor	Asfáltico

(CALDAS, 2008)

Há dois fatores que são largamente utilizados para classificar o petróleo. São eles a constante gravidade-viscosidade, do inglês *Viscosity-Gravity Constant* (VGC) e o fator de caracterização UOP com a sigla significando *Universal Oil Products*.

O cálculo VGC, como o nome sugere, utiliza como parâmetros a densidade relativa (*specific gravity*) e a viscosidade Saybolt a 60°F.

A viscosidade Saybolt-Furol é calculada pelo tempo, em segundos, que 60 mL de amostra fluem através de um orifício padronizado - Saybolt-Furol – em determinada temperatura, portanto, a viscosidade para o cálculo do VGC é expressa em unidade de tempo (ME-31, 2003).

A equação do VGC é apresentada abaixo:

$$VGC = 10 * d - 1,0752 * \frac{\log(v - 38)}{10 - \log(v - 38)}$$

Quanto menor o VGC mais próximo do caráter parafínico o óleo. Por outro lado, quanto maior, mais próximo do caráter cíclico, onde predominam naftênicos e aromáticos.

Já o fator de caracterização UOP tem como parâmetros a temperatura de ebulição média da mistura, em graus Rankine (°R) e a mesma densidade relativa utilizada no VGC, apresentado da forma:

$$K = \frac{(T_B)^{\frac{1}{3}}}{d}$$

Assim, com a utilização de alguns parâmetros em conjunto, pode-se classificar os diversos tipos de petróleo. Em torno de 35 a 20 ° API, com uma viscosidade de 10 a 100 cP, encontram-se os petróleos leves e convencionais. Com 20 ° API ou menos e viscosidade de 1000 a 10000 cP encontra-se o óleo pesado, onde está contido o petróleo brasileiro.

Além de todas essas formas de se classificar o petróleo, há uma que é bastante importante para o projeto das unidades de refino, que envolve a obtenção de curvas de destilação para a amostra de petróleo. Há três principais curvas: a *TBP*, *ASTM* e *EFV*.

A primeira, do inglês *True Boiling Point*, é realizada através de uma destilação em batelada com elevado número de estágios e alta razão de refluxo para assegurar, que, cada faixa de componentes apresente temperatura de ebulição mais próxima da real, se o componente estivesse puro (WATKINS, 1973, p. 3). Essa curva utiliza amostras de petróleo cru e é conhecida, no português, como PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro).

As curvas de destilação *ASTM* (*American Society for Testing Materials*) são obtidas através de ensaios de destilação em batelada, sem pratos e sem refluxo, os estágios são obtidos pelas perdas de calor do equipamento de destilação (WATKINS, 1973, p. 4).

A última curva a ser apresentada é a *EFV*, do inglês *Equilibrium Flash Vaporization*. Diferente dos outros ensaios, este pode ocorrer em pressões maiores, com frações específicas. O ponto inicial da *EFV* é o ponto de bolha da fração analisada em questão e o ponto final, o ponto de orvalho (WATKINS, 1973, p. 4).

Estas curvas são apresentadas em gráficos percentual vaporizado contra temperatura. Como exemplos de conclusões que elas permitem se obter, uma curva com pouca inclinação representa uma amostra que ao longo de toda destilação, esteve em temperaturas mais baixas, isto caracteriza petróleos leves. Por outro lado, curvas mais inclinadas indicam petróleos mais pesados, como o nacional e o que será utilizado neste estudo.

A figura abaixo ilustra essas três curvas em um mesmo gráfico.

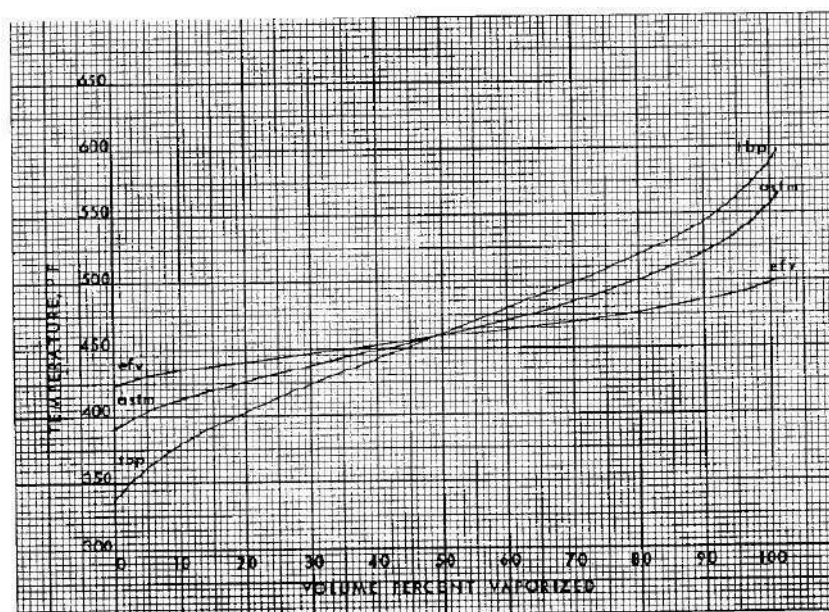


Figura 1 – Curvas TBP, ASTM e EFV para destilado leve (39,7 °API).  
(WATKINS, 1973)

Afirmar uma composição química do petróleo, pelos motivos já expostos acima, é algo inviável valendo-se das técnicas existentes atualmente. Desta forma, o que existe e é utilizado são representações de alguns componentes que já foram identificados e isolados e o agrupamento em categorias de compostos químicos com características bastante semelhantes.

A representação mais geral que resume toda complexidade do óleo cru é a que identifica através da proporção dos elementos químicos presentes (carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, etc), podendo ser vista na tabela abaixo.

TABELA 3 – Proporção de elementos químicos do petróleo

Elemento Químico	Proporção
Carbono	83,0% a 87,0%
Hidrogênio	10,0% a 14,0%
Nitrogênio	0,1% a 2,0%
Oxigênio	0,05% a 1,5%
Enxofre	0,05% a 6,0%
Metais (Níquel e Vanádio)	< 1000ppm

(SPEIGHT, 2007)

Para análises mais detalhadas, a representação acima é bastante superficial, não permitindo inferir características e calcular parâmetros. Portanto é necessário ter conhecimento dos principais grupos químicos presentes na mistura.

Assim, do petróleo surgem as duas primeiras categorias: hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos.

Hidrocarbonetos são o grupo de todas as moléculas orgânicas contendo exclusivamente átomos de carbono e hidrogênio em sua estrutura, que são os mais importantes e presentes em maiores quantidades, ainda que variável, em cada tipo de óleo. Por exclusão, todas as outras moléculas existentes na mistura se enquadram no grupo dos não-hidrocarbonetos.

Para efeitos quantitativos, os óleos mais leves podem chegar a conter 97% em peso de hidrocarbonetos, enquanto óleos mais pesados podem conter 50%, também em peso (SPEIGHT, 2007, p. 198). Isso limita os casos extremos e mostra o predomínio dos hidrocarbonetos em detrimento aos não-hidrocarbonetos.

Contudo, apenas esses dois grandes grupos ainda estão longe de caracterizar quimicamente o petróleo, sendo, portanto, necessário ramificá-los. Desta forma, os hidrocarbonetos podem ser representados por quatro classes que apresentam consideráveis diferenças estruturais e de propriedades entre si. São elas a dos compostos parafínicos, aromáticos, naftênicos e as olefinas.

Invertendo a ordem lógica de descrição, devido à menor ocorrência, as olefinas representam os hidrocarbonetos que contêm insaturações em suas cadeias (duplas e/ou triplas ligações carbono-carbono), o que implica em instabilidade e, conseqüentemente, na tendência das moléculas das olefinas de serem convertidas até atingir um estado mais estável, que seriam os hidrocarbonetos saturados (apenas ligações simples entre carbono-carbono).

Então, as outras três classes pré-definidas, presentes em quantidades apreciáveis no petróleo, são detalhadas na seqüência:

- Parafinas – São hidrocarbonetos saturados, com ramificações na cadeia principal ou não, que não contêm qualquer estrutura cíclica. Infere-se que quanto maior a quantidade de parafinas presentes mais

leve é o óleo, uma vez que as parafinas são os compostos químicos de menor peso molecular, incluindo, portanto, a grande maioria dos compostos presentes na fase gasosa. Como exemplos há as n-parafinas e iso-parafinas, caracterizadas pela cadeia linear não-ramificada e, com ramificações, respectivamente.

Quando se deseja caracterizar um determinado tipo de petróleo, utilizam-se compostos representativos, que podem ser entendidos como representantes que conservam propriedades suficientemente parecidas de um grupo razoável de moléculas. Esta definição permite discretizar e simplificar algo tão contínuo e complexo como a mistura de componentes presentes no petróleo. Nos componentes parafínicos, a quantidade de carbonos presentes na cadeia é quem define os compostos representativos. Desta forma, é usual utilizar representações do tipo: C3, C5, C7, representando as parafinas com três, cinco ou sete carbonos na cadeia.

- Naftenos – são, também, hidrocarbonetos saturados, contudo, contendo cadeias cíclicas, sem conter anel aromático. As moléculas, por apresentarem cadeias cíclicas, apresentam peso molecular maior e, desta forma, tendem a predominar em petróleos mais pesados. Os compostos naftênicos são bem mais complexos e diversificados que os parafínicos. Com isso, poucos compostos foram isolados da mistura, não havendo compostos representativos facilmente definidos como as parafinas. Como exemplo da pequena quantidade de representativos já isolados, pode-se citar o ciclohexano.

- Aromáticos – assim como os naftenos, apresentam estrutura cíclica, contudo contêm anel aromático. Há uma infinidade de compostos, ainda mais complexos que as outras classes pois, entre os aromáticos incluem moléculas contendo apenas anéis aromáticos ou, anéis aromáticos condensados a estruturas cíclicas não-aromáticas (compostos naftênicos) e contendo alquilas (ramificações parafínicas).

Essa diversidade causa um alto espectro de propriedades que podem ser esperadas. Há os anéis aromáticos simples, como o benzeno, que, adicionado de um grupo metila torna-se o tolueno ou xileno, que têm peso molecular relativamente baixo e, portanto, estão nas frações mais voláteis do petróleo. Há estruturas maiores intermediárias, por exemplo contendo dois anéis aromáticos condensados – o naftaleno, um anel aromático e outra estrutura cíclica saturada (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno). Tais moléculas ainda são separadas em frações voláteis, mas com temperatura de ebulição maior que as mais simples.

A partir de três anéis e ramificações, a complexidade atinge um ponto que não há muitas técnicas de identificação e isolamento de compostos químicos. São as frações mais pesadas do petróleo, com elevadíssimo ponto de ebulição que estão presentes nos resíduos do refino, como será visto mais adiante, no item II.3.

Desta forma, encerra-se a descrição do grupo dos hidrocarbonetos, restando, então a classificação dos não-hidrocarbonetos. Quatro classes de compostos são fundamentais de serem discriminadas, a saber:

- Compostos de Enxofre – São os não-hidrocarbonetos mais importantes. O enxofre pode estar presente em diversos grupos funcionais e localizações na estrutura molecular das cadeias de carbono. O radical –SH caracteriza os mercaptans, como hetero-atomo (RSR, onde R é uma cadeia de carbono) representa os sulfetos, ou dissulfetos se presentes na forma RSSR. Em estruturas cíclicas, aparece como hetero-atomo como os tiofenos. Ou seja, há uma grande variedade de possibilidades de ocorrência de compostos de enxofre. Infere-se que quanto mais pesado o óleo, maior a quantidade de enxofre, visto que o átomo de enxofre liga-se a cadeias com aromáticos e naftenos condensados e cadeias abertas com dois radicais de carbono. Há, ainda, o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), grande preocupação por questões de segurança, meio ambiente e preservação de materiais, pela sua toxicidade e elevada corrosão.
- Compostos Oxigenados – São compostos que contêm o oxigênio na sua estrutura molecular. As principais funções orgânicas presentes são os fenóis, que são hidroxilas (-OH) ligadas quimicamente a um anel aromático, ácidos carbônicos (radical –COOH) onde há elevada importância os ácidos carbônicos contendo radicais naftênicos, conhecidos como ácidos naftênicos e responsáveis pela corrosão em todas as seções onde as frações mais pesadas do petróleo passam. Aparecem ainda na forma de aldeídos, ésteres tanto lineares quanto cíclicos. Seguindo a tendência dos compostos de enxofre, a proporção de compostos oxigenados aumenta com a elevação do ponto de ebulição, pela mesma razão citada acima. Estima-se que, em média haja 2% de oxigenados no petróleo, podendo aumentar caso haja exposição



do petróleo à atmosfera, pela reação de oxidação (SPEIGHT, 2007, p. 208).

- Compostos Nitrogenados – menos importantes e presentes em menores quantidades são separados em básicos, englobando as piridinas, quinolinas e benzoquinolinas que são compostos cíclicos aromáticos ou não, contendo o hetero-atomo de nitrogênio. Como não-básicos, há os pirróis, carbazóis, entre outros, que o nitrogênio está ligado quimicamente ao hidrogênio, anulando a basicidade. Apesar de estarem presentes na proporção de 1%, aproximadamente, estes compostos podem formar gomas nos produtos do refino como óleo combustível e envenenar catalisadores de craqueamento catalítico. Seguem a mesma tendência de estarem presentes em frações mais pesadas do petróleo.
- Constituintes Metálicos – quantidades traços de metal estão presentes no petróleo. Destacam-se o Níquel e Vanádio, contudo, sais inorgânicos podem estar presentes na forma de suspensão, indicando presença de cloro, sódio, cálcio e até ferro caso haja corrosão metálica anterior ao momento da análise.

Embora em quantidades menores, estes compostos também conferem características ao petróleo que podem ser extremamente críticas aos processos de refino. Por exemplo, sais inorgânicos em suspensão no óleo ao se decomporem podem causar paradas nas plantas; cloretos inorgânicos ao sofrerem decomposição térmica geram ácido clorídrico, que assim como os ácidos orgânicos podem decompor as estruturas metálicas. Alguns compostos, como os de enxofre e os constituintes metálicos como o vanádio e níquel podem envenenar catalisadores de algumas reações. Por fim, compostos de enxofre podem sofrer tratamentos que

removem o enxofre da estrutura e liberam produtos que podem ser utilizados na petroquímica ou para geração de combustíveis. Por isso, apesar da pequena proporção no óleo cru, bastante atenção deve ser prestada.

### **II.3 Refino – A Era Moderna**

Tendo em vista os conceitos de caracterização básica do petróleo, a próxima etapa é retomar o caminho traçado no item II.1 entender os processos de transformação que geram os tão falados derivados do petróleo, produtos do refino.

Retornando ao século XIX, em torno de 1860, há o começo do período que pode ser considerado a era moderna do refino do petróleo, estendendo-se até os dias de hoje e repleto de projeções futuras. O marco inicial foi exatamente o primeiro grande processo que é visto hoje em toda refinaria – a destilação atmosférica – datada de 1962 com a finalidade de produzir querosene. Desde então, conforme a necessidade histórica, os processos foram sendo desenvolvidos.

O resumo da evolução da engenharia do refino gira em torno do aproveitamento cada vez melhor do petróleo disponível, aumentando o rendimento de frações leves, que são utilizadas como combustível (gasolina, querosene) e insumos petroquímicos e redução dos resíduos pesados que não agregam valor e não têm utilizações nobres, além, claro de reduzir a emissão de poluentes e diminuir os impactos ambientais.

Estruturando em uma linha do tempo é possível perceber como as refinarias se adaptaram às mudanças político-econômicas de cada período. Há 40 anos, as refinarias produziam combustíveis para motores em geral e combustíveis pesados, sem aplicação tão nobre e, ambos, fonte de diversos poluentes, através de

processos de separação. Uma década após os aumentos do preço do petróleo somados ao aumento da demanda de combustíveis fósseis pelo boom econômico mundial incentivaram a criação de novas tecnologias para converter as frações pesadas em frações leves mais valiosas compensando o custo da matéria-prima, sendo a era que desenvolveu processos de conversão.

Às proximidades do século XXI o que se percebeu foi a recente questão ambiental causando impacto nos negócios. Novas leis e regulamentações surgiram com o intuito de aumentar a qualidade dos subprodutos do petróleo, diminuindo o prejuízo ao meio ambiente. Desta forma, a especificação de tais produtos ficou bastante rigorosa, obrigando o desenvolvimento de processos de tratamento.

Como previamente enunciado essa linha do tempo permite que se conheça o desenvolvimento do refino e organização dos principais processos em três grupos: processos de separação, processos de conversão e processos de tratamento, os quais serão vistos mais detalhadamente a seguir.

### II.3.1 Processos de separação

Incluem-se nesta categoria as operações de destilação, extração, absorção, cristalização, adsorção, sendo os críticos a destilação (atmosférica e a vácuo e a extração).

A destilação atmosférica, embora na concepção geral seja o primeiro processo primário no refino, na verdade, não o é. Previamente à chegada na torre de destilação atmosférica a matéria-prima necessita ser tratada, pois contém um elevado teor de sal, que pode causar corrosão nos equipamentos e tubulações.

Portanto, ocorre uma remoção destes sais inorgânicos, com lavagem a água e soda cáustica, nas unidades de dessalgação.

Pela diferença de ponto de ebulição, as diferentes faixas de componentes químicos do petróleo vão sendo separadas ao longo da altura da torre. No topo, os gases como gás combustível (GC), composto de metano e etano basicamente e o gás liquefeito de petróleo (GLP), composto principalmente de propano, butano são obtidos. Algumas unidades são projetadas para separar os gases previamente nos tambores de pré-flash.

