



# AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO DE RESÍDUO DE VÁCUO

Alexandre Fernandes Rodrigues Pereira

Rachel Ferreira Robertson

Projeto de Final de Curso

Orientadora:

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

Julho de 2008

# **AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO DE RESÍDUO DE VÁCUO**

***Alexandre Fernandes Rodrigues Pereira***

***Rachel Ferreira Robertson***

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Decente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de engenheiro químico.

Aprovado por:

---

Maria Letícia Murta Valle, D. Sc.

---

Flávia Chaves Alves, D. Sc.

---

Graziella Gomes de Moraes Carapia Sciciliano, Eng.

Orientado por:

---

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

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Julho de 2008

Pereira, Alexandre Fernandes Rodrigues.

Robertson, Rachel Ferreira.

Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico de Resíduo de Vácuo/ Alexandre Fernandes Rodrigues Pereira; Rachel Ferreira Robertson. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2008.

Viii, 57 p.; il.

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

Orientador: Silvia Maria Cruzeiro da Silva

1. Extração com fluido supercrítico. 2. Resíduo de Vácuo. 3. Simulação. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ / EQ). 5. Silvia Maria Cruzeiro da Silva. I. Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico de Resíduo de Vácuo.

Dedico este trabalho aos que vêem a educação e o conhecimento como a  
melhor forma de evoluir.

Alexandre

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram nesta longa e cansativa jornada.

Rachel

“Chegou agora e já quer sentar na janela?”

Romário de Souza Faria

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, que me deram condições de alcançar este título de Engenheiro Químico, aos meus irmãos Raphael, Andréa e Marcelo, aos meus amigos André, Tarso e Diogo pela grande amizade, aos meus amigos da Escola de Química, que certamente serão para a vida toda e à Rachel pelo companheirismo constante.

A meu padrinho André Luiz, que foi uma inspiração na carreira de engenharia.

A minha família toda; baianos, cariocas, paulistas e mineiros.

A todos que me deram oportunidade de aprender.

A Deus.

### **Alexandre Fernandes Rodrigues Pereira**

À Deus por me permitir estar aqui hoje escrevendo este agradecimento. Aos meus pais, que me ensinaram a acreditar nos meus sonhos e a nunca desistir deles e me fizeram compreender que o conhecimento é a única coisa que ninguém poderia tirar de mim. Às minhas irmãs, Nívea, Bruna e Bia (“emprestada”) que mesmo nos momentos difíceis sempre tinham um sorriso para me mostrar, e a toda minha maravilhosa família. Não podendo esquecer dos meus amigos, que muito ajudaram nesta jornada com todas as nossas risadas. E finalmente, mas não por último, agradeço ao Alexandre pelo amor, companheirismo e conhecimento.

### **Rachel Ferreira Robertson**

Agradecemos à nossa orientadora Sílvia, pelo apoio e paciência e à Technip Brasil S.A. por disponibilizar o programa Hysys®.

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

## **AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO DE RESÍDUO DE VÁCUO**

Alexandre Fernandes Rodrigues Pereira

Rachel Ferreira Robertson

Julho, 2008.

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

No presente trabalho foi estudado o processo de extração com fluido supercrítico de uma amostra de Resíduo de Vácuo. O processo de extração foi simulado no programa Hysys<sup>®</sup> empregando misturas de diferentes composições molares de CO<sub>2</sub>, Propano e n-Butano como solventes. A razão entre as vazões mássicas de solvente e de carga também foi variada nas proporções de 5:1, 9:1, 12:1 e 15:1.

Os resultados indicaram que os melhores rendimentos de recuperação de compostos leves no extrato ocorreram com o uso do solvente n-Butano com razão entre as vazões mássicas de solvente e de carga de 15:1. De posse destes resultados, foram propostos dois fluxogramas para a unidade de extração supercrítica, um com e outro sem integração energética. Ambos os fluxogramas foram simulados programa no Hysys<sup>®</sup>.

Posteriormente, foi realizada uma estimativa simplificada dos custos dos equipamentos e das utilidades das unidades de extração supercrítica com e sem integração, de forma a avaliar as vantagens deste procedimento.

## ÍNDICE

<b>Capítulo I – Introdução.....</b>	<b>2</b>
I.1 – Motivação para o Estudo.....	2
I.2 – Objetivo do Estudo.....	3
I.3 – Estrutura do Trabalho.....	3
<b>Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>4</b>
II.1 – O petróleo e suas frações.....	4
II.2 – Processos de Separação.....	5
II.3 – Extração com Fluido Supercrítico (EFS).....	9
<b>Capítulo III – Modelagem Termodinâmica.....</b>	<b>15</b>
III.1 – Equações de Estado.....	15
<b>Capítulo IV – Caracterização do Resíduo de Vácuo.....</b>	<b>20</b>
IV.1 – Curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro do Resíduo de Vácuo.....	21
<b>Capítulo V – Condições Operacionais.....</b>	<b>24</b>
V.1 – Envelope de Fases.....	24
<b>Capítulo VI – Simulações.....</b>	<b>27</b>
VI.1 – Colunas de Extração Supercrítica.....	27
VI.2 – Fluxograma de Processo.....	34
<b>Capítulo VII – Integração Energética.....</b>	<b>37</b>
<b>Capítulo VIII – Análise Econômica.....</b>	<b>43</b>
VIII.1 – Vaso de Flash.....	48
VIII.2 – Bomba Hidráulica.....	50
VIII.3 – Compressores.....	51



VIII.4 – Trocadores de Calor.....	52
VIII.5 – Custos Totais de Equipamentos.....	54
VIII.6 – Custos de Utilidades.....	55
VIII.7 – Avaliação Conjunta da Integração Energética.....	57
<b>Capítulo IX – Conclusão.....</b>	<b>57</b>
<b>Capítulo X – Referências Bibliográficas.....</b>	<b>59</b>
<b>Anexo 1 – Caracterização do Petróleo Rincón.....</b>	<b>62</b>
<b>Anexo 2 – Gráficos da vazão mássica dos componentes mais leves recuperados no extrato para misturas de CO<sub>2</sub> e Propano .....</b>	<b>64</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura II.1:</b> Esquema de processo de destilação a três estágios.....	7
<b>Figura II.2:</b> Destilação a vácuo.....	8
<b>Figura II.3:</b> Seção de Extração.....	9
<b>Figura II.4:</b> Diagrama de fases.....	11
<b>Figura II.5:</b> Fluxograma de processo simplificado da extração com CO <sub>2</sub> supercrítico.....	14
<b>Figura IV.1:</b> Curva de destilação PEV referente ao Resíduo de Vácuo Rincón.....	24
<b>Figura V.1:</b> Envelope de fases das nove composições dos solventes.....	26
<b>Figura VI.1:</b> Esquema da coluna de extração supercrítica.....	27
<b>Figura VI.2:</b> Vazão mássica dos compostos mais leves recuperada no extrato – 100% CO <sub>2</sub> .....	30
<b>Figura VI.3:</b> Vazão mássica dos compostos mais leves recuperada no extrato – 100% Propano.....	32
<b>Figura VI.4:</b> Vazão mássica dos compostos mais leves recuperada no extrato – 75% Propano / 25% n-Butano.....	32
<b>Figura VI.5:</b> Vazão mássica dos compostos mais leves recuperada no extrato – 50% Propano / 50% n-Butano.....	33
<b>Figura VI.6:</b> Vazão mássica dos compostos mais leves recuperada no extrato – 25% Propano / 75% n-Butano.....	33
<b>Figura VI.7:</b> Vazão mássica dos compostos mais leves recuperada no extrato – 100% n-Butano.....	34
<b>Figura VI.8:</b> Fluxograma de Processo de Extração Supercrítica.....	35
<b>Figura VII.1:</b> Esquema da rede de trocadores de calor com integração energética.....	41
<b>Figura VII.2:</b> Fluxograma do processo simulado com integração energética.....	42
<b>Figura VIII.1:</b> Comparação da variação do índice de custos nos EUA.....	47

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela II.1:</b> Substâncias empregadas como fluido supercrítico.....	13
<b>Tabela III.1:</b> Parâmetros da equação de estado cúbica.....	17
<b>Tabela IV.1:</b> Propriedades do Resíduo de Vácuo Rincón.....	22
<b>Tabela IV.2:</b> Curva de destilação PEV.....	22
<b>Tabela IV.3:</b> Pseudocomponentes gerados e suas principais propriedades.....	23
<b>Tabela VI.1:</b> Vazões mássicas de extrato obtidas para as misturas de CO <sub>2</sub> e Propano.....	29
<b>Tabela VI.2:</b> Vazões mássicas de extrato obtidas para as misturas de Propano e n-Butano.....	31
<b>Tabela VI.3:</b> Condições de Operação da Coluna de Extração Supercrítica ( <i>T-100-2-2-3</i> ).....	36
<b>Tabela VI.4:</b> Condições de Operação da Bomba ( <i>P-100</i> ) .....	37
<b>Tabela VI.5:</b> Condições de Operação do Compressor ( <i>K-100</i> ) .....	37
<b>Tabela VI.6:</b> Condições de Operação do Vaso de Flash ( <i>V-100</i> ) .....	37
<b>Tabela VI.7:</b> Condições de Operação do Trocador de Calor ( <i>E-100</i> ).....	37
<b>Tabela VII.1:</b> Condições iniciais das correntes de integração energética.....	39
<b>Tabela VII.2:</b> Condições intermediárias das correntes de integração energética.....	40
<b>Tabela VII.3:</b> Condições de Operação do Compressor ( <i>K-100</i> ) – Com Integração Energética.....	42
<b>Tabela VII.4:</b> Condições de Operação do Trocador de Calor ( <i>E-101</i> ) – Com Integração Energética.....	42
<b>Tabela VII.5:</b> Condições de Operação do Trocador de Calor ( <i>E-102</i> ) – Com Integração Energética.....	42
<b>Tabela VII.6:</b> Condições de Operação do Trocador de Calor ( <i>E-100</i> ) – Com Integração Energética.....	43
<b>Tabela VIII.1:</b> Fator de Lang para diferentes tipos de processamento.....	45
<b>Tabela VIII.2:</b> Fator de correção para a pressão de projeto.....	49
<b>Tabela VIII.3:</b> Fator de correção para o material do casco.....	49

<b>Tabela VIII.4:</b> Custo do vaso de flash.....	49
<b>Tabela VIII.5:</b> Correlações de custo para bombas centrífugas.....	50
<b>Tabela VIII.6:</b> Correlação de custo para compressores.....	51
<b>Tabela VIII.7:</b> Fator de correção para o material do casco e dos tubos.....	52
<b>Tabela VIII.8:</b> Fator de correção para a pressão de projeto.....	53
<b>Tabela VIII.9:</b> Fator de correção para o tipo de trocador de calor.....	53
<b>Tabela VIII.10:</b> Fatores de correção para os trocadores de calor utilizados.....	53
<b>Tabela VIII.11:</b> Custo dos trocadores de calor utilizados.....	54
<b>Tabela VIII.12:</b> Custo dos equipamentos do processo sem integração energética.....	54
<b>Tabela VIII.13:</b> Custo dos equipamentos do processo com integração energética.....	55
<b>Tabela VIII.14:</b> Custo de utilidades industriais.....	55
<b>Tabela VIII.15:</b> Custo de utilidades industriais corrigidos.....	56
<b>Tabela VIII.16:</b> Custo de utilidades da planta sem integração energética.....	56
<b>Tabela VIII.17:</b> Custo de utilidades da planta com integração energética.....	56

## NOMENCLATURA

### LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
R	Constante universal dos gases	$M L^2 T^{-1} N^{-1} \theta^{-1}$
P	Pressão	$M L^{-1} T^{-2}$
T	Temperatura	$\theta$
V	Volume	$L^3$
Z	Fator de compressibilidade	Adimensional
f	Fugacidade	$M L^{-1} T^{-2}$
K	Constante de equilíbrio	Adimensional
y	Fração molar da fase vapor	Adimensional
x	Fração molar da fase líquida	Adimensional
w	Fator acêntrico	Adimensional
$C_p$	Capacidade calorífica a pressão constante	$M L^2 T^{-2} N^{-1} \theta^{-1}$
W	Vazão molar	$N L^{-3}$
Q	Carga térmica	$M L^2 T^{-3}$
NBP	Ponto de ebulição normal	$\theta$

### LETRAS GREGAS

Símbolo	Descrição
$\phi$	Coefficiente de fugacidade
$\delta_{ij}$	Parâmetro de interação binária entre os componentes $i$ e $j$

## SUBSCRITOS

Símbolo	Descrição
$i$	Componente $i$
$j$	Componente $j$
$v$	Fase vapor
$l$	Fase líquida
$c$	Ponto crítico
$e$	Entrada
$s$	Saída
$q$	Quente
$f$	Fria

## Capítulo I – INTRODUÇÃO

### I.1 – Motivação para o estudo

O petróleo é uma complexa mistura de hidrocarbonetos que após sua separação em cortes ou frações, com padrões pré-estabelecidos de acordo com sua aplicação final, pode ser aproveitado para fins energéticos ou não. Contudo, o grande objetivo atual é reduzir seu consumo e aumentar o rendimento de produtos mais nobres e largamente utilizados, devido às preocupações provenientes da dependência de uma matéria-prima não renovável, aos problemas ambientais e aos problemas políticos oriundos desta dependência. O aumento do rendimento é eficaz na redução do consumo de petróleo quando, mantida a demanda por derivados de petróleo, consegue-se obter a mesma quantidade exigida pela demanda utilizando menos petróleo bruto, reduzindo, então, seu consumo.

Portanto, grandes investimentos estão sendo feitos visando buscar tecnologias que atendam aos objetivos citados anteriormente e que também diminuam ao máximo as emissões de poluentes e contaminantes. Sendo assim, a extração com fluido supercrítico vem atraindo a atenção nos campos onde os processos convencionais de separação de hidrocarbonetos pesados, como destilação a vácuo e extração com solvente, tornaram-se onerosos ou não obtém o rendimento desejado de frações mais leves.

O emprego da técnica de extração com fluido supercrítico para tratar cargas pesadas, como o Resíduo de Vácuo, permite que sejam obtidos produtos menos viscosos do que a carga empregando uma tecnologia mais limpa, não sendo necessário o uso de solventes tóxicos.

## **I.2 – Objetivo do estudo**

Este trabalho visa à avaliação de uma coluna de extração para tratar uma carga pesada de Resíduo de Vácuo. Os solventes utilizados em condições supercríticas foram o CO<sub>2</sub>, o propano e o n-butano, em diferentes composições e vazões.

Após a seleção do solvente mais eficiente, será proposto um fluxograma de processo da unidade de extração supercrítica com e sem integração energética. Posteriormente, foram estimados e avaliados, de forma simplificada, os custos dos equipamentos e das utilidades.

## **I.3 – Estrutura do trabalho**

Neste trabalho é apresentada, no Capítulo II, uma revisão bibliográfica sobre o petróleo e seus principais processos de separação, sobre os processos de extração e, principalmente, sobre a técnica de extração com fluidos supercríticos. No Capítulo III, é feita a modelagem termodinâmica do problema e, em seguida, no Capítulo IV, inicia-se a caracterização do Resíduo de Vácuo. No Capítulo V, é realizado o estudo das propriedades dos solventes a fim de determinar seus envelopes de fase e, conseqüentemente, a condição de operação da coluna de extração comum a todos os solventes.

Em seguida, no Capítulo VI foram simuladas as colunas de extração no simulador de processos Hysys<sup>®</sup> utilizando diferentes composições e vazões de solvente. Após a seleção do solvente e da respectiva vazão que apresentaram melhor eficiência, foi proposto, e simulado, um fluxograma de processos referente à unidade de extração supercrítica.

No Capítulo VII foi proposto um novo fluxograma com integração energética entre algumas correntes. Em seguida, no Capítulo VIII, foi realizada uma análise dos custos



dos equipamentos e das utilidades para os dois fluxogramas, com e sem integração energética.

O Capítulo IX apresenta as conclusões a cerca do trabalho desenvolvido e algumas propostas para extensão e maior aprofundamento acerca do tema. O Capítulo X apresenta as referências bibliográficas utilizadas.

## **CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **II.1 – O petróleo e suas frações**

O petróleo não é uma substância pura, mas sim uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos onde predominam os hidrocarbonetos. Sendo assim, o petróleo cru apresenta poucas aplicações práticas, sendo a principal seu uso como óleo combustível.

As propriedades físicas e químicas do petróleo dependem da sua origem. Entre 50-90% do petróleo é composto por hidrocarbonetos e o restante é constituído por compostos orgânicos contendo oxigênio (O), nitrogênio (N), enxofre (S) e traços de compostos organometálicos.

Em geral, os hidrocarbonetos de petróleo apresentam uma complexa composição e propriedades químicas e físicas muito distintas. Desta forma, a partir do ponto de bolha e do número de carbonos, os hidrocarbonetos de petróleo podem ser classificados em: Nafta (42-175°C, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>), Querosene (175-240°C, C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>), Diesel (240-340°C, C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub>), Gasóleo Atmosférico (340-450°C, C<sub>20</sub>-C<sub>30</sub>), Gasóleo de Vácuo (450-538°C, C<sub>30</sub>-C<sub>44</sub>) e os não destiláveis ou Resíduos de Vácuo (>538°C, >C<sub>44</sub>). Os hidrocarbonetos de petróleo também podem ser classificados em quatro grupos principais, estes são: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Rudzinski, 2000).

Desta forma, para que o petróleo seja mais bem utilizado é importante que seja realizado seu desdobramento em cortes ou frações, com padrões pré-estabelecidos de

acordo com o objetivo final. Além da complexidade da sua composição, não existem petróleos idênticos. Estas diferenças influenciam, fortemente, tanto os rendimentos quanto a qualidade das frações.

Portanto, o petróleo deve ser processado e transformado de forma conveniente, a fim de se maximizar a obtenção de produtos com alto valor comercial e elevada qualidade. Atingir este objetivo com o menor custo operacional possível é o principal objetivo da refinação.

As características dos petróleos têm ponderável influência sobre a técnica adotada para a refinação e freqüentemente, determinam os produtos que melhor podem ser obtidos. Logo, nem todos os derivados podem ser produzidos de forma economicamente viável e com qualidade a partir de qualquer tipo de petróleo. Portanto, não existe uma única técnica eficiente de refino adaptável a qualquer tipo de óleo bruto, de forma que os esquemas de refino variam de uma refinaria para outra, levando à existência de diversos tipos de processamento de petróleo.

