



Programa de
Recursos
Humanos



anp
Agência
Nacional do
Petróleo



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



**Processamento do RAT via extração com
CO₂ supercrítico**

Raquel Santos Macedo

Projeto de Final de Curso

Orientador(es)

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Ana Mehl, M.Sc.

Janeiro de 2009

PROCESSAMENTO DO RAT VIA EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

Raquel Santos Macedo

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Tratamento de Resíduos e Meio Ambiente.

Aprovado por:

Selma Gomes Ferreira Leite, D.Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M.Sc.

Joana Lopes Borges, Eng.

Orientado por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Ana Mehl, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Janeiro de 2009

Macedo, Raquel Santos.

Processamento do RAT via extração com CO₂ supercrítico/ Raquel Santos Macedo.
Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2009.

xii, 60 p.; il.

(Projeto final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientador(es): Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Ana Mehl

1. Extração com fluido supercrítico. 2. Resíduo atmosférico. 3. Simulação. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Ana Mehl I. Processamento do RAT via extração com CO₂

Dedico este trabalho aos meus pais, Lucimere e Hermínio.

“Gentileza gera gentileza”

Gentileza (José Datrino)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Lucimere e Hermínio.

Aos meus irmãos Fabio, Vânia e Leonardo.

À minha família.

Ao meu querido Maurício Hartmann.

Aos meus queridos amigos, em especial Marcela Fontana e Eduardo Reif.

Aos colegas do laboratório GIPQ, em especial ao Reinaldo Mirre.

À Juliana Moretz-Sohn.

Aos colegas de trabalho, em especial a Livia Farias.

A todos os professores da EQ, em especial ao Marcelo Castier.

Aos meus orientadores, Fernando e Ana.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural e à Alzirene Ferreira (Zizi).

À todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente na elaboração deste trabalho.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Tratamento de Resíduos e Meio Ambiente.

PROCESSAMENTO DO RAT VIA EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

Raquel Santos Macedo

Janeiro, 2009

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Ana Mehl, M.Sc.

No presente trabalho foi estudado o processo de extração do resíduo da destilação atmosférica (RAT) usando como solvente o gás carbônico (CO₂) em condições supercríticas. O processo visa à separação de frações mais leves presentes no RAT, que apresentam maior valor comercial. O estudo foi realizado através da simulação do processo de extração com recuperação do solvente usando para tanto o *software* UniSim® Design Suite R370.1. Foram avaliadas a influência de seis variáveis do processo: fração molar de CO₂ no solvente, relação solvente-carga, pressão de operação da coluna, temperatura de alimentação do solvente e do RAT e número de estágios na coluna.

Os resultados indicaram que o processo é viável tecnicamente, pois foi possível separar frações mais leves da carga de RAT. A presença de propano usado como cosolvente apresentou-se favorável ao processo (fração molar de 0,05) e um número pequeno de estágios teóricos na coluna (5 estágios) se mostrou suficiente para o sistema estudado. Verificaram-se também as melhores condições de temperatura (80°C para solvente e RAT), pressão (250 bar) e relação de vazão entre solvente e a carga de RAT (15:1). O produto da extração foi enquadrado, a princípio, como óleo combustível.

O processo de destilação a vácuo também foi simulado a título de comparação, pois é a unidade que processa o RAT na maioria das refinarias. Os resultados mostraram que é possível substituir este processo pelo processo de extração supercrítica quando se trata de obter produtos que continuarão a ser processados na refinaria.

O processo estudado neste trabalho é muito útil para contribuir com os problemas ambientais que o mundo enfrenta. Isso porque ele usa um solvente não inflamável, com baixa toxicidade e permite o aproveitamento de correntes de CO₂ que seriam emitidas à atmosfera nas refinarias para que sejam usadas no processo. Além disso, há um menor gasto energético na recuperação do solvente, frente ao processo convencional.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Engenharia Química with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Environment and Waste Treatment.

RAT PROCESSING BY EXTRACTION WITH SUPERCRITICAL CO₂

Raquel Santos Macedo

January, 2009

Supervisors: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.
Ana Mehl, MSc.

In this present work, the extraction process of the atmospheric residuum (RAT) using CO₂ at supercritical conditions as solvent was studied. The process objective is to separate light fraction present in RAT because of its higher commercial value. The study used the process simulation, including extraction and the solvent recovery, using for this purpose the software UniSim® Design Suite R370.1. The influence of six process variable was studied: CO₂ fraction in solvent, flow relation between solvent-RAT, column operation pressure, solvent and RAT feedstock temperature and number of stages in the column.

The results indicated that the process is technically viable because of the fact that the solvent showed the expected selectivity and was possible separate light fractions from the RAT feedstock. The use of propane as an entrainer was favorable to the process (0,05 of mole fraction) and a small number of stage in the column were sufficient for the studied system (5 stages). Also, the best conditions of temperature (80°C for both feedstock), pressure (250 bar) and the rate relation between solvent and RAT feedstock (15:1) were verified. The product was considered as fuel oil.

The vacuum distillation process was also studied for comparison because it is the most common RAT processing in the refineries. The results indicated that it is possible substitute this process using the supercritical extraction when it comes to feed production for others units process in refinery.

The studied process is usefulness for enhance the environmental problems that the world is passing through, because it use a non-inflammable and low toxic solvent. It is possible to use CO₂ produced in refinery which would throw to atmosphere to use in the process. Besides that, there is a lower cost to recover the solvent in comparison to the conventional process.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1 - Questão ambiental.....	2
1.2 - Objetivo e estrutura.....	4
Capítulo 2. Petróleo e suas características.....	6
2.1 - Característica do Petróleo.....	6
2.2 - Refino de Petróleo.....	7
2.3 - Os derivados de petróleo.....	9
2.4 - Fluido Supercrítico (FSC).....	10
2.5 - Solventes.....	12
2.6 - Extração com Fluido Supercrítico.....	14
Capítulo 3. Avaliação técnica.....	18
3.1 - Caracterização do resíduo da destilação atmosférica (RAT).....	18
3.2 - Modelo termodinâmico.....	20
3.3 - O Fluxograma.....	23
3.4 - Variáveis estudadas e metodologia.....	25
3.5 - Variáveis de resposta avaliadas.....	26
3.6 - Processo convencional.....	27
3.7 - Resultados da simulação do processo de extração com fluido Supercrítico.....	28
3.7.1 - Fração molar de C ₃ H ₈ no solvente.....	29
3.7.2 - Relação Solvente Carga.....	31
3.7.3 - Pressão de operação da coluna.....	33
3.7.4 - Temperatura de alimentação do resíduo da destilação atmosférica (RAT).....	36
3.7.5 - Temperatura de alimentação do solvente.....	38
3.7.6 - Número de estágios teóricos na coluna.....	40
3.8 - Discussão dos resultados.....	42
3.9 - Resultados da simulação da destilação a vácuo e comparação dos Resultados.....	44
Capítulo 4. Conclusões e sugestões.....	48
Referências Bibliográficas.....	50
ANEXO A.....	53
ANEXO B.....	54
ANEXO C.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama P x T, identificando região supercrítica para o CO ₂	10
Figura 2.2: Solubilidade do Naftaleno em CO ₂	12
Figura 2.3: Esquema básico de um processo de extração com fluido supercrítico.....	15
Figura 2.4: Uso de EFS em diferentes campos.....	16
Figura 3.1: Gráfico da Curva de destilação obtido pelo software.....	19
Figura 3.2: Fluxograma da simulação da extração com fluido supercrítico.....	25
Figura 3.3: Fluxograma da simulação da destilação a vácuo.....	28
Figura 3.4: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência da fração molar de C ₃ H ₈ no solvente.....	30
Figura 3.5: Resultados de Massa Molar no estudo da influência da fração molar de C ₃ H ₈ no solvente.....	30
Figura 3.6: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência da relação solvente-carga.....	32
Figura 3.7: Resultados de Massa Molar no estudo da influência da relação solvente-carga.....	32
Figura 3.8: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência da pressão de operação da coluna.....	34
Figura 3.9: Resultados de Massa Molar no estudo da influência da pressão de operação da coluna.....	34
Figura 3.10: Resultados de percentual de recuperação dos pseudocomponentes para pressão de operação da coluna de 120 bar e 180 bar.....	35
Figura 3.11: Resultados de percentual de recuperação dos pseudocomponentes para pressão de operação da coluna de 250 bar.....	35
Figura 3.12: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência da temperatura de alimentação do RAT.....	37
Figura 3.13: Resultados de Massa Molar no estudo da influência da temperatura de alimentação do RAT.....	37
Figura 3.14: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência da temperatura de alimentação do solvente.....	39
Figura 3.15: Resultados de Massa Molar no estudo da influência da temperatura de alimentação do solvente.....	39
Figura 3.16: Resultados de percentual de recuperação dos pseudocomponentes para	

as simulações do estudo da influência da temperatura de alimentação do solvente.....	40
Figura 3.17: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência do número de estágios na coluna.....	42
Figura 3.18: Resultados de Massa Molar no estudo da influência do número de estágios na coluna.....	42
Figura 3.19: Percentual de recuperação dos componentes para o melhor caso obtido no estudo da extração com fluido supercrítico.....	43
Figura 3.20: Resultados de Vazão Mássica dos processos de EFS e Destilação a Vácuo.....	46
Figura 3.21: Resultados de Massa Molar dos processos de EFS e Destilação a Vácuo.....	46
Figura 3.22: Percentual de recuperação dos componentes para o processo de EFS e destilação a vácuo.....	46
Figura B.1: Fluxograma com identificação dos equipamentos e correntes do processo.....	54
Figura C.1: Fluxograma com identificação das correntes.....	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Derivados de petróleo e algumas aplicações.....	10
Tabela 2.2: Propriedades físicas de gás, líquido e fluido supercrítico.....	11
Tabela 2.3: Parâmetros físico-químicos de alguns compostos.....	13
Tabela 2.4: Propriedades críticas do CO ₂ e C ₃ H ₈	13
Tabela 3.1: Curva de destilação utilizada.....	19
Tabela 3.2: Alguns dos modelos usados pelo <i>software</i> na obtenção de propriedades...22	
Tabela 3.4: Especificações de viscosidade e densidade, incluindo todas as faixas, para o diesel, óleo combustível e lubrificante.....	27
Tabela 3.5: Dados de operação da carga (RAT) usado em todos os casos estudados....	28
Tabela 3.6: Resultado para o estudo da influência da fração molar de C ₃ H ₈ no solvente.....	29
Tabela 3.7: Resultado para o estudo da influência da relação solvente-carga.....	31
Tabela 3.8: Resultado para o estudo da influência da pressão de operação da coluna...33	
Tabela 3.9: Resultado para o estudo da influência da temperatura de alimentação do RAT.....	36
Tabela 3.10: Resultado para o estudo da influência da temperatura de alimentação do Solvente.....	38
Tabela 3.11: Resultado para o estudo da influência do número de estágios teóricos na coluna.....	41
Tabela 3.12: Exemplo de Frações Usadas na Formulação do Diesel.....	44
Tabela 3.13: Resultado da Simulação da destilação a vácuo, comparativamente a simulação de extração com FSC.....	45
Tabela A.1: Componentes hipotéticos gerado pelo software através da curva de destilação com algumas propriedades.....	53
Tabela A.2: Coeficiente binário de interação dos componentes.....	53
Tabela B.1: Propriedades das correntes do Processo de EFS (1 - 7).....	58
Tabela B.2: Propriedades das correntes do Processo de EFS (8-14).....	58
Tabela B.3: Propriedades das correntes do Processo de EFS (15-21).....	59
Tabela B.3: Propriedades das correntes do Processo de EFS (22-29).....	59
Tabela C.1: Propriedades das correntes do Processo de Destilação a vácuo.....	60

Capítulo 1. Introdução

Sabe-se que hoje o mundo enfrenta grandes problemas ambientais associados à poluição atmosférica, aquecimento global, instabilidade climática, escassez de recursos hídricos apropriado, dentre outros. Para evitar e/ou diminuir esses problemas, as instituições responsáveis implementam leis, cada vez mais rigorosas, e fiscalizam de uma forma mais severa os principais causadores desses impactos, dentre eles, a indústria de Petróleo e Gás Natural.

Simultaneamente à nova visão sobre o meio ambiente, observa-se a crescente descoberta e exploração de poços com petróleo ultra-pesados e betuminosos que apresentam grande proporção de frações pesadas. Além disso, tem-se a redução das reservas de óleo leve aliada ao aumento considerável da sua demanda. Todos esses aspectos acabam por estimular a indústria de petróleo a desenvolver processos robustos para o processamento das matérias-primas e resíduos provenientes dos óleos crus pesados (Koroishi, 2007) permitindo obter ao máximo as frações nobres presentes nesses petróleos usando uma “tecnologia limpa”.

Tendo em vista este cenário, a extração supercrítica do resíduo da destilação atmosférica (RAT) pode ser uma alternativa que contribua positivamente, pois diferentemente do processo de extração convencional, que utiliza solventes perigosos à saúde e são poluentes, esta tecnologia aproveita o gás carbônico (CO₂) que seria emitido para a atmosfera, durante o processo. Desta forma, ele pode ser rotulado como um “processo limpo” em função da possibilidade de minimização dos gastos, uma vez que para recuperação do solvente não é necessário um alto gasto de energia como nos processos convencionais que incluem uma etapa de destilação.

1.1. Questão ambiental

Pode-se dizer que a Indústria do Petróleo e Gás é uma grande causadora de impactos e desequilíbrios ambientais, pois ela opera em grande escala e utiliza processos com grande emissão de resíduos gasosos e líquidos.

As indústrias do setor consomem grandes quantidades de água e de energia, produzem grandes quantidades de despejos líquidos, liberam diversos gases nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição. Em decorrência de tais fatos, a indústria de refino de petróleo, pode ser, e muitas vezes é, uma grande degradadora do meio ambiente, pois tem potencial para afetá-lo em todos os níveis: ar, água, solo e, conseqüentemente, a todos os seres vivos que habitam nosso planeta (Mariano, 2001).