Do topo para o fundo da coluna, outras frações características são obtidas. A primeira fração líquida, a nafta engloba a faixa dos C5 até os C12, com ponto de ebulição final de 200°C, podendo ser matéria-prima para a petroquímica ou gasolina, se for especificada. A seguir, o querosene é o subproduto separado, determinado pelas frações de 200°C até 290°. A fração seguinte é a do diesel, principal combustível para a frota brasileira, que se estende até o ponto de ebulição final de 380°C. Há, ainda, uma última fração, bem pesada que são os combustíveis pesados, também chamados de gasóleos atmosféricos, que normalmente são utilizados para geração de frações mais leves através de processos químicos de craqueamento.

No fundo da coluna resta o resíduo atmosférico, o qual é encaminhado para a unidade de destilação à vácuo. Ao baixar a pressão do sistema, permite-se separar as frações mais leves da mistura do resíduo atmosférico a uma mesma temperatura, seguindo o conceito de pressão de vapor dos componentes.

Nesta torre de destilação a vácuo, há a separação nas seções superiores de destilados médios e mais abaixo os destilados pesados. Esses também são conhecidos como gasóleo leve, gasóleo pesado, gasóleo de vácuo, dentre outras denominações, dependendo da refinaria. O mais importante é que, em geral, estes

destilados são tratados e podem compor as correntes de características equivalentes obtidas na destilação atmosférica.

O terceiro mais importante processo de separação no refino é a extração a solvente, que está presente em diferentes momentos do refino. O princípio básico é a separação de fases mais interessantes do petróleo (mais leves) de outras mais pesadas, através da afinidade físico-química com solventes específicos.

Como exemplos de extração, há a separação de aromáticos, especialmente o benzeno, tolueno, xileno; desasfaltação a propano que através de propano remove leves do resíduo de vácuo eliminando como refinado (produto de fundo) resíduo asfáltico. Este último, por ser foco neste estudo, será visto com mais detalhes mais adiante, sendo, então o próximo passo os processos envolvendo reação química.

### II.3.2 Processos de conversão

Englobam o conjunto de processos que envolvem reações químicas que efetivamente modificam as moléculas contidas no petróleo. Há duas finalidades básicas motivando esses processos: alcançar as especificações cada vez mais rigorosas dos produtos do refino e converter frações pesadas de baixo valor agregado e frações mais leves, com maior valor agregado. Dentre os processos encontra-se: craqueamento, reforma e alquilação catalítica e coqueamento retardado.

O craqueamento converte gasóleos e resíduos em GLP e nafta, através da ruptura de ligações químicas, aumentando o lucro do refino. O princípio dessa tecnologia foi através do aquecimento – craqueamento térmico, por volta de 1915. As temperaturas que causam a quebra dessas frações pesadas são em torno de

400 e 600°C e o grande problema é a formação de coque nos fornos e na câmara de reação (CALDAS, 2008, p. 59).

Em substituição a este processo surgiu o craqueamento catalítico que, apesar de também haver envenenamento do catalisador com coque, há como ele ser regenerado aumentando a vida útil da unidade e do catalisador, tornando o processo viável. Apesar da temperatura do craqueamento catalítico ser apenas um pouco mais branda, a grande economia e segurança em relação às reações térmicas é a pressão, que se situa em torno de atmosférica em contrapartida à do craqueamento térmico que requer pressões de 2000 a 6000 kPa. Ainda, o craqueamento catalítico tem maior rendimento do que o térmico, sendo portanto mais vantajoso.

Outro processo, a reforma catalítica tem como principal objetivo aumentar a produção de aromáticos a partir da nafta direta da destilação atmosférica. Os aromáticos são insumo para a petroquímica, daí a importância deste processo, já que para a gasolina os aromáticos em geral são considerados contaminantes críticos.

A alquilação catalítica ocorre em meio ácido e serve para aumentar o peso molecular de isoparafinas. Essa reação foi motivada pelo interesse em gerar gasolina de aviação de maior qualidade, na segunda guerra mundial segundo Caldas (2008, p. 149).

O coqueamento retardado é um processo que utiliza os resíduos pesados, também conhecidos como fundo de barril. Quimicamente, pode ser entendido como um craqueamento térmico bem mais severo que os anteriores, onde há formação de frações voláteis como nafta, gasóleos mais leves e até um resíduo de GLP e, de fundo, o coque verde – nome dado ao coque produzido intencionalmente em

refinaria, que tem aplicação como combustível, semelhante ao carvão e para a indústria de alumínio ou aço.

### II.3.3 Processos de tratamento

São processos que visam a eliminação de contaminantes críticos, como o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. O maior deles é o hidrotreamento, havendo também a absorção com DEA/MEA, tratamento cáustico, tratamento MEROX e até a própria dessalgação, já mencionada no item II.3.1.

Como parte do hidrotreamento há diversas reações químicas nos diversos compostos orgânicos classificados como não-hidrocarbonetos no petróleo. Há a hidrodessulfurização, que é a hidrogenação de compostos de enxofre, obtendo como produtos o ácido sulfídrico e hidrocarbonetos. A hidrodessnitrogenação e hidrodessoxigenação, analogamente, removem o nitrogênio e o oxigênio. Há, ainda, reações de saturação tanto de aromáticos, que são convertidos a cicloalcanos, quanto de olefinas, sendo levadas a hidrocarbonetos.

O tratamento com MEA/DEA é utilizado para remoção de contaminantes de frações leves obtidas no refino. MEA e DEA significam, respectivamente, monoetanolamina e dietanolamina e são compostos químicos (aminas) que servem como agentes de absorção de ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e gás carbônico ( $CO_2$ ). Assim, é uma unidade que complementa o hidrotreamento, que gera  $H_2S$  ou pode servir para tratar o GLP e gás combustível obtido.

Há, ainda, o tratamento cáustico que remove principalmente H<sub>2</sub>S de frações como o GLP e nafta, além de eliminar alguns outros contaminantes como ácidos naftênicos e fenóis.

Por fim, o tratamento MEROX (MERCaptans OXidation) atua na remoção de mercaptans através de reação de oxidação em faixas do petróleo como o GLP, naftas e querosene.

Desta forma, encerram-se, portanto, os principais processos de refino que são utilizados tornando-se o objetivo, agora, o foco no processo de extração de frações leves do resíduo de vácuo, com a apresentação das tecnologias utilizadas em estado-da-arte, incluindo, ainda, a motivação para o uso de fluidos supercríticos nas operações de extração no refino.

## **II.4 Extração com Solventes**

O resíduo de vácuo é um derivado pesado do petróleo, sem muito valor agregado nem utilização nobre. O crescente aumento do preço do barril do petróleo, historicamente, motivou toda indústria do petróleo a desenvolver novas tecnologias que valorizassem tais frações do petróleo, nas chamadas tecnologias de fundo-de-barril. Atualmente, consegue-se obter componentes leves do petróleo a partir desse resíduo de vácuo, tornando o refino ainda mais lucrativo.

Valendo-se do princípio que o resíduo de vácuo ainda contém leves misturados, no entanto, a mistura tem elevadíssimo ponto de ebulição final, ou ponto de corte, na curva TBP, em torno de 570°C (MEYERS, 2003), a separação através da destilação é inviabilizada. Por isso, outra propriedade físico-química deve ser levada em consideração.



Frações mais leves têm grande afinidade, explicada pela termodinâmica, com solventes compostos de hidrocarbonetos bastante leves, como o propano, butano, pentano e suas diversas misturas. Desta forma, viabiliza-se o desenvolvimento de uma extração líquido-líquido do resíduo de vácuo.

Outro comportamento motivador para essa operação de separação é que os contaminantes do petróleo como enxofre, nitrogênio e metais destacando o níquel e vanádio, estão nas frações mais pesadas do resíduo de vácuo (aromáticos e naftênicos de cadeias longas), permitindo que se obtenha um extrato com baixo teor desses compostos indesejáveis.

Como subprodutos das unidades de extração com solvente, obtêm-se basicamente duas correntes: no topo, o extrato, que na tecnologia de refino recebe vários nomes, mas o mais geral seria óleo desasfaltado e o fundo, refinado, o resíduo asfáltico, também comumente chamado de piche.

Em geral, o óleo desasfaltado pode seguir para unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC) e/ou para unidades de hidrodessulfurização, hidrotreatamento, para remover contaminantes e, subseqüentemente, sofrer reações para obtenção de frações mais leves, de maior valor comercial.

O piche, embora bastante desvalorizado, também encontra aplicações. Ele pode ser misturado a óleos menos nobres para servir como combustível na própria refinaria, o que seria uma economia energética, contudo, há que se notar que há compostos de enxofre, que liberariam dióxido de enxofre, poluente atmosférico altamente regulado por leis ambientais.

Uma alternativa mais limpa é a utilização deste resíduo como componente da mistura que gera o asfalto comercial, visto que ele apresenta características importantes para tal finalidade.

Por fim, outra tecnologia também interessante seria a transformação do piche em gás de síntese, matéria prima para a petroquímica e fonte de hidrogênio utilizado em diversos processos do refino (MEYERS, 2003).

#### II.4.1 Qualidade x quantidade de leves

O produto chave da extração a solvente é o óleo desasfaltado, com maior valor comercial. E, neste momento é que surge um equilíbrio, o qual os engenheiros devem saber ponderar.

Para um extrato com maior qualidade, com teor baixo de contaminantes e produto mais leve possível, a solubilidade do solvente deve ser menor em relação aos mais pesados, tendo maior afinidade com hidrocarbonetos cada vez mais leves e deixando no refinado as frações pesadas. Desta forma, haverá diminuição no volume de extrato obtido, uma vez que se optou por maior qualidade.

O caso oposto também é válido. Caso o extrato seja matéria prima de uma unidade adjacente que não requeira uma especificação tão crítica, pode-se aumentar a solubilidade do solvente em relação aos compostos mais pesados. Para isso altera-se a composição misturando com hidrocarbonetos mais pesados o que aumentaria a afinidade do solvente com compostos mais pesados da carga e, portanto, teria em seu extrato maiores teores de contaminantes e maior densidade.

Há estudos sobre este comportamento que geram gráficos relacionando o rendimento volumétrico percentual do extrato contra a razão da concentração de contaminantes nos casos mínimos, médios e máximos, caracterizados pela criticidade das características do resíduo de vácuo analisado (MEYERS, 2003).

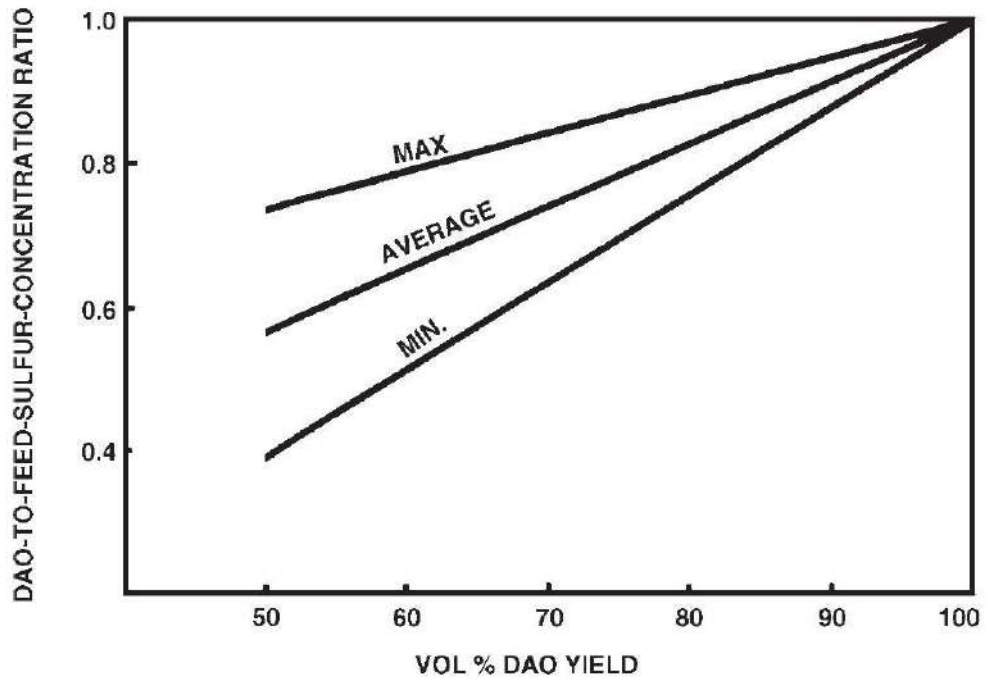


Figura 2 – Razão entre teor de enxofre no DAO e na carga por volume de DAO obtido. (MEYERS, 2003)

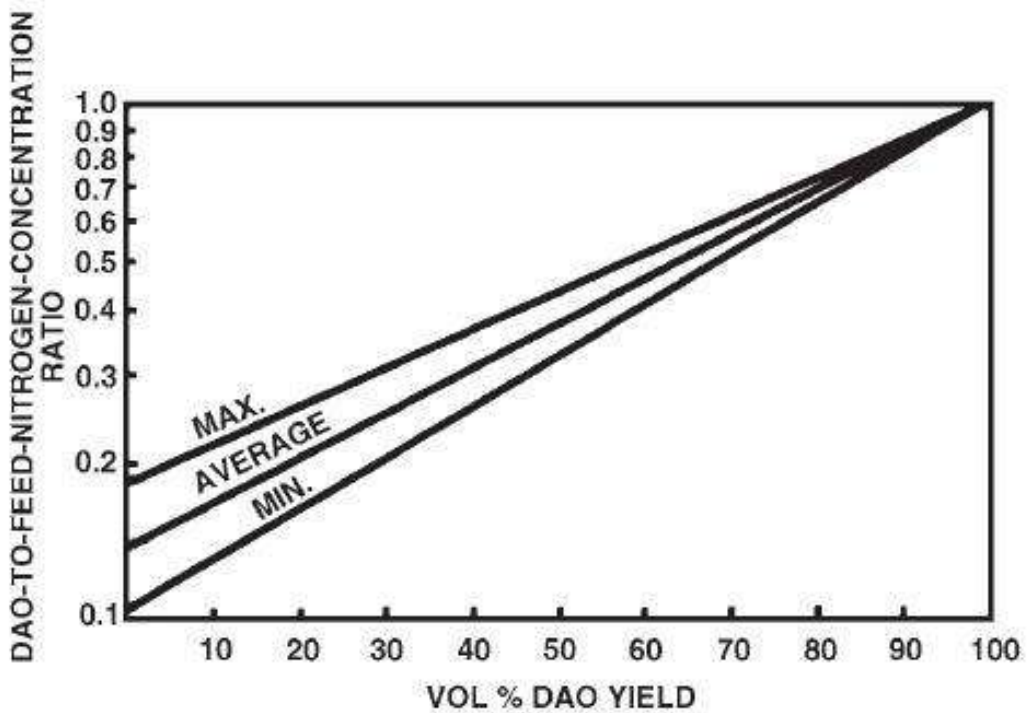


Figura 3 - Razão entre teor de nitrogênio no DAO e na carga por volume de DAO obtido. (MEYERS, 2003)

## Capítulo III - Processo de Extração com Solventes

A variedade de resíduos a serem submetidos à extração e as condições operacionais levam a uma variedade de fluxogramas possíveis. Contudo, como base para este estudo, utilizar-se-á o fluxograma do processo UOP/FWUSA SDA (*solvent deasphalting*), tecnologia desenvolvida pela empresa Universal Oil Products (UOP) em parceria com a empresa Foster Wheeler (FW) dos Estados Unidos.

Basicamente, na torre extratora ocorre o processo de transferência de massa entre o resíduo de vácuo e o solvente. No topo, a fração leve é aquecida pela integração energética proposta no fluxograma e por um forno a óleo combustível. Assim, atinge condições em que o solvente evapora, no separador, seguindo para reciclo no processo e o óleo desasfaltado, do inglês *deasphalted oil (DAO)*, segue para uma torre de esgotamento para remoção do solvente residual que também vai para o reciclo. O piche, em inglês *pitch*, obtido como refinado é também aquecido e segue para uma torre de esgotamento com a mesma finalidade citada acima.

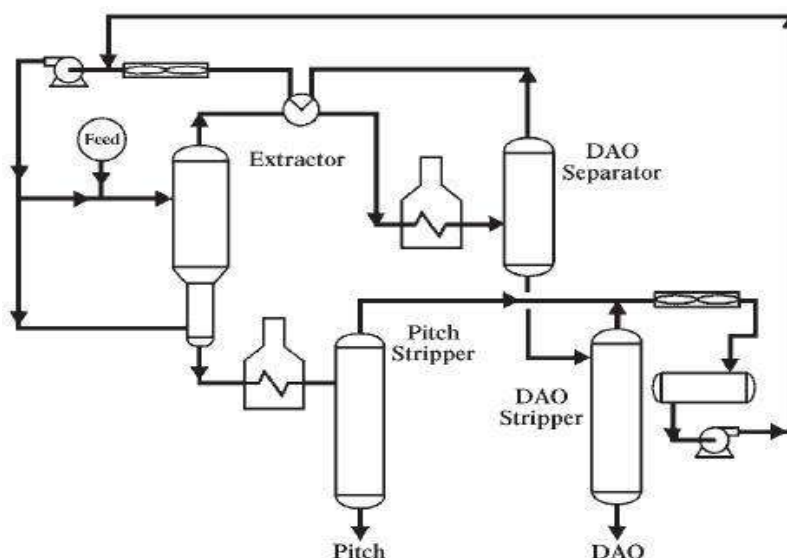


Figura 4 – Fluxograma-resumo do Processo de Extração a Solvente.