Os processos existentes em uma refinaria podem ser classificados em quatro grupos principais: separação, conversão, tratamento e auxiliares. No presente trabalho serão focados, primordialmente, os processos de separação.

## **II.2 – Processos de Separação**

Os processos de separação são de natureza física e têm por objetivo separar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma determinada fração a fim de obter um grupo específico de componentes. Nestes processos, a separação ocorre por ação da energia, a partir de modificações na temperatura e/ou na pressão, ou de massa, através de relações de solubilidade com solventes. Vale ressaltar que a natureza das moléculas permanece inalterada.

Estes processos de separação, normalmente, apresentam alto investimento e o tempo de retorno sobre o capital investido também pode ser mais longo. Alguns exemplos destes processos são a destilação atmosférica, a destilação a vácuo, a extração com solvente, a desparafinação, entre outros.

O diagrama de blocos da separação de petróleo em suas frações por destilação em três estágios pode ser visto na Figura II.1.

A operação de separação inicia-se com um pré-tratamento do óleo cru, alimentando, então, esta corrente em uma torre de destilação atmosférica. Dos diversos cortes básicos obtidos, o mais pesado, que é o produto de fundo da torre, é chamado Resíduo Atmosférico. Este é enviado como carga ao sistema de destilação a vácuo, onde as frações de maior valor comercial, que não puderam ser removidas na torre atmosférica, serão separadas devido à redução de pressão, que, em conjunto com o aumento de temperatura, permite que as pressões de vapor dos componentes mais pesados se elevem, promovendo um melhor fracionamento destes.

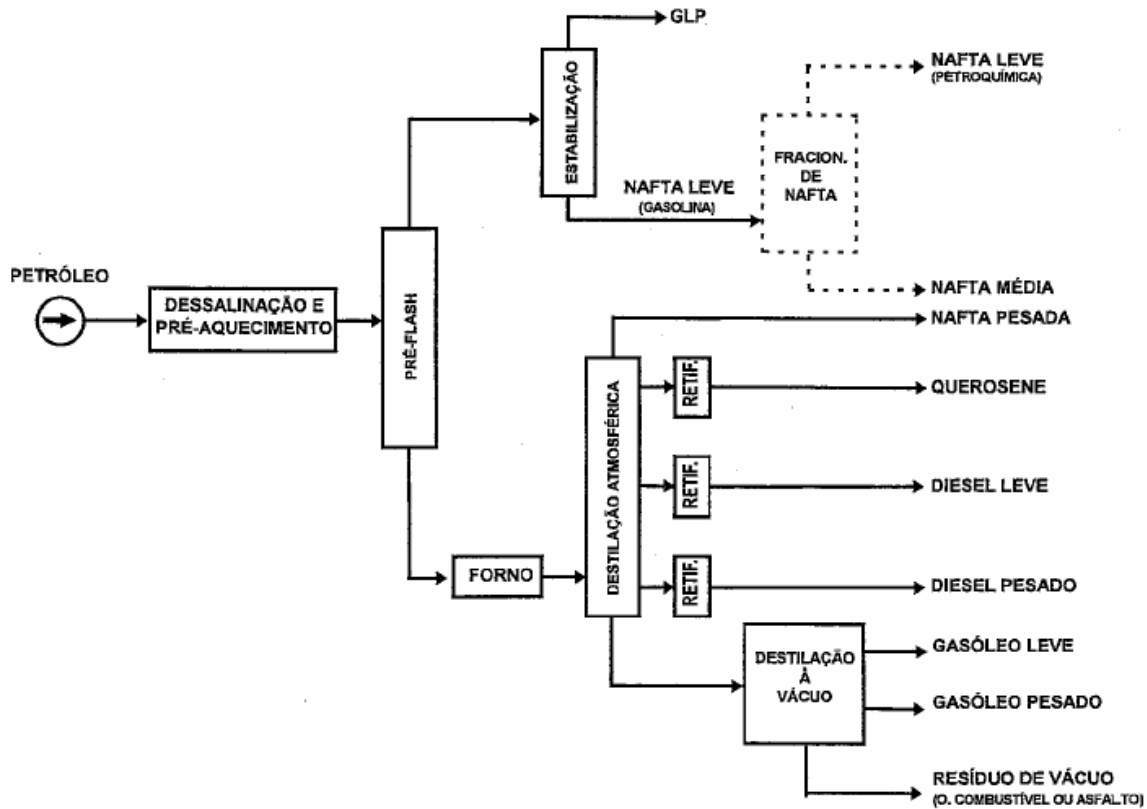


Figura II.1: Esquema de processo de destilação a três estágios (Abadie, 1987).

A destilação a vácuo, no processamento para a obtenção de cortes básicos, é dividida em duas partes, primária e secundária, de modo a possibilitar uma boa separação entre os cortes. O fracionamento deve ser rigoroso a fim de que os óleos básicos sejam produzidos dentro das faixas de viscosidade adequadas.

O produto de fundo da primeira torre de vácuo, o resíduo de vácuo primário, ainda contém frações lubrificantes que só se vaporizam a pressões ainda mais baixas, isto é, na segunda coluna de destilação.

O produto de fundo da segunda torre é o resíduo de vácuo secundário que é encaminhado à unidade de desasfaltação onde serão removidos, por extração, os óleos básicos residuais. Este processo é conhecido como Desasfaltação a Propano (Abadie, 1987).

Na Figura II.2 pode ser visualizado um esquema simplificado de um processo de destilação a vácuo.

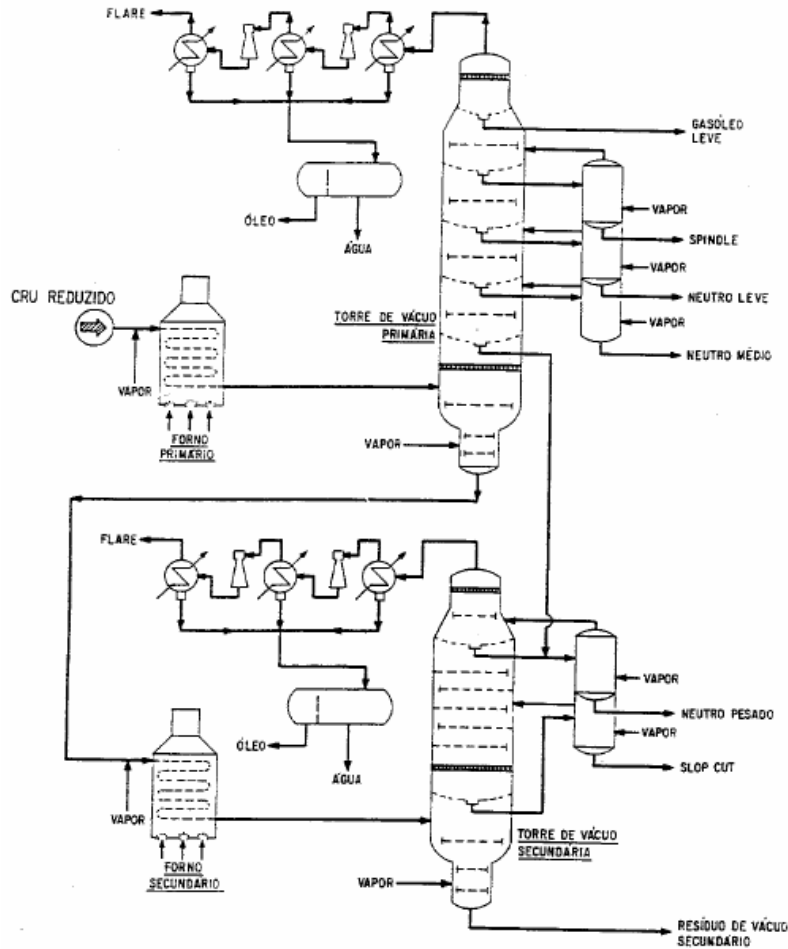


Figura II.2: Destilação a vácuo (Abadie, 1987).

A seção de extração do Resíduo de Vácuo consiste em colunas de extração e os demais equipamentos auxiliares, como bombas e trocadores de calor.

O resíduo de vácuo é alimentado na seção superior da coluna e o solvente entra próximo à base do equipamento. Devido à diferença de densidade entre os dois compostos é estabelecido um escoamento em contracorrente no interior da coluna, permitindo o contato do solvente com o óleo.

Durante o contato entre a carga e o solvente formam-se duas fases. A primeira, rica em solvente e de baixa densidade, sai pelo topo da extratora e é conhecida como fase extrato. Pelo fundo da coluna sai a outra fase, pobre em solvente e de alta densidade, conhecida como refinado.

O solvente, presente nas fases extrato e refinado, necessita ser recuperado por razões econômicas e de especificações dos produtos, em virtude de suas aplicações. Este processo é realizado nas seções de recuperação de solvente no extrato e no refinado. Vale ressaltar que as principais variáveis de processo da extração são a temperatura de operação e a relação solvente/carga.

Na Figura II.3 pode ser observado um esquema de uma seção de extração.

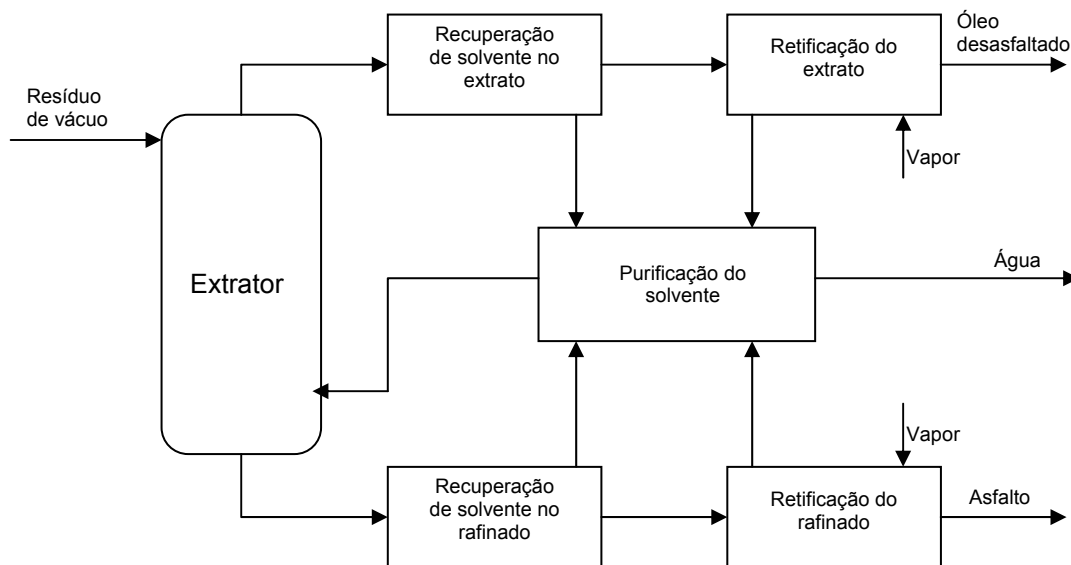


Figura II.3: Seção de Extração (Abadie, 1987).

### II.3 – Extração com Fluido Supercrítico (EFS)

A preservação do meio ambiente é uma das principais missões da sociedade contemporânea. Desta forma, as empresas, principalmente a indústria química, estão se

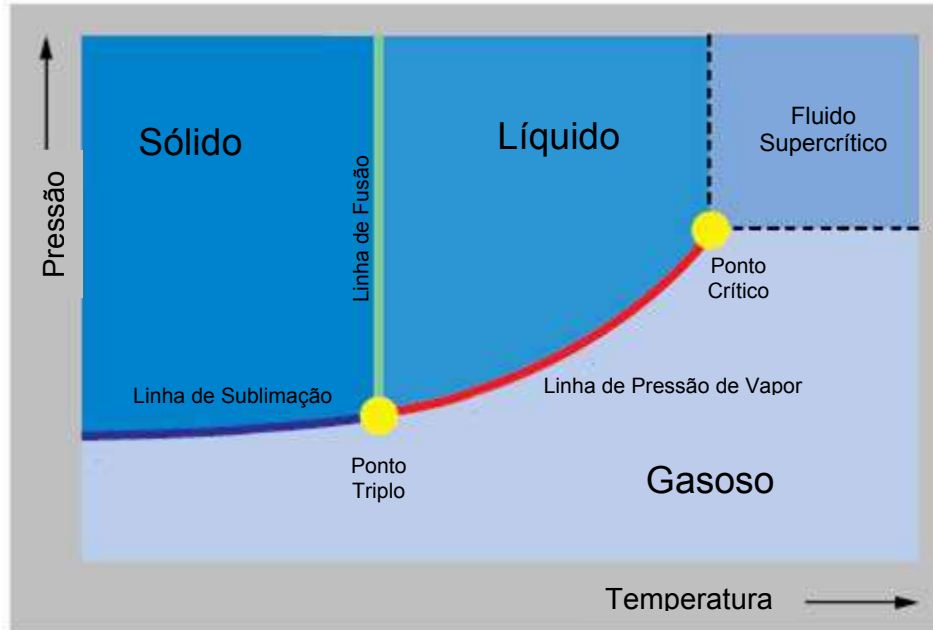
adaptando às regulamentações e às restrições ambientais cada vez mais severas. Para isso, estas empresas estão investindo em tecnologias que diminuem, ou até eliminem, a emissão de poluentes e contaminantes, além de reduzir ao máximo o consumo de matérias-primas não renováveis. Sendo assim, a extração com fluido supercrítico vem atraindo a atenção nos campos onde os métodos convencionais de separação de hidrocarbonetos pesados, como destilação a vácuo e extração com solvente, se tornaram muito onerosos.

A Extração com Fluido Supercrítico (EFS) utiliza como solventes alguns compostos como dióxido de carbono, etano, propano, tolueno e água, em condições supercríticas, isto é, a temperatura e a pressão de operação se encontram acima dos valores críticos.

As interações entre o solvente supercrítico e o soluto influenciam significativamente o desempenho deste processo. Esta interação é quantificada através da solubilidade dos compostos que se deseja extrair em um solvente, sendo este parâmetro determinante a escolha do solvente.

Sob estas condições supercríticas, a densidade e a solubilidade do fluido supercrítico são similares a estas propriedades no estado líquido, enquanto que a difusividade, a viscosidade e a tensão superficial são similares às propriedades de um gás. Estas características implicam em uma maior seletividade, em uma transferência de massa mais rápida e em taxas de fluxo maiores quando comparadas com um líquido. Conseqüentemente, o uso destes solventes possibilita que a EFS seja uma tecnologia de separação bastante atraente, devido a estas propriedades do solvente e à fácil recuperação deste no processo, sendo mais eficiente e menos poluente do que a extração líquido-líquido convencional (Rudzinski, 2000).

Pode-se observar no diagrama de fases da Figura II.4 os possíveis estados a serem assumidos por uma substância.



**Figura II.4:** Diagrama de fases.

Atualmente, as unidades de extração supercrítica, em sua maioria, encontram-se nos setores alimentício e farmacêutico. Os fluidos supercríticos apresentam diversas aplicações devido às suas características tão particulares. Algumas destas aplicações estão descritas a seguir.

- Extração de substâncias com alto valor agregado, como as provenientes de materiais vegetais, principalmente para a indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos.
- Aprimoramento de algumas matérias-primas vegetais, como a remoção de pesticidas destas.
- Purificação, através da remoção de solventes utilizados na síntese de produtos e também de contaminantes do solo.
- Limpeza de peças e de materiais têxteis.
- Geração de partículas e micro-partículas, principalmente, para a indústria farmacêutica.
- Revestimento e impregnação de substâncias sensíveis visando o aprimoramento de determinadas propriedades e tingimento têxtil.
- Aprimoramento de reações químicas.



O projeto de unidades de extração supercrítica se baseia nas especificações dos clientes e também em resultados obtidos experimentalmente. Durante a etapa de desenvolvimento, é de suma importância a cooperação entre os setores industriais e de pesquisa. A instalação destas unidades pode ser projetada para operação manual ou automatizada, e o nível de automação depende das necessidades do processo, da segurança operacional e das especificações dos clientes.

Algumas empresas possuem tecnologia própria e desenvolvem diversos projetos em escala laboratorial, piloto e industrial de unidades de extração com fluido supercrítico. Podemos citar como exemplos a *Uhde*, uma companhia do grupo *ThyssenKrup*, a *Natex Prozesstechnologie*, uma empresa austríaca que possui patentes de extração com fluidos supercríticos desde 1980 e a *POS Pilot Plant Corporation*, localizada no Canadá. Porém, pouco se sabe de plantas operando com esta tecnologia na indústria de petróleo, sendo a KBR a única empresa encontrada que tem a tecnologia deste processo para esta indústria. Desta forma, para se desenvolver algum trabalho nesta área é necessário conhecer algumas particularidades acerca do material processado.

O Resíduo de Vácuo contém, geralmente, maiores concentrações de enxofre, nitrogênio, metais e asfaltenos do que o petróleo cru do qual foi obtido, e a razão hidrogênio/carbono destas moléculas também é reduzida. Estes resultados sugerem maior presença de anéis condensados na estrutura dos asfaltenos do que na estrutura das resinas, dos aromáticos e das frações saturadas (Hwang, 1996).

Desta forma, utilizando a técnica de extração por fluido supercrítico para tratar cargas pesadas, como o resíduo de vácuo, pode ser obtido produtos menos viscosos do que a carga empregando uma tecnologia mais limpa, não sendo necessário o uso de solventes tóxicos, como compostos aromáticos, enquanto que os cortes finais, que contêm a maioria dos contaminantes e asfaltenos, podem ser adequadamente descartados (Zhao, 2005).

O dióxido de carbono com temperatura e pressão críticas está sendo amplamente empregado em processos extrativos devido às suas interessantes propriedades críticas, ao seu baixo custo e à sua atoxidade e inflamabilidade. Embora seja um solvente apolar, o dióxido de carbono apresenta uma grande afinidade por solventes polares e por moléculas orgânicas de elevado peso molecular. Diversos outros gases já foram empregados como fluidos supercríticos, conforme se pode observar na Tabela II.1.