Soma-se o fato que, em muitas unidades de produção há o uso de substâncias perigosas que apresentam risco à integridade do ecossistema. Visando proteger o meio ambiente, garantir a segurança e qualidade de vida para a população, órgãos reguladores atuam no sentido de diminuir os impactos ambientais e incentivar produções mais limpas.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) como órgão regulador da indústria nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, tem entre as suas atribuições previstas na Lei 9.478/1997, que a instituiu, a de implementar a política nacional para o setor e fazer cumprir as boas práticas de conservação e uso racional do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis e de preservação do meio ambiente. Para a condução dos temas ambientais, a Agência conta com a Coordenadoria de Meio Ambiente (CMA), uma unidade administrativa em sua estrutura organizacional (ANP, 2009).

Ainda, há o Ministério do Meio Ambiente (MMA) que normaliza e incentiva medidas menos agressivas ao meio ambiente visando a sustentabilidade. Assessorando diversas unidades do MMA tem-se a Coordenação de Energia e Meio Ambiente (CEMA) que formula e apresenta proposições de políticas e normas e a definição de

estratégias relacionadas aos rebatimentos ambientais associados à matriz energética brasileira (MMA, 2009).

Um conceito importante a ser considerado é o desenvolvimento sustentável que, segundo a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD) da Organização das Nações Unidas (ONU), é aquele que atende às necessidades presentes sem comprometer a possibilidade de que as gerações futuras satisfaçam as suas próprias necessidades. Nesse contexto, insere-se o conceito de Produção Mais Limpa que significa a aplicação contínua de uma estratégia econômica, ambiental e tecnológica integrada aos processos e produtos, a fim de aumentar a eficiência no uso de insumos e a minimização de resíduos gerados (UNEP, 1996). O processo em estudo se insere neste conceito, pois pretende obter o produto especificado utilizando uma estratégia de tecnologia menos agressiva ao meio ambiente.

Os desastres ambientais causados pelo setor de petróleo e gás, além da degradação da natureza geram um prejuízo econômico. Outros fatores negativos a serem levados em consideração são: multas pagas ao governo, as ações em bolsa caem, gasta-se dinheiro com indenizações à população afetada e é necessário um investimento na recuperação da imagem junto a opinião pública.

Uma vez que se faz necessário o uso do petróleo em larga escala em todo o mundo, pode-se admitir que as refinarias continuarão a existir enquanto houver petróleo ou até que se descubram uma matéria-prima substituta. Portanto, é imprescindível que sejam adotadas técnicas, no planejamento, concepção e operação das refinarias que venham a amenizar os impactos ambientais.

A inserção da variável ambiental nos processos produtivos têm sido um sério e importante desafio para a Indústria. Atualmente, o compromisso com o desenvolvimento sustentável supera as obrigações éticas e morais, tornando-se uma demanda da sociedade. Tal compromisso apresenta-se como um fator limitante para a sobrevivência da empresa nos mercados, na medida em que a imagem negativa associada às empresas que degradam o meio ambiente é capaz de influenciar a opinião de boa parcela dos consumidores (Mariano, 2001).

O processo em estudo apresenta a possibilidade do aproveitamento de efluentes da refinaria com presença de dióxido de carbono que seriam emitidos no meio ambiente, ou seja, haveria uma contribuição para amenizar o efeito estufa uma vez que a emissão de CO₂ seria reduzida. Outro fato importante é que o solvente em questão não apresenta risco de inflamabilidade e possui baixa toxicidade, o que é de grande relevância quando se trata de segurança no ambiente de trabalho e meio ambiente. Os funcionários da unidade e as comunidades, fauna e flora da região seriam os principais beneficiados. Além disso, há um menor gasto energético na recuperação do solvente havendo uma possibilidade de menor consumo de energia, o que contribuiria na diminuição da emissão de CO₂ na atmosfera. Isso porque no processo convencional a recuperação do solvente ocorre em uma etapa de destilação, e neste processo basta a passagem da corrente por uma válvula de expansão.

1.2. Objetivo e estrutura do trabalho

O objetivo deste trabalho é estudar o processamento do resíduo da destilação atmosférica (RAT) em uma coluna de extração utilizando como solvente o dióxido de carbono em condições supercríticas. Este processo visa remover frações leves que ainda estão presentes no RAT, pois são as que possuem maior valor agregado.

Para o estudo foram feitas simulações computacionais da extração supercrítica, fazendo-se uma avaliação da influência de algumas variáveis do processo. Foi escolhida uma melhor condição de operação em relação ao que foi estudado e foi proposto um fluxograma básico do processo incluindo: a passagem das correntes de alimentação em equipamentos para entrada nas condições desejadas na coluna, a separação do produto/solvente e subproduto/solvente, e a recuperação do solvente para retornar ao processo por reciclo. A título de comparação, também foi simulado o processo de destilação a vácuo, uma vez que é a tecnologia utilizada para o processamento convencional do RAT.

No capítulo 2 são abordados assuntos vinculados à elaboração deste trabalho como petróleo e suas características, refino, processo de extração e fluido supercrítico. O capítulo 3 apresenta o estudo técnico do processo através de simulações. São

apresentados o modelo termodinâmico utilizado, a metodologia de estudo, os fluxogramas de cada um dos processos, as variáveis estudadas e os resultados obtidos das simulações. Então, são discutidos os resultados e feitas comparações de ambos os processos. Já no quarto capítulo há as conclusões do trabalho e são feitas sugestões para estudos seguintes. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as referências usadas na elaboração deste trabalho.

Capítulo 2. *Petróleo e suas características*

2.1. *Característica do Petróleo*

O petróleo é composto por uma mistura de hidrocarbonetos que se apresenta na forma gasosa (gás natural), líquida (óleo cru) ou sólida (xisto). Normalmente, quanto maior for o seu teor de carbono, maior será sua temperatura de ebulição, pois petróleos mais pesados são constituídos por hidrocarbonetos mais pesados. Tais compostos, hidrocarbonetos maiores ou de maior massa molar, têm maior temperatura de ebulição, sendo menos voláteis. Essa diferença de volatilidade entre os compostos é a base fundamental para sua separação (Szklo, 2005).

Há três formas principais de classificação do petróleo relacionadas a algumas de suas características importantes:

- Quanto ao tipo de hidrocarboneto predominante presente podem ser:
 - Parafínicos: hidrocarbonetos de cadeia aberta (alíclicos) e saturados. Ex. etano, butano, propano. Os que apresentam ramificações são denominados isoparafínicos. Ex.: Isobutano
 - Naftênicos (ou cicloalcanos): hidrocarbonetos de cadeia fechada (cíclicos) e com ligações saturadas. Ex.: ciclopentano.
 - Aromáticos: hidrocarbonetos de cadeia fechada (cíclicos) e ligações insaturadas presença do anel aromático. Ex.: Benzeno, Tolueno, Xileno.
 - Olefínicos: hidrocarbonetos com ligação insaturada: Ex. Eteno, Propeno (Szklo, 2005).
- Quanto à densidade. Usa-se o °API (grau API - American Petroleum Institute) dado pela equação (1), para subdividir as classificações.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho - 131,5} \quad (1)$$

$\rho \rightarrow$ Densidade relativa a 60°F

- Leves: ° API >30
- Médios: 21 < ° API < 30
- Pesados: ° API <20

Há também os petróleos chamados de ultra-pesados, que são aqueles com °API abaixo de 10.

- Quanto à concentração de enxofre presente:
 - Doce: concentração de enxofre abaixo de 0,5% da massa de hidrocarbonetos.
 - Azedo/ácidos: Concentração de enxofre acima de 0,5% da massa de hidrocarbonetos (Antunes, 2007).

2.2. Refino de Petróleo

O petróleo bruto não apresenta aplicações diretas, ele é constituído por diferentes frações que precisam ser separadas. A separação dos derivados é feita através do processamento do petróleo em uma refinaria.

Uma refinaria constitui-se basicamente de 3 tipos de processos: Separação, Conversão e Tratamento. No processo de separação, as frações são obtidas por um processo físico onde são agrupados hidrocarbonetos com propriedades físicas semelhantes. No processo de conversão, ocorrem reações químicas que modificam as moléculas visando obter hidrocarbonetos de maior valor comercial. No tratamento, os contaminantes presentes nos derivados são reduzidos.

A destilação atmosférica é um dos primeiros processos pelo qual o petróleo passa numa refinaria. É definida como um processo físico de separação, baseado na diferença entre os pontos de ebulição dos compostos. Como os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos presentes na mistura do petróleo aumentam com a elevação de seus pesos moleculares, ao se variar as condições de aquecimento do petróleo, é possível vaporizar compostos leves, intermediários e pesados que podem ser separados retirando-se os produtos em diferente níveis da coluna (Abadie). No fundo da coluna é

obtido o RAT, fração do petróleo que não se vaporizou nas condições de operação da destilação. Ele é rico em frações pesadas, com alta massa molar, mas ainda encontram-se frações leves presente em sua composição, em menor proporção. Como elas possuem um alto valor agregado são recuperadas em processos subsequentes.

No processo de refino convencional, o RAT é enviado para a Destilação a Vácuo que é um processo que opera com pressões reduzidas, menores que a da destilação atmosférica. A separação é possível porque a temperatura de ebulição varia diretamente com a pressão. Ao se diminuir a pressão ocorre a diminuição da temperatura de ebulição. Logo, pode-se separar frações em temperaturas menores que não seria possível separar na destilação atmosférica (Abadie).

Um processo geralmente utilizado após esta etapa é a Desasfaltação a Propano que é um processo de extração com solvente. Normalmente ele processa cargas de resíduo de vácuo que é produto de fundo da destilação a vácuo. É um processo de extração líquido-líquido para recuperação de frações oleosas de resíduos ricos em asfaltenos (Navaes, 1992).

Há também os processos de conversão que quebram, agrupam e/ou rearranjam moléculas para gerar novos produtos, transformando derivados menos valorizados em outros com mais valor agregado. Como exemplo, há o Craqueamento Catalítico (FCC) em que frações mais pesadas são transformadas em frações mais leves, através da quebra das moléculas. Para tanto, são utilizados catalisadores que auxiliam a reação (Szklo, 2005).

O processo de Reforma Catalítica também é um processo de conversão, onde ocorre a conversão de naftênicos e parafinas em aromáticos e isoparafinas através da presença de um catalisador. Tal tecnologia é usada para agregar valor ao produto uma vez que eles têm uma maior demanda no mercado. O processo opera em altas pressões (5 kgf/cm² - 40 kgf/cm²) e temperatura (470°C-530°C) (Antunes, 2007). Há basicamente três etapas: pré-tratamento, onde há a remoção de impurezas; reforma, onde ocorrem as reações; estabilização, onde os produtos são separados.

Outro processo importante em uma refinaria é o Coqueamento Retardado. Neste, as cargas são ricas em frações pesadas que sofrem um craqueamento térmico e grande

parte das moléculas são convertidas em frações leves. O termo retardado vem da necessidade de retardar a reação para que ela ocorra após a passagem no forno e a chegada nos tambores de coque, onde o mesmo, no estado sólido, irá se depositar.

Os contaminantes presentes nos derivados precisam ser removidos ou diminuídos para que atendam à legislação e diminuam o impacto ambiental. Para tanto, os derivados passam pelos processos de tratamento. Alguns desses processos são (Szklo, 2005):

-Processo DEA: Remove o gás sulfídrico (H₂S) usando dietanolamina (DEA) em processo de absorção.

-Lavagem Cáustica: Remoção principalmente de H₂S e mercaptan do GLP (gás liquefeito de petróleo), além de sulfeto de carbonila. É um processo de extração que utiliza soda cáustica como solvente.

-Tratamento Bender: Processo de adoçamento aplicável às frações intermediárias do petróleo como nafta, querosene e diesel. Este processo deixa os contaminantes sulfurados menos “agressivos”. O que ocorre é a reação de oxidação catalítica de mercaptans e dissulfetos, em meio alcalino, usando como agentes oxidantes ar e enxofre elementar.

-Hidrotratamento (HDT): Utiliza hidrogênio para estabilizar determinado corte de petróleo ou eliminar elementos indesejáveis como o enxofre, nitrogênio, oxigênio, halogênios e metais.

2.3. Os derivados de petróleo

Existem algumas dezenas de derivados que podem ser obtidos a partir do petróleo. Da mesma forma, há uma grande variedade de aplicações, conforme apresentado na Tabela 2.1. A maior parte dos derivados tem como finalidade a geração de energia, mas eles também são muito utilizados no fornecimento de matéria-prima não energética como é o caso dos solventes, plásticos, lubrificantes e solventes (Szklo, 2005).

O petróleo processado nas refinarias brasileiras é transformado, principalmente, em óleo diesel (34%), gasolina (23%) e óleo combustível (19%). Este perfil é resultado de diferentes tipos de petróleo utilizados, das características do parque de refino e do consumo de derivados (Antunes, 2007).

Tabela 2.1: Derivados de petróleo e algumas aplicações

	Derivados	Aplicações
Combustível	Gás residual	Combustível de refinaria
	Gasolina	Combustível automotivo e solvente
	Óleo diesel	Combustível automotivo
	Óleo Combustível	Industrial, Naval, Geração de eletricidade
	Gás liquefeito de Petróleo (GLP)	Combustível doméstico, Propelente de aerosóis, Cocção
	Querosene de aviação	Combustível aeronáutico
	Querosene Iluminante	Iluminação
Insumo Petroquímico	Parafina	Velas, Detergentes, Indústria alimentícia
	Nafta	Matéria prima de petroquímica
	Propeno	Matéria-prima do polipropileno (plástico) e acrílicos (tintas)
Outros	Óleos Lubrificantes	Lubrificação de máquinas e motores
	Asfalto	Pavimentação

Fontes: Antunes (2007), Valle (2007) e Szklo (2005)

2.4. Fluido Supercrítico (FSC)

Fluido supercrítico é aquele que encontra-se em condições acima da sua pressão e temperatura crítica. Esta região pode ser observada no diagrama de fases apresentado na Figura 2.1.