(MEYERS, 2003)

Na torre de extração, etapa mais importante do fluxograma modelo acima, há variáveis críticas que são a temperatura, pressão, composição do solvente e eficiência de extração.

A pressão é escolhida de forma que se garanta que nas condições do processo haja somente fase líquida. Por sua vez, a temperatura é um parâmetro que é escolhido de acordo com dualidade exposta no item II.4.1, visto que ao aumentar a temperatura o solvente tende a ter menor solubilidade. (MEYERS, 2003).

No que se refere à composição do solvente, quanto mais pesado ele for, maior afinidade com frações pesadas e maior rendimento volumétrico, contudo, menor qualidade do produto,

A eficiência de extração é um fator ligado à proporção solvente/carga. Dentre as possibilidades, a proporção volumétrica entre solvente e resíduo de vácuo varia de 3:1 até valores mais altos como 15:1. O aumento desta razão e a quantidade do produto, todavia, implica no custo do processo, requerendo quantidades muito elevadas de solvente.

### III.1.1 As torres extratoras

O histórico de torres de extração líquido-líquido na desasfaltação pode ser resumido em três fases. Primeiro, havia misturadores mais simples com agitação, que equivalem a um estágio de separação, apenas. Contudo, a seguir, surgiram as torres em contra-corrente, onde no topo há admissão da carga, neste caso, o resíduo de vácuo e no fundo, há bombeamento do solvente selecionado.

O solvente opera em vazões bem maiores que a carga, sendo que esta passa por um distribuidor para formar gotas que aumentam a superfície de contato e promovem uma mais eficaz transferência de massa. Desta forma, o solvente passa a conter as frações leves e no fundo, o piche continuamente coalesce sendo removido com solvente residual.

Há ainda, sistema de agitação por discos que promove convecção, favorecendo a transferência de massa, contudo, muita agitação promove maior solubilização da carga, diminuindo, novamente, a qualidade do extrato.

Uma técnica notável nestas extratoras é a forma utilizada para se melhorar o rendimento e o tempo de residência da carga. O funcionamento é análogo ao reciclo das torres de destilação. Há o estabelecimento de um gradiente de temperatura do fundo para o topo, culminando no topo, bem mais aquecido, o que faz com que a elevada temperatura diminua a solubilidade do solvente, melhorando a qualidade do extrato, sem alterar o rendimento.

### **III.2 Os fluidos supercríticos**

Recentes descobertas mostram que o futuro da extração na desasfaltação a solvente de refinarias deve ser substituída por técnicas semelhantes que utilizam fluidos supercríticos. Portanto, é importante que se conheça o que são estes promissores solventes, para então se conhecer o processo detalhadamente, que será utilizado neste estudo como base para a simulação.

Segundo Dadashev (2000), há um século, estudos envolvendo fluidos supercríticos estão sendo desenvolvidos. Os primeiros estudos focaram a descoberta das interessantes propriedades que podem ser obtidas ao se utilizar

fluidos nas condições supercríticas. A mais notável delas é a capacidade de se aumentar a solubilidade e seletividade de compostos quando comparada à utilização do mesmo solvente, em condições subcríticas, no estado líquido da matéria (DAINTREE, 2007).

Mais recentemente, nos anos 80 em diante diversas aplicações industriais para fluidos supercríticos têm surgido. A extração supercrítica utiliza permite um alto rendimento e elevada seletividade, o que torna os produtos melhores, quando comparados à extração a solvente convencional.

Exatamente pelo motivo acima citado, a indústria de alimentos é uma das que mais ganhou com esta recente tecnologia. Por exemplo, a remoção da cafeína de chás e cafés para a produção de produtos descafeinados evoluiu muito, pois a extração convencional alterava gosto, odor e outras propriedades do produto final. Já a extração supercrítica, bastante seletiva, permite que se evite a alteração da composição, extraíndo apenas a cafeína.

Neste contexto, outras áreas também estão utilizando extração supercrítica como a de produção de óleos essenciais e aromas obtidos de produtos naturais, remoção de poluentes ambientais e até para fins analíticos devido à pureza dos produtos extraídos (DAINTREE, 2007).

Zougagh (2004) mostrou existe a seguinte distribuição entre os usos da extração supercrítica em diferentes áreas, conforme a figura abaixo:

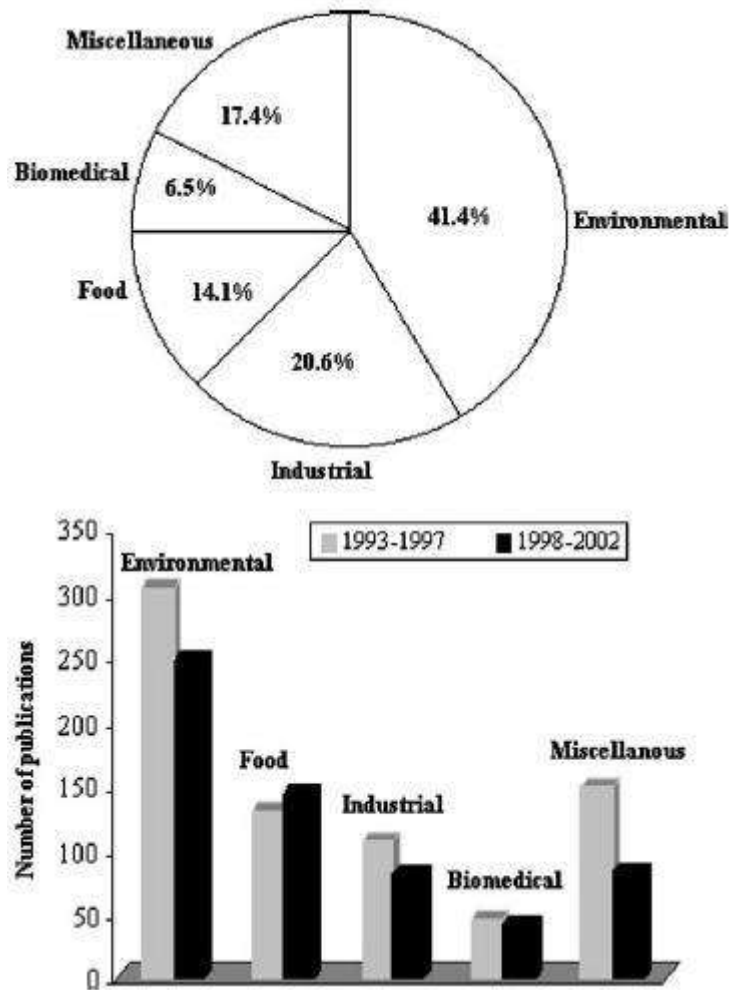


Figura 5 – Extração supercrítica nas diversas áreas (DAINTREE, 2007)

Contudo, em outras áreas a extração supercrítica também se desenvolveu. Na indústria do refino, a primeira patente foi registrada em 1943, por Messmore, que propôs o uso de hidrocarbonetos em condições supercríticas para a desasfaltação de óleo (DAINTREE, 2007).

Comparando fluidos supercríticos de determinada composição com líquidos subcríticos, os principais ganhos, em relação às propriedades termodinâmicas são o coeficiente de difusividade, que aumenta devido ao fluido supercrítico estar a elevada pressão, no entanto, sem liquefazer, estando as moléculas mais afastadas que no líquido sendo capaz, então, de difundir-se melhor, em sólidos e superfícies



porosas; menor tensão superficial e viscosidade, permitindo um melhor escoamento em regiões porosas; menor densidade, pelas moléculas não estarem tão próximas quanto no estado líquido.

Concluindo, sem excessivas ferramentas termodinâmicas e demonstrações, pode-se entender que os fluidos supercríticos são tais que apresentam propriedades intermediárias entre o estado gasoso e estado líquido de mesma composição. Analisando individualmente cada propriedade, perde-se de um lado, mas ganha-se de outro.

Atualmente, há uma vasta gama de componentes químicos utilizados como supercríticos, especialmente o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que não tem custo de produção, é fator do efeito estufa, não é explosivo e nem tóxico. Há, ainda, os hidrocarbonetos leves, como propano, n-butano, i-butano, n-pentano, estes utilizados principalmente na desasfaltação com solvente supercrítico, proposto neste estudo.

Outra vantagem apreciável da utilização de solventes supercríticos é a questão da recuperação do mesmo. Enquanto plantas de solventes convencionais têm elevado consumo de utilidades como vapor, eletricidade para esgotar o solvente, os solventes supercríticos permitem a recuperação em elevados rendimentos com pequenas variações de temperatura e pressão, bastando apenas sair da faixa supercrítica para a subcrítica, quando as propriedades mudam abruptamente e a solubilidade decai, formando duas fases.

### III.3 O Processo ROSE™

O processo ROSE™<sup>1</sup> foi desenvolvido e comercializado inicialmente pela *Kerr-McGee Corporation*, em 1979. Passados dezesseis anos, a *Kellogg Brown & Root, Inc.* (KBR) adquiriu a tecnologia da *Kerr-McGee*. Estima-se que atualmente haja 33 plantas instaladas, totalizando uma capacidade de tratamento de 600.000 barris por dia (MEYERS, 2003).

Com relação aos processos clássicos de extração a solvente, o ROSE™ garante maior qualidade e rendimento do óleo desasfaltado e resíduo de vácuo, garantindo matéria-prima para misturas combustíveis ou carga para fabricação de asfalto, flexibilidade de processo através da variação da composição do solvente e tendo boa aceitação para diversos resíduos de vácuo a serem tratados.

Como vantagem, também, há a economia de utilidades pelo já citado esquema de recuperação de solvente. Estima-se que entre utilidades como vapor, energia, combustível e água de resfriamento, haja uma economia em torno de 40% a 70% nos custos comparados a plantas tradicionais de desasfaltação, (MEYERS, 2003) como será mostrado mais adiante e, também, será alvo neste estudo.

#### III.3.1 Descrição do processo proposto

Para facilitar a compreensão do processo este pode ser subdividido em três etapas. A primeira, principal, será chamada daqui em diante de seção de separação. A segunda, a seção de pré-flash, que antecede a última seção, chamada de seção de esgotamento. Guardadas as pequenas diferenças de processo, todas as seções

---

<sup>1</sup> ROSE - Residuum Oil Supercritical Extraction

apresentam tratamento equivalente tanto para o produto de topo da extração, o óleo desasfaltado, quanto para o resíduo asfáltico.

Na seção de separação, há a entrada da matéria-prima (resíduo de vácuo), em elevada temperatura que segue para o topo da torre extratora. Antes da admissão na torre, há uma prévia mistura de solvente recuperado que já antecipa a transferência de massa e reduz a temperatura da carga. Há também admissão do solvente recuperado no fundo da extratora, para ocorrer a separação supercrítica em contra-corrente, aumentando a eficiência do processo. Tanto para o solvente quanto para o resíduo de vácuo, há bombas que servem para propulsionar os fluidos e para levar à condição de pressão elevada desejada para operação.

A carga do topo realiza troca térmica sendo resfriada pelo resíduo asfáltico e solvente (obtido no fundo da torre de extração). Novamente, o objetivo é o controle da temperatura do processo de separação, sem utilizar utilidades, através da integração energética.

Para fins quantitativos, há menos de um volume de solvente dissolvido por volume de resíduo asfáltico no efluente da torre extratora. Este efluente segue para a segunda seção, de pré-flash, após resfriar a carga para extração supercrítica.

O resfriamento da carga é crítico, pois temperaturas muito acima do projetado levam a uma diminuição da produtividade de óleo desasfaltado, embora melhore a qualidade do mesmo. Do outro lado, temperaturas abaixo do esperado aumentam a produtividade, porém diminuem a qualidade do produto, como explicado no item II.4.1.

No topo, há saída do solvente rico em óleo desasfaltado, que segue para uma bateria tripla de trocadores de calor em série, antes de seguir para o separador de solvente e óleo desasfaltado. O primeiro trocador de calor resfria o solvente

separado no vaso adjacente à bateria. O segundo trocador de calor resfria o óleo desasfaltado já tratado para unidades subseqüentes e o terceiro utiliza alguma utilidade (como vapor), para fornecer a carga térmica não obtida nas duas integrações energéticas a montante.

Essa bateria tem como função aumentar a temperatura da mistura de solvente e óleo desasfaltado a valores bem acima da temperatura crítica. Assim, afastando-se da faixa supercrítica o solvente vai ficando com densidade bastante baixa, perdendo sua solubilidade, ficando mais próximo ao comportamento dos gases. Então, no vaso de separação do solvente, há separação de aproximadamente 85% a 93% de eficiência.

O solvente recuperado é então resfriado em resfriadores (*air-coolers*) e recirculado ao processo.

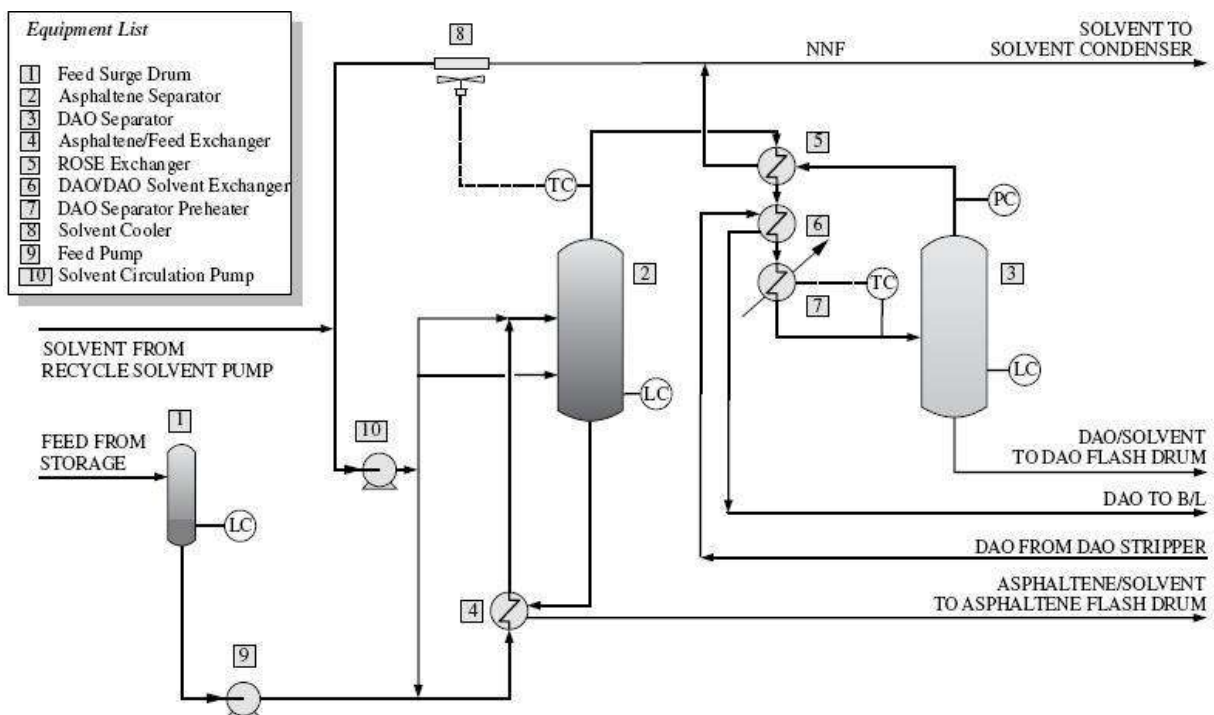


Figura 6 – Fluxograma da seção de Separação. (MEYERS, 2003).

A segunda seção é complementar à terceira e serve apenas para remover algum solvente residual, do óleo desasfaltado no tambor de flash de óleo e do resíduo asfáltico no tambor de flash do resíduo asfáltico. Há duas diferenças apenas entre os dois produtos tratados nesta unidade. Uma é que no efluente do flash do leve, que é óleo desasfaltado com resíduos de solvente, há um trocador de calor que aquece esta que será a carga da torre de esgotamento da terceira seção e ainda na carga do flash do resíduo de vácuo contendo solvente há um trocador de calor para aquecer a carga, a fim de deixar na temperatura projetada para o flash.

As frações gasosas obtidas no flash são solventes puros, que são resfriados até serem condensados e são armazenados em um vaso de solvente para seguir para uma bomba do sistema de recirculação de solvente.