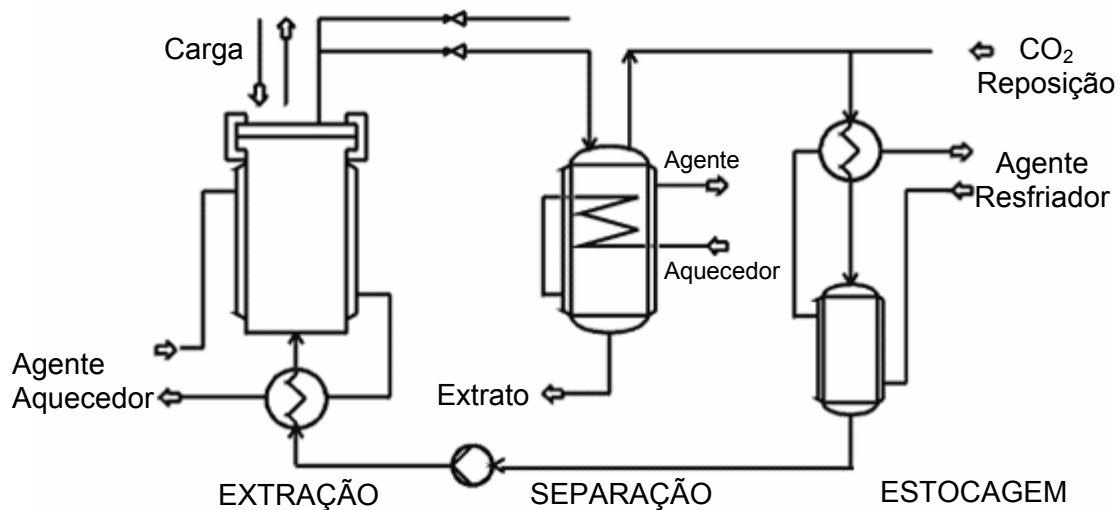
**Tabela II.1:** Substâncias empregadas como fluido supercrítico (Rudzinski, 2000).

<b>Fluido</b>	<b>T<sub>c</sub> (K)</b>	<b>P<sub>c</sub> (bar)</b>
CO <sub>2</sub>	304	73
Etano	305	49
Eteno	282	50
Propano	370	43
Xenon	290	58
Amônia	406	114
Óxido Nitroso	310	72

Apesar de fluidos com diversas polaridades serem empregados visando à otimização da extração, a escolha do fluido para uma EFS dependerá de considerações práticas. Embora o CO<sub>2</sub> supercrítico venha sendo o fluido mais empregado em estudos sobre tecnologias de fluidos supercríticos, principalmente, devido ao seu baixo custo, como já foi mencionado, há uma desvantagem na sua utilização, pois o este composto não apresenta poder de solvência suficiente, quando empregado em pressões de trabalho de 80-608 bar, para realizar a extração de compostos polares. Isto significa que o CO<sub>2</sub> é um excelente solvente para a extração de compostos apolares como alcanos e terpenos. Sua eficiência também é comprovada na extração de compostos com polaridade “moderada” como os hidrocarbonetos poliaromáticos, aldeídos, ésteres e álcools, sendo menos utilizado com compostos polares (Rudzinski, 2000).

Hwang et al. (1996) realizaram um trabalho experimental sobre o comportamento dinâmico da extração supercrítica do petróleo e seu resíduo de vácuo. Foram utilizados como solventes CO<sub>2</sub> e propano, com o objetivo de se verificar o efeito no rendimento de

extração de cargas pesadas de solventes com afinidades diferentes. O trabalho visou conhecer o comportamento de fases sob uma faixa de pressão e temperatura próxima ao ponto crítico dos solventes utilizados. Também se tentou correlacionar o desempenho da extração como função da densidade do solvente e da volatilidade da carga. À medida que a pressão aumenta, a densidade do solvente aumenta e o desempenho da extração também aumenta. A eficiência global da extração é governada por uma relação complexa entre eficiência do processo de extração e a volatilidade da carga. Foi observado que os compostos mais pesados são obtidos com maiores tempos de extração. Para o resíduo de vácuo, a extração com CO<sub>2</sub> não apresentou bons resultados, diferente do que se observaram quando se usou propano. Um fluxograma simplificado do processo de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico pode ser observado na Figura II.5.



**Figura II.5:** Fluxograma de processo simplificado da extração com CO<sub>2</sub> supercrítico.

Outros solventes, além do CO<sub>2</sub> e do propano, vêm sendo pesquisados visando sua utilização em processos de extração supercrítica. Substâncias como n-butano e n-pentano têm sido objeto de estudo e Koroishi et al (2007) realizaram um trabalho que indica a eficiência do n-pentano no processo de desasfaltação supercrítica.

## CAPÍTULO III – MODELAGEM TERMODINÂMICA

### III.1 – Equações de Estado

O estudo do comportamento das fases dos hidrocarbonetos, bem como mistura de hidrocarbonetos e óleos crus vêm sendo motivo de diversas pesquisas com aplicação em diferentes áreas, como processamento e separação de gás, refino de petróleo e aumento da recuperação de leves utilizando fluidos supercríticos (Hwang, 1995).

Estes diversos processos de importância fundamental na indústria do petróleo colocam em contato duas fases que não estão em equilíbrio. A velocidade com que uma espécie química é transferida de uma para outra fase depende do grau de afastamento do sistema em relação ao equilíbrio e, por isso, o tratamento quantitativo destes processos de transferência exige o conhecimento dos estados de equilíbrio do sistema. Portanto, um modelo que descreva, de forma realista, tanto o equilíbrio de fases quanto as propriedades termodinâmicas deve ser estabelecido.

As equações de estado têm um papel importante no estudo do equilíbrio de fases de fluidos e misturas de fluidos. Existem muitas vantagens na utilização de equações de estado para o cálculo do equilíbrio de fases. Elas podem ser utilizadas para grandes faixas de temperatura e pressão, podendo ser aplicadas para misturas de diversos componentes, de gases leves a líquidos pesados. Elas também podem ser utilizadas para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e fase supercrítica sem nenhuma dificuldade conceitual (Wei e Sadus, 2000).

Desta forma, o emprego de equações de estado que descrevam o equilíbrio líquido-vapor é necessário, porém, equações como a de Virial, a de Van der Waals ou a Redlich-Kwong não se mostraram adequadas para desempenharem tal tarefa. Equações de estado cúbicas como Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson vêm sendo amplamente utilizadas na modelagem de misturas de hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub>. No

desenvolvimento de processos de EFS, o estudo do equilíbrio de fases em uma determinada faixa de temperatura e pressão, especialmente, na vizinhança do ponto crítico do solvente empregado, é de extrema importância (Hwang et al, 1995).

J. D. Van der Waals propôs, em 1873, a primeira equação capaz de descrever o equilíbrio líquido-vapor:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i}{V^2} \quad (1)$$

Em 1949 foi determinada uma nova equação visando aprimorar os resultados obtidos pela equação de Van der Waals. Esta equação era a de Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i}{T^{1/2} \cdot V \cdot (V + b_i)} \quad (2)$$

Soave, em 1972, modificou a equação de Redlich-Kwong substituindo  $\frac{a_i}{T^{1/2}}$  por um termo que é função da temperatura, ou seja,  $a_i(T)$ . Este procedimento também foi adotado por Peng-Robinson em 1976. Desta forma, a nova equação de estado obtida apresenta a seguinte forma geral:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i(T)}{V \cdot (V + b_i) + V \cdot (V - b_i)} \quad (3)$$

As equações de estado (1), (2) e (3) podem ser reescritas, de forma geral, em função do fator de compressibilidade (Z):

$$Z^3 + \xi \cdot Z^2 + \varphi \cdot Z + \lambda = 0 \quad (4)$$

Nesta equação (4),  $\xi$ ,  $\varphi$ ,  $\lambda$  são parâmetros que variam para cada um dos modelos termodinâmicos, como pode ser observado na Tabela III.1.

**Tabela III.1:** Parâmetros da equação de estado cúbica (Smith et al., 2000).

	<b>Van der Waals</b>	<b>Soave-Redlich-Kwong</b>	<b>Peng-Robinson</b>
$\xi$	-1-B	-1	-1+B
$\varphi$	A	A-B-B <sup>2</sup>	A-3B <sup>2</sup> -2B
$\lambda$	-AB	-AB	-AB+B <sup>2</sup> +B <sup>3</sup>

Onde:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad A = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad B = \frac{b_i P}{RT}$$

Considerando que na condição de equilíbrio, as fugacidades das fases líquida e vapor são iguais e a constante de equilíbrio (K) pode ser obtida a partir da seguinte igualdade:

$$f_{l,i} = f_{v,i}$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_{l,i}}{\phi_{v,i}} \quad (5)$$

Os coeficientes de fugacidade podem ser calculados pela equação de estado, em seguida, estes são reformulados em termos da mistura em questão para que possam ser aplicados tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor. O cálculo do  $\phi_{l,i}$  se baseia na composição da fase líquida. Sendo assim, quando a equação de estado é resolvida para uma dada densidade e um determinado volume específico, serão obtidas três raízes. A raiz intermediária e a referente à fase vapor devem ser descartadas. De forma similar, somente será necessária a raiz referente à fase vapor quando  $\phi_{v,i}$  for determinado.

Soave modificou a equação de estado de Redlich-Kwong, como mencionado anteriormente, a fim de que esta se ajustasse para pressões de saturação de compostos

apolares e levemente polares. A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong pode ser escrita na forma cúbica em função do fator de compressibilidade (Z), e dos parâmetros A e B, definidos anteriormente:

$$Z^3 - Z^2 + Z \cdot (A - B - B^2) - AB = 0 \quad (6)$$

A equação de Peng-Robinson é amplamente empregada para representar sistemas compostos por hidrocarbonetos e gases inorgânicos como nitrogênio, oxigênio, H<sub>2</sub>S, entre outros. A seguir esta equação também está escrita na forma cúbica em função do fator de compressibilidade (Z) e dos parâmetros A e B, definidos anteriormente:

$$Z^3 - Z^2 \cdot (-1 + B) + Z \cdot (A - 3B^2 - 2B) + (-AB + B^2 + B^3) = 0 \quad (7)$$

Para componentes unitários,  $a_i$  e  $b_i$  podem ser obtidos a partir da equação a seguir:

$$a_i = a_{ci} \cdot \alpha_i \quad (8)$$

Onde:

$$a_{ci} = 0.42747 \cdot \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$\alpha_i = \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2$$

$$m_i = 0.480 + 1.574 \cdot w_i - 0.176 \cdot w_i^2$$

$$b_i = 0.08664 \cdot \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

A regra de mistura utilizada pode ser observada abaixo:

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}$$

$$b = \sum_i x_i \cdot b_i$$

Onde:

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j}, \quad i \neq j \quad (9)$$

O parâmetro referente à interação binária,  $\delta_{ij}$ , normalmente, é próximo de zero para hidrocarbonetos. Em sistemas onde é necessária a aplicação de uma correção,  $\delta_{ij}$  é, praticamente, independente da temperatura, da pressão e da composição. Os coeficientes de fugacidade da fase líquida são calculados pela relação a seguir:

$$\ln \phi_{l,i} = \frac{b_i}{b} \cdot (Z_l - 1) - \ln(Z_l - B) - \frac{A}{B} \cdot \left( \frac{2}{a} \cdot \sum_j x_j \cdot a_{ij} - \frac{b_i}{b} \right) \cdot \ln \left( 1 + \frac{B}{Z_l} \right) \quad (10)$$

onde  $Z_l$  é a raiz referente à fase líquida proveniente da expressão da compressibilidade. A equação para o coeficiente de fugacidade da fase vapor é idêntica a apresentada na equação (10), considerando as propriedades na fase vapor.

As equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são equações simples e precisas, uma vez que requerem pouca quantidade de informação. Portanto, apesar de muitas equações terem sido desenvolvidas, estas duas equações são amplamente



utilizadas na indústria e freqüentemente levam a uma representação mais eficiente do que outras alternativas (Wei e Sadus, 2000).

Desta forma, como ambas as equações representam bem o sistema em estudo e, de acordo com a literatura, apresentam resultados similares, selecionou-se o modelo termodinâmico de Peng-Robinson como o modelo termodinâmico utilizado.

## **CAPÍTULO IV – CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE VÁCUO**

Misturas de petróleo são complexas e compostas por uma grande quantidade de hidrocarbonetos e alguns não hidrocarbonetos, tornando-se bastante oneroso identificar individualmente os componentes e suas propriedades necessárias nos cálculos, pois, caso esta predição fosse possível, o número de componentes identificados seria tão elevado que os métodos de cálculo de equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido, entre outros, não poderiam ser aplicados devido aos elevados tempos de processamento e memória computacional requeridos para tal tarefa.

A caracterização da mistura é o primeiro passo para a utilização de equações de estado, na predição do comportamento PVT (pressão, volume, temperatura) das fases em equilíbrio (Barbosa et al., 2007).

Os hidrocarbonetos leves até o hexano são facilmente obtidos por análises comuns e suas propriedades são conhecidas. Já o heptano e os componentes mais pesados são reportados como uma fração combinada em razão da complexidade dos métodos analíticos que proporcionam informações adicionais. Sendo assim, é necessário trabalhar com grupos, de forma a representar estas misturas complexas através de um pequeno número de pseudocomponentes.

Desta forma, a caracterização da fração pesada pode ser feita através da divisão do óleo cru em subfrações com diferentes pontos de ebulição médios, cujas informações são obtidas por meio de um processo de destilação que origina a curva de Ponto de

Ebulição Verdadeiro (PEV). Assim, define-se um número de pseudocomponentes como sendo representativo da composição de cada faixa. Os fatores acêntricos e as propriedades críticas de cada subfração são estimados a partir da densidade relativa, do peso molecular, e dos pontos de ebulição usando diferentes correlações.

Este procedimento é amplamente utilizado para calcular destilações, e é raramente aplicado em misturas significativamente não-ideais devido à presença de componentes polares, ou para calcular equilíbrio líquido-líquido, pois, nestes casos, os resultados obtidos são questionáveis (Wauquier, 2000).

#### **IV.1 – Curva Ponto de Ebulição Verdadeiro do Resíduo de Vácuo**

Uma análise completa de uma amostra de petróleo não é realizável na prática. Por esta razão, a composição de um dado óleo é aproximada por sua curva de destilação PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro). Este método é, basicamente, uma destilação em batelada que usa um grande número de estágios e com alto refluxo para o destilado, de forma que a temperatura em qualquer ponto na curva temperatura-volume representa o verdadeiro ponto de ebulição do material presente naquele ponto de porcentagem de volume evaporado. A simulação das unidades de destilação em refinaria para a obtenção de derivados de petróleo depende do conhecimento da curva PEV do petróleo, a qual é obtida a partir dos métodos ASTM D 2892 e D 5236 (Barbosa et al., 2007).

A amostra selecionada para análise foi o resíduo de vácuo do petróleo *Rincón* proveniente da Argentina. Este petróleo tem densidade muito próxima de petróleos brasileiros como o Baiano e o Alagoano (36 °API), além de ser um pouco mais pesado do que o Enchova (39 °API), da bacia de Campos. Portanto, ele representa uma parcela bem a parcela de petróleos brasileiros mais leves. Nas Tabelas IV.1 e IV.2 encontram-se algumas características deste petróleo e do seu resíduo de vácuo, assim como sua curva de destilação PEV. A caracterização completa do petróleo *Rincón* pode ser observada no Anexo 1.

**Tabela IV.1:** Propriedades do Resíduo de Vácuo Rincón (Anexo 1).

<b>Propriedades - Resíduo de Vácuo</b>	
° API	12,4
Viscosidade @ 40°C (cSt)	6,73E+05
Viscosidade @ 100°C (cSt)	531
Peso Molecular	761

**Tabela IV.2:** Curva de Destilação PEV (Anexo 1).

<b>% Vol</b>	<b>T (°C)</b>
Início	570
5	572
10	579
30	611
50	644
70	676
90	706
95	724
Final	Final

Como já dito anteriormente, trabalhar com a quantidade real de componentes da mistura possui dois grandes inconvenientes: os cálculos seriam extremamente demorados em razão da complexidade das equações envolvidas, além da impossibilidade de identificar todos os componentes da mistura com os métodos de destilação e cromatografia disponíveis.

Sendo assim, para solucionar esse problema agrupam-se os elementos cujos pontos de bolha se encontram entre uma estreita faixa de temperatura definindo o número de pseudocomponentes que caracterizarão a mistura complexa. Esta definição por faixa de temperatura pode ser mais bem observada a seguir (Wauquier, 2000):

- Gerar um pseudocomponente para cada intervalo de 10°C para frações leves com pontos de bolha inferiores a 200°C;
- Gerar um pseudocomponente para cada intervalo de 15°C para frações com pontos de bolha entre 200 e 400°C;

- Gerar um pseudocomponente para cada intervalo de 20°C para frações com pontos de bolha entre 400 e 600°C;
- Gerar um pseudocomponente para cada intervalo de 30°C para frações com pontos de bolha superiores a 600°C.

Desta forma, para a curva de destilação PEV do Resíduo de Vácuo que será analisado no presente trabalho, presente na Tabela IV.2, serão definidos dois pseudocomponentes com ponto de ebulição até 600°C e seis com ponto de ebulição superior a 600°C.

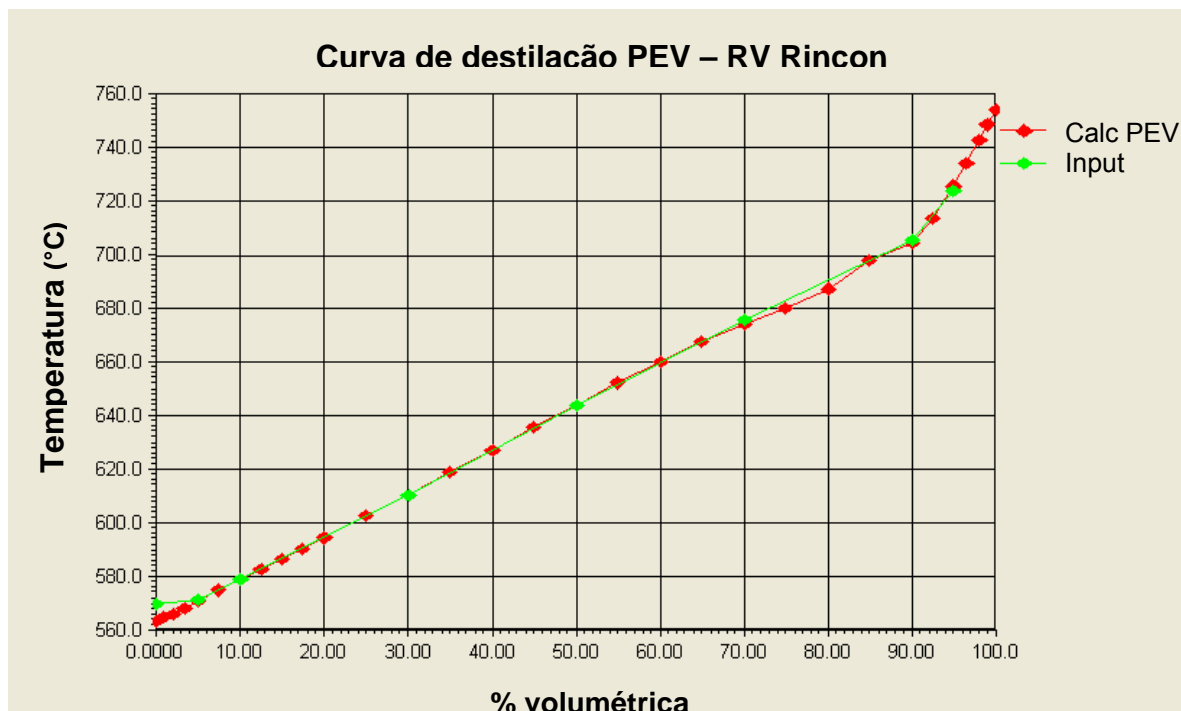
Os dados da curva de destilação PEV e algumas propriedades referentes ao resíduo de vácuo foram inseridos no simulador Hysys®, assim como o número de pseudocomponentes que deveriam ser criados para cada faixa de pontos de ebulição. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela IV.3.