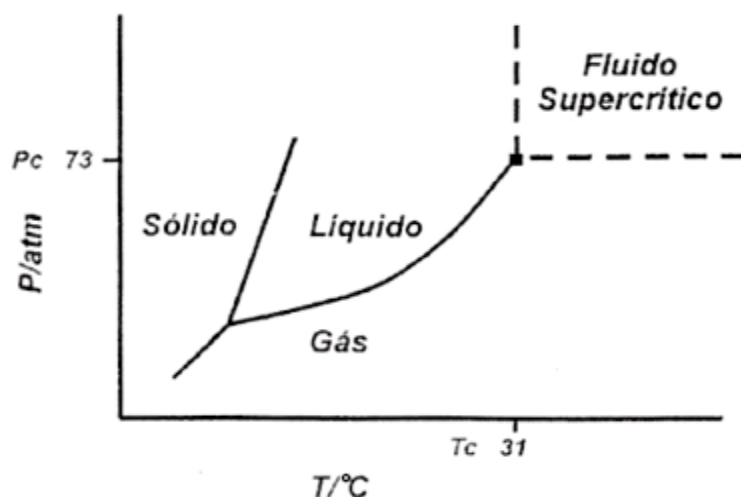


Figura 2.1: Diagrama P x T, identificando região supercrítica para o CO₂
Fonte: (Carrilho *et al.*, 2000)

O comportamento desta fase pode ser descrita como um gás denso. Nestas condições, o fluido exibe propriedades físico-químicas intermediárias entre as de um líquido e de um gás, favorecendo o seu uso como solvente. A Tabela 2.2 apresenta a ordem de grandeza de algumas das propriedades físico-químicas do processo de extração com fluido supercrítico.

Tabela 2.2: Propriedades físicas de gás, líquido e fluido supercrítico

	Gás	Líquido	Fluido Supercrítico
Massa Específica (g/ml)	10^{-4} - 10^{-3}	1	0,2 - 0,9
Difusibilidade (cm ² /s)	10^{-2} - 1	$<10^{-5}$	10^{-4} - 10^{-3}
Viscosidade (poise)	10^{-4}	10^{-2}	10^{-4} - 10^{-3}

Fonte: Carrilho *et al.* (2000)

As características que tornam o FSC atraente no processo de extração são:

- ✓ Elevada densidade, como o líquido, permitindo um melhor poder de solvatação;
- ✓ Baixa viscosidade e alta difusividade, como o gás, facilitando a penetração em matriz sólida;
- ✓ Baixa tensão superficial e grande influência da convecção natural, aumentando as taxas de transferência de massa;
- ✓ Grande potencial de seletividade, que pode ser manipulado através de condições do processo (Souza *et al.*, 2002) e (Mehl, 2007).

Todas essas características tornam o processo de extração com fluido supercrítico mais vantajoso do que o processo convencional que usa solventes orgânicos.

O poder de solvatação do fluido supercrítico está diretamente relacionado com a pressão. Este fenômeno é observado através da Figura 2.2, que apresenta a solubilidade do CO₂ para o Naftaleno, hidrocarboneto aromático de massa molar 128,17. Pode-se observar o aumento significativo da solubilidade com a elevação da pressão, que pode ser explicado devido ao aumento da densidade.

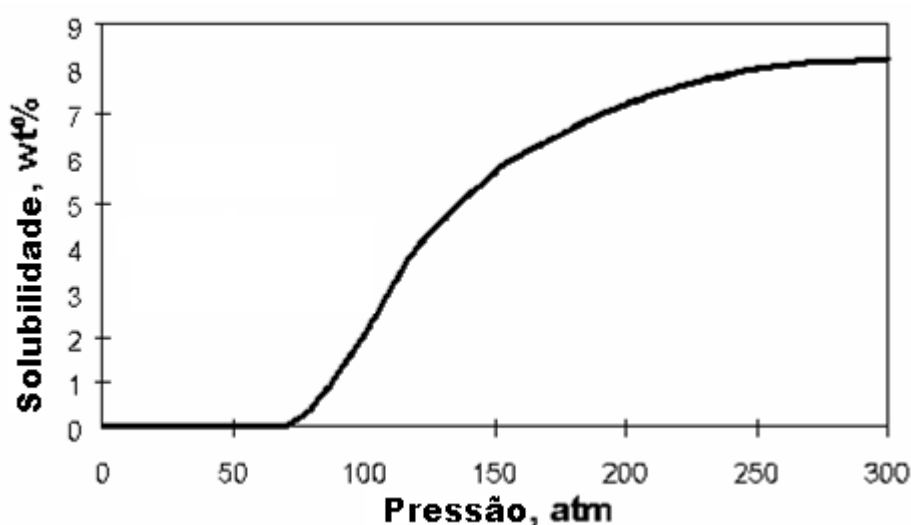


Figura 2.2: Solubilidade do Naftaleno em CO₂

Fonte: <http://web.ist.utl.pt> (23-07-2008)

2.5. Solventes

A princípio, um grande conjunto de substâncias poderia ser utilizado como solvente supercrítico mas, em função dos custos, da magnitude das respectivas variáveis críticas e propriedades de transporte, que diferem para cada composto, substâncias como: dióxido de carbono, metano, etano, propano, n-hexano, etanol, solventes halogenados (p.e. difluoretano) e mesmo a água, têm sido utilizados (Mehl, 2007). A Tabela 2.3 apresenta exemplos de compostos utilizados como fluido supercrítico com algumas propriedades importantes.

A opção pelo CO₂ como solvente está relacionada ao fato dele facilmente atingir condições supercríticas ($T_c=304,2$ K e $P_c=73$ atm) e ter vantagens como não ser inflamável, baixa toxicidade, baixo custo e a alta pureza (Zougagh e Valcárcel, 2005).

Embora seja um solvente apolar, o dióxido de carbono apresenta uma grande afinidade por solventes polares e por moléculas orgânicas extensas, o que é bastante útil no caso de remoção de frações com pesos moleculares menores presentes no RAT. Além disso, do ponto de vista ambiental, ele é menos agressivo, pois a extração com solventes tradicionais utiliza produtos perigosos e poluentes.

Tabela 2.3: Parâmetros físico químicos de alguns compostos

	T (°C)	P (atm)	□ (g/ml)
Dióxido de Carbono	31,3	72,9	0,47
Óxido nitroso	36,5	71,7	0,45
n-Pentano	196,6	33,3	0,23
Hexafluoreto de enxofre	45,5	37,1	0,74
Xenônio	16,6	58,4	1,1
Metanol	240,5	78,9	0,27
Isopropanol	235,3	47,0	0,27

Fonte: Carrilho *et al.* (2000)

Apesar das vantagens que o dióxido de carbono oferece há algumas limitações devido a sua baixa polaridade e a capacidade de formar interações específicas solvente-soluto. No entanto, há a possibilidade de melhora desta solubilidade. Estudos indicam que a adição de uma pequena quantidade de um composto adequado pode melhorar significativamente o poder de solvência do fluido (Li *et al.*, 2003). Esses solventes adicionados em pequenas quantidades, em geral menos de 5% (Ruckenstein e Shulgin, 2001), são chamados de cossolventes ou *entrainer*.

A adição de uma pequena quantidade de cossolvente pode dar um efeito significativo no comportamento do estado do fluido supercrítico e na solubilidade do soluto (Jiménez, 2006). Este fenômeno torna-se uma ferramenta para os engenheiros, pois fornece a capacidade de adaptar a seletividade de cargas quando se trabalha com soluto difícil de separar (Ekart, 1993).

Sabe-se que o propano (C₃H₈) solubiliza cadeias parafínicas e isoparafínicas e ao mesmo tempo precipita as resinas e asfaltenos. Ele é muito utilizado em processos de extração, pois apresenta boa solvência aliada à boa seletividade (Mehl, 2007). Por isso, optou-se por avaliar o desempenho do processo de extração usando CO₂ como solvente

e propano como solvente. As propriedades críticas do C₃H₈, bem como do CO₂, estão na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Propriedades críticas do CO₂ e C₃H₈

	T _c (°C)	P _c (bar)
CO ₂	31	73
C ₃ H ₈	97	43

2.6. Extração com Fluido Supercrítico

A extração é um processo de separação que é utilizada para remoção de substâncias (soluto) presentes em uma mistura. Ela se baseia na solubilização do soluto em um solvente que posteriormente é recuperado.

A extração com fluido supercrítico (EFS), como o nome sugere, é o processo de extração que utiliza como solvente um fluido em condições supercríticas. O princípio básico deste processo é que a solubilidade do soluto em um solvente varia tanto com a temperatura como com a pressão. Em condições ambiente a solubilidade de um soluto em um gás é relacionado com a pressão de vapor do soluto e é geralmente muito baixa. Na EFS, no entanto, a magnitude da solubilidade chega a até 10 ordens de grandeza a mais do que aquelas previstas nos processos convencionais (BUTE, 2009).

Algumas vantagens deste processo são (i) o poder de solubilização da EFS é controlado por pressão e/ou a temperatura; (ii) o solvente é facilmente recuperado do extrato, devido à sua volatilidade; (iii) componentes com alto ponto de ebulição são extraídos a temperaturas relativamente baixas; (iv) separações não possíveis por processos tradicionais podem por vezes ser viabilizadas e (v) compostos termolábeis podem ser extraídos com o mínimo de dano pois baixas temperaturas podem ser empregadas (Mehl, 2007 e BUTE, 2009) .

Apesar das vantagens oferecidas pelo processo de extração supercrítica, um grande problema é sua implementação industrial, uma vez que apresenta alto custo de investimento, pois requer equipamentos que sejam capazes de suportar altas pressões. Há, ainda, o elevado custo operacional para a compressão do solvente. Por outro lado, há um menor custo para recuperação do solvente quando comparado, por exemplo, com

a extração líquido-líquido, onde normalmente há a necessidade de uma unidade de destilação para esse fim.

Na EFS, a recuperação do solvente ocorre ao se passar o extrato por uma etapa de expansão, usando para tanto uma válvula. O solvente e o produto são separados em um vaso separador – onde ocorre o *flash*. O que acontece é que com a diminuição da pressão no processo de expansão o solvente passa à fase gasosa e a solubilidade diminui a praticamente zero, o soluto, então, é coletado no fundo do separador, por gravidade. A Figura 2.3 apresenta um esquema básico do processo de EFS.

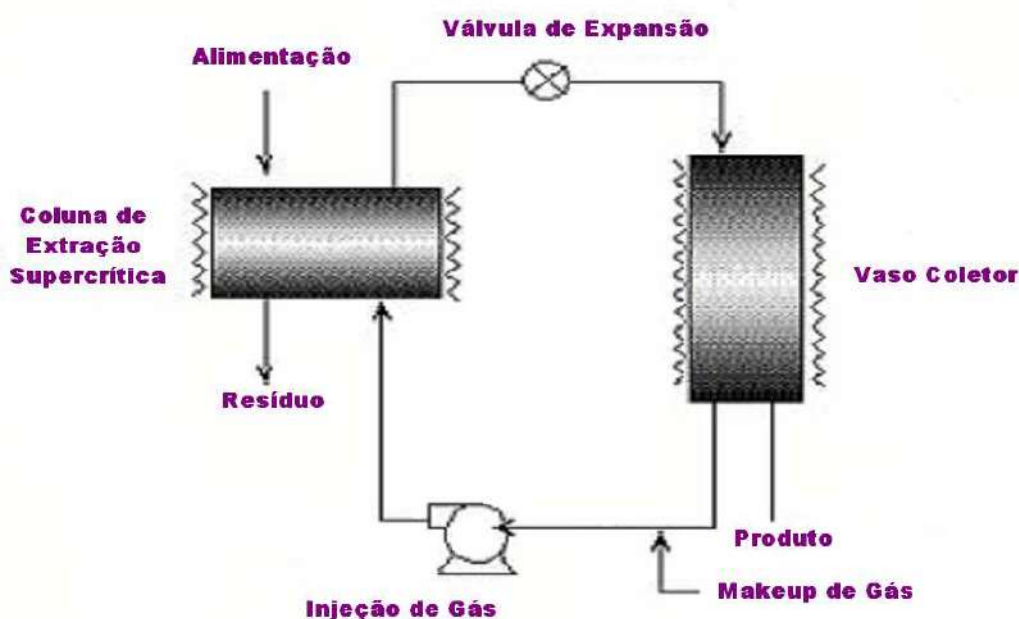


Figura 2.3: Esquema básico de um processo de extração com fluido supercrítico
Fonte: <http://www.separex.fr> (23-07-2008)

A extração com fluido supercrítico é muito utilizada industrialmente na obtenção de compostos de alto valor agregado em vegetais tais como óleos, fragrâncias e princípios ativos de fármacos bem como na remoção de impureza de alimentos e outros produtos de consumo humano como é o caso da remoção de cafeína do café e nicotina do cigarro (Maul, 1999). No entanto, Zougagh *et al.* (2005) demonstrou que o maior campo de estudo deste processo é na área de meio ambiente, representando 41,4% dos estudos, como pode-se observar da Figura 2.4. Estes estudos, em geral, visam propor soluções para problemas ambientais, como por exemplo a descontaminação de solos contaminados por óleo.