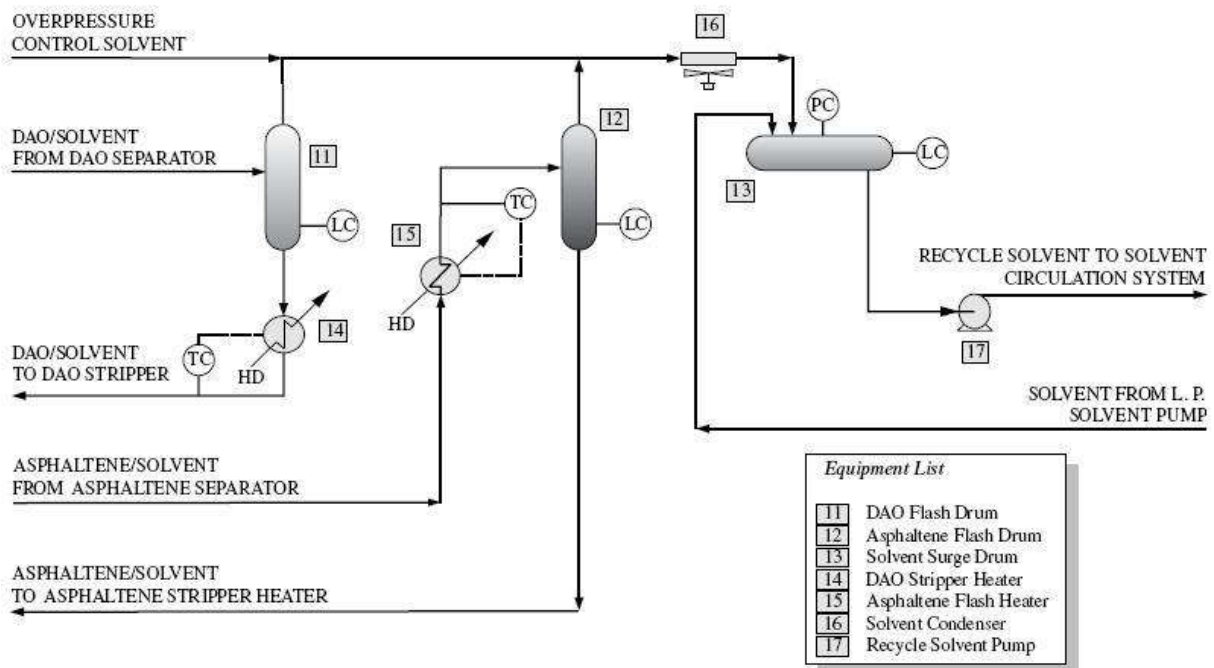


Figura 7 – Fluxograma da Seção de Pré-Flash. (MEYERS, 2003).

Na seção de esgotamento, os dois produtos são tratados da mesma forma, variando apenas as condições operacionais. O óleo desasfaltado já havia sido

aquecido na seção anterior e o resíduo asfáltico é aquecido antes da entrada na torre de esgotamento.

Nas torres de esgotamento é utilizado vapor d'água a uma vazão constante de 0,5 lb/h por barril produzido diariamente de óleo desasfaltado. É importante que a temperatura do vapor esteja bem acima da temperatura da torre, pois caso haja resfriamento da carga, há a possibilidade de interromper o processo e caso haja condensação de vapor, pode haver problemas como corrosão e incrustação. Os produtos de topo, água e solvente obtido são condensados em um resfriador e seguem para um vaso separador de água ácida para tratamento e o solvente isento de água, que segue para o vaso de solvente da seção de pré-flash. Neste vaso há a adição de solvente que complementa eventuais perdas, para manter o balanço de massa de solvente da unidade constante.

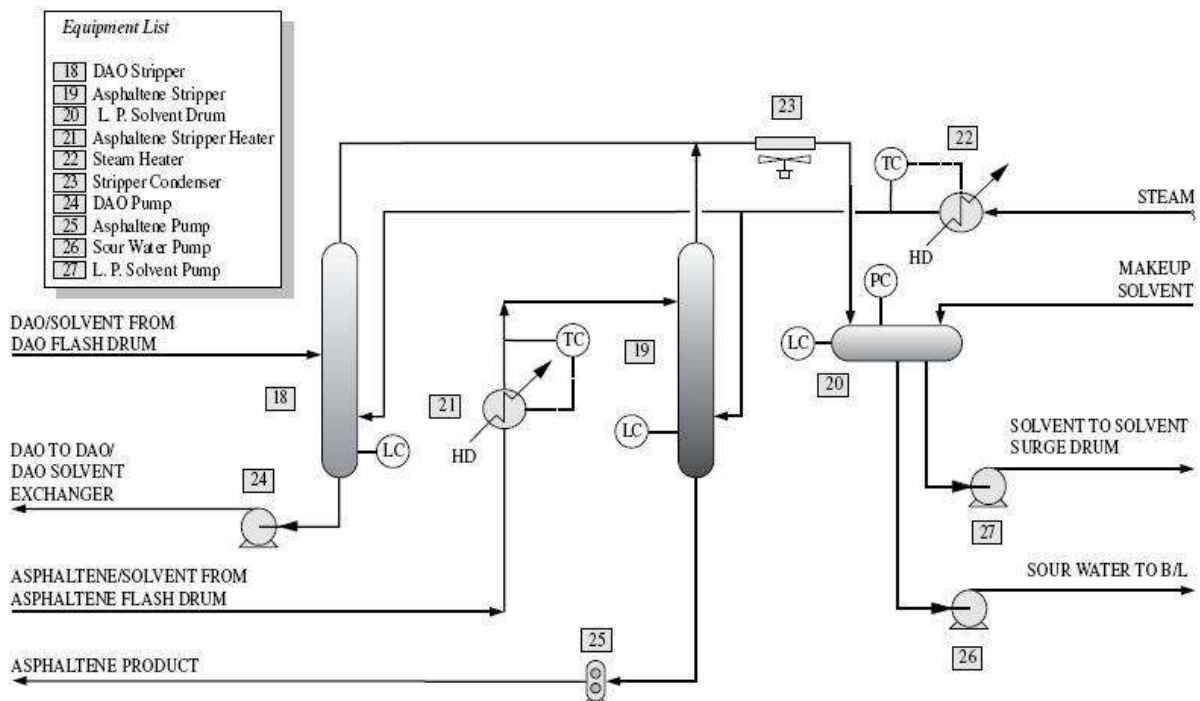


Figura 8 – Fluxograma da Seção de Esgotamento. (MEYERS, 2003).

Então, encerra-se a descrição da unidade proposta que será utilizada para simulação neste estudo. A variação em questão será quanto ao solvente utilizado. Enquanto, no processo ROSE™ são utilizadas misturas de propano, n-butano, i-butano e n-pentano em proporções fixas, a proposta será utilizar um subproduto da refinaria que contém composição bastante semelhante porém não é fixa – o gás liquefeito de petróleo (GLP). A vantagem é que o GLP serve, atualmente, como gás de cozinha, não sendo uma aplicação com elevado valor agregado.

### III.3.2 Contaminantes residuais no óleo desasfaltado

Uma análise importante, que também foi feita no item II.4.1 para a extração a solvente clássica é a identificação do teor de contaminantes, diretamente ligada à qualidade do produto. Como mencionado, quanto maior a qualidade requisitada, menor será o volume obtido percentual de óleo desasfaltado (DAO), considerado o fator chave de rendimento neste processo.

Meyers (2003) apresenta um gráfico típico de teor de contaminantes contra o percentual de DAO obtido, conforme figura a seguir.

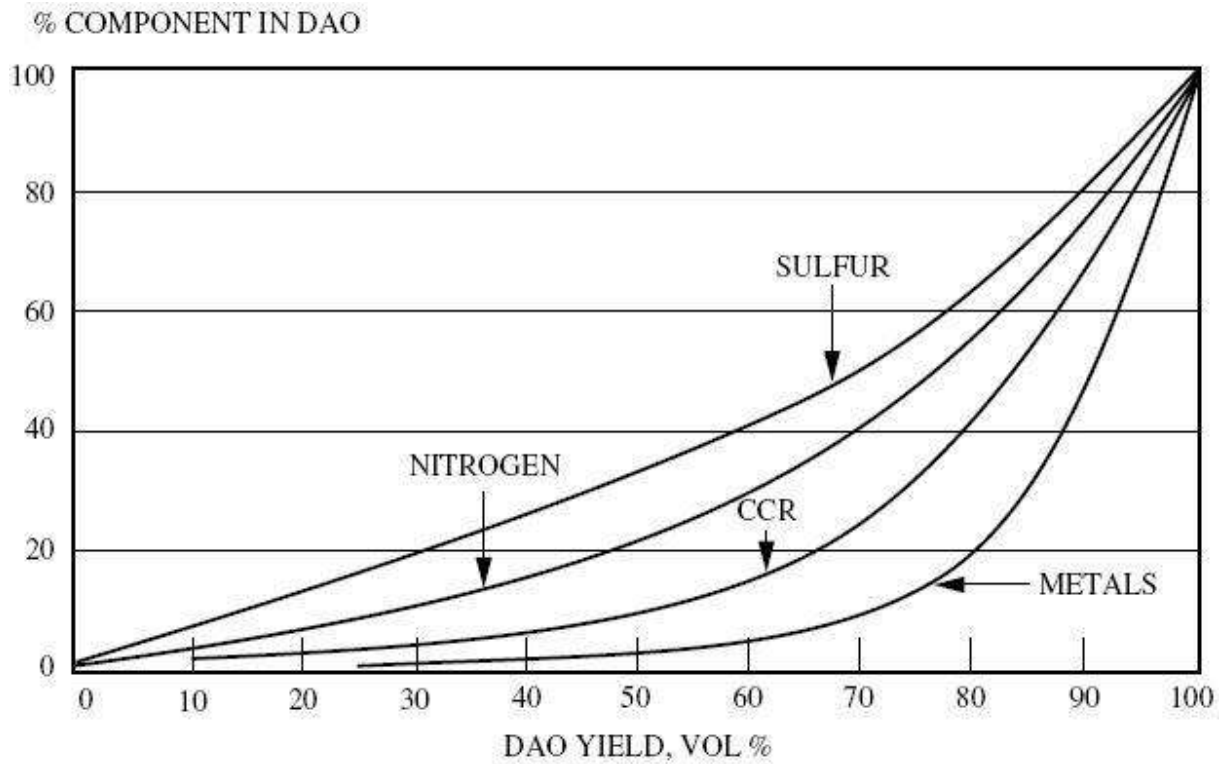


Figura 9 – Teor de contaminantes x Rendimento de óleo desasfaltado.  
(Meyers, 2003).

Sendo o processo de extração supercrítica utilizado para o presente estudo, ao final, na discussão dos resultados este tópico será retomado para comparação e validação do que foi simulado.



## Capítulo IV - Modelagem Termodinâmica e Simulação

Neste estudo utilizou-se como ferramenta o simulador comercial HYSYS® e, portanto, os pacotes termodinâmicos contidos no mesmo, que serão abordados a seguir.

### IV.1 Modelos Termodinâmicos

Antes da elaboração do fluxograma, no ambiente de simulação, deve-se determinar o pacote termodinâmico a ser utilizado, na estimativa das propriedades dos componentes utilizados na simulação.

Para óleo, gás e aplicações petroquímicas, a equação de estado de Peng-Robinson (PR) é a mais recomendada cobrindo uma vasta faixa de condições, sistemas monofásicos, bifásicos com alto grau de confiabilidade. (ASPEN TECHNOLOGY, 2004)

**TABELA 4** – Pressão e temperatura adequadas aos modelos

Modelo e margem de operabilidade				
Método	Temp. (°F)	Temp (°C)	Pressão (psia)	Pressão (kPa)
Peng-Robinson (PR)	>-456	>-271	<15000	<100000
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	>-225	>-143	<5000	<35000

(ASPEN TECHNOLOGY, 2004)

Embora os cálculos das propriedades termodinâmicas sejam feitos automaticamente pelo simulador, é importante ter conhecimento de como estão

sendo calculados, para entendê-lo melhor e poder contestar algum resultado não satisfatório. Desta forma, a lista a seguir apresenta a equação de estado proposta por Peng-Robinson e cálculo de parâmetros pertencentes a ela.

A equação de estado de Peng-Robinson é expressa por:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)}$$

Onde:

P é pressão;

R é a constante universal dos gases;

T é a temperatura;

V é o volume;

a e b são os dois parâmetros do modelo.

Os parâmetros de Peng-Robinson a e b são dependentes da característica do composto em questão puro. Contudo, também é possível estimá-lo para misturas, que é a maior parte dos casos da presente simulação. Para tal, há as chamadas regras de mistura, que requerem alguns outros parâmetros.

Desta forma, o parâmetro  $\underline{a}$  da mistura é calculado conforme a regra de mistura abaixo:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

Onde:

Os índices i e j são os componentes (1, 2, 3, etc);

$x_i$  e  $x_j$  são a fração molar respectiva de cada componente i ou j, respectivamente;

$a_i$  e  $a_j$  são os parâmetros a do modelo calculados para cada componente i ou j, respectivamente;

$k_{ij}$  é o parâmetro de interação entre os componentes  $i$  e  $j$  na mistura, que podem afetar consideravelmente as estimativas do modelo e diminuir a confiabilidade do mesmo. O HYSYS® já fornece estes parâmetros de interação para compostos mais usuais ou estima em casos mais específicos. (ASPEN TECHNOLOGY, 2004).

As determinações de  $a_i$  e  $\alpha_i$  são realizadas pelo produto:

$$a_{ci} \alpha_i$$

Sendo que  $a_{ci}$  e  $\alpha_i$  são calculados respectivamente por:

$$0.457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \text{ e } \alpha_i^{0.5} = 1 + m_i(1 - T_{ri}^{0.5})$$

Onde:

$T_{ci}$  é a temperatura crítica do componente  $i$ ;

$P_{ci}$  é a pressão crítica do componente  $i$ ;

$T_{ri}$  é a temperatura reduzida do componente  $i$ .

Ainda,  $m_i$  é função do fator acêntrico  $\omega$ :

$$0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$$

ou, se o fator acêntrico for maior que 0,49:

$$0.379642 + (1.48503 - (0.164423 - 1.016666\omega_i)\omega_i)\omega_i$$

De forma semelhante, para o outro parâmetro de PR, o  $\underline{b}$ :

$$\sum_{i=1}^N x_i b_i$$

E para o cálculo de  $b_i$ :

$$0.077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

Em relação aos modelos utilizados, outro tópico importante é a modelagem do resíduo de vácuo a ser utilizado na extração supercrítica. Isto porque, como já citado na revisão bibliográfica, a complexidade desta mistura é tamanha que não há ensaios analíticos que identifiquem todos os componentes do resíduo de vácuo. Portanto, a solução que é fornecida pelo HYSYS® é a geração de um composto que represente o resíduo de vácuo.

Através da curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) ou *TBP*, no inglês, há um procedimento para gerar uma quantidade finita e razoável de componentes fictícios, que por isso levam o nome de pseudo-componentes, representando a mistura.

Desta forma, para este estudo foi usada uma amostra de resíduo de vácuo oriunda do petróleo Marlim, pesado e bastante produzido e processado no Brasil.

A curva PEV do mesmo foi gerada pela tabela a seguir:

**TABELA 5** – Curva PEV do Resíduo de Vácuo do Petróleo Marlim

% mássica	Temperatura (°C)
0	506
5	544
10	557
20	573
30	586
40	597
50	609

% mássica	Temperatura (°C)
60	621
70	635
80	652
90	678
95	699
Ponto final de ebulição	736

(Petrobras)

Então, no ambiente de simulação, cria-se os pseudo-componentes, apresentados na tabela abaixo:

**TABELA 6 – Curva PEV do Resíduo de Vácuo do Petróleo Marlim**

Pseudo- Componente	Composição Molar	Ponto de Ebulição (°C)	Peso de Molecular	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade a 40°C (cP)	Viscosidade a 100°C (cP)
NBP_530	0,065	530,03	537,59	929,54	426,61	18,30
NBP_568	0,241	567,74	605,68	944,85	2161,98	41,49
NBP_601	0,332	600,77	659,49	957,20	5575,28	85,11
NBP_637	0,220	636,93	722,84	970,13	13841,51	205,10
NBP_674	0,098	674,08	784,14	982,60	39037,17	553,63
NBP_713	0,043	713,48	846,22	994,83	129874,19	1726,46

(HYSYS®)

Desta forma, há a curva PEV originária dos dados fornecidos na TABELA 5 e a curva gerada pelo simulador com a utilização dos pseudo-componentes, o que confirma a boa caracterização do resíduo de vácuo para a simulação.

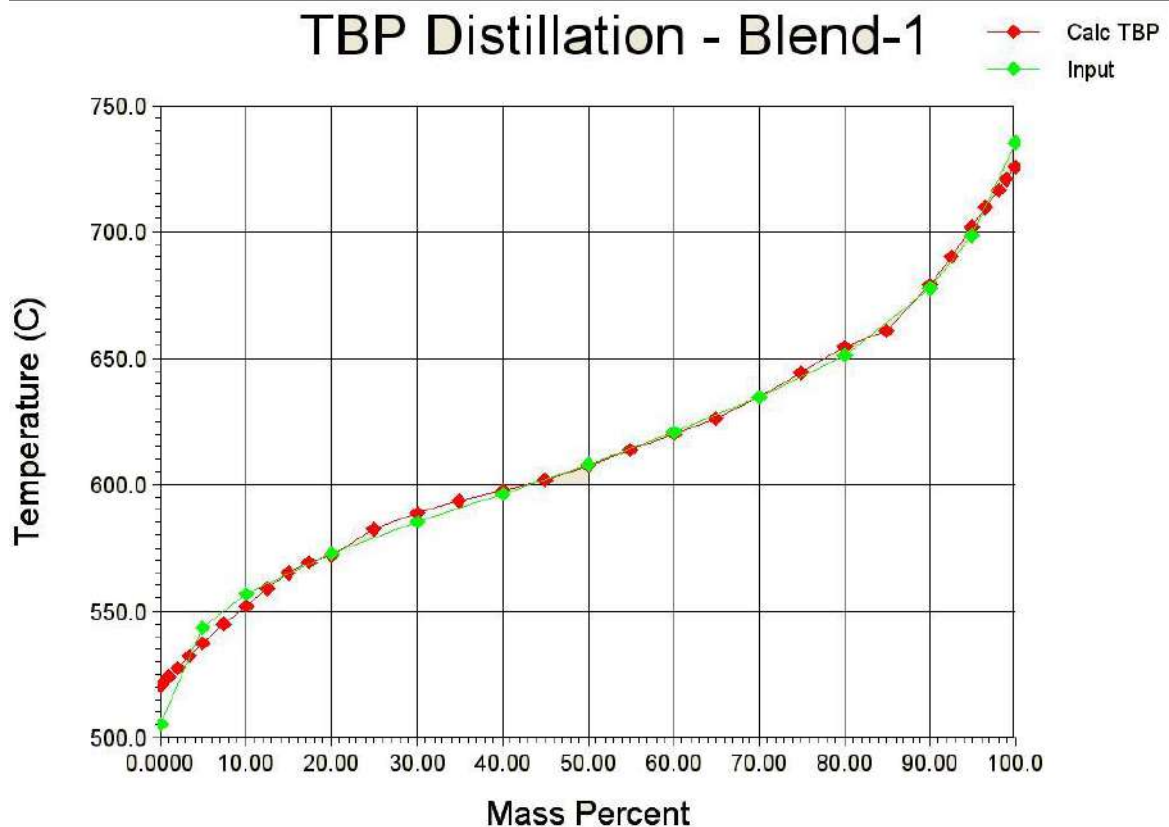


Figura 10 – Curvas PEV fornecida (verde) e calculada (vermelho). (HYSYS®).