**Tabela IV.3:** Pseudocomponentes gerados e suas principais propriedades.

Pseudocomponente	PEN (°C)	Peso Molecular	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade <sup>1</sup> (cP)	Viscosidade <sup>2</sup> (cP)
NBP_577	576,6	650,0	957,1	1,16E+05	86,54
NBP_595	595,0	680,8	964,0	1,85E+05	130,63
NBP_613	613,3	713,7	970,7	2,96E+05	203,33
NBP_640	640,0	762,2	980,3	6,30E+05	409,71
NBP_667	667,2	811,0	990,0	1,49E+06	906,61
NBP_690	690,2	852,0	998,0	3,30E+06	1.879,75
NBP_717	717,0	896,8	1.006,5	8,61E+06	4.488,23
NBP_745	745,0	937,7	1.014,2	1,98E+07	8.372,29

<sup>1</sup> Viscosidade @ 40°C

<sup>2</sup> Viscosidade @ 100°C



**Figura IV.1:** Curva de destilação PEV referente ao Resíduo de Vácuo Rincón.

O gráfico da Figura IV.1 mostra uma comparação entre os dados da curva de destilação PEV calculados pelo simulador Hysys<sup>®</sup> e os fornecidos a partir da caracterização experimental do resíduo de vácuo podendo-se observar uma grande similaridade entre estas curvas, indicando que a caracterização realizada pelo simulador foi eficaz. Esta caracterização, em conjunto com as condições operacionais a serem determinadas para os solventes, será um fator importante na simulação do processo de extração supercrítica, pois quanto mais fiel a caracterização do Resíduo de Vácuo no simulador for, mais fiel a simulação será em relação ao processo real.

## CAPÍTULO V – CONDIÇÕES OPERACIONAIS

### V.1 – Envelope de fases

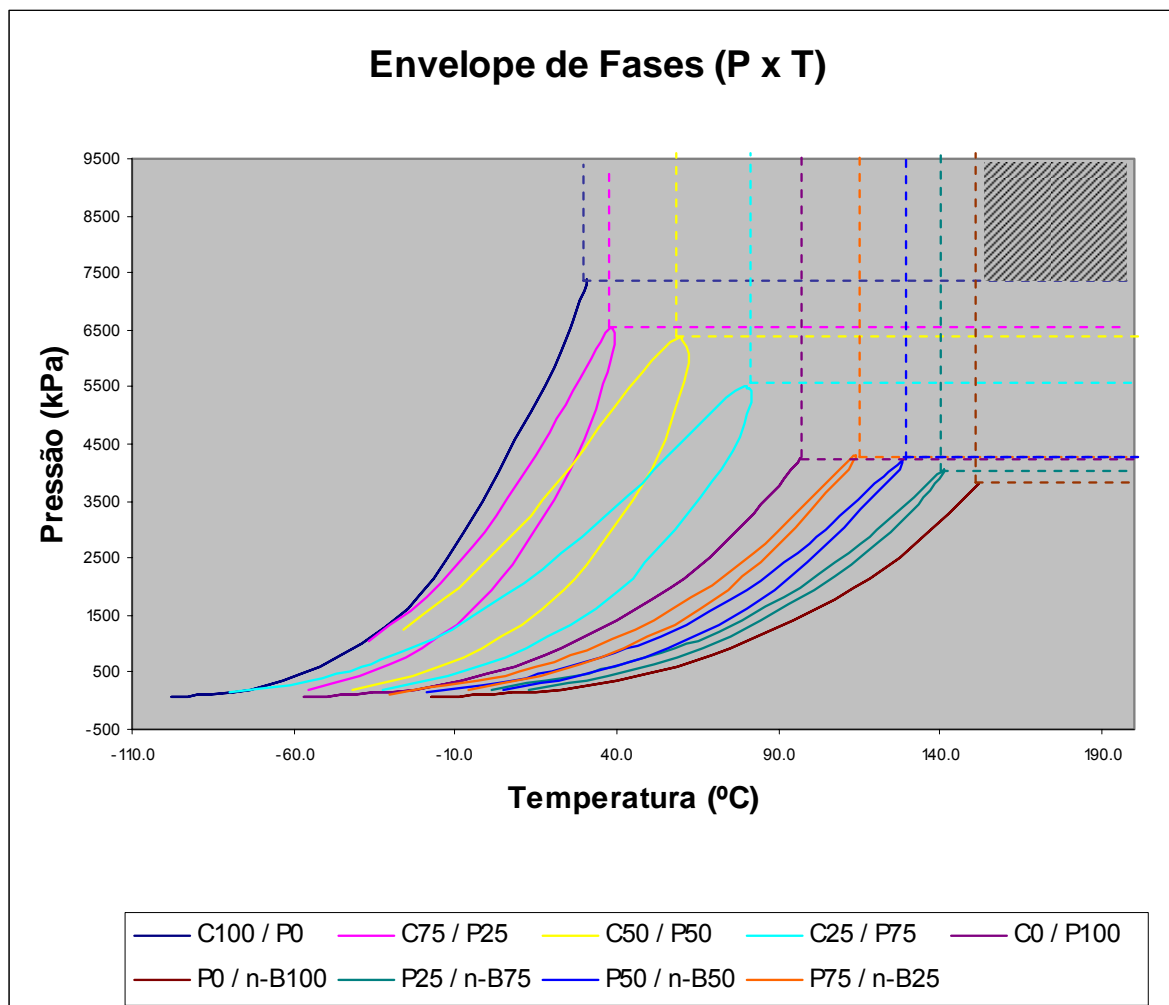
Os solventes, CO<sub>2</sub>, propano e n-butano, serão utilizados em condições supercríticas, formando diferentes misturas. Serão realizadas nove extrações com

composições distintas dos solventes para que seja possível avaliar qual apresentará melhor resultado. As composições molares dos solventes serão:

1. 100% CO<sub>2</sub> (C100 / P0)
2. 75% CO<sub>2</sub> e 25% Propano (C75 / P25)
3. 50% CO<sub>2</sub> e 50% Propano (C50 / P50)
4. 25% CO<sub>2</sub> e 75% Propano (C25 / P75)
5. 100% Propano (C0 / P100)
6. 75% Propano e 25% n-Butano (P75 / n-B25)
7. 50% Propano e 50% n-Butano (P50 / n-B50)
8. 25% Propano e 75% n-Butano (P25 / n-B75)
9. 100% n-Butano (P0 / n-B100)

A princípio, o emprego como solvente do CO<sub>2</sub> com n-butano não será realizado. Uma possível inclusão destas novas misturas dependerá dos bons resultados obtidos pelo CO<sub>2</sub>.

Desta forma, a fim de determinar a condição operacional foi elaborado um envelope de fases no Hysys<sup>®</sup> para cada composição do solvente. Com os valores das pressões e das temperaturas para o ponto de bolha e para o ponto de orvalho foram obtidos os envelopes de fases P<sub>x</sub>T para as nove composições definidas anteriormente. Os gráficos obtidos podem ser visualizados na Figura V.1, assim como os respectivos pontos críticos.



**Figura V.1:** Envelope de fases das nove composições dos solventes.

A condição operacional foi determinada a partir dos pontos críticos das misturas de solventes, isto é, foi determinada a condição de temperatura e pressão de forma a garantir que todas as misturas estejam em condições supercríticas. Esta região operacional se encontra hachurada e pode ser observada no gráfico da Figura V.1. As condições limites foram definidas como:

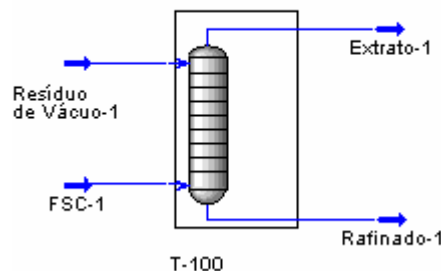
$$P_{op} = 7.500 \text{ kPa}$$

$$T_{op} = 170^{\circ}\text{C}$$

## CAPÍTULO VI – SIMULAÇÕES

### VI.1 – Colunas de Extração Supercrítica

No ambiente de simulação, a carga da coluna de extração foi denominada *Resíduo de Vácuo*, a corrente de solvente em condições supercríticas foi identificada como *FSC*, o produto de topo como *Extrato* e o produto de fundo como *Rafinado*. Um esquema da coluna de extração simulada no programa Hysys® pode ser observado na Figura VI.1.



**Figura VI.1:** Esquema da coluna de extração supercrítica (Simulação – Hysys®).

A carga composta pelo Resíduo de Vácuo, proveniente da unidade de destilação a vácuo, apresenta seguintes condições:

- $T_{\text{carga}} = 434,6^{\circ}\text{C}$
- $P_{\text{carga}} = 7.500 \text{ kPa}$
- $\text{Vazão} = 10.000 \text{ kg/h}$

A corrente do solvente (*FSC-1*) apresenta as seguintes condições:

- $T_{\text{carga}} = 170^{\circ}\text{C}$
- $P_{\text{carga}} = 7.500 \text{ kPa}$

Inicialmente foram simuladas as colunas de extração supercrítica utilizando as misturas binárias de  $\text{CO}_2$  e propano como solvente, a fim de avaliar a eficiência do  $\text{CO}_2$  como fluido supercrítico para a aplicação desejada. Esta verificação deve-se ao fato de que a utilização do  $\text{CO}_2$  permite a redução do custo de solvente, visto que este gás tem



menor custo do que os demais considerados como alternativas de solvente neste trabalho, além das motivações relacionadas à segurança e ao meio ambiente, pois este gás é atóxico, não inflamável e menos danoso ao meio ambiente do que outros gases que também podem ser utilizados como solvente supercrítico, no que diz respeito à contribuição à intensificação do efeito estufa.

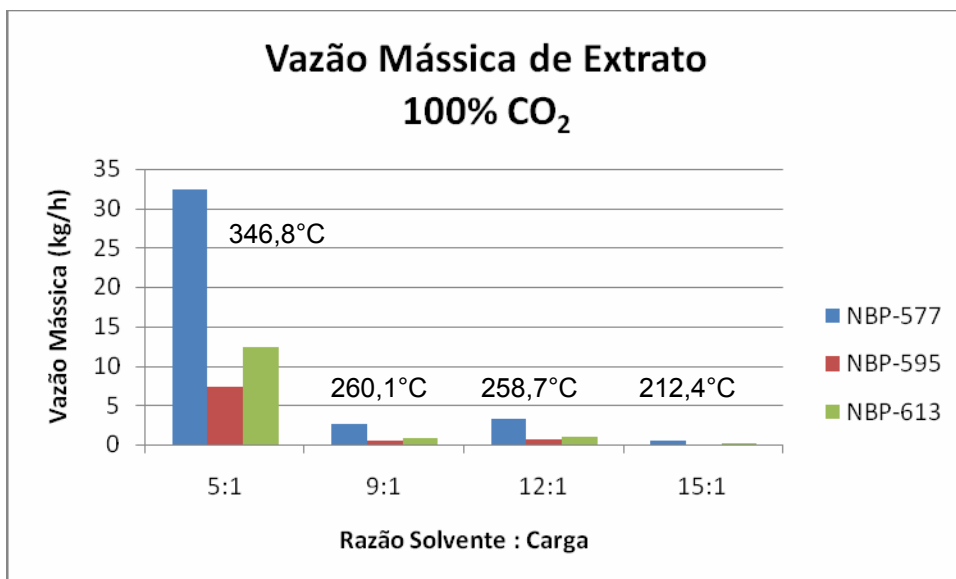
Para cada mistura de solventes foram realizadas quatro simulações distintas. Nestas, a razão entre a vazão mássica do solvente e da carga foi alterada nas proporções de 5:1, 9:1, 12:1 e 15:1, pois para razões menores do que 5:1 não se espera um bom desempenho do processo de extração e para razões maiores do que 15:1 os custos de equipamentos tornar-se-iam muito elevados, devido aos grandes volumes requeridos para estes, além da elevação do custo de compressão.

Os resultados obtidos, em termos de vazão mássica, para as misturas de CO<sub>2</sub> e propano podem ser observados na Tabela VI.1.

**Tabela VI.1:** Vazões mássicas de extrato obtidas para as misturas de CO<sub>2</sub> e Propano.

Relação Solvente:Carga	Composição do Solvente	NBP-577 (kg/h)	NBP-595 (kg/h)	NBP-613 (kg/h)	NBP-640 (kg/h)	NBP-667 (kg/h)	NBP-690 (kg/h)	NBP-717 (kg/h)	NBP-745 (kg/h)
5:1	C100	32,4	7,4	12,4	6,1	3,2	1,7	0,3	0,1
	C75 / P25	3,6	0,3	0,6	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0
	C50 / P50	2,8	0,6	0,9	0,4	0,2	0,1	0,0	0,0
	C25 / P75	3,3	0,7	1,1	0,5	0,2	0,1	0,0	0,0
	P100	3,9	0,9	1,4	0,7	0,4	0,2	0,0	0,0
9:1	C100	2,6	0,5	0,8	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0
	C75 / P25	2,7	0,6	1,1	0,6	0,3	0,1	0,0	0,0
	C50 / P50	1,3	0,3	0,4	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
	C25 / P75	2,4	0,5	0,7	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0
	P100	6,3	1,4	2,2	1,0	0,5	0,3	0,0	0,0
12:1	C100	3,3	0,7	1,0	0,4	0,2	0,1	0,0	0,0
	C75 / P25	3,6	0,9	1,5	0,7	0,4	0,2	0,0	0,0
	C50 / P50	1,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
	C25 / P75	2,5	0,5	0,7	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0
	P100	7,7	1,7	2,6	1,2	0,6	0,3	0,1	0,0
15:1	C100	0,5	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	C75 / P25	3,2	0,8	1,3	0,6	0,3	0,2	0,0	0,0
	C50 / P50	1,1	0,2	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
	C25 / P75	2,6	0,5	0,8	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0
	P100	9,2	2,0	3,2	1,5	0,7	0,4	0,1	0,0

Como exemplo de comportamento desta mistura CO<sub>2</sub> / Propano, será apresentado um gráfico da mistura CO<sub>2</sub> 100% na Figura VI.2.



**Figura VI.2:** Vazão mássica dos compostos mais leves recuperada no extrato – 100% CO<sub>2</sub>.

A remoção dos mais leves é muito baixa frente à vazão mássica de resíduo de vácuo, que é de 10.000 kg/h. Estes dados indicam que a contribuição do CO<sub>2</sub> na extração dos compostos mais leves presentes no resíduo de vácuo é praticamente nula devido ao seu baixo poder de solvência. Desta forma, o CO<sub>2</sub> atua diluindo o propano, ou seja, influi negativamente na eficiência da extração, pois reduz o poder de solvência da mistura.

Além disso, observou-se que a razão entre a vazão de solvente e de carga mais eficiente foi a de 5:1, uma possível justificativa para tal fenômeno é a ação da temperatura, pois como o poder de solvência do CO<sub>2</sub> é baixo, a temperatura tem maior influência na extração do que a razão entre a vazão mássica do solvente e da carga e, por isso, a vazão mássica dos leves recuperada no extrato é maior para a menor vazão de solvente.

Contudo, para a carga em questão, fica claro que o emprego do CO<sub>2</sub> como solvente em condições supercríticas não é interessante, apesar das suas vantagens apresentadas anteriormente. Logo, este solvente não será utilizado em misturas com o n-butano.

As misturas dos solventes propano e n-butano foram simuladas seguindo o mesmo procedimento empregado anteriormente. A utilização destes solventes no processo de extração supercrítica é interessante, visto que estes componentes estão presentes em correntes de processo da refinaria, porém em composições variadas. Esta mistura compõe o corte de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), que poderia ser aproveitado para esta aplicação, adequando suas propriedades às especificações necessárias.

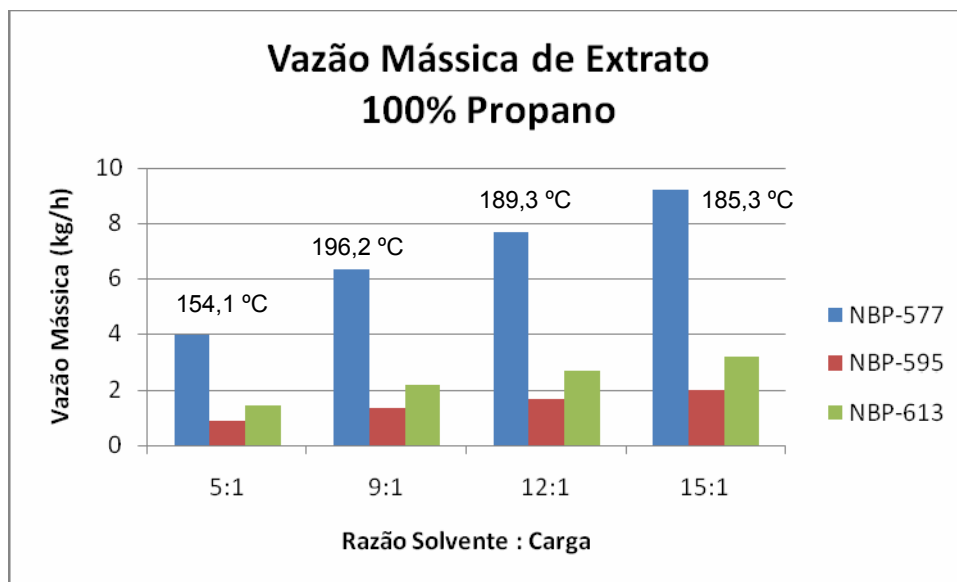
Os resultados obtidos, em termos de vazões mássicas, para as misturas de propano e n-butano podem ser observados na Tabela VI.2.