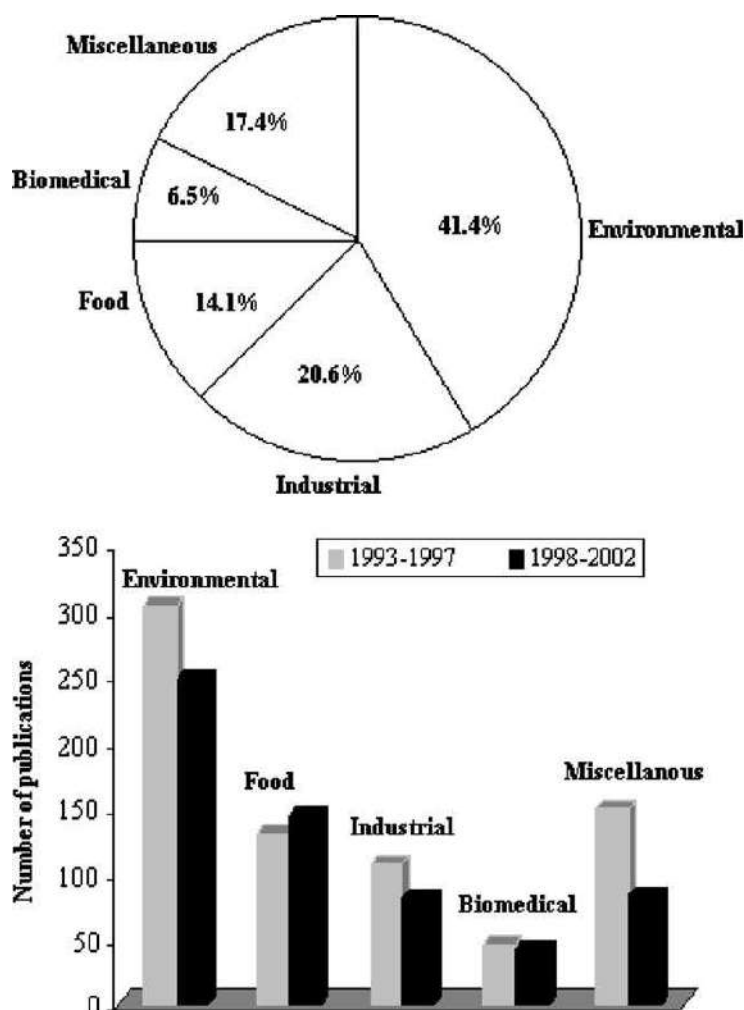


Figura 2.4: Uso de EFS em diferentes campos
Fonte: Zougagh *et al.* (2005)

Há ainda um processo conhecido como ROSE (*Residuum Oil Supercritical extraction*). Ele é a principal tecnologia de desasfaltação disponível na indústria hoje. Esse processo é capaz de produzir um óleo desasfaltado (DAO), de alta qualidade, separando-o dos asfaltenos a partir de resíduos atmosféricos, resíduos de vácuo ou de outras matérias-primas. Dependendo da seletividade do solvente, o DAO pode ser uma matéria-prima muito importante para o craqueamento catalítico, hidrocraqueamento ou para misturas de óleo lubrificante (Koroishi *et al.*, 2007).

O processo ROSE não é, estritamente falando, um processo de extração supercrítica. O primeiro estágio do processo ROSE consiste na mistura de resíduo com butano ou pentano líquido, precipitando a fase asfáltica. As resinas presentes na solução separada de asfaltenos são retiradas através de aquecimento do butano próximo à temperatura crítica, onde o poder de solvência do butano líquido cai e as resinas

precipitam da solução de óleos leves e butano. A corrente que sai desta separação consiste de óleos leves dissolvidos no butano líquido quase crítico. Finalmente, precipitam-se os óleos leves aquecendo a solução a uma temperatura levemente acima da crítica para o butano puro, diminuindo, então, o poder de dissolução do então butano supercrítico, precipitando os óleos leves da solução. O processo ROSE é um processo otimizado que opera nas proximidades do ponto crítico do solvente, necessitando de um consumo pequeno de calor entre os estágios (Koroishi *et al.*, 2007).

Capítulo 3. Avaliação técnica

Para a avaliação técnica foram realizadas simulações computacionais utilizando o *software* UniSim® Design Suite R370.1. Foram estudadas variáveis do processo de extração com fluido supercrítico e simulado também uma unidade de destilação a vácuo para o processamento da mesma carga de RAT.

3.1. Caracterização do resíduo da destilação atmosférica (RAT)

Uma vez que não é possível a determinação da composição química exata do RAT, o UniSim® Design Suite utiliza dados da sua caracterização físico-química, principalmente a curva de destilação, para a geração de uma mistura de “componentes hipotéticos” – chamados de pseudocomponentes - que irão representar o RAT na simulação. Tais compostos gerados são nomeados de acordo com o ponto de ebulição normal, em graus Celsius, e têm suas propriedades calculadas a partir de modelos disponíveis no *software*.

A caracterização da curva de destilação foi feita pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES) e a metodologia para a determinação experimental seguiu a norma ASTM D2887. A origem do RAT não é conhecida. A amostra de RAT possui um °API 12,5. A Tabela 3.1 apresenta os dados da curva de destilação e a Figura 3.1 o gráfico gerado pelo *software*.

Tabela 3.1: Curva de destilação utilizada

Destilação Simulada (°C)	
Ponto Inicial	382,2
5% m/m	410,8
10% m/m	427,2
15% m/m	441,8
20% m/m	457,5
25% m/m	475,4
30% m/m	493,9
35% m/m	512,3
40% m/m	530,9
45% m/m	549,7
50% m/m	568,2
55% m/m	587,3
60% m/m	607,1
65% m/m	627,6
70% m/m	649,1
75% m/m	673,0
80% m/m	700,8
85% m/m	726,7
90% m/m	-
95% m/m	-
Ponto Final	750,0
Recuperado (% m/m)	87,8

Fonte: CENPES

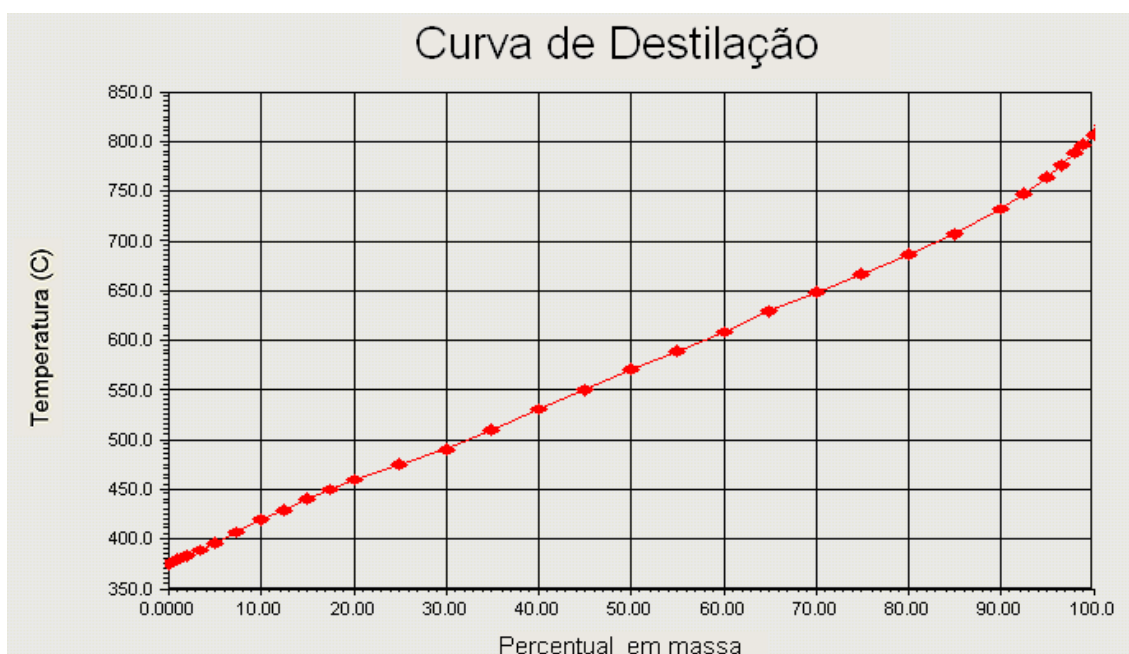


Figura 3.1: Gráfico da curva de destilação obtido pelo *software*

Foram gerados nove componentes hipotéticos cuja mistura apresenta, nas condições de 40°C e 1 atm, viscosidade cinemática de 3 656 cSt, massa específica de

949,6 kg/m³ e massa molar 671,7. No Anexo A são apresentadas algumas das propriedades de cada pseudocomponente.

3.2. Modelo termodinâmico

O pacote termodinâmico escolhido utiliza a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976), cuja equação (2), que pode ser aplicada para componentes puros, é apresentada a seguir:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2)$$

Onde: R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, a é um parâmetro de atração e b é o covolume de van der Waals (parâmetro repulsivo). Os parâmetros a e b dependem de cada substância e seus valores podem ser estimados a partir das constantes críticas P_c e T_c. A definição de ambos encontra-se abaixo:

$$a(\omega, T_r) = a_c \alpha(\omega, T_r) \quad (3)$$

$$a_c = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (4)$$

$$\alpha(\omega, T_r) = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (5)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2 \quad (6)$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c} \quad (7)$$

A equação (2) também pode ser aplicada para misturas de diferentes componentes como apresentado na equação (8) e pode ser escrita em função do fator de compressibilidade (Z) e dos parâmetros A e B como apresentado na equação (9) (Jiménez, 2006):

$$P = \frac{RT}{v_i - b_i} - \frac{a_i(T)}{v_i(v_i + b_i) + b_i(v_i - b_i)} \quad (8)$$

$$Z^3 - Z^2(1 - B) + Z(A - 3B^2 - 2B) - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (9)$$

Onde:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (10)$$

$$A = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad (11)$$

$$B = \frac{b_i P}{RT} \quad (12)$$

Quando se aplica equações de estado ao cálculo de propriedades de mistura de componentes, adota-se, geralmente, que a mistura resultante seja um pseudocomponente puro nas mesmas condições de temperatura e pressão. As constantes (a e b) da equação para a mistura são obtidas a partir de uma regra de mistura aplicada às constantes dos componentes puros. A regra de mistura empregada é a clássica que foi proposta por van der Waals em 1890 (Souza *et al.*, 2002), na forma:

$$a_i = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (13)$$

$$b_i = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (14)$$

Onde para $i \neq j$:

$$a_{ij} = a_{ji} = (1 - K_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (15)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} \quad (16)$$

Para $i = j$:

$$a_{ii} = a_i \quad a_{jj} = a_j \quad K_{ii} = K_{jj} = 0 \quad (17)$$

Substituindo a equação 16 na equação 14 obtém-se uma expressão para b_i como a seguir (Jiménez, 2006):

$$b_i = \sum_i x_i b_i \quad (18)$$

Onde K_{ij} é o parâmetro referente à interação binária.

Os valores de K_{ij} para os pseudocomponentes encontram-se no Apêndice A.

O modelo de Peng-Robinson é amplamente utilizado na literatura para este tipo de sistema. Segundo Wu e Prausnitz (1998) não existe outra equação de estado da forma de van der Waals que tenha se apresentado tão ampla e com aplicação confiável para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor em sistemas contendo hidrocarbonetos, gases permanentes, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Ainda, segundo os autores, a equação de estado de Peng-Robinson é um dos melhores sucessos da história da termodinâmica da engenharia química aplicada.

Dentro do pacote termodinâmico escolhido encontram-se os modelos *default* do *software* para o cálculo de propriedades físico-químicas. Alguns desses modelos estão identificados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Alguns dos modelos utilizados pelo software para obtenção de propriedades

Propriedade	Modelo
Massa Molar	Twu (correlação de propriedade crítica)
Densidade Específica	Constante Watson K
Temperatura crítica	Lee_Kesler
Pressão crítica	Lee_Kesler
Fator Acêntrico	Lee_Kesler
H Ideal	Lee_Kesler

Fonte: UniSim® Design Suite

3.3.O Fluxograma

O fluxograma básico do processo foi esquematizado da seguinte maneira: a corrente de RAT que sai da coluna de destilação atmosférica a aproximadamente 380°C e com uma pressão de 1 atm passa por uma bomba e um trocador de calor para entrar na coluna de extração com as condições de pressão e temperatura desejadas. A alimentação é feita no topo.

No fundo da coluna, entrando em contracorrente com o RAT, o solvente é alimentado, já pressurizado e na temperatura adequada, ou seja, também é necessária a passagem da corrente por compressores e trocadores de calor.

No topo da coluna é obtida a corrente de extrato que é composta de solvente e produto desejado. A separação dessa corrente ocorre com a passagem da mesma através de válvulas de expansão e encaminhamento para vasos separadores (*flash*). Há uma diminuição da pressão e o solvente que estava em um estado supercrítico passa à fase gasosa e sai pelo topo do vaso. O produto, não mais solubilizado, é removido no fundo do vaso. Optou-se por utilizar dois vasos de *flash* para se ter uma separação melhor do produto-solvente e para que houvesse um menor gasto energético para o compressor que irá processar a maior vazão de solvente (reciclo do primeiro vaso) uma vez que a mesma encontra-se pressurizada (menor diferença de pressão para o compressor).

No fundo da coluna tem-se o resíduo (refinado), que é rico em frações pesadas e resíduos asfálticos além de uma pequena quantidade de solvente, que precisa ser despressurizado e separado e, portanto, passam por uma válvula de expansão e vaso separador. Essas frações pesadas (subproduto) podem ser encaminhadas para outros processos, como por exemplo, o Coqueamento Retardado para geração de Coque ou para a produção de cimento asfáltico.

Optou-se por recuperar todas as correntes de solvente separadas nos vasos (flashes) e retorná-las ao processo por reciclo, para que não houvesse a emissão de CO₂ para a atmosfera. Essas correntes de solvente são reunidas e comprimidas juntamente com a alimentação de *make-up*.

Para elaboração deste fluxograma bem como das condições de operação, foi escolhido não trabalhar com o RAT e suas frações pesadas abaixo de 80°C para que não houvesse aumento excessivo da viscosidade e, conseqüentemente, dificuldade no escoamento. Para as frações leves separadas, admitiu-se trabalhar com temperaturas mais baixas, sendo a menor 63°C. Para pressurização das correntes de solvente foi necessário inserir estágios de compressão em série, intercalados com *coolers* - trocadores de calor para diminuir a temperatura - para resfriar as correntes que ao serem comprimidas aumentam sensivelmente sua temperatura. O conjunto de estágios de compressão e seus respectivos *intercoolers* devem ser interpretados como um único compressor com multi-estágio. Este procedimento é necessário para que a temperatura do compressor não atinja valores elevados implicando na sua inviabilidade de operação. Também foram avaliados os parâmetros e variáveis das trocas térmicas para que fossem condizentes com valores reais de operação, evitando, portanto, extrapolações que o *software* em si não avalia, requerendo uma avaliação crítica.

Apenas um dos seis trocadores de calor é usado para aumentar a temperatura da corrente (trocador da corrente produto com solvente após passagem na primeira válvula – TC6 do fluxograma). Para diminuir o gasto energético, indica-se o aproveitamento da energia de um dos outros cinco permutadores para ser usada no trocador em questão (integração energética).

Vale ressaltar que este é um fluxograma de processo que não leva em consideração questões mais específicas como instrumentação, controle e mecanismos de segurança do processo, dado que o foco deste trabalho é estudar as condições de alimentação e operação da coluna de extração nos resultados de características do produto obtido.