## IV.2 Simulação no HYSYS®

Tendo sido escolhido o pacote de propriedades termodinâmicas, o próximo passo é a construção do fluxograma e a entrada de dados. A referência para a construção do fluxograma é o processo ROSE™, descrito no item III.3.

Toda simulação foi realizada em estado estacionário, não contemplando a dinâmica do processo, apenas o balanço de massa e energia.

Três simulações em paralelo, partindo do mesmo fluxograma, foram realizadas. O parâmetro chave que foi utilizado para as comparações e discussões subsequentes foi a escolha do solvente utilizado. Para o primeiro ensaio, a extração

supercrítica foi realizada com propano, o segundo com n-pentano e, por terceiro e último, o objeto-alvo deste estudo – o GLP como fluido supercrítico de extração.

As simulações com propano e n-pentano foram propostas partindo do princípio que são compostos químicos de extremidade no GLP, ou seja, o propano o mais leve, presente em quantidades razoáveis e mais aplicado industrialmente e o n-pentano, o mais pesado embora em menor quantidade no GLP.

Devido à falta de dados reais e ao tamanho do fluxograma proposto, algumas simplificações e adaptações foram necessárias, contudo, atentou-se para se preservar ao máximo a fidelidade das operações críticas do processo, permitindo um estudo que não fique muito subjetivo e arbitrário.

Portanto, o fluxograma simplificado contém as seguintes modificações:

- Não foi utilizada água de resfriamento nem vapor saturado para trocas térmicas, utilizando-se somente resfriadores ou aquecedores para o cálculo da carga térmica necessária para atingir o diferencial de temperatura desejado;
- Os air-coolers sugeridos foram substituídos por resfriadores visto que não considera-se escopo deste estudo o dimensionamento de tais equipamentos, o que poderia tornar muito extenso. Portanto, resfriadores cumpriram o papel fundamental;
- Perdas de carga nas linhas e nos equipamento foram desprezadas, considerando escoamento ideal, embora não seja tão condizente com a realidade, uma vez que há fluidos bastante viscosos, como o resíduo de vácuo;
- Eliminação de algumas bombas, exatamente pelo mesmo motivo exposto acima;

- Eliminação de trocadores de calor, como a substituição da bateria tripla de trocadores, pois dados confiáveis de operação não estavam disponíveis. Optou-se então, por substituir a bateria tripla por apenas um aquecedor.

Basicamente, o fluxograma elaborado contempla as três grandes etapas: seção de separação DAO/Asfalteno, pré-flash e esgotamento com vapor superaquecido.

Na Figura 11, o andamento do processo ocorre da esquerda para a direita. Começando na corrente SOLV-1, que é pressurizada na bomba P-101 e dividida, para se misturar ao resíduo proveniente da unidade adjacente de destilação à vácuo (VR-1), que também necessita ter sua pressão elevada. Para facilitar o escoamento, parte do solvente é misturada ao resíduo de vácuo antes da admissão na torre de extração supercrítica – T-100.

Os produtos da extração são, no topo, o extrato contendo solvente e óleo desasfaltado (DAO) para a seção de flash. As linhas contendo solvente e DAO são chamadas de DAOSOLV-X e, analogamente, as linhas do refinado de resíduo asfáltico são chamadas de ASFSOLV-X.

A segunda seção contempla dois vasos de flash: V-100 para o óleo desasfaltado e V-101 para o asfalteno. Como produtos vapor, o solvente com teor baixo de contaminantes, que será tratado e reciclado ao processo. Como produto líquido, os subprodutos da desasfaltação supercrítica, com baixo teor de solvente, que seguem para a seção de esgotamento.

Nesta seção há duas absorvedoras (T-101 e T-103) que usam como fluido vapor superaquecido que não pode se condensar, uma vez que isso causaria corrosão e incrustação, graves problemas operacionais.



No topo, há o solvente residual com vapor e algum resíduo de óleo desasfaltado ou de asfaltenos, embora seja pequeno, como será visto nos resultados. Estas linhas são representadas pelo nome VAPSOLV-X. No efluente, há os produtos desejados (óleo desasfaltado e o resíduo asfáltico), representados pelas linhas DAO-ESPECIF e ASF-ESPECIF.

As linhas contendo vapor e solvente são condensadas no condensador E-108 e enviadas a um vaso separador trifásico (V-102), onde há a separação da fase aquosa e da fase orgânico, contendo basicamente o solvente. Há alimentação do solvente puro nesta etapa a fim de repor as perdas de solvente ao longo do processo e, na parte superior do fluxograma está contemplado todo o sistema de reciclo de solvente, contendo separadores, misturadores e condensadores.



## IV.2.1 Escolha de parâmetros de simulação

Para a simulação do Processo ROSE™, diversos parâmetros de processo precisaram ser especificados. Para evitar a aleatoriedade de escolha, o que tornaria o estudo muito subjetivo, dados obtidos da literatura foram utilizados.

Capacidade de Resíduo de Vácuo processado na Unidade: 50.000 BPSD<sup>2</sup> (MEYERS, 2003)

Resíduo de Vácuo. Temperatura de 400°C e pressão de 50 kPa (CALDAS, 2008, Petrobras).

O trocador de calor E-100 resfria a carga, pois a T elevada diminui rendimento do processo, sendo um parâmetro crítico para a extração supercrítica.

Como já fora mencionado, o GLP foi um dos solventes eleitos para a simulação. Contudo, a composição deste é bastante variada. Na literatura, há quem considere o GLP apenas uma mistura de propano e butano, que, de fato, são os compostos mais característicos no gás liquefeito de petróleo. Contudo, sabe-se através de análises que há outros componentes que também influenciam nas propriedades significativamente. Desta forma, tendo em mãos a ferramenta de cálculo de propriedades termodinâmicas do HYSYS® e dados obtidos, mostrados na tabela abaixo, foi possível estimar com boa confiabilidade as propriedades do GLP e utilizá-lo na simulação.

---

<sup>2</sup> *Barrel per Stream Day* (Barris por dia) – O número máximo de barris de carga processados em uma unidade de refino, operando 24 horas por dia, sem interrupções.

TABELA 7 – Composição volumétrica média do GLP

Composição (GLP)	%vol.(média)	Composição (GLP)	%vol.(média)
1,3-BUTADIENO	0,16	METANO	0,00
BUTENO-1	5,72	N-BUTANO	10,85
C-BUTENO-2	4,76	N-PENTANO	0,11
ETANO + ETENO	0,25	PROPANO	16,30
I-BUTANO	14,15	PROPENO	30,50
I-BUTENO	10,19	T-BUTENO-2	6,82
I-PENTANO	0,18		

(Petrobras)

A razão solvente/resíduo de vácuo varia bastante na literatura, contudo, optou-se pela razão fixa de 15:1 ainda que seja um valor elevado para, intencionalmente, ampliar a sensibilidade do processo às características dos três diferentes solventes comparados. Desta forma, a carga de solvente foi de 750.000 BPSD.

Na torre extratora T-100, os parâmetros cruciais são a temperatura e a pressão crítica do solvente em questão, visto que por se tratar de extração supercrítica, o fluido deve estar com condições, seguramente, acima de ambos os parâmetros. Essa margem de segurança garante que variações inerentes ao processo mantenham o fluido em condições supercríticas.

O HYSYS® tem uma ferramenta de análise de envelope de fases e determinação de ponto crítico que é extremamente importante na determinação das condições operacionais mínimas da torre de extração. Para cada um dos ensaios, um envelope fora gerado e obtida uma margem de segurança de aproximadamente

vinte por cento na temperatura. Já no caso da pressão, por aumentar diretamente o rendimento da extração, optou-se por aumentar a valores até maiores do que cinquenta por cento.

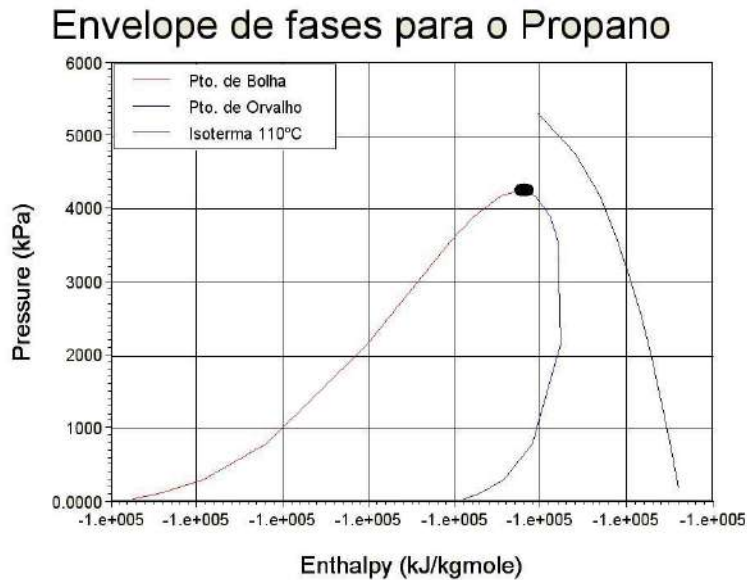


Figura 12 – Envelope PxH para o caso 1: Propano. (HYSYS®).

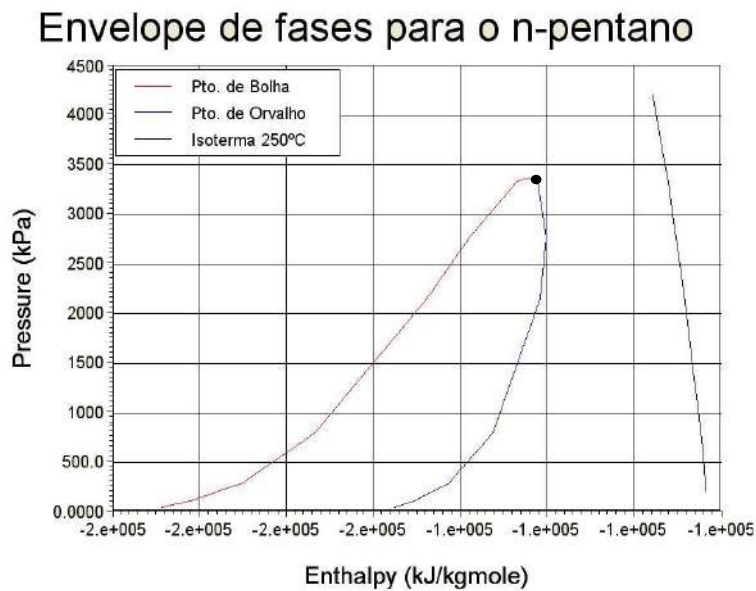


Figura 13 - Envelope PxH para o caso 2: n-pentano. (HYSYS®).

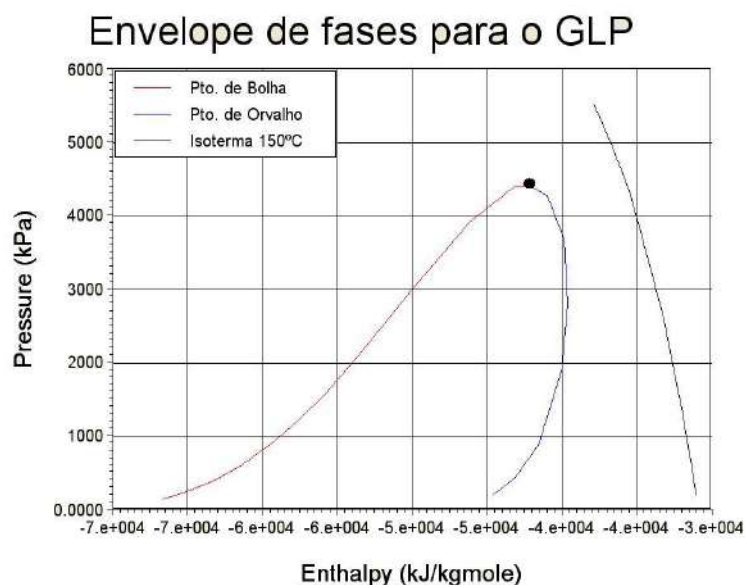


Figura 14 - Envelope P<sub>x</sub>H para o caso 3: GLP. (HYSYS®).

Portanto foram escolhidas temperatura e pressão da entrada das correntes de carga VRSOLV-1 e SOLV-5 na torre de extração T-100 pelo procedimento citado acima.

**TABELA 8** – Temperatura e Pressão de operação da extratora T-100.

Parâmetros	Caso Propano	Caso n-pentano	Caso GLP
Temperatura Crítica (°C)	96,75	196,50	124,10
Pressão Crítica (kPa)	4275,00	3375,00	4417,00
Temperatura Operação (°C)	110,00	250,00	150,00
Pressão Operação (kPa)	10000,00	6600,00	10000,00

(HYSYS®)

Em relação ao extrato, sabe-se que o ele contém a maior parte do solvente e o refinado contém apenas um resíduo de solvente. É especificado que, neste processo, a quantidade de solvente no refinado esteja numa razão menor que um

em relação ao asfalteno (MEYERS, 2003). Para os resultados da simulação, este tópico será retomado em capítulos subseqüentes.

A operação seguinte à extração é o flash que antecede a seção de esgotamento com vapor superaquecido. A finalidade é a recuperação do solvente com baixo teor de resíduos para ser reciclado ao processo. Como parâmetro de projeto, considerou-se uma queda de pressão em torno de oitenta por cento da pressão de admissão e um aumento de temperatura, realizado pelo E-100 e E-106.

Para a seção de esgotamento com vapor superaquecido, o vapor d'água eleito para a simulação apresenta as seguintes condições: pressão de 2000 kPa e temperatura de 212,84°C, que garantem que não haja condensação do vapor.

Após o esgotamento, no fundo das absorvedoras se obtêm os produtos de interesse - óleo desasfaltado e resíduo asfáltico, com baixos teores de contaminantes (solvente e água) e no topo a mistura de vapor e solvente são separadas para reaproveitamento do solvente e tratamento da água em unidades adjacentes. Para essa separação, o E-108 funciona como condensador total, para a formação da mistura bifásica aquosa e orgânica. No separador trifásico V-104 não houve queda de pressão.

## Capítulo V - RESULTADOS

Após todo ciclo de simulações dos três casos distintos, uma infinidade de informações foram obtidas. Para uma melhor organização, cada momento crítico do processo será apresentado separadamente para cada caso: Propano (1), n-pentano (2) e GLP (3).

### V.1 Extração Supercrítica na extratora T-100

Tendo as condições de operação da torre para cada caso apresentadas na TABELA 8, as seguintes vazões mássicas foram obtidas no topo e no fundo da torre.

TABELA 9 – Vazão mássica de extrato e refinado para cada caso na T-100

Pseudo-Componente	Carga de Resíduo de Vácuo	DAOSOLV-1 (extrato)	ASFSOLV-1 (refinado)
CASO 1 - Propano		Vazão em (kg/h)	
NBP_530	16606,20	6937,21	9668,99
NBP_568	69001,08	14318,63	54682,45
NBP_601	103689,05	10803,58	92885,48
NBP_637	75247,25	3433,75	71813,50
NBP_674	36375,97	661,03	35714,94
NBP_713	17334,45	110,39	17224,06
CASO 2 – n-pentano		Vazão em (kg/h)	
NBP_530	16606,20	13037,30	3568,90
NBP_568	69001,08	38696,60	30304,48



Pseudo-Componente	Carga de Resíduo de Vácuo	DAOSOLV-1 (extrato)	ASFSOLV-1 (refinado)
NBP_601	103689,05	42491,77	61197,28
NBP_637	75247,25	21829,24	53418,01
NBP_674	36375,97	7510,29	28865,69
NBP_713	17334,45	2602,37	14732,08
CASO 3 - GLP		Vazão em (kg/h)	
NBP_530	16606,20	11172,40	5433,80
NBP_568	69001,08	27571,43	41429,65
NBP_601	103689,05	24885,13	78803,92
NBP_637	75247,25	9879,44	65367,81
NBP_674	36375,97	2474,01	33901,97
NBP_713	17334,45	572,16	16762,29

(HYSYS®)

O rendimento percentual mássico da extração em relação à carga de resíduo de vácuo é extremamente importante em análises de viabilidade técnico-econômicas. Desta forma, tem-se:



Figura 15 – Rendimento mássico (%) dos produtos da extração supercrítica.