**Tabela VI.2:** Vazões mássicas de extrato obtidos para as misturas de Propano e n-Butano.

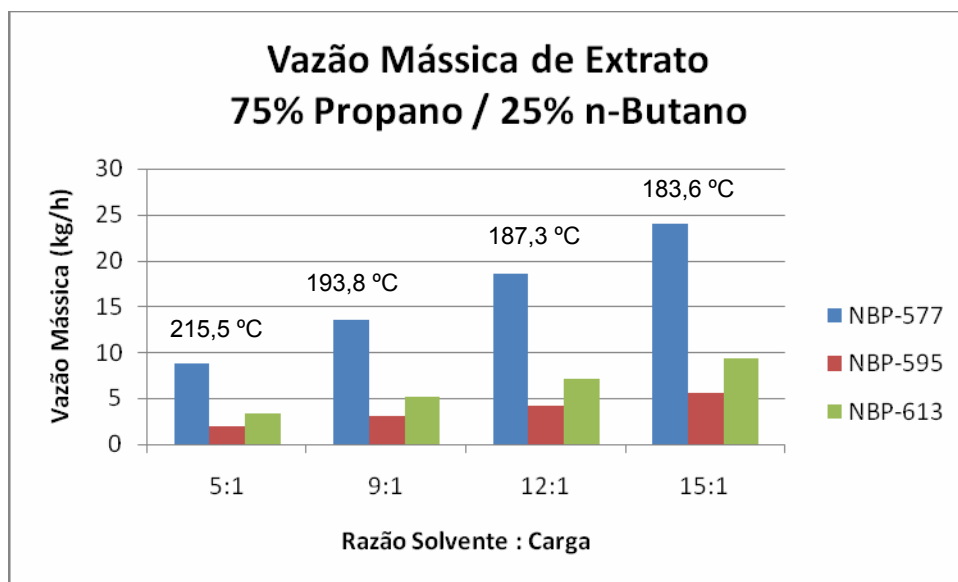
Relação Solvente: Carga	Composição do Solvente	NBP-577 (kg/h)	NBP-595 (kg/h)	NBP-613 (kg/h)	NBP-640 (kg/h)	NBP-667 (kg/h)	NBP-690 (kg/h)	NBP-717 (kg/h)	NBP-745 (kg/h)
5:1	P100	4,1	0,9	1,4	0,7	0,4	0,2	0,0	0,0
	P75 / B25	8,8	2,0	3,3	1,7	0,9	0,5	0,1	0,0
	P50 / B50	16,9	4,0	7,0	3,7	2,2	1,3	0,3	0,1
	P25 / B75	44,0	10,9	19,9	11,4	7,4	4,7	1,2	0,4
	B100	101,4	25,0	46,1	27,3	18,4	12,0	3,2	1,1
9:1	P100	77,0	17,9	30,8	16,2	9,6	5,6	1,3	0,4
	P75 / B25	13,6	3,1	5,2	2,6	1,4	0,8	0,2	0,0
	P50 / B50	39,1	9,4	16,8	9,2	5,7	3,4	0,8	0,3
	P25 / B75	156,0	39,7	74,0	44,0	29,6	19,3	5,1	1,7
	B100	644,1	161,6	306,2	189,5	134,0	91,4	25,1	8,7
12:1	P100	162,6	37,7	65,1	34,3	20,1	11,5	2,6	0,7
	P75 / B25	18,5	4,2	7,1	3,6	2,0	1,1	0,2	0,1
	P50 / B50	62,1	15,1	27,1	15,1	9,4	5,8	1,4	0,4
	P25 / B75	280,7	70,7	132,7	79,7	54,2	35,7	9,4	3,2
	B100	1125,8	286,6	540,9	334,2	236,2	160,8	43,9	15,0
15:1	P100	258,5	59,9	103,1	54,0	31,4	17,8	3,8	1,0
	P75 / B25	24,0	5,5	9,3	4,7	2,7	1,5	0,3	0,1
	P50 / B50	88,0	21,5	38,8	21,8	13,7	8,5	2,1	0,7
	P25 / B75	420,9	106,2	199,7	120,6	82,4	54,4	14,5	4,9
	B100	1520,8	432,1	814,5	494,9	347,1	235,0	63,6	21,4

O rendimento mais elevado foi o obtido com o emprego de n-butano puro como solvente. Porém, os resultados obtidos pelas misturas de n-butano com propano também apresentaram resultados significativos.

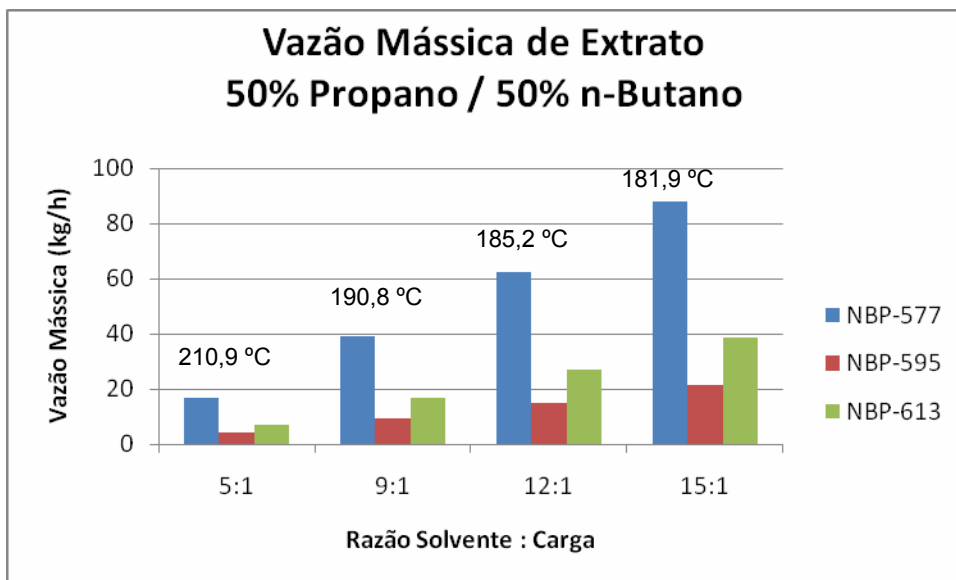
A seguir podem ser observados os gráficos nas Figuras VI.3 a VI.7, representando as vazões mássicas dos três pseudocomponentes mais leves recuperados no extrato, com emprego de misturas de propano e n-butano como solventes. Estes pseudocomponentes apresentados têm maior aplicabilidade do que os demais pseudocomponentes em lubrificantes de elevada viscosidade.



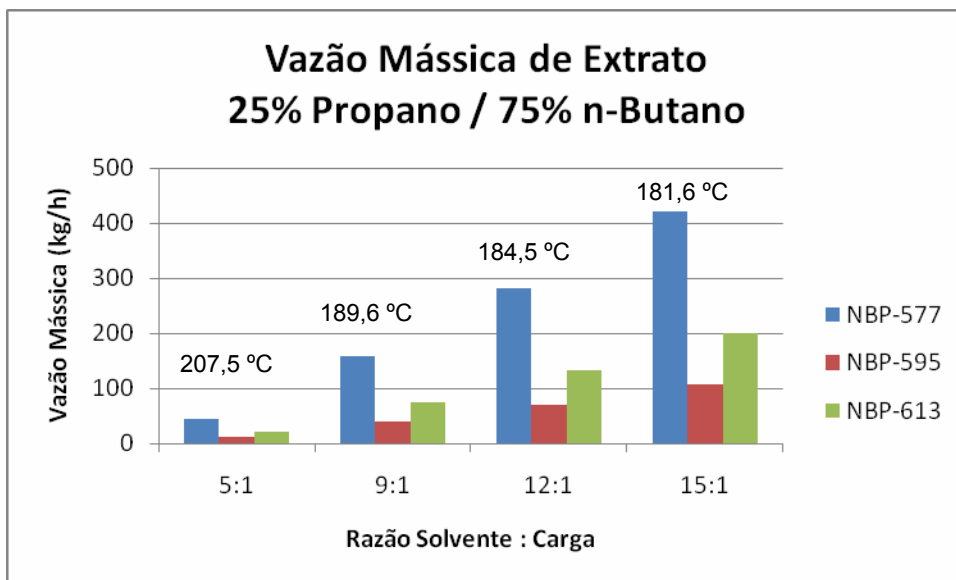
**Figura VI.3:** Vazão mássica dos compostos mais leves recuperados no extrato – 100% Propano.



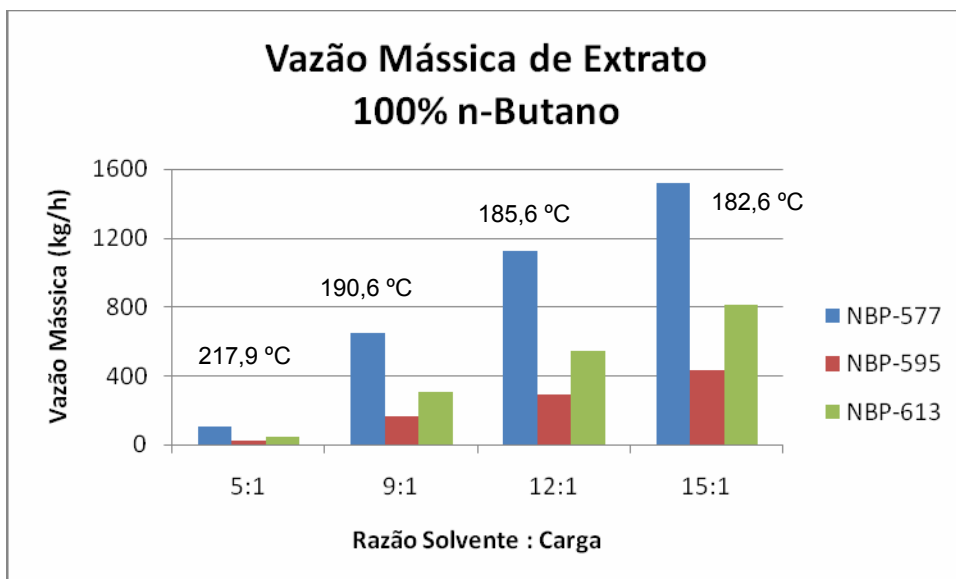
**Figura VI.4:** Vazão mássica dos compostos mais leves recuperados no extrato – 75% Propano / 25% n-Butano.



**Figura VI.5:** Vazão mássica dos compostos mais leves recuperados no extrato – 50% Propano / 50% n-Butano.



**Figura VI.6:** Vazão mássica dos compostos mais leves recuperados no extrato – 25% Propano / 75% n-Butano.



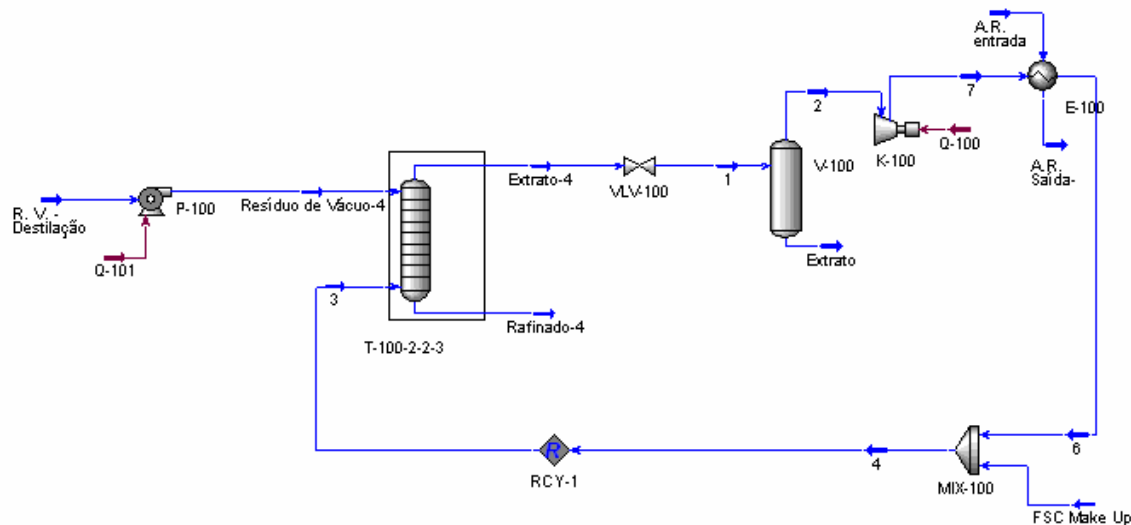
**Figura VI.7:** Vazão mássica dos compostos mais leves recuperados no extrato – 100% n-Butano.

Ao analisar os resultados apresentados na Tabela VI.2 e nos gráficos das Figuras VI.3 a VI.7, fica evidente a superioridade do n-butano como solvente supercrítico para extração de resíduo de vácuo, tanto que, quanto maior a quantidade de n-butano presente na mistura, maior a vazão mássica de leves recuperados. A razão entre as vazões mássicas de solvente e de carga mais eficiente foi a de 15:1.

A análise comparativa dos rendimentos mássicos obtidos para estas nove misturas com diferentes composições de CO<sub>2</sub>, propano e n-butano, indicou que a composição de solvente mais eficiente é a de n-butano puro com razão entre as vazões mássicas de solvente e de carga de 15:1, como explicitado anteriormente. Então, esta composição de solvente foi selecionada para que, posteriormente, possa ser avaliado seu desempenho em uma unidade de extração supercrítica de resíduo de vácuo.

## VI.2 – Fluxograma de Processo

A Figura VI.8 apresenta um fluxograma de processo completo referente à unidade de extração supercrítica empregando como solvente n-butano puro com a razão entre as vazões de solvente e de carga de 15:1.



**Figura VI.8:** Fluxograma do Processo de Extração Supercrítica (Simulação – Hysys®).

A carga da unidade de extração supercrítica (*R.V. Destilação*) é proveniente da unidade de destilação a vácuo, sendo assim, as condições de entrada do resíduo de vácuo são as seguintes:

- $T_{\text{carga}} = 432,9^{\circ}\text{C}$
- $P_{\text{carga}} = 2,0 \text{ kPa (0,02 bar)}$
- $\text{Vazão} = 10.000 \text{ kg/h}$
- Condição da carga – líquido saturado

Inicialmente, o fluxograma de processo da unidade de extração supercrítica será composto por uma seção de bombeamento da carga, pois esta deve atingir a pressão de operação da coluna de extração, ou seja, 7.500 kPa. O resíduo sai da coluna de destilação a vácuo sob pressão de 2,0 kPa.

Em seguida, a carga é admitida na coluna de extração em contracorrente com o solvente n-butano em condições supercríticas. O extrato é composto pelos pseudocomponentes leves que foram extraídos e pelo solvente. Sendo assim, esta corrente passa por uma válvula, que tem elevada perda de carga, permitindo que o fluido supercrítico sofra uma transição de estado para fase gasosa através da redução da pressão da corrente. Esta operação permite que haja a separação dos



pseudocomponentes condensados na corrente, permitindo uma recuperação elevada do solvente em um vaso de flash.

A corrente oriunda da válvula entra em um vaso de flash, onde sai pelo topo o solvente gasoso recuperado, que recircula ao processo, enquanto que no fundo do vaso sai a fração do resíduo de vácuo extraída.

O solvente gasoso é então enviado a um compressor, de forma que este retorne à condição supercrítica, através da elevação da pressão, sendo a pressão de descarga suficiente para que a corrente escoe pelo trocador de calor a jusante e entre na coluna novamente na mesma condição de pressão adequada, suprimindo as perdas de carga nos equipamentos.

Depois de comprimido, o solvente é resfriado, de forma a manter a condição de temperatura de alimentação do solvente na entrada da coluna de extração supercrítica. Este trocador de calor utiliza como fluido frio água de resfriamento a 25°C. Após isto, esta corrente de solvente é misturada com uma corrente de reposição (*FSC Make-Up*), de forma a suprir o que foi perdido de solvente pela corrente de refinado e assim manter a vazão constante na coluna. Desta forma, a vazão de solvente alimentada no processo é muito menor do que a vazão circulante, pois esta reposição supre somente as perdas de solvente pelo refinado na coluna de extração supercrítica e pelo fundo do vaso de flash, junto com o extrato.

Apresenta-se nas Tabelas VI.3 a VI.7 um resumo das condições de operação do fluxograma, oriundas da simulação:

**Tabela VI.3:** Condições de operação da Coluna de Extração Supercrítica (*T-100-2-2-3*).

Estágios	Pressão (kPa)		$\Delta P$ (kPa)
	Fundo	Topo	
10	7.500	7.431	69,0

**Tabela VI.4:** Condições de operação da Bomba (P-100).

Eficiência Adiabática	Potência (kW)	Capacidade (m <sup>3</sup> /h)	$\Delta P$ (kPa)
75%	39,17	10,19	7.429

**Tabela VI.5:** Condições de operação do Compressor (K-100).

Eficiência Adiabática	Potência (kW)	Capacidade (m <sup>3</sup> /h atual)	$\Delta P$ (kPa)	Rotação (RPM)	Tipo
75%	972,3	1.022	3.969	580,6	Recíproco

**Tabela VI.6:** Condições de operação do Vaso de Flash (V-100).

Volume Total (m <sup>3</sup> )	Volume de Líquido (m <sup>3</sup> )	Diâmetro (m)	Altura (m)	Pressão de Operação (kPa)
26,70	13,35	2,13	7,47	3.600

**Tabela VI.7:** Condições de operação do Trocador de Calor (E-100).

$\Delta P$ (kPa)		Solvente		Água de Resfriamento				Classe TEMA	Área (m <sup>2</sup> )	Carga Térmica (kJ/h)
Casco	Tubo	Te (°C)	Ts (°C)	Te (°C)	Ts (°C)	Pe (kPa)	Vazão Mássica (kg/h)			
69,0	69,0	189,3	170,0	25,0	35,0	294,2	266.873,6	AES	60,32	1,149 *10 <sup>7</sup>

A seguir será proposto um fluxograma da unidade de extração com fluido supercrítico com integração energética entre as correntes de processo.