Dados de operação dos equipamentos e das correntes deste fluxograma para o melhor caso obtido neste estudo encontram-se no Anexo B.

Para melhor compreensão, o fluxograma da simulação é apresentado na Figura 3.2.

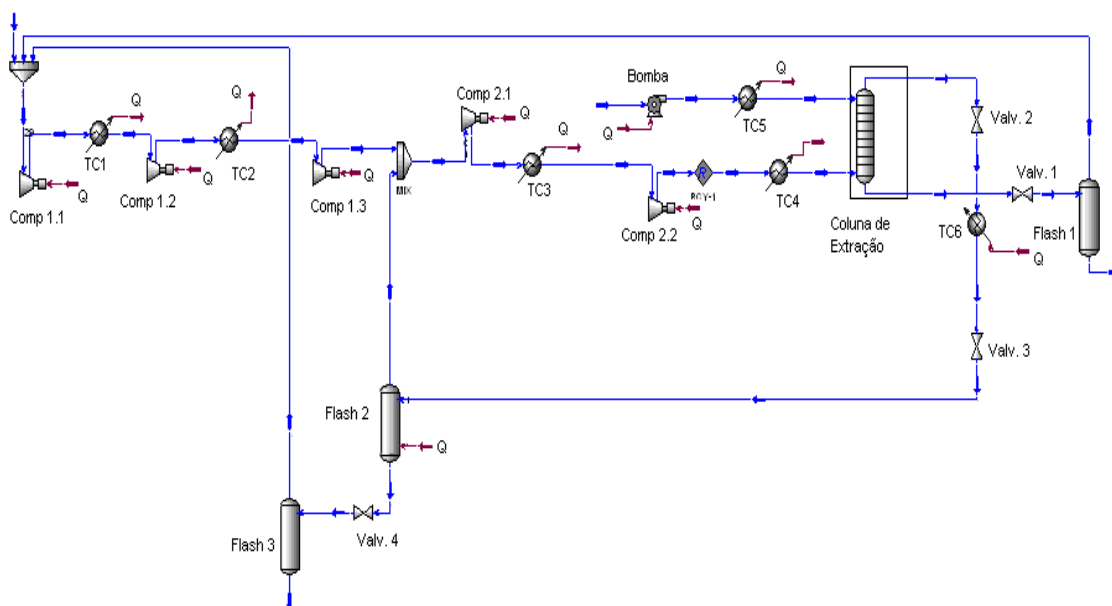


Figura 3.2: Fluxograma de simulação da extração com fluido supercrítico

3.4. Variáveis estudadas e metodologia

Para a simulação do processo de extração com fluido supercrítico foram estudadas seis variáveis que há interesse maior em se observar a influência no processo. São elas: fração molar de C₃H₈ no solvente (0,00; 0,02 e 0,05); a relação solvente-carga (5:1, 10:1 e 15:1); a pressão de operação da coluna de extração (80, 120, 180 e 250 bar); as temperaturas das correntes de entrada: RAT (80, 150, 220, 300 e 380°C) e solvente (80, 100, 120 e 150°C) e o número de estágios teóricos na coluna (5, 10 e 20).

O método utilizado para eleição da melhor condição de operação foi estudar a influência das diferentes condições de operação (diferentes valores para variáveis) nas características finais do produto. O estudo de cada variável representou uma etapa. O procedimento adotado foi realizado conforme segue: (i) inicialmente, fixou-se valores para todas as variáveis e estudou-se o resultado obtido com as simulações para a mesma. (ii) O melhor resultado obtido nesta etapa substituiu o valor anteriormente fixado para tal variável e era utilizado no estudo da variável seguinte. (iii) Cada resultado selecionado como o de melhor desempenho em cada etapa foi sendo fixado como valores operacionais no estudo da variável seguinte. Foi considerado como melhor resultado aquele que forneceu uma maior quantidade de produto (maior vazão

mássica), desde que houvesse seletividade para os componentes mais leves, identificada pela massa molar do produto.

3.5. Variáveis de resposta avaliadas

As variáveis de maior interesse neste trabalho são a vazão mássica total - relacionada à quantidade de produto obtida - e a massa molar - vinculada à proporção de cada fração presente, ou seja, um produto com baixa massa molar indica que ele possui uma fração maior de compostos leves.

Para caracterização do produto, uma propriedade importante para ser avaliada é a viscosidade cinemática, que é definida como a relação entre viscosidade absoluta e a massa específica. No caso dos combustíveis, ela está relacionada ao diâmetro médio obtido na atomização, que irá influenciar no grau de mistura com o ar e, conseqüentemente, na reação de combustão. Em relação aos lubrificantes vai influenciar no desempenho como agente redutor de atrito e desgaste de equipamentos – maior lubricidade (Valle, 2007). A massa específica também foi levada em consideração pois é um parâmetro avaliado na especificação de algumas frações de petróleo.

O dado de massa específica para o óleo combustível foi obtido da literatura como 0,860 kg/L ou 860 kg/m³ (Valle, 2007). Para comparação com os resultados das simulações foi admitido que este valor é constante, uma vez que a massa específica varia muito pouco com a temperatura. A viscosidade cinemática foi fornecida a 20°C e adaptado para as condições de temperatura de 40°C. Para tanto, utilizou-se um gráfico viscosidade versus variação de temperatura que apresenta um modelo com relação exponencial entre as variáveis (Perry, 1973) onde, tendo-se a viscosidade absoluta em uma certa temperatura, pode-se obter a viscosidade absoluta em uma outra. O erro é relativamente grande, até 20%, mas foi o único modelo obtido capaz de fornecer viscosidade em diferentes temperaturas sem precisar de dados da substância. As propriedades especificadas pelo órgão regulamentador do setor estão na Tabela 3.4 e serão usadas para enquadramento do produto obtido na simulação do processo.

Tabela 3.4: Especificações de viscosidade e massa específica, incluindo todas as faixas, para o diesel, óleo combustível e lubrificante

	Condições	Unidade	Valor	
Viscosidade Cinemática	40°C	mm ² /s (cSt)	2,0 - 5,0	Diesel Automotivo
	40°C	mm ² /s (cSt)	140-260	Óleo Combustível.
	40°C	cSt	8-102	Lubrificante Parafínico
Massa Específica	20°C	kg/m ³	820 - 880	Diesel Automotivo
	20/4°C		Anotar	Óleo Combustível
	-	-	-	Lubrificante Parafínico

Fontes: ANP (2009) e Valle (2007) adaptado.

3.6. Processo convencional

Na maioria das refinarias, o RAT é enviado para unidade de destilação a vácuo que foi considerada como o processo convencional. Por isso, optou-se por fazer a simulação deste processo para que seja feita uma comparação entre os produtos e verificar a viabilidade de substituição do processo convencional pelo processo de extração supercrítica.

Foi utilizada uma coluna de destilação com dez estágios teóricos, operando-se a 0,3 bar e com uma faixa de temperatura de 380°C a 500°C. Como não se achou dados da literatura a respeito do estágio ideal de alimentação da carga, optou-se por inserir a corrente no meio da coluna, no estágio de número cinco. A carga de RAT tem exatamente as mesmas composições e condições do processo de extração.

No topo é obtido o produto rico em frações mais leves, substâncias com ponto de ebulição menor e, no fundo, há o resíduo, rico em frações pesadas. O fluxograma usado na simulação encontra-se na Figura 3.3.

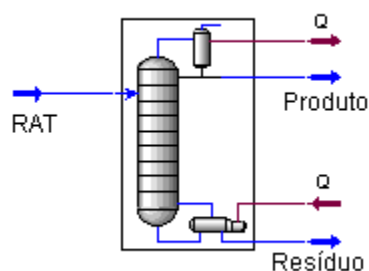


Figura 3.3: Fluxograma de simulação da destilação a vácuo

3.7. Resultados da simulação do processo de extração com fluido supercrítico

Os resultados serão apresentados para cada uma das variáveis estudadas. Os valores apresentados das propriedades são para a corrente de produto já separado do solvente (corrente de produto do fluxograma da Figura 3.2) para a condição de 40°C e 1 atm. O índice “*” representa dados da fase líquida e a sigla VM representa vazão mássica. O valor da variável de melhor desempenho foi sublinhado nas tabelas com resultados.

Para os valores de vazão também serão apresentados os percentuais recuperados em relação à carga (RAT), exceto a vazão de CO₂, uma vez que este composto não está presente na carga do RAT. Informações mais detalhadas dos processos simulados e resultados encontram-se no Anexo B. A Tabela 3.5 apresenta os dados de vazão da carga de RAT fornecida pelo simulador (obtida pela curva de destilação) que foi a mesma para todos os casos simulados.

Tabela 3.5: Dados de operação da carga (RAT) usados em todos os casos estudados

VM Total (kg/h)	1000
VM de NBP-470 (kg/h)	<u>75,2577</u>
VM de NBP-504 (kg/h)	126,5083
VM de NBP-542 (kg/h)	111,0476
VM de NBP-581 (kg/h)	106,7038
VM de NBP-619 (kg/h)	106,1355
VM de NBP-657 (kg/h)	102,1138
VM de NBP-695 (kg/h)	95,0642
VM de NBP-736 (kg/h)	97,7244
VM de NBP-778 (kg/h)	179,4447

3.7.1. Fração molar de C₃H₈ no solvente

As variáveis fixadas usadas nas simulações desta primeira etapa foram escolhidas por terem magnitudes intermediárias dentre àquelas a serem estudadas e encontram-se a seguir:

Relação Solvente-Carga = 10:1

Pressão de operação = 180 bar

Temperatura do RAT = 220°C

Temperatura do Solvente = 100°C

Número de estágios teóricos = 10

Os resultados obtidos para as simulações desta etapa encontram-se na Tabela 3.6, onde é possível observar diferentes vazões e algumas propriedades do produto.

Tabela 3.6: Resultado para o estudo da influência da fração molar de C₃H₈ no solvente

Fração molar de C ₃ H ₈ no solvente	0,00	0,02	0,05
VM Total (kg/h)	3,78 (0,38%)	4,48 (0,45%)	5,82 (0,58%)
VM de NBP-470 (kg/h)	0,497 (0,66%)	0,49 (0,65%)	0,479 (0,64%)
VM de NBP-504 (kg/h)	0,334 (0,26%)	0,334 (0,26%)	0,335 (0,26%)
VM de NBP-542 (kg/h)	0,104 (0,09%)	0,106 (0,1%)	0,109 (0,1%)
VM de NBP-581 (kg/h)	0,035 (0,03%)	0,036 (0,03%)	0,039 (0,04%)
VM de NBP-619 (kg/h)	0,013 (0,01%)	0,014 (0,01%)	0,015 (0,01%)
VM de NBP-657 (kg/h)	0,005 (0%)	0,005 (0,01%)	0,006 (0,01%)
VM de NBP-695 (kg/h)	0,002 (0%)	0,002 (0%)	0,003 (0%)
VM de NBP-736 (kg/h)	0,001 (0%)	0,001 (0%)	0,001 (0%)
VM de NBP-778 (kg/h)	0,001 (0%)	0,001 (0%)	0,002 (0%)
VM CO ₂ (kg/h)	0,008	0,008	0,008
VM C ₃ H ₈ (kg/h)	0,000	0,002	0,004
Fração de vapor	0	0	0
Viscosidade Cinemática* (cSt)	177,3	179,7	183,7
Viscosidade* (cP)	160,5	162,7	166,4
Densidade Mássica* (kg/m ³)	905,3	905,4	905,6
Massa Molar*	492,5	493,1	494

Para uma melhor visualização dos resultados, as Figuras 3.4 e 3.5 apresentam resultados de vazão mássica total e massa molar, respectivamente, para as três simulações.

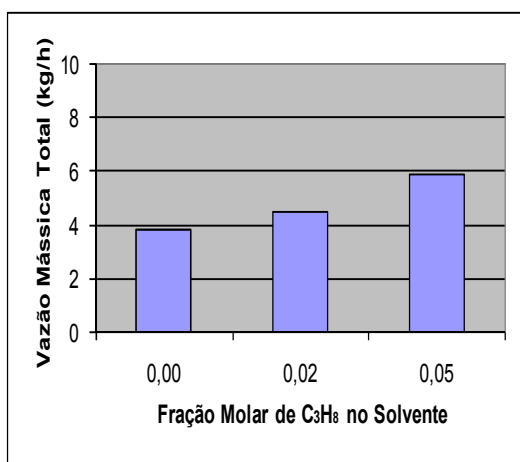


Figura 3.4: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência da fração molar de C₃H₈ no solvente

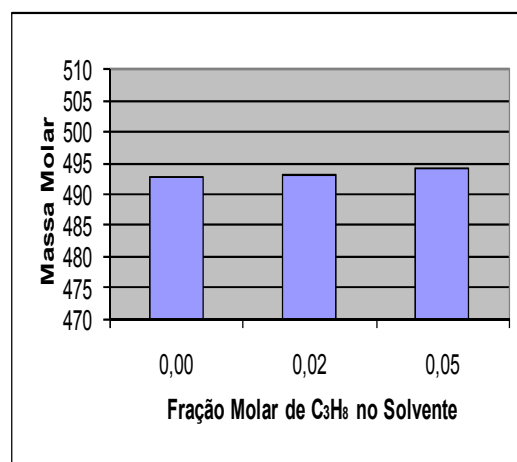


Figura 3.5: Resultados de Massa Molar no estudo da influência da fração molar de C₃H₈ no solvente

Como se pode observar, o aumento da fração de propano no solvente ocasionou uma maior obtenção de produto, observada pela elevação da vazão mássica total. Isso indica que a característica de melhora da solvência mencionada anteriormente para o propano como cossolvente é verdadeira para este tipo de sistema. O maior valor para fração mássica do propano no solvente não ultrapassou 5% pois é o recomendado para uso como cossolvente (Ruckenstein e Shulgin, 2001), mencionado no item 2.5.

As propriedades dos produtos para as três condições foram semelhantes demonstrando que a seletividade do solvente com a presença do cossolvente não foi muito alterada. Deve ser levado em consideração, no entanto, que uma baixa vazão do produto (máximo de 0,58% de recuperação) pode fazer com que este fenômeno apresente-se imperceptível, devendo ser avaliado mais detalhadamente em estudos posteriores.