Outro fator importante é a quantidade de solvente presente em cada uma das correntes de subproduto. Portanto:

**TABELA 10** – Vazão mássica de solvente nas saídas do extrator T-100.

	Vazão em (kg/h)			% mássico no subproduto	
	Carga de Solvente na T-100	DAOSOLV-1 (extrato)	ASFSOLV-1 (refinado)	DAOSOLV-1 (extrato)	ASFSOLV-1 (refinado)
Caso 1	2522373,66	2482410,68	39962,98	98,4	1,6
Caso 2	3134025,54	3058472,38	75553,16	97,6	2,4
Caso 3	2778548,77	2731956,57	46592,19	98,3	1,7

(HYSYS®)

Também é importante ter conhecimento da razão volumétrica, segundo o dado de processo informado por Meyers (2003), onde há a citação de que na corrente de asfalto e solvente, deve-se ter menos de um volume de solvente por volume de asfalto. Em outras palavras, a fração volumétrica deve ser menor que 0,50 na corrente. Nos casos 1, 2 e 3, respectivamente, a fração volumétrica de solvente nos subprodutos é: 0,212; 0,376 e 0,251.

## V.2 Seção de Pré-Flash

Há três etapas principais nesta seção. O aquecimento das correntes de óleo desasfaltado e asfalto contendo solvente (DAOSOLV-1 e ASFSOLV-1) e queda de pressão para que ocorra o flash, separando o solvente dos subprodutos e posterior aquecimento para atingir a temperatura elevada do esgotamento com vapor superaquecido.

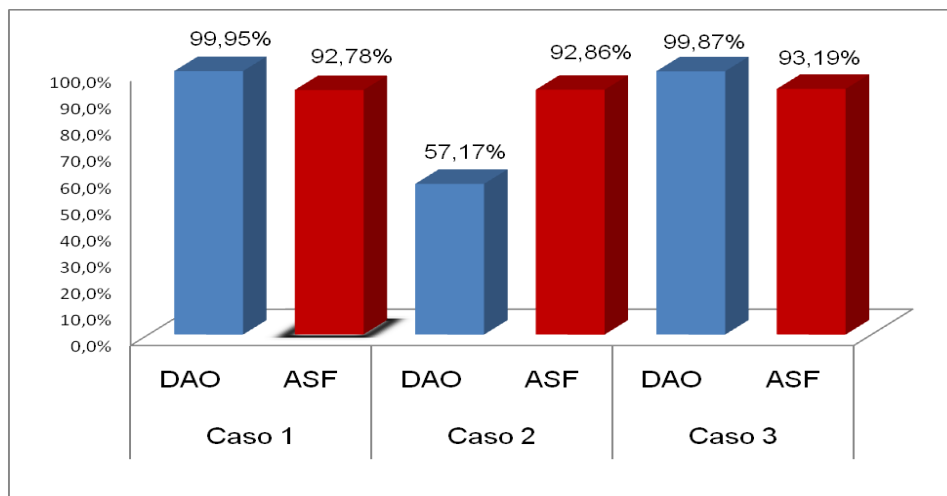
Separando por etapas, tem-se:

**TABELA 11** – Temperatura e pressão nas três etapas do pré-flash.

		Etapa 1 (T inicial --> T final)	Etapa 2 ( $\Delta P$ - kPa)	Etapa 3 (T inicial --> T final)
Caso 1	DAOSOLV-1	110° C --> 180°C	10000 --> 2000	125,8° C --> 370°C
	ASFSOLV-1	110° C --> 392,3°C	10000 --> 2000	393,3° C --> 450°C
Caso 2	DAOSOLV-1	250,8 °C --> 200 °C	6600 --> 2000	163,8° C --> 270°C
	ASFSOLV-1	251,0 °C --> 430,7 °C	6600 --> 2000	427,9° C --> 450°C
Caso 3	DAOSOLV-1	150° C --> 200°C	10000 --> 2000	143° C --> 270°C
	ASFSOLV-1	150° C --> 420°C	10000 --> 2000	420° C --> 450°C

(HYSYS®)

Em relação ao balanço material nos dois vasos de flash, o que se observa é uma recuperação bastante eficiente em todos os casos, exceto a de óleo desasfaltado quando utilizado o solvente n-pentano, a qual não apresentou os valores esperados.



**Figura 16** – Percentual de recuperação de solvente nas operações de flash.

O balanço de massa apresentou-se conforme tabela abaixo.

**TABELA 12** – Balanço Material de solvente nos vasos de flash

		Vazão Mássica de frações do petróleo (kg/h)		
		Carga	Topo (Solvente)	Fundo (Produto da Extração)
	Óleo Desasfaltado	2482410,68	2481267,26	1143,40
Caso 1	Asfalteno	39962,98	37077,69	2885,29
	Óleo Desasfaltado	3058472,38	1748516,78	1309955,60
Caso 2	Asfalteno	75553,16	70162,06	5391,10
	Óleo Desasfaltado	2731956,57	2728397,94	3558,64
Caso 3	Asfalteno	46592,19	43418,18	3174,01

(HYSYS®)

Referente ao teor de contaminação de resíduo de vácuo no solvente a ser reciclado ao processo encontra-se a tabela abaixo como referência.

**TABELA 13** – Balanço Material de resíduo de vácuo nos vasos de flash

		Vazão Mássica de frações do petróleo (kg/h)		
		Carga	Topo (Solvente)	Fundo (Produto da Extração)
	Óleo Desasfaltado	36264,60	0,08	36264,51
Caso 1	Asfalteno	281989,41	577,97	281411,45
	Óleo Desasfaltado	126167,57	1,17	126166,40
Caso 2	Asfalteno	192086,44	2080,04	190006,41
	Óleo Desasfaltado	76554,58	0,40	76554,18
Caso 3	Asfalteno	241699,44	1237,77	240461,66

(HYSYS®)

Portanto, o que se observa é um teor nulo nas correntes de solvente recuperado do flash de óleo desasfaltado, enquanto que, nas correntes de solvente recuperado do flash de asfalto encontra-se um teor de contaminação bastante baixo de: 0,20%; 1,08% e 0,51% nos casos 1, 2 e 3, respectivamente.

### **V.3 Esgotamento com Vapor Superaquecido**

Ao sair da seção de flash as correntes de óleo desasfaltado e a de asfaltos (DAOSOLV-4 e ASFSOLV-4) são enviadas para as torres absorvedoras que irão remover o solvente residual através da absorção em vapor d'água.

Os parâmetros de operação do vapor d'água foram definidos para evitar a condensação. Desta forma, optou-se por uma pressão de 2000 kPa e 212,84 °C. As temperaturas de admissão da carga nas torres foram apresentadas na TABELA 11 correspondendo às temperaturas finais da etapa 3.

As vazões de vapor superaquecido utilizadas na torre absorvedora da linha de óleo desasfaltado foram 1014,8 kg/h (caso 1); 1319,2 kg/h (caso 2) e 1623,7 kg/h (caso 3). Para a linha de resíduo asfáltico, em todos os três casos foi utilizado 3551,8 kg/h de vapor superaquecido.

Em relação à torre de esgotamento do óleo desasfaltado a eficiência na remoção de solvente residual foi de 100%, como será visto na especificação dos produtos da extração supercrítica.

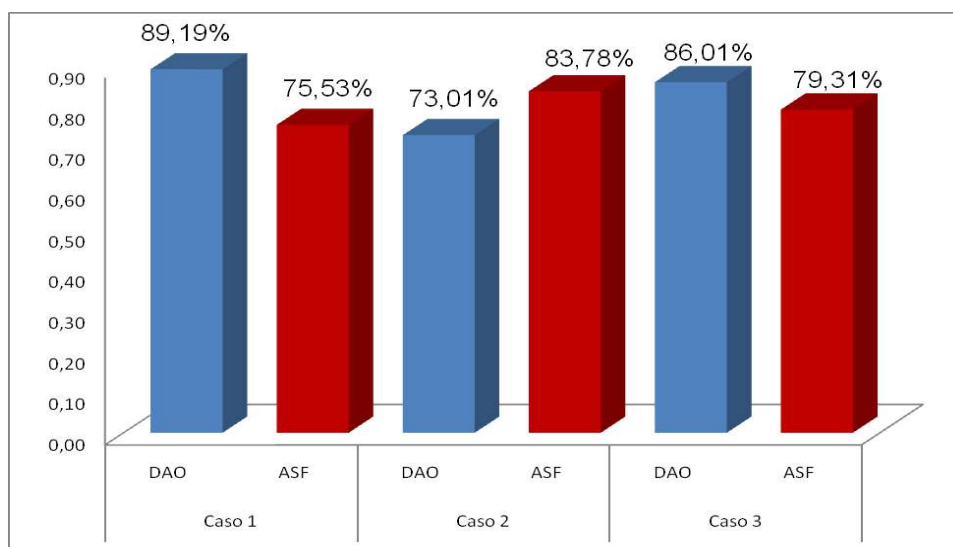
As correntes de topo contêm vapor e o solvente residual, além de carregar como contaminantes as frações de resíduo de vácuo.

**TABELA 14 – Dados das correntes de topo das torres absorvedoras**

Vazão Mássica (kg/h)	Caso 1		Caso 2		Caso 3	
	DAO	ASF	DAO	ASF	DAO	ASF
RV residual	39,66	550,62	406,80	587,48	1,52	522,57
Água/Vapor	905,12	2682,79	963,21	2975,81	1396,55	2816,79
Solvente	1143,42	2885,26	1309700,31	5391,05	3558,59	3173,99

(HYSYS®)

Desta forma, a recuperação de água obtida, ou seja, o teor de água que não contaminará o produto final é apresentado no gráfico abaixo.



**Figura 17 – Recuperação percentual de água do esgotamento.**

Por fim, ainda nesta seção, as correntes citadas acima são bifásicas, contendo uma fase aquosa e outra fase orgânica. A separação destas fases foi simulada em um separador de 3 fases com bota. A terceira fase seria gasosa, contudo, não há presença de gases devido à temperatura e pressão das correntes.

Este separador foi selecionado, também, para admissão de solvente puro para compensar as perdas de solvente ao longo do processo.

Pelo balanço material global da unidade em relação ao solvente, pode-se prever a quantidade de admissão necessária de solvente puro para manter o processo com vazão contínua. Portanto, acrescentou-se no separador de 3 fases: 13453 kg/h (caso 1); 63080 (caso 2) e 55924,85 kg/h (caso 3). Esta informação será confirmada na discussão ao se comparar com as composições obtidas de óleo desasfaltado e resíduo asfáltico.

A composição e vazão das correntes de solvente - fase orgânica – é apresentada na tabela a seguir.

**TABELA 15** – Composição e vazão da corrente SOLV-11.

Linha SOLV-11	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Vazão Mássica (kg/h)			
RV residual	590,28	994,29	524,09
Água	11,58	495,24	34,43
Solvente	17481,35	1378171,02	62657,43

(HYSYS®)

Após esta etapa, todas as correntes de solvente recuperado são condensadas nos condensadores e misturadas a uma corrente comum que enviará para a bomba de reciclo de solvente, que elevará a pressão para recomeçar todo o processo.

## V.4 Produtos Finais

Na extração supercrítica, há dois produtos principais, o óleo desasfaltado, representado no HYSYS® pela corrente DAO\_ESPECIF e o resíduo asfáltico,

representado pela corrente ASF\_ESPECIF. Além desses, há a especificação do solvente recuperado no processo, que apresenta teor de contaminação, que ao longo do tempo, necessitará de um tratamento para renovação.

#### V.4.1 Caso 1 - Propano

Para este ensaio, as três correntes finais do processo apresentam as vazões mássicas apresentadas na tabela abaixo.

TABELA 16 – Caracterização das correntes finais do caso 1.

Caso 1 - Vazão Mássica (kg/h)			
Componente	Óleo desasfaltado	Resíduo Asfáltico	Solvente Recuperado
Água	109,69	869,04	11,58
Solvente utilizado	0	0,026	2535826,29
NBP_530	6918,06	9493,85	194,29
NBP_568	14303,43	54237,98	459,68
NBP_601	10798,79	92525,10	365,16
NBP_637	3433,18	71693,70	120,37
NBP_674	660,99	35690,61	24,37
NBP_713	110,39	17219,59	4,47
<b>TOTAL</b>	<b>36334,54</b>	<b>281729,89</b>	<b>2537006,209</b>

(HYSYS®)

Referente a teor de contaminantes, há o teor de água, o teor de solvente e o teor dos pseudo-componentes no solvente recuperado.



Então, o teor de água residual é: 0,3%, 0,3% e 0,0004%, respectivamente para o óleo desasfaltado, o resíduo asfáltico e o solvente recuperado.

O teor de solvente no óleo desasfaltado e no resíduo asfáltico pode ser desprezado por ser extremamente pequeno.

O teor dos pseudo-componentes no solvente recuperado é de 0,046%.

A composição final dos produtos permite indicar a qualidade do óleo desasfaltado, pois quanto mais leves melhor. Estes gráficos foram gerados para posterior análise.

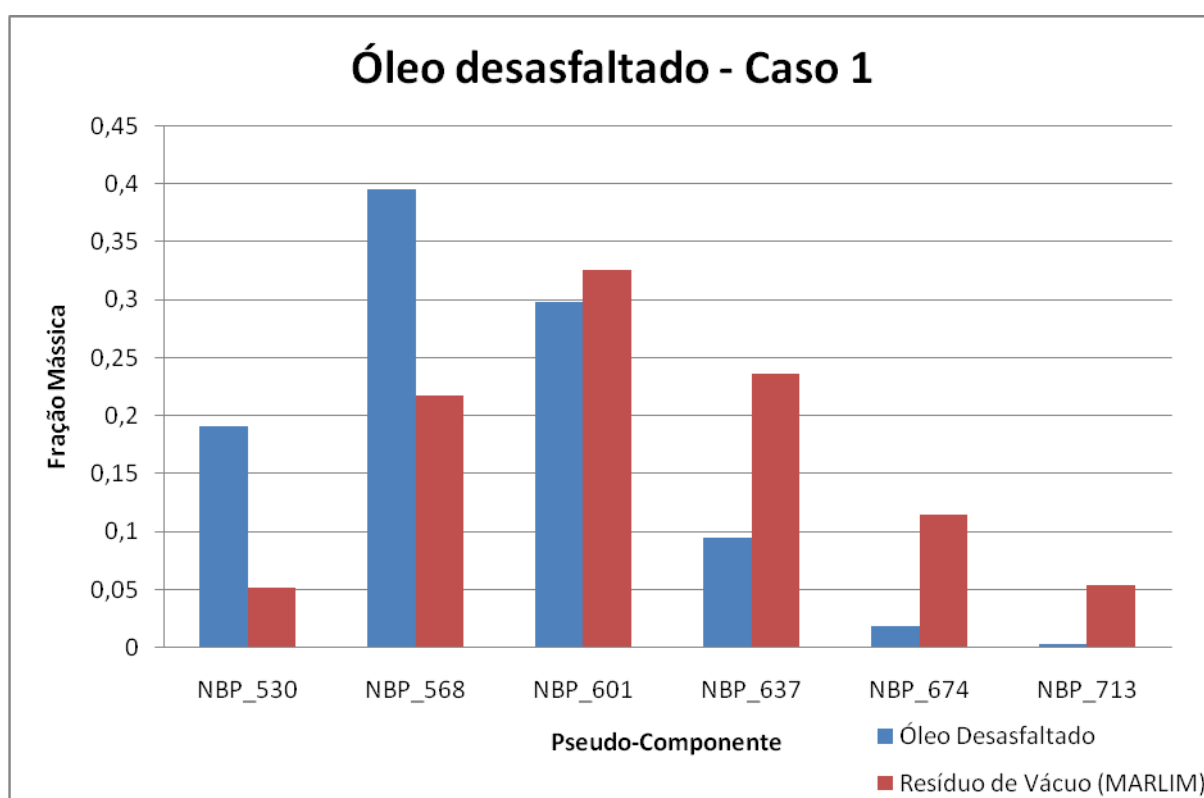


Figura 18 – Composição mássica do óleo desasfaltado.