## CAPÍTULO VII – INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA

É muito usual encontrar correntes em processos químicos que necessitam ter suas temperaturas ajustadas entre os equipamentos de origem e os de destino. As correntes que devem ser aquecidas são denominadas *correntes frias* e as que devem

ser resfriadas são chamadas de *correntes quentes*, independente das suas temperaturas de origem.

A forma mais eficiente de promover este ajuste de temperatura é através da integração energética do processo. Esta integração consiste no aproveitamento do calor das correntes quentes para aquecer as correntes frias com o conseqüente resfriamento das correntes quentes. Sendo assim, a principal finalidade da integração energética é reduzir o consumo de utilidades pelo processo.

O método heurístico foi utilizado para a realização da integração energética entre as correntes, cujas regras são as seguintes:

1. Iniciar a síntese da rede de trocadores de calor utilizando trocadores de calor do tipo casco e tubo, de passe simples, com escoamento em contracorrente.
2. Pela regra de *Rudd, Powers & Siirola* (RPS), foi selecionada a corrente quente de maior temperatura de entrada com a fria de maior temperatura de entrada.
3. Efetuar a troca térmica máxima entre as correntes escolhidas, respeitando um  $\Delta T_{\min}$  de 10°C.

Na realização da integração energética, há a possibilidade de efetuar a troca térmica necessária utilizando todo o calor disponível entre as correntes, mas esta premissa poderia levar a uma área de troca térmica excessivamente elevada. Para isto determina-se um  $\Delta T_{\min}$  heurístico, que visa evitar um aumento excessivo de área, sendo este um  $\Delta T$  de “approach” mínimo. Este  $\Delta T$  de “approach” são degraus negativos marcados a partir da temperatura de origem e de destino das correntes quentes e do vapor e os degraus positivos marcados a partir das temperaturas de origem e de destino das correntes frias e da água. Então, pela regra heurística, deve-se obedecer aos seguintes critérios:

$$T_{qe} - T_{fs} \geq \Delta T_{\min}$$

$$T_{qs} - T_{fe} \geq \Delta T_{\min}$$

Foi selecionado como parâmetro um  $\Delta T_{\min}$  igual a 10°C.

Como as correntes frias não têm limitação de temperatura de saída do processo, elas serão determinadas através da diferença de temperatura de “approach” mínimo, realizando a máxima troca térmica plausível para as correntes envolvidas. Logo, as temperaturas de saída das correntes frias devem ser calculadas para adequarem-se ao  $\Delta T_{\min}$  determinado. Na Tabela VII.1 são apresentadas as condições das correntes disponíveis para a integração energética.

**Tabela VII.1:** Condições iniciais das correntes de integração energética.

Corrente	Te (°C)	Ts (°C)	Cp (kJ/kgmol °C)	Cp médio	W (kmol/h)	WCp (kJ/°C h)
7 (quente)	189,7	170,0	245,4 229,0	237,6	2.521,6	599.132,2
Rafinado-4 (fria)	170,7	T <sub>fs 1</sub>	646,6	646,6	1.964,0	1.269.922,4
Extrato (fria)	149,2	T <sub>fs 2</sub>	4.824,0	4.824,0	44,4	214.185,6

O  $Cp_{\text{médio}}$  foi calculado ponderando-se os Cp's com as respectivas temperaturas:

$$\overline{Cp} = \frac{T_e \cdot Cp_e + T_s \cdot Cp_s}{T_e + T_s}$$

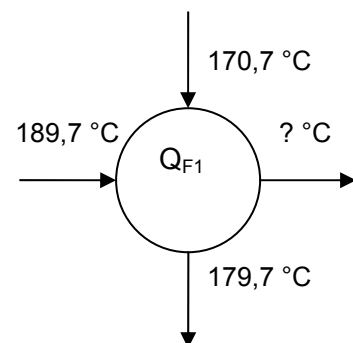
Pelo método heurístico de RPS, a corrente escolhida para realizar a primeira troca térmica com a corrente quente foi a corrente fria de maior temperatura, ou seja, a corrente *Rafinado-4*.

$$T_{qe} - T_{fs 1} = \Delta T_{\min} \quad \therefore 189,7 - T_{fs 1} = 10 \text{ °C} \quad \therefore T_{fs 1} = 179,7 \text{ °C}$$

A seguir serão determinadas a oferta (fluido quente) e a demanda (fluido frio) de energia para as correntes:

$$Q = W \cdot \overline{Cp} \cdot \Delta T$$

$$Q_Q = 599.132,2 \cdot (189,7 - 170,0) = 11.799.626,3 \text{ kJ/h}$$



$$Q_{F1} = 126.992,4 \cdot (179,7 - 170,7) = 1.142.931,6 \text{ kJ/h}$$

Como  $Q_Q > Q_{F1} \rightarrow Q_{F1}$  é a carga térmica limitante.

Calculando a temperatura de saída do fluido quente:

$$Q_Q = 1.142.931,6 = 599.132,2 \cdot (T_{qs} - 189,7) \therefore T_{qs} = 189,2^\circ \text{C}$$

As correntes disponíveis agora são as descritas na Tabela VII.2:

**Tabela VII.2:** Condições intermediárias das correntes de integração energética.

Corrente	Te (°C)	Ts (°C)	Cp (kJ/kgmol °C)	Cp médio	W (kmol/h)	WCp (kJ/°C h)
7 (quente)	189,2	170,0	246,7 229,0	238,2	2.521,6	600.645,1
Extrato (fria)	149,2	T <sub>fs 2</sub>	4.824,0	4.824,0	44,4	214.185,6

Como ainda é possível realizar uma troca térmica para a corrente quente, esta será utilizada em outro trocador, agora empregando a outra corrente fria disponível, a corrente *Extrato*.

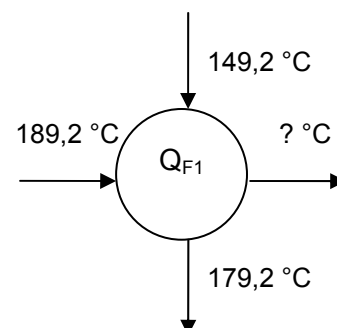
Novamente, como a corrente fria em questão não tem limitação de temperatura de saída do processo, sua temperatura de saída deve ser calculada para adequar-se ao  $\Delta T_{\text{mín}}$  determinado.

$$T_{\text{qe}} - T_{\text{fs 2}} = \Delta T_{\text{mín}} \therefore 189,2 - T_{\text{fs 1}} = 10^\circ \text{C} \therefore T_{\text{fs 1}} = 179,2^\circ \text{C}$$

A seguir serão determinadas a oferta (fluido quente) e a demanda (fluido frio) de energia para as correntes:

$$Q = W \cdot \overline{C_p} \cdot \Delta T$$

$$Q_Q = 600.645,1 \cdot (189,2 - 170,0) = 11.532.385,9 \text{ kJ/h}$$



$$Q_{F1} = 214.185,6 \cdot (179,2 - 149,2) = 6.425.568,0 \text{ kJ/h}$$

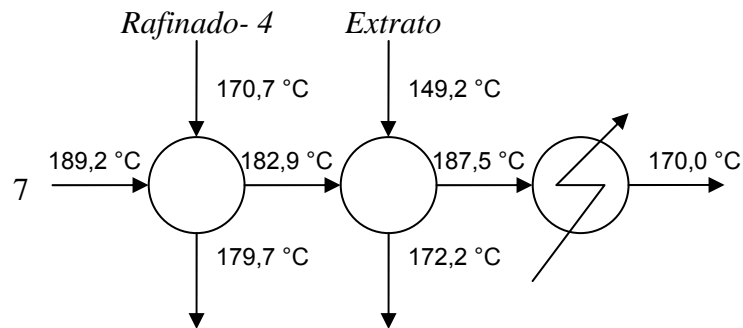
Como  $Q_{Q1} > Q_{F1} \rightarrow Q_{F1}$  é a carga térmica limitante.

Calculando a temperatura de saída do fluido quente:

$$Q_{Q1} = 6.425.568,0 = 600.645,1 \cdot (T_{qs} - 189,2) \therefore T_{qs} = 187,5^\circ \text{C}$$

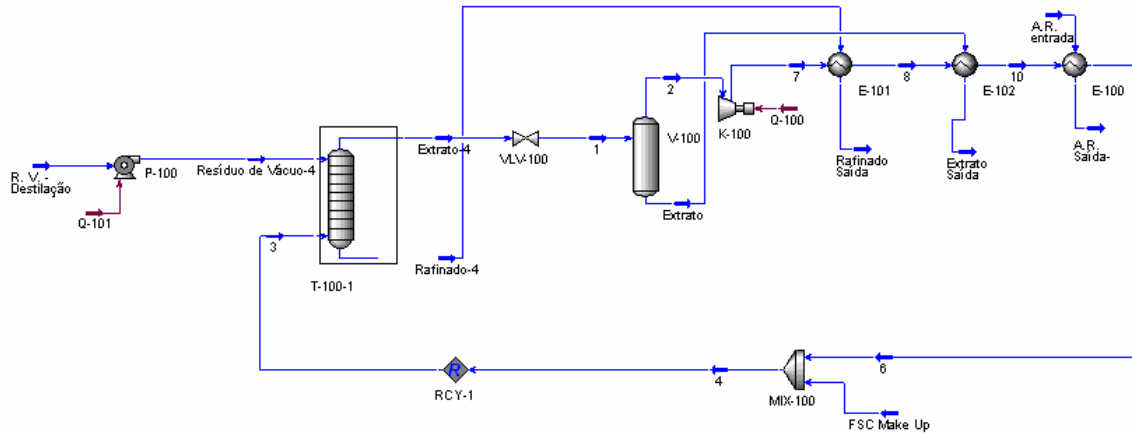
Como a corrente quente não atingiu a temperatura desejada de  $170^\circ\text{C}$ , uma utilidade fria deverá ser utilizada, que no caso é a água de resfriamento a  $25^\circ\text{C}$ , com limite máximo de temperatura de  $35^\circ\text{C}$ .

A estrutura da rede de trocadores gerada pela integração energética é apresentada na Figura VII.1.



**Figura VII.1:** Esquema da rede de trocadores de calor com integração energética.

Então, o fluxograma de processo com integração energética, com as correntes de processo em questão, no simulador é apresentado na Figura VII.2.



**Figura VII.2:** Fluxograma do processo simulado com integração energética.

Os resultados obtidos pelo simulador para o processo com integração energética é apresentado nas Tabelas VII.3 a VII.6.

**Tabela VII.3:** Condições de operação do Compressor (*K-100*) – Com Integração Energética.

Eficiência Adiabática	Potência (kW)	Capacidade (m <sup>3</sup> /h atual)	$\Delta P$ (kPa)	Rotação (RPM)	Tipo
75%	989,24	1.022	4.106,5	580,6	Recíproco

**Tabela VII.4:** Condições de operação do Trocador de Calor (*E-101*) - Com Integração Energética.

$\Delta P$ (kPa)		Solvente		Rafinado		Classe TEMA	Área (m <sup>2</sup> )	Carga Térmica (kJ/h)
Casco	Tubo	Te (°C)	Ts (°C)	Te (°C)	Ts (°C)			
69,0	69,0	189,7	189,2	170,7	170,3	AES	60,32	1,543 *10 <sup>5</sup>

**Tabela VII.5:** Condições de operação do Trocador de Calor (*E-102*) - Com Integração Energética.

$\Delta P$ (kPa)		Solvente		Extrato		Classe TEMA	Área (m <sup>2</sup> )	Carga Térmica (kJ/h)
Casco	Tubo	Te (°C)	Ts (°C)	Te (°C)	Ts (°C)			
69,0	69,0	189,2	187,5	149,2	178,8	AES	60,32	8,811 *10 <sup>5</sup>

**Tabela VII.6:** Condições de operação do Trocador de Calor (*E-100*) - Com Integração Energética.

$\Delta P$ (kPa)		Solvente		Água de Resfriamento				Classe TEMA	Área (m <sup>2</sup> )	Carga Térmica (kJ/h)
Casco	Tubo	Te (°C)	Ts (°C)	Te (°C)	Ts (°C)	Pe (kPa)	Vazão Mássica (kg/h)			
69,0	69,0	187,5	170,0	25,0	35,0	294,2	244.340,7	AES	60,32	1,052 *10 <sup>7</sup>

Observa-se que a vazão mássica de Água de Resfriamento utilizada no trocador de calor *E-100* é 8,4% menor do que no caso em que não há integração energética, porém o consumo de eletricidade do compressor K-100 é 1,7% maior do que no caso em que não há integração energética.

Os valores obtidos no simulador são mais rigorosos do que o cálculo preliminar, pois é utilizado um modelo de propriedades que varia conforme as condições da corrente variam no interior dos trocadores de calor, enquanto que nos cálculos preliminares consideraram-se propriedades médias com os valores obtidos no simulador para as correntes de entrada e saída dos trocadores.

A seguir será realizada uma análise econômica do processo para que se possa avaliar se há vantagem no emprego da integração energética na unidade de extração com fluido supercrítico.

## **CAPÍTULO VIII - ANÁLISE ECONÔMICA**

Uma estimativa de custos aproximada baseia-se nas principais dimensões dos equipamentos mais importantes e nas estimativas de custos de matérias-primas e de utilidades. Estas estimativas são mais incertas, pois suas referências estão em correlações e em fatores empíricos que podem ser estimados com maior precisão em função da experiência acumulada no projeto de processos. Desta forma, sua precisão é bastante inferior, porém sua execução é muito mais rápida, permitindo avaliar diferentes alternativas nos estágios preliminares de projeto.



O Investimento Total corresponde ao total de recursos empregados e arriscados no empreendimento. É constituído do Investimento Fixo, do Capital de Giro e do Investimento para a Partida. O Investimento Fixo corresponde aos recursos necessários à construção do processo, incluindo o Investimento Direto e o Investimento Indireto. O Investimento Direto inclui os recursos necessários para a montagem das instalações incluindo investimentos em ISBL e em OSBL. Na realidade, ISBL é a abreviatura de “Inside Battery Limits” cuja tradução seria “no interior dos limites de bateria”, expressão referindo-se às baterias de colunas de destilação das refinarias nos primórdios da indústria química, enquanto “Outside Battery Limits” cuja tradução seria “no exterior dos limites de bateria”. O Capital de Giro corresponde aos recursos necessários para manter a empresa em funcionamento durante as interrupções ocasionais da produção. O Investimento para Partida serve para cobrir os custos que ocorrem antes e durante a partida do processo, como a contratação antecipada de pessoal e a operação ineficiente do processo durante essa fase inicial.

O investimento ISBL é realizado na aquisição, no transporte e na instalação dos equipamentos que participam diretamente do processo. Também inclui o investimento em suportes especiais, isolamento, pintura, instrumentação, tubulações, válvulas, material elétrico, entre outros.

O cálculo do investimento ISBL pode ser efetuado a partir do somatório do preço de compra dos equipamentos, cujas principais dimensões são determinadas no projeto, multiplicado por três fatores experimentais. Desta forma, a fórmula básica para o cálculo do investimento ISBL é:

$$ISBL = f_T * f_D * f_L \sum I_{Ei} \text{ (US\$) (Perlingeiro, 2005).}$$

Onde:

$I_{Ei}$  – preço de compra do equipamento  $i$ , estimado em um determinado ano e em uma determinada região.

$f_T$  – fator experimental de transferência da região, na qual foi estimado o preço, para a região onde será realizada a instalação.

$f_D$  – fator de atualização dos preços para o ano vigente.

$f_L$  – fator experimental que considera a aquisição de outros itens indispensáveis à instalação dos equipamentos, como isolamento térmico, tubulações, entre outros.

No presente trabalho, será realizada apenas a estimativa do investimento ISBL baseada nos fluxogramas de processo propostos anteriormente. Desta forma, o preço de cada equipamento será estimado separadamente de acordo com os resultados obtidos na simulação.

O fator experimental referente à “internalização” do investimento,  $f_T$ , será desconsiderado, pois como a estimativa que será realizada é mais simplificada, não serão consideradas despesas referentes às importações, como fretes, seguros, entre outros. Dessa forma,  $f_T$  é igual a 1,00.

O fator  $f_L$ , ou fator de Lang será estimado de forma mais simples em função do tipo de processamento empregado como pode ser observado na Tabela VIII.1.

**Tabela VIII.1:** Fator de Lang para diferentes tipos de processamento (Timmerhaus, 1980)

Tipo de Processamento	$f_L$
Sólido	3,9
Sólido e fluido	4,1
Fluido	4,8

Sendo assim, como o processamento em questão é de fluidos, pode-se dizer que:

$$f_L = 4,8$$

O fator  $f_D$ , como já mencionado, influi na atualização dos preços para o ano vigente e é calculado a partir da seguinte relação entre índices de custo:

$$f_D = \frac{IC_a}{IC_b}$$

Onde:

$IC_a$  - índice de custo no ano  $a$ .

$IC_b$  - índice de custo no ano base, ou seja, no qual o investimento no equipamento foi estimado.

Normalmente, cada empresa possui procedimentos próprios de atualização dos seus preços que serão divulgados para seus clientes. Estes índices são mantidos, na maior parte dos casos, em sigilo. Porém, existem empresas que distribuem os resultados dos seus trabalhos, permitindo que estes sirvam de referência.

Desta forma, algumas revistas e jornais especializados publicam regularmente as variações e as atualizações destes índices de custo, cuja principal característica consiste no fato que eles carregam consigo uma data de referência, ou seja, correspondem a um determinado mês ou ano.