➤ O melhor resultado obtido foi para a fração molar de C₃H₈ de 0,05. Nesta proporção as condições de temperatura e pressão críticas do solvente, fornecidas pelo *software*, são, respectivamente, 30,12°C e 7 004 kPa (70,04 bar).

3.7.2. Relação Solvente Carga

As variáveis fixadas usadas nas simulações desta etapa estão a seguir:

Fração molar de C₃H₈ no solvente = 0,05 (eleito em 3.7.1)

Pressão de operação = 180bar

Temperatura do RAT = 220°C

Temperatura do Solvente = 100°C

Número de estágios teóricos = 10

Os resultados obtidos para as simulações desta etapa encontram-se na Tabela 3.7, onde é possível observar as vazões por componente, a vazão total e algumas propriedades do produto.

Tabela 3.7: Resultado para o estudo da influência da relação solvente-carga

Relação solvente-carga	5-1	10-1	15-1
VM Total (kg/h)	2,47 (0,25%)	5,82 (0,58%)	9,58 (0,96%)
VM de NBP-470 (kg/h)	0,488 (0,65%)	0,479 (0,64%)	0,475 (0,63%)
VM de NBP-504 (kg/h)	0,335 (0,26%)	0,335 (0,26%)	0,335 (0,26%)
VM de NBP-542 (kg/h)	0,106 (0,1%)	0,109 (0,1%)	0,111 (0,1%)
VM de NBP-581 (kg/h)	0,037 (0,03%)	0,039 (0,04%)	0,04 (0,04%)
VM de NBP-619 (kg/h)	0,014 (0,01%)	0,015 (0,01%)	0,016 (0,01%)
VM de NBP-657 (kg/h)	0,005 (0,01%)	0,006 (0,01%)	0,006 (0,01%)
VM de NBP-695 (kg/h)	0,002 (0%)	0,003 (0%)	0,003 (0%)
VM de NBP-736 (kg/h)	0,001 (0%)	0,001 (0%)	0,002 (0%)
VM de NBP-778 (kg/h)	0,001 (0%)	0,002 (0%)	0,002 (0%)
VM CO₂ (kg/h)	0,007	0,008	0,008
VM C₃H₈ (kg/h)	0,004	0,004	0,004
Fração de vapor	0	0	0
Viscosidade Cinemática* (cSt)	178,5	183,7	186
Viscosidade* (cP)	161,5	166,4	168,4
Densidade Mássica* (kg/m³)	905,1	905,6	905,8
Massa Molar*	492,3	494	494,8

As Figuras 3.6 e 3.7 apresentam resultados de vazão mássica total e massa molar, respectivamente, das simulações desta etapa para uma melhor visualização dos resultados.

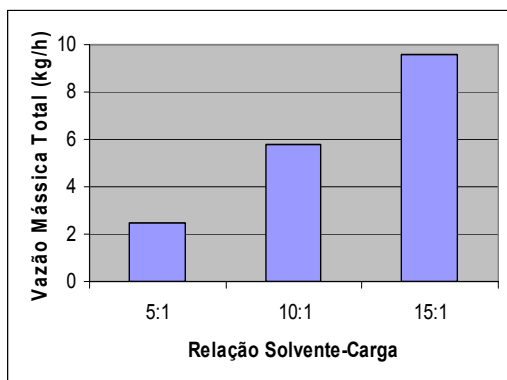


Figura 3.6: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência da relação solvente-carga

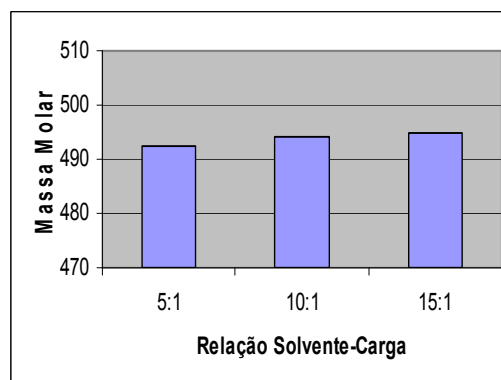


Figura 3.7: Resultados de Massa Molar no estudo da influência da relação solvente-carga

Pode-se observar que o aumento da proporção solvente x carga ocasionou um crescimento nos resultados de vazão mássica total do produto. Isso pode ser explicado pela maior quantidade de solvente presente, ou seja, maior volume para solubilizar um mesmo volume de RAT. O valor para relação solvente:carga não deve ser muito alto, pois pode impedir que frações mais pesadas (não solubilizadas), em contracorrente com o solvente, sedimentem para o fundo da coluna, fenômeno conhecido como arraste físico. O valor máximo de 15:1 foi determinado por analogia e aproximação ao processo ROSE, explicado anteriormente, onde Koroishi *et al.* (2007) usaram em seu estudo uma relação máxima de 14:1.

O aumento da relação solvente-carga não gerou diferenças significativas na massa molar do produto, sugerindo, a princípio, que o uso de um volume maior de solvente proporciona produtos com mesmas características de peso. Contudo, assim como no estudo anterior, deve ser levado em consideração que uma baixa vazão do produto (máximo de 0,96% de recuperação) pode fazer com que este fenômeno apresente-se imperceptível, devendo ser avaliado mais detalhadamente em estudos posteriores.

- O melhor resultado foi o de relação solvente-carga de 15:1.

3.7.3. Pressão de operação da Coluna

As variáveis fixadas usadas nas simulações desta etapa encontram-se a seguir:

Fração molar de C₃H₈ no solvente = 0,05 (eleito em 3.7.1)

Relação Solvente-Carga = 15:1 (eleito em 3.7.2)

Temperatura do RAT = 220°C

Temperatura do Solvente = 100°C

Número de estágios teóricos = 10

Os resultados obtidos para as simulações encontram-se na Tabela 3.8, onde é possível observar as vazões por componente, a vazão total e algumas propriedades do produto em cada uma das simulações.

Tabela 3.8: Resultado para o estudo da influência da pressão de operação da coluna

Pressão de operação da coluna	80	120	180	<u>250</u>
VM Total (kg/h)	0 (0%)	0,37 (0,04%)	9,58 (0,96%)	68,17 (6,82%)
VM de NBP-470 (kg/h)	0 (0%)	0,607 (0,81%)	0,475 (0,63%)	25,272 (33,58%)
VM de NBP-504 (kg/h)	0 (0%)	0,299 (0,24%)	0,335 (0,26%)	23,047 (18,22%)
VM de NBP-542 (kg/h)	0 (0%)	0,064 (0,06%)	0,111 (0,1%)	10,033 (9,03%)
VM de NBP-581 (kg/h)	0 (0%)	0,015 (0,01%)	0,04 (0,04%)	4,751 (4,45%)
VM de NBP-619 (kg/h)	0 (0%)	0,004 (0%)	0,016 (0,01%)	2,385 (2,25%)
VM de NBP-657 (kg/h)	0 (0%)	0,001 (0%)	0,006 (0,01%)	1,19 (1,16%)
VM de NBP-695 (kg/h)	0 (0%)	0 (0%)	0,003 (0%)	0,612 (0,64%)
VM de NBP-736 (kg/h)	0 (0%)	0 (0%)	0,002 (0%)	0,37 (0,38%)
VM de NBP-778 (kg/h)	0 (0%)	0 (0%)	0,002 (0%)	0,445 (0,25%)
VM CO₂ (kg/h)	0,000	0,007	0,008	0,045
VM C₃H₈ (kg/h)	0,000	0,004	0,004	0,022
Fração de vapor	0	0	0	0
Viscosidade Cinemática* (cSt)	-	137,6	186	227,1
Viscosidade* (cP)	-	124,1	168,4	206,4
Densidade Mássica* (kg/m³)	-	901,6	905,8	908,7
Massa Molar*	-	477,3	494,8	506,4

Foram plotados os resultados de vazão mássica total e massa molar das simulações desta etapa, como se observa nas Figuras 3.8 e 3.9, respectivamente.

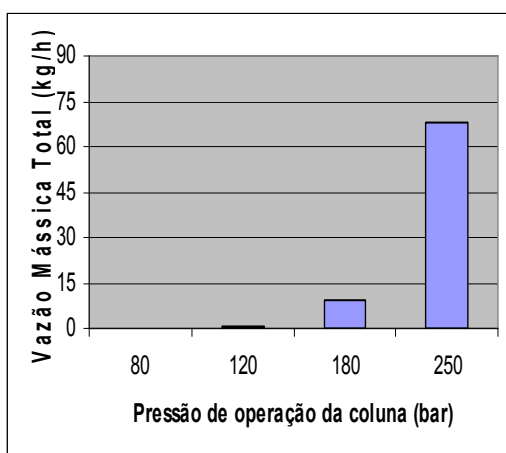


Figura 3.8: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência da pressão de operação da coluna

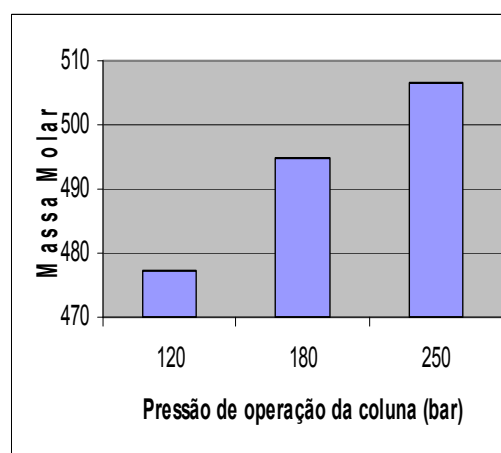


Figura 3.9: Resultados de Massa Molar no estudo da influência da pressão de operação da coluna

Como mencionado no item 2.4, há uma relação entre solubilidade e pressão e ela pôde ser observada claramente nesses resultados. Entre as simulações de 120 bar e 180 bar - elevação de 50% no valor da pressão - houve um crescimento da vazão mássica total de 25 vezes (de 0,35 kg/h para 9,58 kg/h), o que é bastante significativo. Uma grande diferença entre os resultados de quantidade de produto também ocorreu quando a pressão se elevou de 180 bar para 250 bar - aumento de 40% na pressão: o crescimento obtido na vazão mássica total foi de 612% (de 9,58 kg/h para 68,17 kg/h). Isso se deve provavelmente porque, ao se elevar a pressão, houve um aumento da densidade do solvente que acarretou num maior poder de solvatação do mesmo. Contudo, esperava-se que na simulação a 80 bar também ocorresse uma separação, ainda que pequena, uma vez que o solvente encontra-se acima da sua pressão e temperatura crítica – 70,02 bar e 30,12°C, respectivamente. No entanto, a simulação evidenciou que não houve separação de nenhum dos pseudocomponentes presentes da amostra de RAT utilizada. O que pode ter acontecido é que as temperaturas de equilíbrios nos estágios da coluna, nesta pressão, não foram suficientes para solubilizar o soluto no solvente

Pode-se observar também que a massa molar do produto apresentou um crescimento contínuo, ou seja, o produto obtido ficou mais concentrado em frações pesadas. A Figura 3.10 mostra que para o pseudocomponente mais leve (NBP-470) houve uma diminuição do percentual recuperado quando se passou de 120 bar para 180

bar, evidenciando que houve diminuição deste componente mesmo quando a vazão total aumentou. Já o componente NBP-504, a 180 bar, apresentou um percentual de recuperação parecido na pressão de 120 bar - 0,24% e 0,26%, respectivamente. Isto ocorreu, mesmo com a elevação da vazão total, indicando que não houve um aumento significativo da solubilidade deste componente ao se elevar a pressão. Isso explica o aumento da massa molar, ou seja, houve uma diminuição da presença dos componentes mais leves e aumento dos componentes mais pesados. A Figura 3.11 apresenta os resultados para 250 bar separadamente, pois como a diferença de recuperação foi grande ficaria difícil a visualização numa mesma escala com as outras simulações.

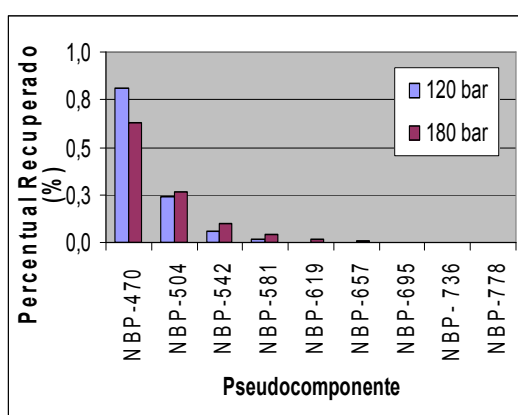


Figura 3.10: Resultados de percentual de recuperação dos pseudocomponentes para pressão de operação da coluna de 120 bar e 180 bar.

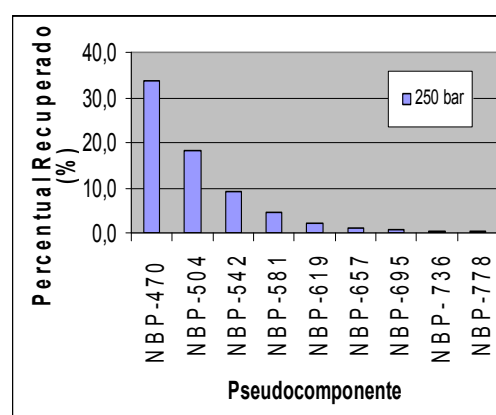


Figura 3.11: Resultados de percentual de recuperação dos pseudocomponentes para pressão de operação da coluna de 250 bar.

Apesar do aumento da massa molar, verificou-se que em todas as simulações houve seletividade das frações mais leves, e como houve uma vazão substancialmente maior para a maior pressão de operação estudada, escolheu-se esta simulação como a de melhor resultado.

- O melhor resultado obtido foi de operação a 250 bar.

Deve-se ressaltar, no entanto, que pressões elevadas como esta acarretam elevado gasto energético e um alto custo operacional, devendo ser feita uma avaliação mais criteriosa envolvendo a relação custo-benefício que esta condição de operação venha a oferecer. Para tanto, sugere-se estudos mais detalhado, com intervalos menores de pressão, incluindo uma avaliação econômica e ambiental, para se obter então um ponto ótimo para esta variável, nestas condições de operação.