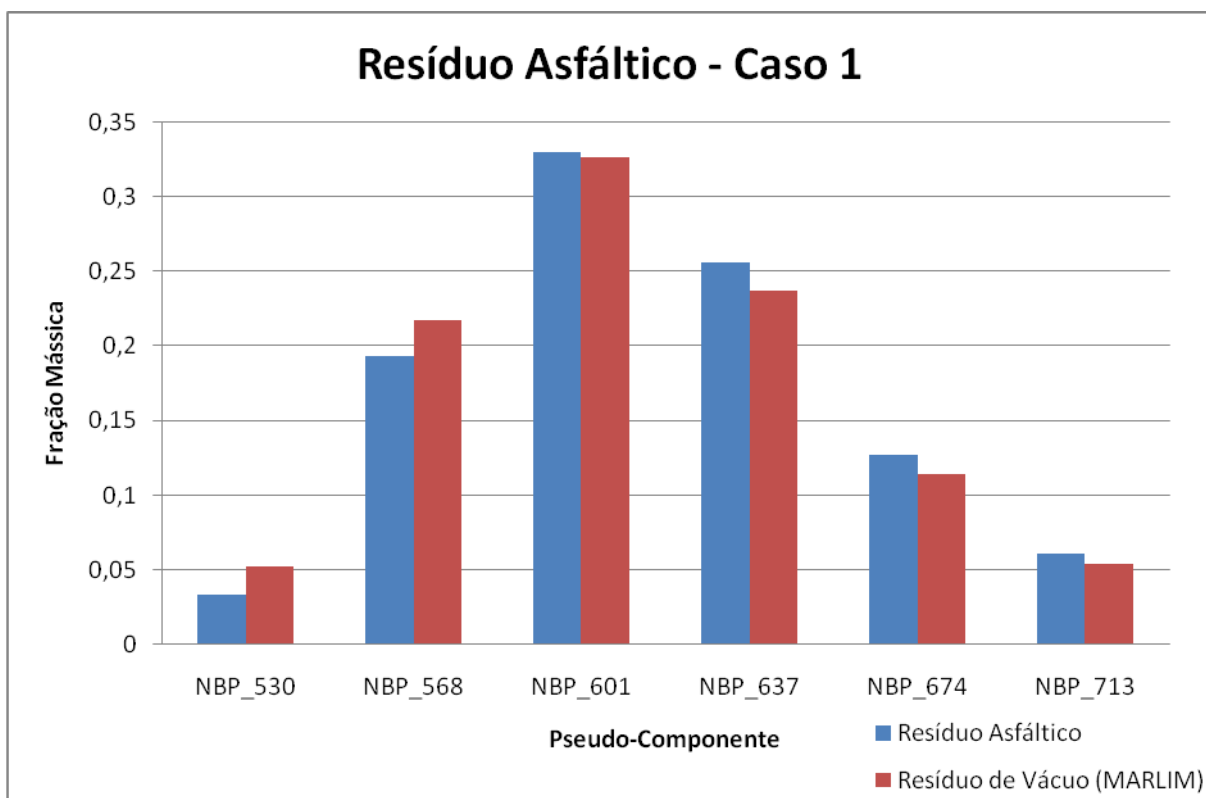


Figura 19 - Composição mássica do resíduo asfáltico

As propriedades físico-químicas também são resultados obtidos importantes para o estudo, por isso, as mais relevantes estão sumarizadas na tabela abaixo.

**TABELA 17** – Propriedades relevantes – Caso 1

Caso 1			
40°C e 101,32 kPa	Óleo Desasfaltado	Resíduo Asfáltico	Resíduo de Vácuo
Peso Molecular	561,84	611,40	672,82
Densidade Mássica (kg/m <sup>3</sup> )	931,87	945,87	944,32
Viscosidade Cinemática (cSt)	1994,81	5897,93	5077,80
Viscosidade Dinâmica (cP)	1858,90	5578,66	4795,07

(HYSYS®)

Por fim, o rendimento mássico global de óleo desasfaltado para resíduo de vácuo é de 11,79%. Foram produzidos 5897,2 BPSD.

#### V.4.2 Caso 2 – n-pentano

A mesma tabela gerada no item anterior fornece os dados de vazão mássica das correntes obtidas ao final do processo

TABELA 18 – Caracterização das correntes finais do caso 2.

Caso 2 - Vazão Mássica (kg/h)			
Componente	Óleo desasfaltado	Resíduo Asfáltico	Solvente Recuperado
Água	356,04	576,01	495,24
Solvente utilizado	255,29	0,05	3196849,85
NBP_530	12863,09	3345,40	397,71
NBP_568	38535,16	29362,77	1103,15
NBP_601	42430,22	60213,12	1045,72
NBP_637	21819,55	53016,44	411,26
NBP_674	7509,30	28769,46	97,22
NBP_713	2602,27	14711,74	20,44
<b>TOTAL</b>	<b>126370,92</b>	<b>189994,99</b>	<b>3200420,59</b>

(HYSYS®)

Referente a teor de contaminantes, há o teor de água, o teor de solvente e o teor dos pseudo-componentes no solvente recuperado.

Então, o teor de água residual é: 0,28%, 0,30% e 0,015%, respectivamente para o óleo desasfaltado, o resíduo asfáltico e o solvente recuperado.

O teor de solvente no óleo desasfaltado é de 0,20% e no resíduo asfáltico pode ser desprezado por ser extremamente pequeno.

O teor de contaminantes no solvente recuperado é de 0,096%.

A composição final dos produtos permite indicar a qualidade do óleo desasfaltado, pois quanto mais leves melhor. Estes gráficos foram gerados para posterior análise.

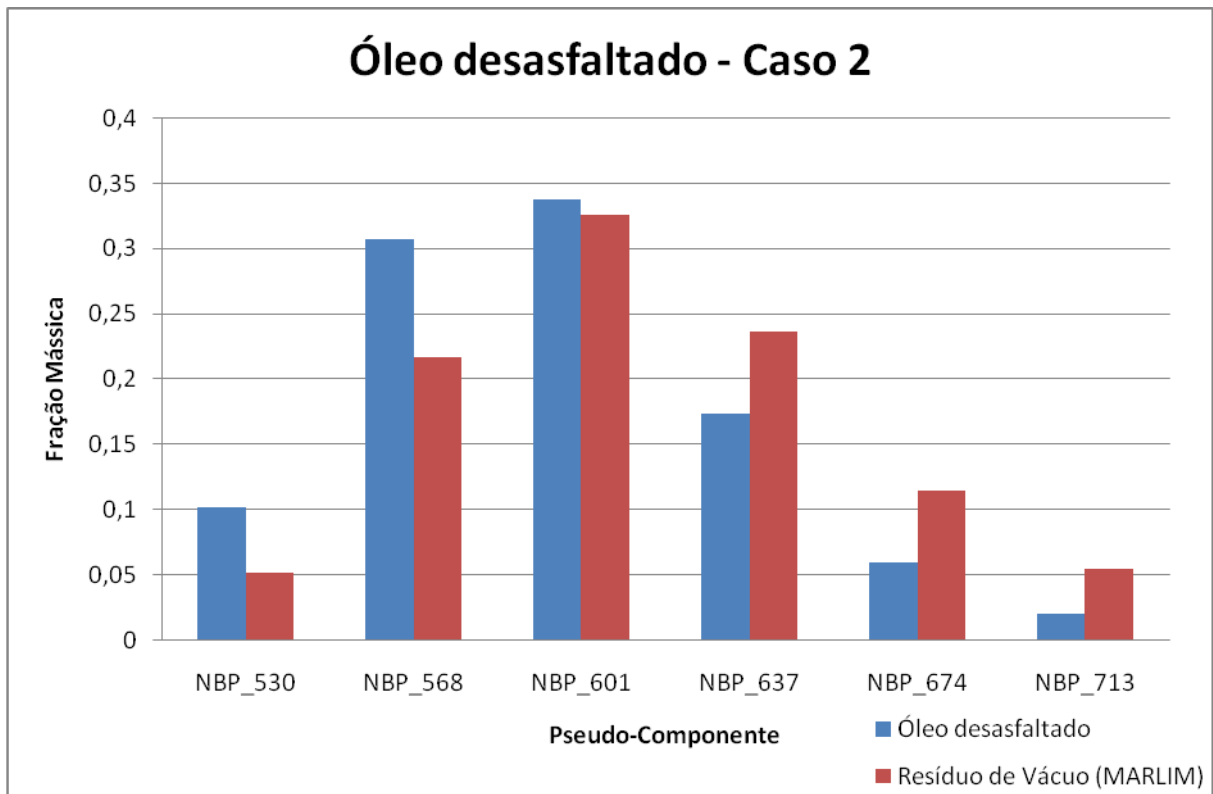


Figura 20 - Composição mássica do óleo desasfaltado.

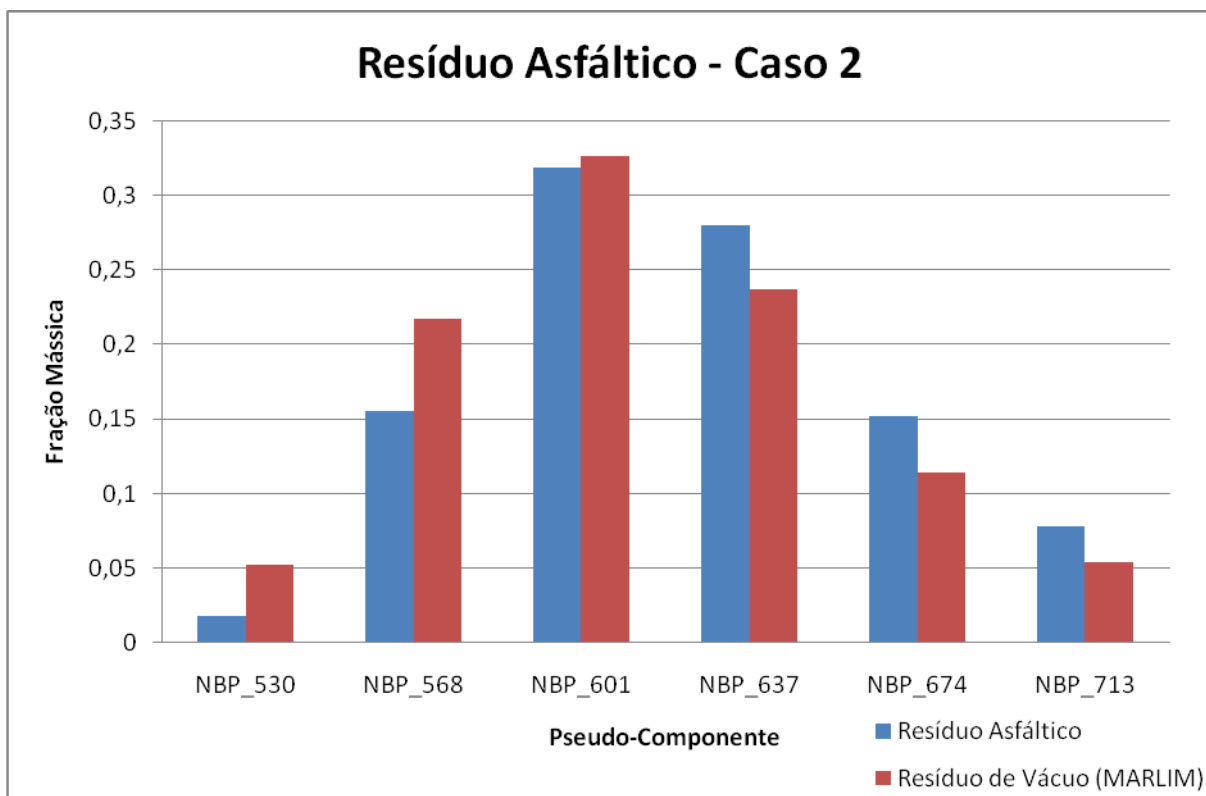


Figura 21 - Composição mássica do resíduo asfáltico.

Abaixo, o sumário das propriedades físico-químicas mais relevantes para análise.

**TABELA 19** – Propriedades relevantes – Caso 2

Caso 2			
40°C e 101,32 kPa	Óleo Desasfaltado	Resíduo Asfáltico	Resíduo de Vácuo
Peso Molecular	579,61	622,12	672,82
Densidade Mássica (kg/m <sup>3</sup> )	936,03	948,35	944,32
Viscosidade Cinemática (cSt)	2837,93	7244,65	5077,80
Viscosidade Dinâmica (cP)	2656,38	6870,46	4795,07

(HYSYS®)

Por fim, o rendimento mássico global de óleo desasfaltado para resíduo de vácuo é de 40,81%. Foram produzidos 20.403 BPSD.

### V.4.3 Caso 3 - GLP

Novamente, a tabela apresentando o balanço material das correntes finais do processo.

Tabela 20– Caracterização das correntes finais do caso 3.

Caso 3 - Vazão Mássica (kg/h)			
Componente	Óleo desasfaltado	Resíduo Asfáltico	Solvente Recuperado
Água	227,15	735,03	34,43
Solvente utilizado	0,05	0,03	2834473,55
NBP_530	11171,30	5248,39	186,51
NBP_568	27570,79	40766,57	663,72
NBP_601	24884,97	78181,22	622,86
NBP_637	9879,43	65138,35	229,47
NBP_674	2474,01	33851,93	50,04
NBP_713	572,16	16752,63	9,67
<b>TOTAL</b>	<b>76779,85</b>	<b>240674,15</b>	<b>2836270,24</b>

(HYSYS®)

Quanto ao teor de contaminantes, há o teor de água, o teor de solvente e o teor dos pseudo-componentes no solvente recuperado.

Desta forma, o teor de água residual é: 0,30%, 0,31% e 0,00121%, respectivamente para o óleo desasfaltado, o resíduo asfáltico e o solvente recuperado.

O teor de solvente no óleo desasfaltado e no resíduo asfáltico pode ser desprezado por ser extremamente pequeno.

O teor dos pseudo-componentes no solvente recuperado é de 0,0621%.

A composição final dos produtos permite indicar a qualidade do óleo desasfaltado, pois quanto mais leves melhor. Estes gráficos foram gerados para posterior análise.

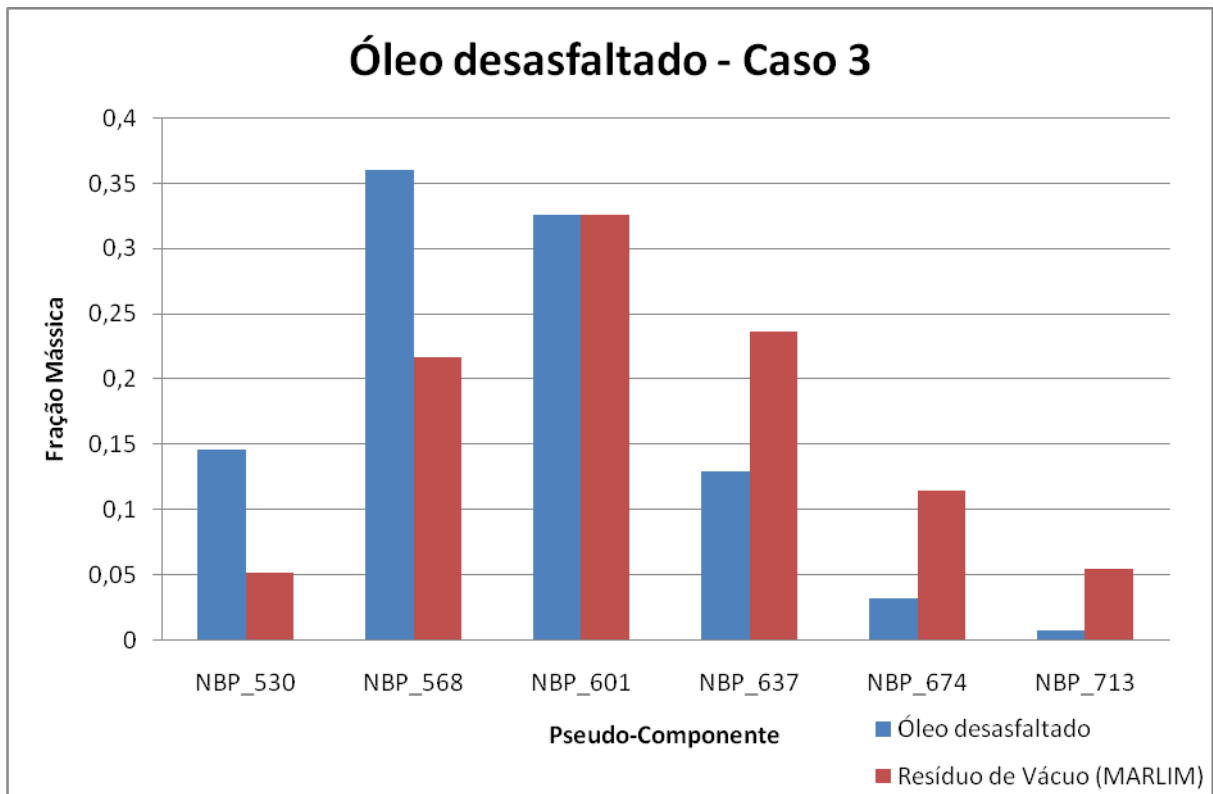


Figura 22 - Composição mássica do óleo desasfaltado.