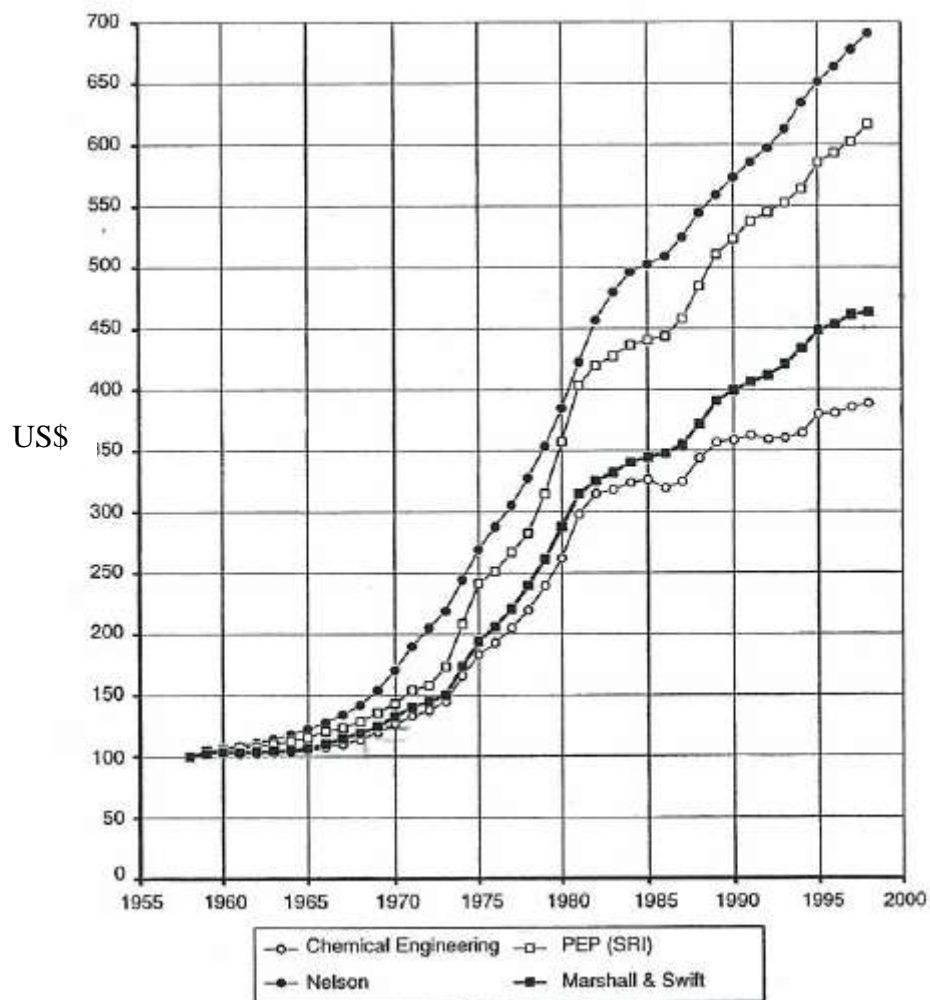
Os índices de custo mais utilizados são o *Chemical Engineering Plant Cost Index* e o *Marshall & Swift Index*, sendo ambos norte-americanos e divulgados mensalmente na revista *Chemical Engineering*.

Com isto, diversos trabalhos vêm sendo realizados nesta área, e diversos índices estão disponíveis publicamente, tanto em publicações de massa quanto por divulgação através de firmas de consultoria.

O índice selecionado para a correção dos custos presentes neste trabalho foi o índice de *Marshall and Swift* (M&S), formalmente conhecido como *Marshall and Stevens*, que utiliza como referência fontes norte-americanas. Este índice é baseado em um cálculo periódico de custos detalhados de equipamentos, adicionado de despesas de montagem e conexões, desenvolvido pelo departamento de engenharia de estimativas da companhia *Marshall and Stevens*. Dois índices são publicados por esta empresa. Um deles chama-se “all industry”, sendo composto pela média aritmética de quarenta e sete categorias industriais, comerciais e de equipamentos de construção. O outro índice,

específico para um tipo de indústria, chamado “índice de indústrias de processo e de indústrias relacionadas”, é uma média ponderada dos índices de custos unitários para vinte campos industriais particulares. Um destes campos diz respeito ao setor petrolífero, outro ao químico, e outros se referem a setores mais específicos como indústrias de borracha, cimento, adesivos, tintas, papel, refratários, equipamentos elétricos, mineração, britagem e cominuição, refrigeração e geração de vapor.

Estes índices são publicados duas vezes ao mês e seu ano de referência é 1926. Na Figura VIII.1 pode ser observado um gráfico comparativo entre os principais índices de custo nos EUA (Chauvel, 2003).



**Figura VIII.1:** Comparação da variação do índice de custos nos EUA (base 100 no ano de 1958) (Chauvel, 2003).

Desta forma, o fator  $f_D$  de atualização dos preços utilizado neste trabalho considerará como ano vigente o ano de 1998 e como anos base os anos de 1968 e de 1961, ou seja, quando os equipamentos foram estimados. Sendo assim, os valores serão:

$$f_{D/1968} = \frac{IC_a}{IC_b} = \frac{475}{120} \Rightarrow f_{D/1968} = 3,96$$

$$f_{D/1961} = \frac{IC_a}{IC_b} = \frac{475}{102} \Rightarrow f_{D/1961} = 4,66$$

Estes fatores de atualização serão utilizados diretamente na estimativa de custos de investimento de cada equipamento.

A seguir será estimado o custo de investimento dos principais equipamentos presentes no processo de extração supercrítica com e sem integração energética. Os dados utilizados para tais cálculos serão os provenientes da simulação.

### VIII.1 – Vaso de Flash (V-100)

Como o vaso de flash é um vaso de pressão, este equipamento utilizará a estimativa de custos para este último. Então, a equação utilizada para a estimativa do custo de investimentos do vaso de flash se baseou nos preços em 1968. Para o cálculo, será utilizada a seguinte fórmula do custo instalado deste equipamento, ou seja, nesta equação já está considerado o fator de Lang  $f_L$  (Douglas, 1988):

$$C = f_{D/1968} * 101,9 * D^{1,066} * H^{0,802} (2,19 + F_c) \text{ (US\$)}$$

Onde:

D – Diâmetro do vaso de pressão (ft)

H – Altura do vaso de pressão (ft)

$F_c$  – Fator global de correção

O fator  $F_c$  é calculado a partir de outros fatores que consideram a pressão de projeto ( $F_p$ ) e o material do casco ( $F_m$ ), segundo a equação abaixo:

$$F_c = F_p * F_m$$

Os valores de  $F_p$  e de  $F_m$  podem ser observados nas Tabelas VIII.2 e VIII.3.

**Tabela VIII.2:** Fator de correção para a pressão de projeto (Douglas, 1988).

<b>Pressão de Projeto (psi)</b>	até 50	até 100	até 200	até 300	até 500	até 700	até 1.000
<b><math>F_p</math></b>	1,00	1,05	1,15	1,20	1,45	1,80	2,50

A pressão de operação do vaso de flash é de 3.600 kPa ou aproximadamente 521,70 psi. A pressão de projeto é cerca de 10% superior a pressão de operação do vaso, sendo esta aproximadamente 3.960 kPa (574,0 psi). Logo, o fator  $F_p$  é de 1,80.

**Tabela VIII.3:** Fator de correção para o material do casco (Douglas, 1988).

<b>Material do Vaso</b>	Aço Carbono	Aço Inox	Monel	Titânio
<b><math>F_m</math></b>	1,00	2,25	3,89	4,25

Considerando que o vaso de flash é de aço carbono, visto que é dispensado o uso de materiais nobres, como na seção de destilação a vácuo, que utiliza aço inox, pois a maioria dos metais pesados e compostos corrosivos encontram-se nos compostos de maior peso molecular, recolhida como refinado na Coluna de Extração Supercrítica. Portanto, o fator  $F_m$  é igual a 1,00, e assim, o valor de  $F_c$  será 1,80.

O cálculo do vaso de flash, baseado nas dimensões obtidas na simulação, pode ser observado na Tabela VII.4.

**Tabela VIII.4:** Custo do vaso de flash.

<b>D (ft)</b>	<b>H (ft)</b>	<b><math>F_c</math></b>	<b><math>f_{D/1968}</math></b>	<b>Custo (US\$)</b>
27,02	79,64	1,80	3,96	<b>1.810.609,16</b>

## VIII.2 – Bomba Hidráulica (P-100)

Os dados utilizados para esta estimativa do custo de investimentos em bombas hidráulicas se basearam nos preços em 1961. Neste cálculo o preço do equipamento em questão é estimado para uma capacidade  $Q_i$  pela seguinte expressão exponencial:

$$I_{Ei} = I_{Ebi} \left( \frac{Q_i}{Q_{bi}} \right)^{M_i} \quad (\text{Perlingeiro, 2005})$$

Onde:

$I_{Ebi}$  – Preço do equipamento  $i$  para uma dimensão ou capacidade de referência  $Q_{bi}$ .

$I_{Ei}$  – Preço do equipamento  $i$  para uma dimensão ou capacidade  $Q_i$ .

$M_i$  – Fator experimental de escala para equipamento  $i$ .

Os valores de  $I_{Ei}$ ,  $Q_{bi}$  e  $M_i$  de referência podem ser observados na Tabela VIII.5.

**Tabela VIII.5:** Correlações de custo para bombas centrífugas (Rudd, 1968).

	$I_{Eb}$ (US\$, 1961)	$Q_b$ (hp)	Faixa de $Q$ (hp)	$M$
<b>Bombas Centrífugas</b>	1.300	10	10-25	0,68
	2.480	25	25-100	0,86

A potência calculada pelo simulador para a bomba P-100 foi de 52,50 hp. Desta forma, seu preço será:

$$I_{Ei} = 2.480 \cdot \left( \frac{52,50}{25} \right)^{0,86} = 4.694,20 \text{ (US\$)}$$

A correção deste preço deve ser feita pelo fator de Lang ( $f_L$ ), definido anteriormente, e pelo fator  $f_D$  de atualização dos preços. Então, o custo de investimento na bomba P-100 será:

$$C = I_{Ei} * f_{D/1961} * f_L = 4694,20 * 4,66 * 4,80 \Rightarrow C = 104.999,50 \text{ (US\$)}$$

### VIII.3 – Compressores (K-100)

Os dados utilizados para esta estimativa do custo de investimentos em compressores se basearam nos preços em 1961. Neste cálculo o preço do equipamento em questão é estimado para uma capacidade  $Q_i$  através da mesma expressão exponencial empregada no cálculo do custo da bomba (Perlingeiro, 2005).

Os valores de  $I_{Ei}$ ,  $Q_{bi}$  e  $M_i$  de referência podem ser observados na Tabela VIII.6.

**Tabela VIII.6:** Correlação de custo para compressores (Rudd, 1968).

Compressores	$I_{Eb}$ (US\$, 1961)	$Q_b$ (hp)	Faixa de Q (hp)	M
	80.000	240	240-2.000	0,29

A potência calculada pelo simulador para o compressor *K-100*, da simulação sem integração energética, foi de 1303,9 hp. Para a simulação com integração energética, a potência do compressor é um pouco maior, 1326,6 hp, pois este deve garantir que a pressão da corrente após passar pelos três trocadores em série será de 7500 kPa. Como ambas as potências se encontram dentro da faixa estipulada, o preço dos compressores será:

$$\text{Sem integração: } I_{Ei} = 80.000 \cdot \left( \frac{1303,9}{240} \right)^{0,29} = 130.692,17 \text{ (US\$)}$$

$$\text{Com integração: } I_{Ei} = 80.000 \cdot \left( \frac{1326,6}{240} \right)^{0,29} = 131.348,96 \text{ (US\$)}$$

A correção deste preço deve ser feita pelo fator de Lang ( $f_L$ ), definido anteriormente, e pelo fator  $f_D$  de atualização dos preços. Então, o custo de investimento de cada compressor será:



Sem integração:  $C = I_{Ei} * f_{D/1961} * f_L = 130692,17 * 4,66 * 4,80 \Rightarrow C = 2.923.322,46$  (US\$)

Com integração:  $C = I_{Ei} * f_{D/1961} * f_L = 131348,967 * 4,66 * 4,80 \Rightarrow C = 2.937.991,12$  (US\$)

#### VIII.4 – Trocadores de Calor

Os dados utilizados para a estimativa do custo de investimentos em trocadores de calor se basearam nos preços em 1968. Para o cálculo, será utilizada a seguinte fórmula do custo instalado destes equipamentos, ou seja, nesta equação já está considerado o fator de Lang  $f_L$  (Douglas, 1988):

$$C = f_{D/1968} * 101,3 * A^{0,65} (2,29 + F_c) \text{ (US\$)}$$

Onde:

A – Área de troca térmica ( $200 < A < 5.000 \text{ ft}^2$ )

$F_c$  – Fator global de correção

O cálculo de  $F_c$  é efetuado a partir de fatores de correção que levam em conta o material do trocador ( $F_m$ ), a pressão de operação ( $F_p$ ), e o tipo de trocador ( $F_d$ ). Desta forma, a expressão para determinar  $F_c$  é a seguinte:

$$F_c = (F_d + F_p) * F_m$$

Os valores destes fatores podem ser obtidos nas Tabelas VIII.7, VIII.8 e VIII.9:

**Tabela VIII.7:** Fator de correção para o material do casco e dos tubos (Douglas, 1988).

<b>Casco</b>	Aço Carbono	Aço Carbono	Aço Inox	Monel	Aço Carbono	Titânio
<b>Tubos</b>	Aço Carbono	Aço Inox	Aço Inox	Monel	Titânio	Titânio
<b><math>F_m</math></b>	1,00	2,81	3,75	4,25	8,95	13,05

Para o presente trabalho o material dos trocadores de calor será aço carbono no casco e nos tubos, pelo mesmo motivo do Vaso de Flash. Então,  $F_m$  será igual a 1,00.

**Tabela VIII.8:** Fator de correção para a pressão de projeto (Douglas, 1988).

<b>Pressão de Projeto (psi)</b>	até 150	até 300	até 400	até 800	até 1.000
<b><math>F_p</math></b>	0	0,10	0,25	0,52	0,55

A pressão de projeto dos trocadores é de 7.500 kPa, ou seja, aproximadamente 1.087 psi, e a pressão de projeto é cerca de 10% superior a pressão de operação do vaso, sendo esta aproximadamente 8.250 kPa (1.195,8 psi). Como este valor é superior ao limite fornecido pela literatura, será utilizado, como aproximação, o maior fator de correção para a pressão, isto é  $F_p$  igual a 0,55.

**Tabela VIII.9:** Fator de correção para o tipo de trocador de calor (Douglas, 1988).

<b>Tipo de Trocador</b>	Vaso Refervedor	Cabeçote Flutuante	Tubo em U	Tubos Fixos
<b><math>F_d</math></b>	1,35	1,00	0,85	0,80

Os trocadores selecionados foram do tipo AES, pela classificação TEMA, ou seja, com cabeçote flutuante e feixe de tubos removível. Desta forma, de acordo com fatores de correção para o tipo de trocador presente na Tabela VIII.9, o fator de correção adequado é  $F_d$  igual a 1,00.

Na Tabela VIII.10 pode ser observado um resumo com os fatores de correção para a estimativa do custo instalado dos trocadores de calor utilizados no presente trabalho.

**Tabela VIII.10:** Fatores de correção para os trocadores de calor utilizados.

<b><math>F_m</math></b>	1,00
<b><math>F_p</math></b>	0,55
<b><math>F_d</math></b>	1,00
<b><math>F_c</math></b>	1,55

Os trocadores utilizados no processo de extração com fluido supercrítico, com e sem integração energética, foram todos calculados considerando uma área mínima de troca térmica para um casco, padrão do simulador. Visto que, para as trocas térmicas realizadas, as áreas calculadas não superaram esta área mínima, todos os trocadores de calor do processo a utilizaram como área de troca. O cálculo do custo instalado dos trocadores de calor utilizados no processo de extração supercrítica pode ser visualizado na tabela VIII.11.

**Tabela VIII.11:** Custo dos trocadores de calor utilizados.

Trocadores		A (m <sup>2</sup> )	A (ft <sup>2</sup> )	F <sub>c</sub>	f <sub>D/1968</sub>	Custo / trocador (US\$)
Sem Integração	E-100	60,32	649,30	1,55	3,96	<b>103.687,25</b>
Com Integração	E-100					
	E-101 E-102					

### VIII.5 – Custo Total de Equipamentos

O custo total de equipamentos pode ser então verificado nas Tabelas VIII.12 e VIII.13.

**Tabela VIII.12:** Custo dos equipamentos do processo sem integração energética.

Equipamentos	US\$
<b>Sem integração energética</b>	
Vaso de Flash	1.810.609,16
Bomba Hidráulica	104.999,50
Compressor	2.923.322,46
Trocadores de Calor (1)	103.687,25
<b>Total</b>	<b>4.942.618,37</b>

**Tabela VIII.13:** Custo dos equipamentos do processo com integração energética.

<b>Equipamentos</b>	<b>US\$</b>
<b>Com integração energética</b>	
Vaso de Flash	1.810.609,16
Bomba Hidráulica	104.999,50
Compressor	2.937.991,12
Trocadores de Calor (3)	311.061,75
<b>Total</b>	<b>5,164,661.53</b>

Verifica-se que para os custos de equipamentos o processo sem integração energética apresentou menor custo do que o processo com integração energética.

### VIII.6 – Custos de Utilidades

Os custos de utilidades, que incluem água de resfriamento, vapor de água de diversas qualidades (baixa, média e alta pressão), eletricidade e fluidos refrigerantes, são importantes para a operação da unidade, pois uma economia em seus consumos pode representar uma grande economia nos custos operacionais totais na planta. Por isto, foi avaliada a possibilidade de integração energética no processo através de um fluxograma proposto para este fim, sendo as utilidades envolvidas neste processo a eletricidade e a água de resfriamento.

Os custos de algumas utilidades industriais são apresentados na tabela VIII.14, sendo o ano base de referência destes o ano de 1996 (Crause, 2003).

**Tabela VIII.14:** Custo de utilidades industriais.

<b>Utilidade</b>	<b>US\$/GJ<sup>a</sup></b>
Eletricidade	16,80
Água de Resfriamento <sup>b</sup>	0,16

<sup>a</sup> Base 1996

<sup>b</sup> Baseado em uma mudança de 10°C da água de resfriamento

A correção destes custos para custos de 1998 será realizada através do índice M&S, utilizando como base os índices do ano de 1996 e de 1998, que são respectivamente 460 e 470. A correção é realizada multiplicando os custos por um fator de correção igual a  $M\&S_{1998} / M\&S_{1996}$ , cujo valor é de 1,02. Então, os custos corrigidos são apresentados na tabela VIII.15.

**Tabela VIII.15:** Custo de utilidades industriais corrigidos.

Utilidade	US\$/GJ <sup>a</sup>
Eletricidade	17,17
Água de Resfriamento <sup>b</sup>	0,16

<sup>a</sup> Base 1998

<sup>b</sup> Baseado em uma mudança de 10°C da água de resfriamento

O consumo das utilidades nos processos sem e com integração energética são apresentados nas tabelas VIII.16 e VIII.17.