3.7.4. Temperatura de alimentação do RAT

As variáveis fixadas usadas nas simulações desta etapa encontram-se a seguir:

Fração molar de C₃H₈ no solvente = 0,05 (eleito em 3.7.1)

Relação Solvente-Carga = 15:1 (eleito em 3.7.2)

Pressão de operação da coluna = 250 bar (eleito 3.7.3)

Temperatura do Solvente = 100°C

Número de estágios teóricos = 10

Os resultados obtidos para as cinco simulações desta etapa estão na Tabela 3.9, onde é possível observar algumas propriedades dos produtos e diferentes vazões.

Tabela 3.9: Resultado para o estudo da influência da temperatura de alimentação do RAT

Temperatura de alimentação do RAT	80	150	220	300	380
VM Total (kg/h)	75,18 (7,52%)	71,71 (7,17%)	68,17 (6,82%)	63,39 (6,34%)	58,88 (5,89%)
VM de NBP-470 (kg/h)	27,896 (37,07%)	26,565 (35,3%)	25,272 (33,58%)	23,591 (31,35%)	22,061 (29,31%)
VM de NBP-504 (kg/h)	25,811 (20,4%)	24,425 (19,31%)	23,047 (18,22%)	21,28 (16,82%)	19,667 (15,55%)
VM de NBP-542 (kg/h)	11,164 (10,05%)	10,613 (9,56%)	10,033 (9,03%)	9,258 (8,34%)	8,527 (7,68%)
VM de NBP-581 (kg/h)	5,213 (4,89%)	4,998 (4,68%)	4,751 (4,45%)	4,395 (4,12%)	4,043 (3,79%)
VM de NBP-619 (kg/h)	2,545 (2,4%)	2,478 (2,33%)	2,385 (2,25%)	2,227 (2,1%)	2,058 (1,94%)
VM de NBP-657 (kg/h)	1,215 (1,19%)	1,211 (1,19%)	1,19 (1,16%)	1,13 (1,11%)	1,055 (1,03%)
VM de NBP-695 (kg/h)	0,587 (0,62%)	0,605 (0,64%)	0,612 (0,64%)	0,597 (0,63%)	0,567 (0,6%)
VM de NBP- 736 (kg/h)	0,324 (0,33%)	0,35 (0,36%)	0,37 (0,38%)	0,375 (0,38%)	0,367 (0,38%)
VM de NBP-778 (kg/h)	0,346 (0,19%)	0,398 (0,22%)	0,445 (0,25%)	0,475 (0,26%)	0,482 (0,27%)
VM CO₂ (kg/h)	0,049	0,047	0,045	0,042	0,039
VM C₃H₈ (kg/h)	0,024	0,023	0,022	0,020	0,019
Fração de vapor	0	0	0	0	0
Viscosidade Cinemática* (cSt)	223	225,4	227,1	228	227,7
Viscosidade* (cP)	202,5	204,8	206,4	207,3	207
Densidade Mássica* (kg/m³)	908,3	908,6	908,7	908,9	908,9
Massa Molar*	505,1	505,9	506,4	506,8	506,8

As Figuras 3.12 e 3.13 apresentam os resultados de vazão mássica total e massa molar, respectivamente, para uma melhor visualização dos resultados.

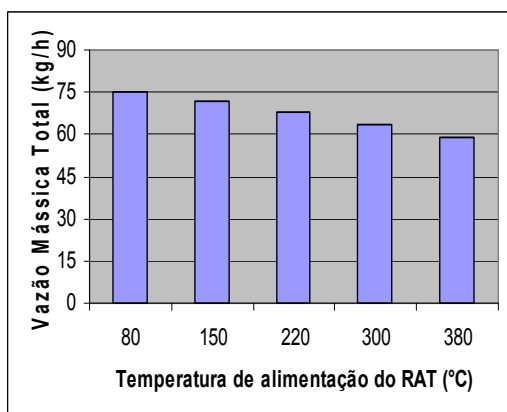


Figura 3.12: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência da temperatura de alimentação do RAT

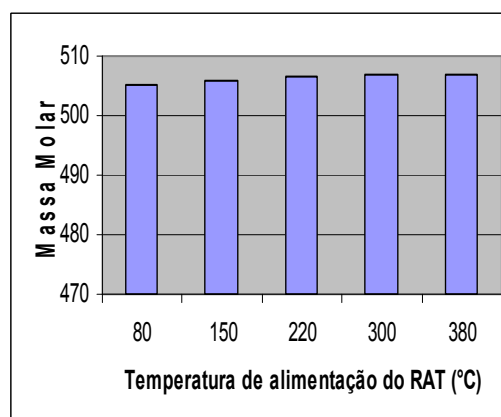


Figura 3.13: Resultados de Massa Molar no estudo da influência da temperatura de alimentação do RAT

O aumento da temperatura do RAT mostrou-se desfavorável na obtenção de uma maior quantidade do produto. Pode-se observar que houve uma diminuição da vazão mássica total ao se elevar a temperatura de alimentação do RAT. No entanto, as diferenças obtidas não foram proporcionais, pois quando a temperatura aumentou 375% (de 80°C para 380°C) os resultados de vazão diminuíram 24% (de 77,18 kg/h para 58,88 kg/h). Tal resultado pode ser compreendido ao se observar que o volume usado de solvente é muito maior que o de RAT, pois a relação solvente-carga usada foi de 15:1, ou seja, a temperatura de alimentação do solvente tem uma “maior contribuição” para a temperatura de equilíbrio nos estágios da coluna. A menor temperatura de alimentação do RAT escolhida foi 80°C porque abaixo dela o fluido fica muito viscoso (presença de frações pesadas), dificultando o escoamento.

Em relação à seletividade, observa-se que o aumento da temperatura do RAT mostrou-se, a princípio, indiferente, pois as massas molares dos produtos em cada temperatura estudada foram muito parecidas. A maior diferença foi de 505,1 para 506,6, que representa uma elevação de apenas 0,2%.

- O melhor resultado obtido neste estudo foi o de alimentação do RAT na coluna a 80°C.

3.7.5. Temperatura de alimentação do solvente

As variáveis fixadas usadas nas simulações desta etapa encontram-se a seguir:

Fração molar de C₃H₈ no solvente = 0,05 (eleito 3.7.1)

Relação Solvente-Carga = 15:1 (eleito 3.7.2)

Pressão de operação da coluna = 250bar (eleito 3.7.3)

Temperatura do RAT = 80°C (eleito 3.7.4)

Número de estágios teóricos = 10

Os resultados obtidos para as simulações estão na Tabela 3.10, onde é possível observar as vazões totais e por componente e algumas propriedades do produto.

Tabela 3.10: Resultado para o estudo da influência da temperatura de alimentação do solvente

Temperatura de alimentação do solvente	80	100	120	150
VM Total (kg/h)	84,97 (8,5%)	75,18 (7,52%)	61,28 (6,13%)	50,13 (5,01%)
VM de NBP-470 (kg/h)	34,039 (45,23%)	27,896 (37,07%)	22,172 (29,46%)	18,253 (24,25%)
VM de NBP-504 (kg/h)	30,092 (23,79%)	25,811 (20,4%)	20,667 (16,34%)	16,832 (13,31%)
VM de NBP-542 (kg/h)	11,941 (10,75%)	11,164 (10,05%)	9,174 (8,26%)	7,454 (6,71%)
VM de NBP-581 (kg/h)	5,105 (4,78%)	5,213 (4,89%)	4,392 (4,12%)	3,548 (3,32%)
VM de NBP-619 (kg/h)	2,211 (2,08%)	2,545 (2,4%)	2,232 (2,1%)	1,806 (1,7%)
VM de NBP-657 (kg/h)	0,896 (0,88%)	1,215 (1,19%)	1,134 (1,11%)	0,927 (0,91%)
VM de NBP-695 (kg/h)	0,35 (0,37%)	0,587 (0,62%)	0,598 (0,63%)	0,5 (0,53%)
VM de NBP-736 (kg/h)	0,143 (0,15%)	0,324 (0,33%)	0,376 (0,38%)	0,327 (0,33%)
VM de NBP-778 (kg/h)	0,105 (0,06%)	0,346 (0,19%)	0,475 (0,26%)	0,436 (0,24%)
VM CO₂ (kg/h)	0,056	0,049	0,040	0,033
VM C₃H₈ (kg/h)	0,028	0,024	0,020	0,016
Fração de vapor	0	0	0	0
Viscosidade Cinemática* (cSt)	199,2	223	233,9	233,7
Viscosidade* (cP)	180,5	202,5	212,7	212,5
Densidade Mássica* (kg/m³)	906,4	908,3	909,2	909,3
Massa Molar*	498,2	505,1	508,2	508,2

Os dados de vazão mássica total e massa molar também encontram-se nas Figuras 3.14 e 3.15, respectivamente, em forma de gráfico para facilitar a compreensão dos resultados obtidos em cada uma das simulações.

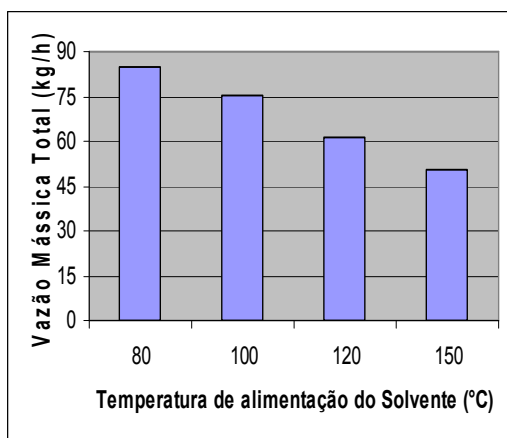


Figura 3.14 Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência da temperatura de alimentação do solvente

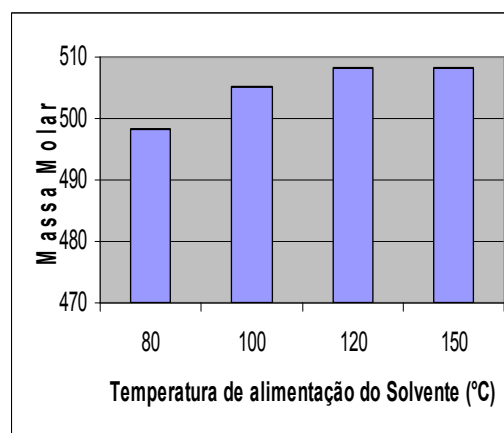


Figura 3.15: Resultados de Massa Molar no estudo da influência da temperatura de alimentação do solvente

Os valores de vazão mássica total no produto, assim como ocorreu com a temperatura de alimentação do RAT, diminuíram com o aumento da temperatura de alimentação do solvente. O decréscimo na quantidade de produto ocorreu provavelmente pela diminuição da densidade do solvente ao se elevar a temperatura, havendo diminuição da solvência do mesmo.

Em relação à propriedade de massa molar do produto, o aumento da temperatura ocasionou um aumento da proporção das frações mais pesadas, havendo uma estabilização nas duas últimas simulações. Propõe-se que tenha ocorrido um aumento mais expressivo da pressão de vapor dos componentes mais pesados quando comparados aos componentes leves, facilitando o transporte dos mesmos para a fase do solvente. A estabilização ocorreu, possivelmente, por prevalecer o fenômeno de diminuição de solvência do solvente, mencionada anteriormente, frente ao fenômeno de aumento da pressão de vapor do soluto na simulação a 150°C.

A Figura 3.14 demonstra que mesmo com aumento da massa molar houve seletividade para os componentes mais leves.

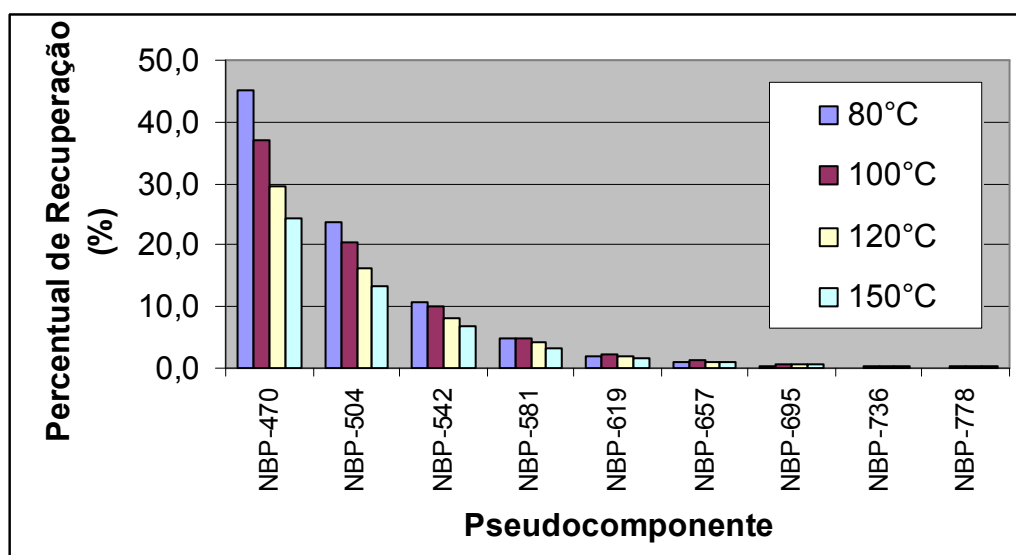


Figura 3.16: Resultados de percentual de recuperação dos pseudocomponentes para as simulações do estudo da influência da temperatura de alimentação do solvente.

- O melhor resultado obtido para o estudo desta variável foi com a temperatura do solvente na alimentação de 80°C.

3.7.6. Número de estágios teóricos na coluna

As variáveis fixadas usadas nas simulações desta etapa encontram-se a seguir:

Fração molar de C₃H₈ no solvente = 0,05 (eleito em 3.7.1)

Relação Solvente-Carga = 15:1 (eleito em 3.7.2)

Pressão de operação da coluna = 250bar (eleito em 3.7.3)

Temperatura do RAT = 80°C (eleito em 3.7.4)

Temperatura do Solvente = 80°C (eleito em 3.7.5)

Os resultados obtidos para as três simulações do estudo da influência do número de estágio na coluna encontram-se na Tabela 3.11, onde é possível observar as vazões por componente, a vazão total e algumas propriedades do produto.