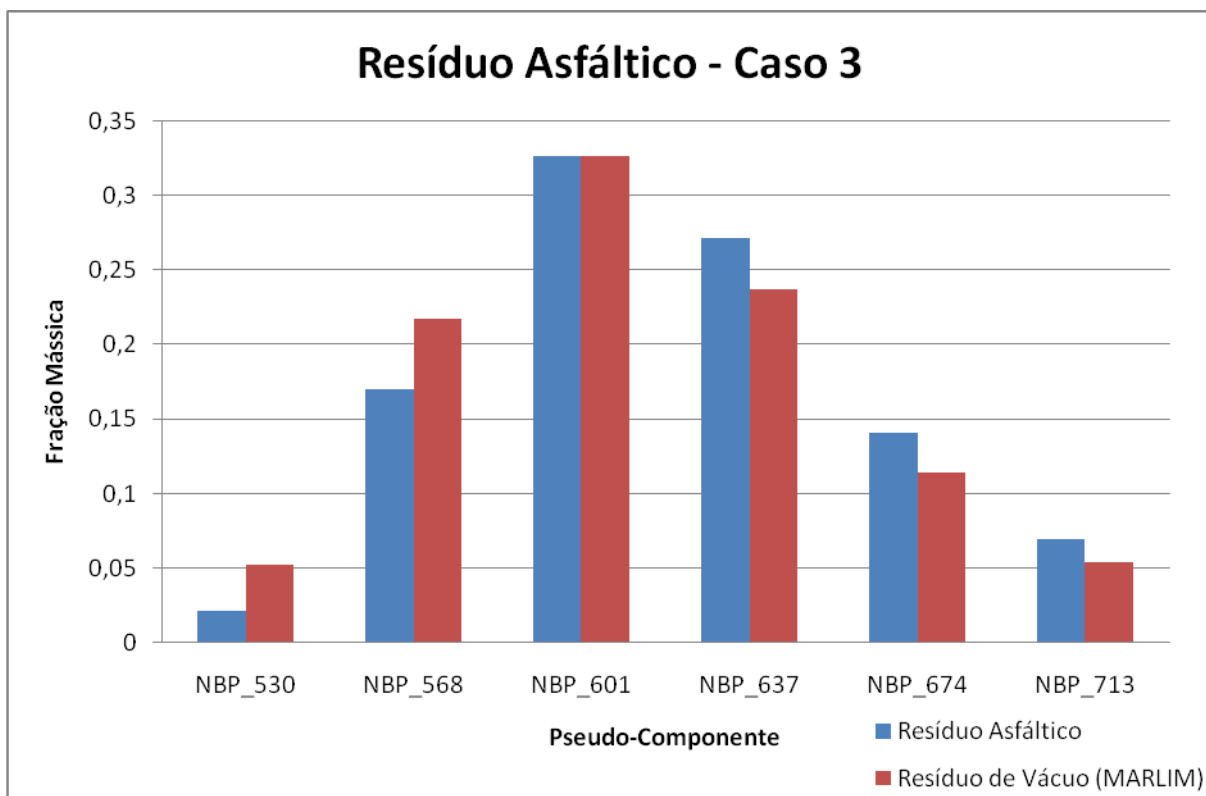


Figura 23 - Composição mássica do resíduo asfáltico.

Abaixo, o sumário das propriedades físico-químicas mais relevantes para análise.

**TABELA 21** – Propriedades relevantes – Caso 3

Caso 3			
40°C e 101,32 kPa	Óleo Desasfaltado	Resíduo Asfáltico	Resíduo de Vácuo
Peso Molecular	572,38	617,90	672,82
Densidade Mássica (kg/m <sup>3</sup> )	934,54	947,37	944,32
Viscosidade Cinemática (cSt)	2452,20	6699,53	5077,80
Viscosidade Dinâmica (cP)	2291,70	6346,92	4795,07

(HYSYS®)

Por fim, o rendimento mássico global de óleo desasfaltado para resíduo de vácuo é de 24,86%. Foram produzidos 12.430 BPSD.



## Capítulo VI - DISCUSSÃO

Para uma melhor organização da discussão dos resultados a mesma seqüência lógica adotada no capítulo anterior será utilizada.

### VI.1 Extração Supercrítica na extratora T-100

A escolha de temperatura e pressão de operação foi satisfatória. O que se observou ao rodar diversas simulações confirma o que foi exposto previamente sobre esses dois parâmetros. Ao aumentar a temperatura de operação da extratora em excesso, o rendimento diminuía sensivelmente. Isso é explicado teoricamente pelo fato do aumento da temperatura aumentar o afastamento das moléculas e diminuir a capacidade de solvatação do fluido supercrítico.

Com a pressão também houve confirmação do que era esperado. Uma elevada pressão causa o efeito contrário da temperatura, aumentando a densidade do fluido supercrítico e, portanto, aumenta o poder de solvatação do mesmo, potencializando o rendimento da extração das frações mais leves.

Uma ressalva pode ser feita em relação à pressão

Na figura 15 é possível observar que a composição química do solvente é fator decisivo no rendimento da extração. O caso 1 apresenta o solvente mais leve, propano, que terá afinidade com frações mais leves do resíduo de vácuo que são minoria, portanto, o rendimento esperado da extração é menor. Por isso, apenas 11% de leves fora obtido. O outro extremo é o caso 2, do n-pentano sendo utilizado como solvente. Observa-se um rendimento de 40%. O GLP, como esperado é uma mistura de compostos com intermediários entre o propano e o n-pentano, logo, o

que se obtém é um rendimento mássico dentro das faixas extremas. Isso é confirmado no caso 3, com um percentual de leves extraídos de 24%.

Analisando as vazões de solvente presentes nas correntes efluentes e afluentes da extratora T-100, o tipo de solvente não influenciou, pois todos os três casos apresentaram resultados bastante próximos – em torno de 2% em massa de solvente no refinado e 98% no extrato.

O mais importante, que pôde ser confirmado, em relação à presença do solvente é que a corrente do refinado deve conter teores baixos de solvente, em fração volumétrica menor que um em relação ao asfalteno (Meyers, 2003).

## **VI.2 Seção de Pré-Flash**

O grande objetivo desta seção é separar a maior parte possível de solvente apenas variando temperatura e pressão dos sistemas. Meyers (2003) propõe que nesta etapa recupere-se de 85% a 93% do solvente utilizado.

Pela figura 16, verifica-se que o percentual de recuperação do solvente fora bastante elevado e, até maior que o previsto na literatura para todos os casos e nas duas diferentes correntes (óleo desasfaltado e resíduo asfáltico), havendo apenas uma exceção, no caso 2 para a corrente de óleo desasfaltado (DAO).

Os valores elevados podem ser considerados pois condições ideais foram empregadas, como eficiência de 100% na extração, condições adiabáticas nos equipamentos, vazões constantes, enfim, uma série de idealidades que favorecem resultados melhores.

Quanto à exceção no caso 2, observa-se que apenas 52,17% do solvente fora recuperado, muito abaixo do que se esperava. Algumas razões podem ter

levado à esse problema, contudo, há indícios de que a escolha de pressão possa ter afetado esta etapa. A pressão de operação da torre extratora no caso 2 foi a única menor (6600 kPa), enquanto nos outros dois casos, a pressão eleita foi 10000 kPa. Isso porque a pressão crítica do n-pentano é razoavelmente menor que a do propano e GLP, uma diferença de aproximadamente 1000 kPa. Estudos mais específicos podem ser feitos.

Apesar disso, não houve influência negativa nas operações subseqüentes da simulação, pois a seção de esgotamento reequilibra o processo.

A contaminação dos solventes obtidos no flash fora desprezada o que caso seja reprodutível em processos reais garante uma longa vida útil para o solvente supercrítico de extração. Portanto, há uma perda desprezível de frações do resíduo de vácuo nesta etapa. Este resultado é esperado pois a pressão de vapor do solvente é muito maior que a pressão de vapor dos constituintes do resíduo de vácuo,

### **VI.3 Esgotamento com Vapor Superaquecido**

Na escolha da vazão de vapor injetado nas torres absorvedoras, o que se observou é que não foi necessária uma vazão elevada. Com vazões moderadas obteve-se sucesso na remoção do solvente a frações infinitesimais. Isto é bom pois vapor superaquecido é uma utilidade e, certamente, uma vazão muito elevada iria encarecer o processo.

Além disso, assim como na seção de flash, poucos compostos do óleo desasfaltado e resíduo asfáltico foram carregados pelo vapor superaquecido por

serem compostos mais pesados que os solventes e não terem afinidade química com a água.

Pode-se observar na figura 17 que uma faixa de 73% a 89% da água injetada na forma de vapor foi recuperada no topo da absorvedora, e o resto contaminou os produtos finais. Se esta contaminação for prejudicial à especificação do produto, uma operação adicional com a finalidade de remover este teor de água deve ser implementada, ou ainda, parâmetros de operação das torres absorvedoras devem ser revistos e otimizados.

O menor percentual de recuperação de água é exatamente o mesmo caso que teve uma recuperação menor do solvente. Novamente, levanta-se uma questão a ser investigada se este resultado correlaciona-se ao resultado insatisfatório do item anterior.

No separador trifásico o resultado também é idealizado. A fase aquosa sai pura. Se isso fosse verdade, não haveria necessidade de tratá-la para reutilização. Isso só ocorre pois na simulação não há a inclusão de compostos de enxofre, nitrogenados que contaminam a água, gerando a água ácida, comum nas unidades de refinaria e que merecem unidades de tratamento específicas.

Neste vaso é onde há a admissão de solvente puro para complementar perdas no processo. A única perda prevista nesta simulação seria o solvente que não é removido do produto final, desconsiderando a contaminação ao longo do tempo, que teria que purificar o solvente para só depois poder retorná-lo ao processo, além de desconsiderar vazamentos e outras perdas comuns em unidades reais.

## VI.4 Produtos finais

Neste item, não há a necessidade de se separar em três subitens para cada tópico pois a discussão de cada caso é complementar e comparativa ao outro.

A primeira confirmação importante do resultado é que o óleo desasfaltado simulado, em todos os três casos realmente é mais leve do que o resíduo de vácuo e, conseqüentemente, do que o resíduo asfáltico. Os gráficos apresentados nas figuras 18 a 23 comprovam exatamente este comportamento. Considerando que os pseudo-componentes com menor ponto de ebulição normal calculado, com  $NBP_{530} < NBP_{568}$  e assim sucessivamente são os mais leves, a composição do óleo desasfaltado tende a ter uma concentração bem maior. Isto é confirmado graficamente.

Por exemplo, no caso 1, figura 18, a fração mássica do pseudo-componente  $NBP_{568}$  aumenta 100% (de 0,2 para 0,4). Da mesma forma, os compostos mais pesados, como o  $NBP_{713}$  praticamente inexistem no óleo desasfaltado.

Comparativamente, o caso 1 apresenta um deslocamento maior para o lado dos leves do que o caso 3, que por sua vez tem um deslocamento maior que o caso 2. Novamente, isto está diretamente ligado à natureza do solvente escolhido. Um solvente mais leve tem maior afinidade com compostos leves e um solvente mais pesado tende a extrair maior quantidade de compostos mais pesados.

Todo raciocínio acima pode ser utilizado analogamente para o resíduo asfáltico. Quanto mais leve é o óleo desasfaltado, mais pesado será o resíduo asfáltico.

Em linhas gerais, o óleo desasfaltado mais leve tem um valor agregado maior do que um óleo mais pesado, embora haja outros critérios influenciando a

decisão. Outro critério crucial é o rendimento. Poderia-se optar por um solvente extremamente leve que produziria um extrato bastante leve, de ótima qualidade, baixo teor de contaminantes, etc. Contudo, o rendimento volumétrico seria baixo e isso iria encarecer bastante o processo de produção de tais derivados extra-leves.

Há, portanto, um balanço entre quantidade e qualidade. Novamente, há a confirmação desta afirmativa ao se analisar o rendimento mássico final.

O caso 1 apresenta um rendimento relativamente baixo, de 11%, embora apresente o produto com melhor qualidade. O outro extremo, caso 2, apesar de ter o maior rendimento (40,8%) apresenta o óleo desasfaltado mais pesado. O GLP, caso intermediário já faz um balanço entre as duas componentes a qualidade e a quantidade, o que é um importante resultado.

Pelo modelo termodinâmico utilizado, o HYSYS<sup>®</sup> também permite que se faça a predição de propriedades físico-químicas e termodinâmicas de suas correntes. Embora haja uma vasta biblioteca, apenas quatro propriedades foram apresentadas nos resultados e que são suficientes para ratificar tudo que já foi discutido neste capítulo.

Ao se inferir que uma maior qualidade está diretamente ligada a um produto mais leve, obviamente propriedades físico-químicas servirão de confirmação a esta informação. Por isso, a densidade mássica, peso molecular, viscosidade cinemática e dinâmica foram eleitas.

O peso molecular tem relação intuitiva, embora não conclusiva. Uma molécula com mais átomos tende a gerar a um composto mais pesado. Contudo, não seria suficiente, pois não está se levando em consideração o espaço que esta molécula ocupa. Por isso, a densidade mássica é importante. Ela relaciona toda

massa da matéria com o espaço ocupado. Quanto maior a massa e mais compacta for então, sim, definitivamente está se falando de um composto mais pesado.

Tanto a viscosidade cinemática quanto a dinâmica também estão relacionadas à densidade. A viscosidade é um parâmetro relacionado à interação entre moléculas. Uma viscosidade elevada indica que há muitas forças de interação, logo indica um composto viscoso, que escoar com dificuldade, como o próprio resíduo de vácuo. Quanto mais leves e espaçadas as moléculas, menores as interações e menor a viscosidade.

Temperatura e pressão influenciam diretamente estas propriedades, por isso, ambos os compostos analisados foram mantidos em condição de temperatura e pressão constantes (40°C e 101,32 kPa).

Portanto, comparando as tabelas 17, 19 e 21, observa-se que as propriedades, exceto peso molecular, aumentam na seguinte ordem: Óleo Desasfaltado < Resíduo de Vácuo < Resíduo Asfáltico. A viscosidade é a que sofre maiores aumentos, chegando a 255%, no caso 2, por exemplo.

A comparação entre os mesmos compostos, nas diferentes extrações também é interessante, embora não seja inédita. Entre os óleos desasfaltados dos três casos, o caso 1 representa o mais leve, seguido do caso 3 e, finalmente, apresenta-se o caso 2, com o óleo desasfaltado de pior qualidade.

## **VI.5 Outros Contaminantes**

Meyers (2003) propôs um gráfico (item III.3.2) que relaciona o percentual de contaminante que estará contido no óleo desasfaltado em relação à quantidade no resíduo de vácuo original. Os principais contaminantes, comuns ao petróleo são o enxofre, nitrogênio e metais (níquel e vanádio). Evidentemente, maior a quantidade destes, pior a qualidade do óleo desasfaltado.

Somente para fins ilustrativos, com os rendimentos obtidos de cada caso:

Caso 1 → 0% metais; 5% nitrogênio; 8% enxofre.

Caso 2 → 2% metais; 16% nitrogênio; 25% enxofre.

Caso 3 → 1% metais; 8% nitrogênio; 16% enxofre.

Novamente, o GLP apresenta-se como solvente intermediário entre os casos 1 e 2.



## Capítulo VII - CONCLUSÃO

Após o estudo a conclusão que se chega é que realmente, a escolha do solvente pode ser considerada como a mais importante na extração supercrítica. Pressões e temperatura sempre serão elevadas, embora haja uma certa variação entre cada solvente.

Neste contexto, o GLP apresentou-se como uma solução bastante atraente como fluido supercrítico uma vez que ele é obtido da destilação atmosférica, não requer operações de separação específicas, como é o caso de solventes puros como propano ou butano, o que diminuiria o investimento.

Para a utilização do GLP, não haveria necessidade de uma reestruturação logística na distribuição dos derivados de petróleo porque a grande utilização de GLP é como combustível doméstico, o famoso gás de cozinha e, nos dias de hoje, já é comum se utilizar o gás natural com esta função. Portanto, o GLP não tem a mesma importância que a gasolina, por exemplo.

O GLP tem mais de dez componentes em sua composição bruta. Isso é interessante, pois dá uma margem para variar sua composição e, como fora visto, esta é a componente chave para determinação do rendimento e da qualidade do óleo desasfaltado.

Além disso, a adaptação de plantas já existentes para a utilização do GLP ao invés de fluidos tradicionais como propano, butano e pentano não seria tão drástica pois são compostos afins, inclusive, presentes no próprio GLP. Portanto, especificação de material, condições operacionais não teriam que ser modificadas tão drasticamente.

## Capítulo VIII - SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Quando comparados os resultados encontrados na literatura sobre o rendimento desta planta, os resultados da simulação são bem menores. Isto pode ser causado por se tratar de uma simulação simplificada sem dados reais, apenas com dados estimados ou aproximados.

Surge então, uma motivação para estudos subseqüentes. Tentar implementar dados mais próximos à realidade do processo e confrontar com o que é previsto na literatura.

Há espaço para a realização de uma avaliação econômica, pois resultados mais precisos de consumo de utilidades, dimensionamento e custos dos equipamentos tornam mais atrativo o investimento de pesquisas neste campo.

A otimização das variáveis de processo para o fluxograma proposto, apresenta-se como uma motivação para continuidade desta trabalho através de técnicas de otimização para minimizar custo e minimizar desperdícios.

## Capítulo IX - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – SPEIGHT, James G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4 ed. CRC Press, 2007.
- 2 – MEYERS, Robert. A. **Handbook of Petroleum Refining Processes**. 3 ed. McGraw-Hill, 2003.
- 3 –WATKINS, Robert N. **Petroleum Refinery Distillation**. Gulf Publishing Company, 1973.
- 4 – WAUQUIER, J. -P. **Petroleum Refining 1: Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets**. Éditions Technip, 1994.
- 5 – CALDAS, J. N. **Refino de Petróleo**. Petrobras, 2008.
- 6 – ASPEN TECHNOLOGY, **Which property packages should I use**. Aspen Technology Inc, 2004.
- 7 - STEPANOV, G. V.; DADASHEV, M. N. **Supercritical Extraction in Petroleum Refining and Petrochemistry**. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, v.36, nº 1, 2000.
- 8 – DAINTREE, L. S.; KORDIKOWSKI, A.; YORK, P. **Separation processes for organic molecules using SCF Technologies**. Science Direct, 2007.
- 9 – ZOUGAGH, M.; VALCÁRCEL, M. RÍOS, A. **Supercritical fluid extraction: a critical review of its analytical usefulness**. Trends in Analytical Chemistry, v. 23, nº 5, 2004.
- 10 – ME-31 – **Métodos de ensaio determinação da viscosidade “Saybolt-Furol” de materiais betuminosos à alta temperatura**. v. 12, 2003.