**Tabela VIII.16:** Custo de utilidades da planta sem integração energética.

Utilidade	Consumidor	Consumo			
		kJ/h	kW	GJ/h	US\$/h
<b>Sem integração energética</b>					
Água de Resfriamento	E100	11.490.000,0		11.490,00	1.878,36
Eletricidade	K100		972,29	3.500,24	60.082,45
	P100		39,17	141,01	2.420,50
<b>Total</b>					<b>64.381,32</b>

**Tabela VIII.17:** Custo de utilidades da planta com integração energética.

Utilidade	Consumidor	Consumo			
		kJ/h	kW	GJ/h	US\$/h
<b>Com integração energética</b>					
Água de Resfriamento	E100	10.520.000,0		10.520,00	1.719,79
Eletricidade	K100		989,24	3.561,26	61.129,87
	P100		39,17	141,01	2.420,50
<b>Total</b>					<b>65.270,16</b>

A variação percentual no consumo de utilidades do processo com integração energética em relação ao sem integração energética foi de 1,38%, pois o aumento no custo de eletricidade, devido ao aumento na carga de pressão do compressor, não compensa a redução no consumo de água de resfriamento e sua conseqüente economia de custos pela integração entre as correntes de processo.

### **VIII.7 – Avaliação Conjunta da Integração Energética**

A integração energética não se mostrou uma alternativa viável pela proposta apresentada, ou seja, de aproveitamento de correntes de saída do processo em substituição parcial a um fluido frio, no caso a água de resfriamento, pois não houve redução global do custo de utilidades e o custo de equipamentos elevou-se também.

## **CAPÍTULO IX – CONCLUSÃO**

O processo de extração com fluido supercrítico do resíduo de vácuo mostrou-se promissor como uma forma de recuperar as frações de maior valor agregado do Resíduo de Vácuo. Verificou-se que o emprego do CO<sub>2</sub> como solvente supercrítico não é adequado à carga estudada, ratificando os dados apresentados pela literatura, visto que seu poder de solvência é muito reduzido frente a estes compostos presentes no Resíduo de Vácuo, apresentando baixa recuperação dos leves, frente às alternativas apresentadas.

O solvente mais adequado foi o n-butano, com razão entre a vazão mássica da carga e do solvente igual a 15:1, possibilitando a separação de quase 20% da vazão alimentada de carga, confirmando os dados apresentados na literatura, que apontam o n-butano e o n-pentano como alternativas interessantes de solventes em processos de extração supercrítica de Resíduo de Vácuo.

A integração energética proposta não se mostrou interessante, com base na análise econômica dos dados provenientes da simulação do fluxograma de processo completo. Pode existir alguma alternativa de integração viável, não avaliada no presente trabalho.

Uma possível aplicação para os mais leves recuperados é a mistura destes em óleos lubrificantes, ou como carga adicional para as unidades de craqueamento catalítico, hidrocrackeamento e coqueamento retardado, aumentando ainda assim a recuperação de compostos de maior valor agregado.

Para um futuro trabalho, o estudo econômico mais detalhado pode prover informações mais precisas e interessantes para a real avaliação de viabilidade econômica do processo.

Outra sugestão para um trabalho posterior é operar a Extração com Fluido Supercrítico para o n-Butano com a pressão mais próxima à sua pressão crítica, visando reduzir os custos de compressão do processo, visto que este é aproximadamente a metade dos custos de equipamentos calculados.

A viabilidade do emprego da corrente de GLP diretamente na unidade de extração supercrítica também pode ser verificada, já que esta está disponível na refinaria. Além disso, os equipamentos podem ser otimizados visando aumentar a produtividade, medidas como as seleções de internos e de outra classe TEMA para os trocadores podem ser avaliadas.

## CAPÍTULO X – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abadie, E. *Processos de Refinação*, PETROBRAS, CENPES – DIVEN, 1987.

Barbosa, W.C.; Farias, F.; Maciel, R.; Gratieri, E.; Lima, N.M.N.; Maciel, M.R.W., Medina, L.C. *Desenvolvimento de metodologia para o cálculo de propriedades termodinâmicas de petróleos pesados*. 4ºPDPETRO, 2007.

Chauvel, A., Fournier G., Raimbault, C. *Manual of Process Economic Evaluation*. Editions Technip, 2003.

Crause, J.C., Nieuwoudt, I. Paraffin wax fractionation : state of the art vs. supercritical fluid fractionation. *J. of Supercritical Fluids*, v.27, p.39-54, 2003.

Douglas, J. M., *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill, 1988.

Han, B.; Yang, G., Mao, C., Yan, H. *Phase equilibria of supercritical propane – Fengcheng bitumen system and the density and viscosity of the liquid phase*. *Fluid Phase Equilibria*, v.143, p.205-211.

Hwang, J.; Deo, M.D.; Hanson, F.V. *Dynamic behaviour of supercritical fluid extractions of a crude oil and its vacuum residue*. *Fuel*, v. 75, n.13, p. 1591-1595, 1996.

Hwang, J.; Park, S.J.; Hanson, F.V. *Phase behaviour of CO<sub>2</sub>/Crude Oil Mixtures in Supercritical Fluid Extractions System: Experimental Data and Modeling*. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 34, n.4, p. 1280-1286, 1995.

Koroishi, E. T.; Quirino, F.A.B. *Representação das Curvas de Equilíbrio para o Processo de Desasfaltação Supercrítica*. 4ºPDPETRO, 2007.



Lima, N.M.N.; Farias, F.; Barbosa, W.; Maciel, M.R.W.; Maciel, R.; Medina, L. *Análise da influência da determinação experimental da curva PEV na sensibilidade da simulação do refino de petróleo*. 4ºPDPERTO, 2007.

Perlingeiro, C. A. G. *Engenharia de Processos – Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos*, 1ª Edição. Editora Edgard Blücher, 2005.

Ricardo, A.A.; Casimiro, T.; Leandro, T.C.; Ribeiro, N. Visual and acoustic investigation of the critical behavior of mixtures of CO<sub>2</sub> with a perfluorinated polyether. *Fluid Phase Equilibria*, v.239, p.26-29, 2006.

Rudd, D. F.; Watson. C. C. *Strategy of Process Engineering*, J.Wiley, 1968.

Rudzinski, W.E.; Aguiar-Ricardo A. A Review on Extraction and Identification of Crude Oil and Related Products Using Supercritical Fluid Technology; *Energy & Fuels*, v.14, p. 464-475, 2000.

Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 7ª Edição. LTC Editora, 2007.

Teixeira, M.A.G.; Gonçalves, M.L.A. *The combination of thermal analysis and supercritical extraction as a tool for the characterization of mixed deposits and sludges*. *J. of Petroleum Science and Engineering*, v.32, p.249-255, 2001.

Timmerhaus, K.D. e Peters, M.S. *Plant Design And Economics For Chemical Engineers*, 3ª. Edição. McGraw-Hill (1980).

Wauquier, J. P. *Separation Processes*, v. 2. Editions Technip, 2000.

Wei, Y.S.; Sadus, R.J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, v.46, p.169-196, 2000.

Yang, G.; Wang, R. *The supercritical fluid extractive fractionation and the characterization of heavy oils and petroleum residua*. Petroleum Science and Engineering, v.22, p.47-52, 1999.

Zao, S.; Zhiming, X.; Chung; K.H.; Wang, C.R. *Systematic characterization of petroleum residua based on SFEF*. Fuel, v. 84, p. 635-645, 2005.

*Supercritical Fluids – Technologies and Plants*. Disponível em: [www.uhde.biz](http://www.uhde.biz). Acesso em: 8 de maio de 2008.

*POS Pilot Plant - Contract Research and Development*. Disponível em: [www.pos.ca](http://www.pos.ca). Acesso em: 8 de maio de 2008.

*NATex - Prozesstechnologie, Supercritical Fluid Extraction*. Disponível em: [www.natex.at](http://www.natex.at). Acesso em: 8 de maio de 2008.

Disponível em: [www.chem.leeds.ac.uk/People/CMR/criticalpics.html](http://www.chem.leeds.ac.uk/People/CMR/criticalpics.html). Acesso em: 13 de julho de 2008.

*Residuum Oil Supercritical Extraction (ROSE™)*. Disponível em: [http://www.kbr.com/publicationsbrochures/Residuum\\_Oil\\_Supercritical\\_Extraction\\_\(ROSE\\_TM\).pdf](http://www.kbr.com/publicationsbrochures/Residuum_Oil_Supercritical_Extraction_(ROSE_TM).pdf). Acesso em 13 de julho de 2008.

## Anexo 1- Caracterização do Petróleo Rincón

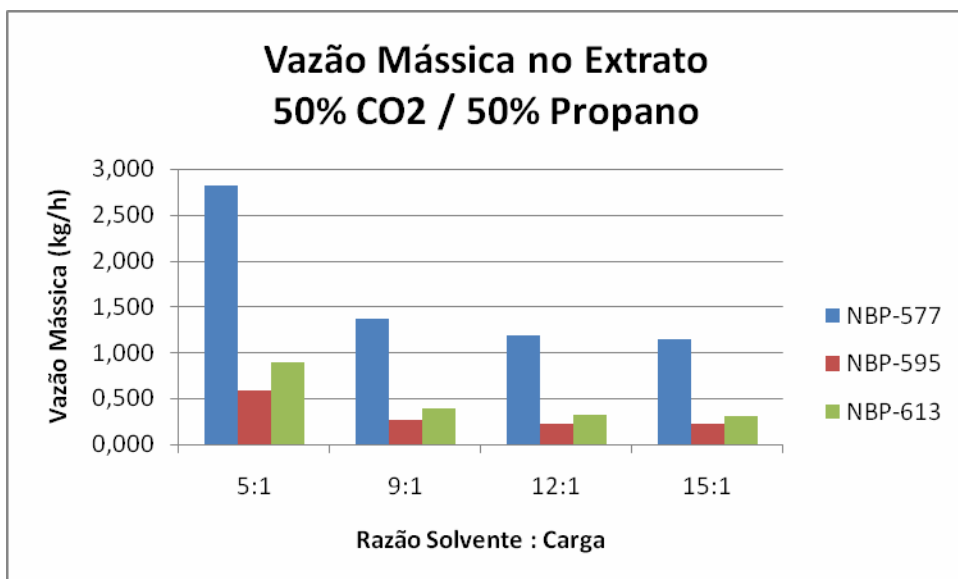
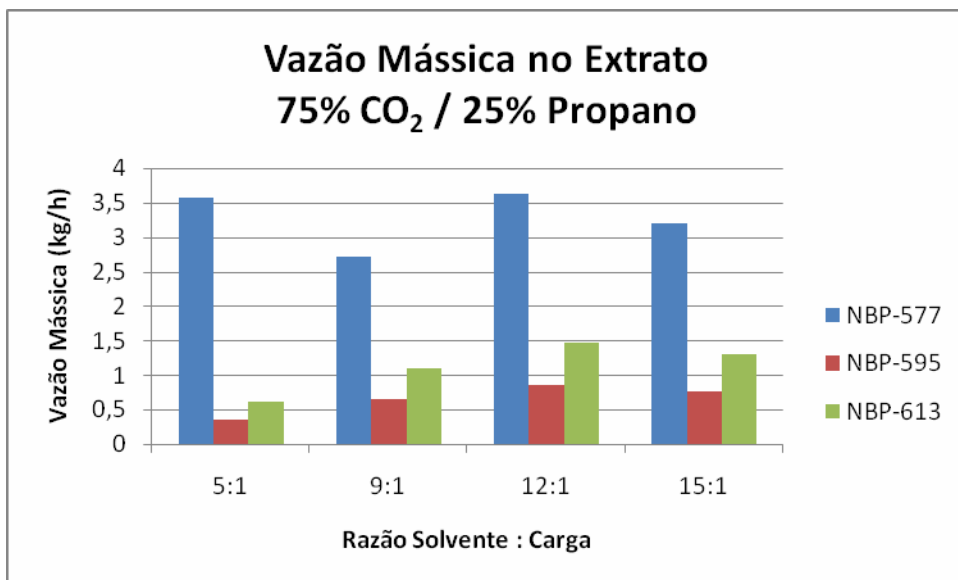
RINCON - SUMMARY OF MAJOR CUTS

	Whole Crude	Light Naphtha	Medium Naphtha	Heavy Naphtha	Kero	Atm Gas Oil	Light VGO	Heavy VGO	Vacuum Resid	Atm Resid
TBP Temp At Start. °C	Start	10	80	150	200	260	340	450	570	340
TBP Temp At End. °C	End	80	150	200	260	340	450	570	End	End
TBP Temp At Start. °F	Start	55	175	300	400	500	650	850	1050	650
TBP Temp At End. °F	End	175	300	400	500	650	850	1050	End	End
Yield at Start, vol%		1.4	5.2	18.0	29.1	42.9	58.7	75.5	88.2	58.7
Yield at End, vol%		5.2	18.0	29.1	42.9	58.7	75.5	88.2	100.0	100.0
Yield of Cut (wt% of Crude)		3.0	11.3	10.4	13.5	15.9	17.5	13.8	13.7	45.0
Yield of Cut (vol% of Crude)		3.9	12.8	11.1	13.8	15.8	16.8	12.7	11.8	41.3
Gravity, °API	36.0	84.5	57.3	47.4	40.9	35.1	28.4	23.2	12.4	21.9
Specific Gravity	0.8447	0.6552	0.7496	0.7908	0.8206	0.8493	0.8849	0.9144	0.9835	0.9222
Sulfur, wt%	0.37	0.00	0.01	0.02	0.04	0.19	0.45	0.57	1.30	0.74
Mercaptan Sulfur, ppm		50	41	53	43	35	22			
Nitrogen, ppm	913			1	5	61	513	1515	4405	2004
Hydrogen, wt%	13.0	16.3	14.5	15.3	14.6	14.0	13.2	12.6		
Viscosity @ 40 °C (104 °F), cSt	4.79			1.037	1.69	3.82	22.4	876	6.73E+05	1292.1
Viscosity @ 50 °C (122 °F), cSt	3.56			0.927	1.48	3.15	15.4	318	98700	482
Viscosity @ 100 °C (212 °F), cSt	1.25			0.601	0.884	1.53	4.12	15.9	531	24.7
Viscosity @ 135 °C (275 °F), cSt	0.779			0.483	0.685	1.08	2.29	5.16	88.5	7.96
Freeze Point, °C				-65.000	-37.000	-3.000	34.0			
Freeze Point, °F				-85	-35	27	94			
Pour Point, °C	-4			-71	-37	-4	27	49	44	27
Pour Point, °F	25			-95	-35	25	80	121	111	81
Smoke Point, mm (ASTM)				22	18	15	14			
Aniline Point, °C				56	66	76	88	99		
Aniline Point, °F				133	151	169	191	211		
Total Acid Number, mg KOH/g	0.05			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
Cetane Index, ASTM D976				37	47	52				
Diesel Index				63	62	59	54	49		
Characterization Factor (K Factor)	11.8	12.7	11.8	11.8	11.8	11.9	12.0	12.2	11.9	12.1
Research Octane Number, Clear		69.2	54.7	32.8						
Motor Octane Number, Clear		67.8	53.1							
Paraffins, vol%		90.7	54.6	50.9	48.6	43.9	34.1			
Naphthenes, vol%		9.3	35.0	31.8	32.9	38.0	38.0			
Aromatics, vol%		0.0	10.4	17.3	18.5	18.1	27.9			
Thiophenes, vol%										
Molecular Weight	223	98	116	144	176	226	317	483	761	440
Gross Heating Value, MM BTU/bbl	5.81	4.80	5.32	5.54	5.70	5.85	6.02	6.17	6.42	6.19
Gross Heating Value, kcal/kg	10930	11640	11270	11100	11030	10940	10780	10700	10360	10640
Gross Heating Value, MJ/kg	45.7	48.7	47.2	46.5	46.2	45.8	45.1	44.8	43.4	44.5
Heptane Asphaltenes, wt%	0.2								1.7	0.5
Micro Carbon Residue, wt%	2.2								16.1	4.9
Ramsbottom Carbon, wt%	2.1								15.4	4.7
Vanadium, ppm	6								45	14
Nickel, ppm	2								16	5
Iron, ppm	4								27	8

RINCON - DISTILLATION SUMMARY

	Whole Crude	Light Naphtha	Medium Naphtha	Heavy Naphtha	Kero	Atm Gas Oil	Light VGO	Heavy VGO	Vacuum Resid	Atm Resid
TBP Temp At Start, °C		10	80	150	200	260	340	450	570	340
TBP Temp At End, °C		80	150	200	260	340	450	570	End	End
TBP Temp At Start, °F		55	175	300	400	500	650	850	1050	650
TBP Temp At End, °F		175	300	400	500	650	850	1050	End	End
Yield at Start, vol%		1.4	5.2	18.0	29.1	42.9	58.7	75.5	88.2	58.7
Yield at End, vol%		5.2	18.0	29.1	42.9	58.7	75.5	88.2	100.0	100.0
Yield of Cut (wt% of Crude)		3.0	11.3	10.4	13.5	15.9	17.5	13.8	13.7	45.0
Yield of Cut (vol% of Crude)		3.9	12.8	11.1	13.8	15.8	16.8	12.7	11.8	41.3
TBP Distillation, vol%	°C Start	10	80	150	200	260	340	450	570	340
	°C 5%	25	88	152	207	263	348	459	572	354
	°C 10%	29	90	154	210	267	353	465	579	367
	°C 30%	36	99	166	221	283	372	486	611	421
	°C 50%	49	116	178	232	300	393	507	644	487
	°C 70%	64	127	189	243	317	417	529	676	559
	°C 90%	71	138	199	254	334	441	552	706	668
	°C 95%	72	144	202	257	339	448	559	724	734
	°C End	80	160	200	260	340	450	570	End	End
TBP Distillation, vol%	°F Start	50	175	300	400	500	650	850	1050	650
	°F 5%	77	191	305	405	506	658	859	1062	670
	°F 10%	84	194	310	410	513	667	869	1075	693
	°F 30%	96	210	331	430	541	702	907	1131	790
	°F 50%	121	241	352	450	572	740	945	1192	908
	°F 70%	147	260	373	469	603	782	984	1249	1038
	°F 90%	159	281	391	489	634	826	1026	1302	1235
	°F 95%	161	292	396	494	642	838	1038	1335	1353
	°F End	180	320	400	500	650	850	1050	End	End

**Anexo 2 – Gráficos da vazão mássica dos componentes mais leves recuperados no extrato para misturas de CO<sub>2</sub> e Propano.**



### Vazão Mássica de Extrato 25% CO<sub>2</sub> / 75% Propano