Tabela 3.11: Resultado para o estudo da influência do número de estágios na coluna

Nº estágios teóricos na coluna	5	10	20
VM Total (kg/h)	84,94 (8,49%)	84,97 (8,5%)	85,04 (8,5%)
VM de NBP-470 (kg/h)	33,904 (45,05%)	34,039 (45,23%)	34,072 (45,27%)
VM de NBP-504 (kg/h)	30,164 (23,84%)	30,092 (23,79%)	30,117 (23,81%)
VM de NBP-542 (kg/h)	11,962 (10,77%)	11,941 (10,75%)	11,95 (10,76%)
VM de NBP-581 (kg/h)	5,113 (4,79%)	5,105 (4,78%)	5,109 (4,79%)
VM de NBP-619 (kg/h)	2,213 (2,09%)	2,211 (2,08%)	2,212 (2,08%)
VM de NBP-657 (kg/h)	0,897 (0,88%)	0,896 (0,88%)	0,897 (0,88%)
VM de NBP-695 (kg/h)	0,35 (0,37%)	0,35 (0,37%)	0,35 (0,37%)
VM de NBP-736 (kg/h)	0,144 (0,15%)	0,143 (0,15%)	0,144 (0,15%)
VM de NBP-778 (kg/h)	0,105 (0,06%)	0,105 (0,06%)	0,105 (0,06%)
VM CO₂ (kg/h)	0,056	0,056	0,056
VM C₃H₈ (kg/h)	0,028	0,028	0,028
Fração de vapor	0	0	0
Viscosidade Cinemática* (cSt)	199,6	199,2	199,1
Viscosidade* (cP)	180,6	180,5	180,5
Densidade Mássica* (kg/m³)	906,5	906,4	906,4
Massa Molar*	498,4	498,2	498,2

Para uma melhor visualização dos resultados, as Figuras 3.17 e 3.18 apresentam resultados de vazão mássica total e massa molar, respectivamente, para as três simulações.

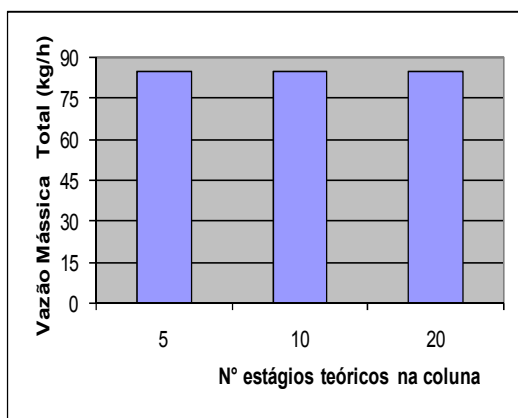


Figura 3.17: Resultados de Vazão Mássica no estudo da influência do número de estágios na coluna

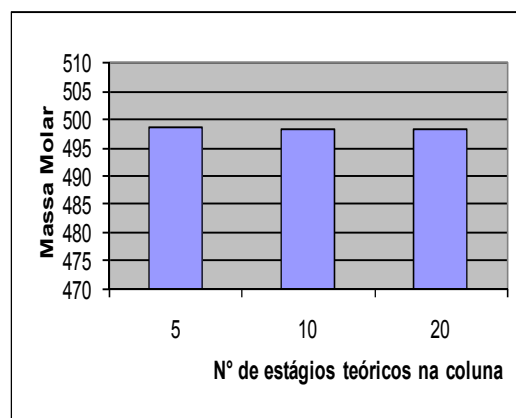


Figura 3.18: Resultados de Massa Molar no estudo da influência do número de estágios na coluna

A variação do número de estágios teóricos na coluna não acarretou diferenças significativas nos resultados, para a vazão mássica total observa-se uma elevação de 0,11% e para a massa molar uma diminuição de 0,05%, o que se considerou desprezível. Esperava-se uma elevação da vazão de produto obtida, dado que um número maior de estágios proporciona um maior tempo e superfície de contato do solvente com o RAT. Portanto, conclui-se que o menor número de estágios foi suficiente para a saturação do soluto no solvente.

Para a escolha do melhor resultado usou-se uma estimativa de que para colunas com mesmo diâmetro e espessura de estágios, terá menor custo aquela que demandar uma menor quantidade de material.

➤ O melhor resultado obtido no estudo desta variável foi a coluna de extração supercrítica com cinco estágios teóricos.

3.8. Discussão dos resultados

Os valores das variáveis obtidas que apresentaram um melhor resultado foram:

- ✓ Solvente com a composição molar de 0,95 de CO₂ e 0,05 de propano
- ✓ Relação Solvente-Carga de 15:1
- ✓ Pressão de operação da Coluna de 250 bar
- ✓ Temperatura de alimentação do RAT a 80°C
- ✓ Temperatura de alimentação do solvente a 80°C
- ✓ Número de estágios teóricos na coluna igual a 5

O produto obtido apresenta viscosidade, massa específica e massa molar menores do que o RAT alimentado, indicando que o solvente apresentou a seletividade esperada para as frações mais leves. Isso também pode ser observado pela Figura 3.19, onde é notável a proporção maior dos compostos mais leves recuperados. A separação do solvente foi possível utilizando a válvula e o vaso separador. Verificou-se que a presença de CO₂ na corrente de produto representa 0,1% em massa, que foi considerado baixo.

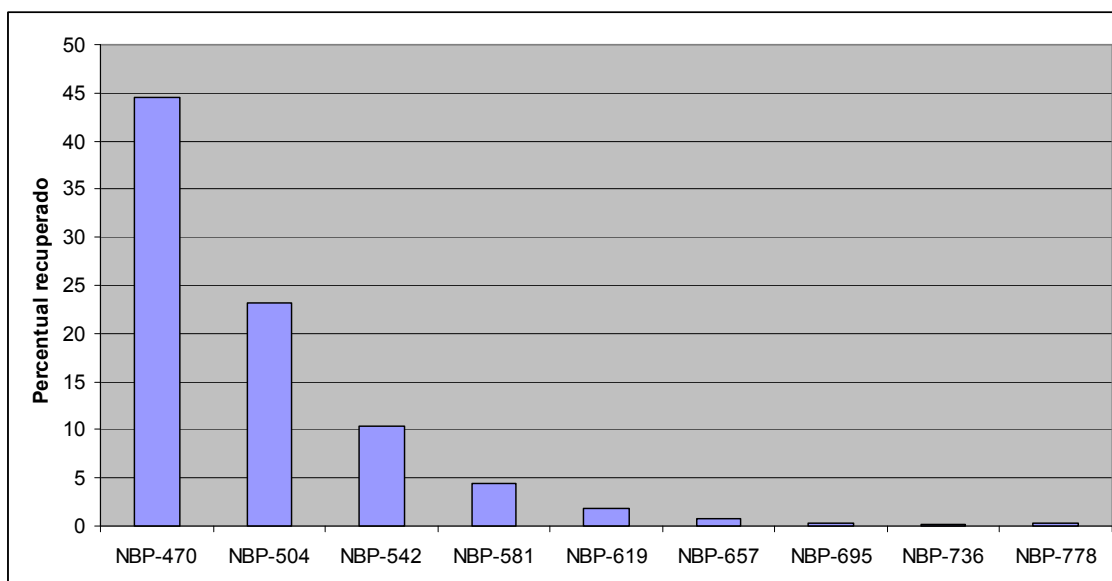


Figura 3.19: Percentual de recuperação dos componentes para o melhor caso obtido no estudo da extração com fluido supercrítico

O produto apresentou valores de viscosidade cinemática dentro da faixa especificada para o óleo combustível (ver Tabela 3.4). A massa específica apresentou um valor de 905 kg/m³ enquanto que o encontrado da literatura foi de 860 kg/m³. A diferença é de 5%, que é uma boa aproximação. Isto indica a possibilidade do produto obtido ser enquadrado como óleo combustível.

Contudo, é necessário ressaltar que para produtos como o diesel, lubrificante e óleo combustível, há uma série de especificações que não são possíveis de serem avaliadas nesta simulação e que também devem ser levadas em consideração para caracterizar a fração como: ponto de fluidez, ponto de fulgor, teor de enxofre, número de cetano, etc. Logo, a indicação acima da classificação do produto como óleo combustível é válida apenas para as avaliações abordadas neste estudo.

A corrente obtida pode também ser utilizada como alimentação em outras unidades de processamento como o FCC (Craqueamento Catalítico) e hidrocraqueamento que irá fornecer um produto ainda mais leve, com um maior valor agregado.

Além disso, há a possibilidade de adicionar o produto ao pool de frações mais valorizadas, como o diesel. O refinador precisaria misturar as frações disponíveis de forma a atender a todos os requisitos de especificação e economia (Valle, 2007). Exemplos de frações usadas na formulação do diesel estão apresentados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12: Exemplo de Frações Usadas na Formulação do Diesel

Matéria prima	Óleo Parafínico			Óleo naftênico		Destilado de vácuo		Resíduo de vácuo		Resíduo atmosférico desasfaltado
	Destilação atmosférica			Destilação atmosférica		FCC	Hidrocraqueamento	Viscor redução	Coque	Hidrocraqueamento
Densidade a 15°C (kg/L)	0,835	0,825	0,843	0,827	0,856	0,93	0,814	0,845	0,900	0,807

Fonte: Valle, 2007, pag167

Outra questão a se considerar é que correntes de RAT apresentam diferentes características, conforme o tipo de petróleo usado e das condições de operação da unidade de destilação atmosférica na refinaria. Isto significa que há diferentes resultados possíveis para este processo. Se usado petróleo com alto °API, como o árabe leve, por exemplo, e operando a coluna de destilação com temperaturas relativamente baixas, é esperado que o RAT seja mais rico em frações leves e conseqüentemente o mesmo ocorreria para o produto da extração.

3.9. Resultados da simulação da destilação a vácuo e comparação dos resultados

A Tabela 3.13 apresenta os resultados da simulação para o processo de destilação a vácuo. A abreviação VM significa vazão mássica. O índice “*” refere-se a dados da fase líquida. Para os resultados de vazão foi fornecido o percentual recuperado entre parênteses. Maiores informações das correntes do processo encontram-se no Anexo C.

Tabela 3.13: Resultado da Simulação da destilação a vácuo, comparativamente à simulação de extração com fluido supercrítico

	RAT	EFS	Destil. Vácuo
Vazão Mássica Total (kg/h)	1000	84,94 (8,49%)	114,9 (11,49%)
Viscosidade Cinemática* (cSt)	3656	199,6	133,8
Viscosidade* (cP)	3472	180,6	120,5
Massa Específica* (kg/m ³)	949,6	906,5	900,6
Massa Molar*	671,7	498,4	478,8
VM CO ₂ no Produto (kg/h)	-	0,056	-
VM de NBP-470 (kg/h)	75,2577	33,9036 (45,05%)	70,6233 (93,84%)
VM de NBP-504 (kg/h)	126,5083	30,1643 (23,84%)	36,8513 (29,13%)
VM de NBP-542 (kg/h)	111,0476	11,9624 (10,77%)	4,8776 (4,39%)
VM de NBP-581 (kg/h)	106,7038	5,1128 (4,79%)	1,5798 (1,48%)
VM de NBP-619 (kg/h)	106,1355	2,2134 (2,09%)	0,6015 (0,57%)
VM de NBP-657 (kg/h)	102,1138	0,8969 (0,88%)	0,02216 (0,02%)
VM de NBP-695 (kg/h)	95,0642	0,3499 (0,37%)	0,0788 (0,08%)
VM de NBP-736 (kg/h)	97,7244	0,1436 (0,15%)	0,0288 (0,03%)
VM de NBP-778 (kg/h)	179,4447	0,1049 (0,06%)	0,0177 (0,01%)
Fração de vapor	0,0000	0,0060	0,0000

As Figuras 3.20 e 3.21 apresentam os resultados de vazão mássica total e massa molar, respectivamente, para os dois processos simulados, para uma melhor compreensão.

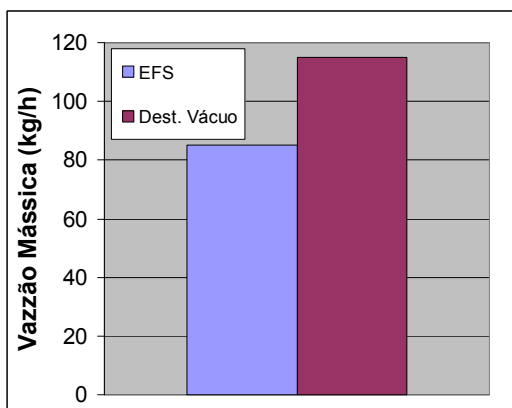


Figura 3.20: Resultados de Vazão Mássica total dos processos de EFS e Destilação a Vácuo

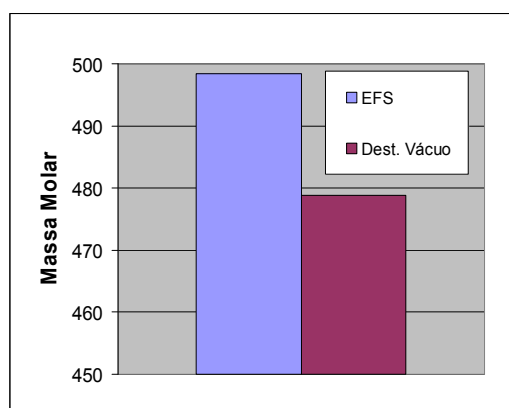


Figura 3.21: Resultados de Massa Molar dos processos de EFS e Destilação a Vácuo

A destilação a vácuo apresentou melhor capacidade de separar frações mais leves, como se pode observar na Figura 3.22, com percentual de recuperação de cada pseudocomponente. Isto fez com que a massa molar do produto obtido na destilação fosse menor do que aquele obtido na extração, como é possível verificar na Figura 3.21. Ainda, observa-se uma maior vazão para o produto, ou seja, um rendimento mássico maior (Figura 3.20), o que é mais interessante do ponto de vista econômico. A destilação a vácuo apresenta um rendimento mássico 35% maior do que a EFS, que é bastante significativo.

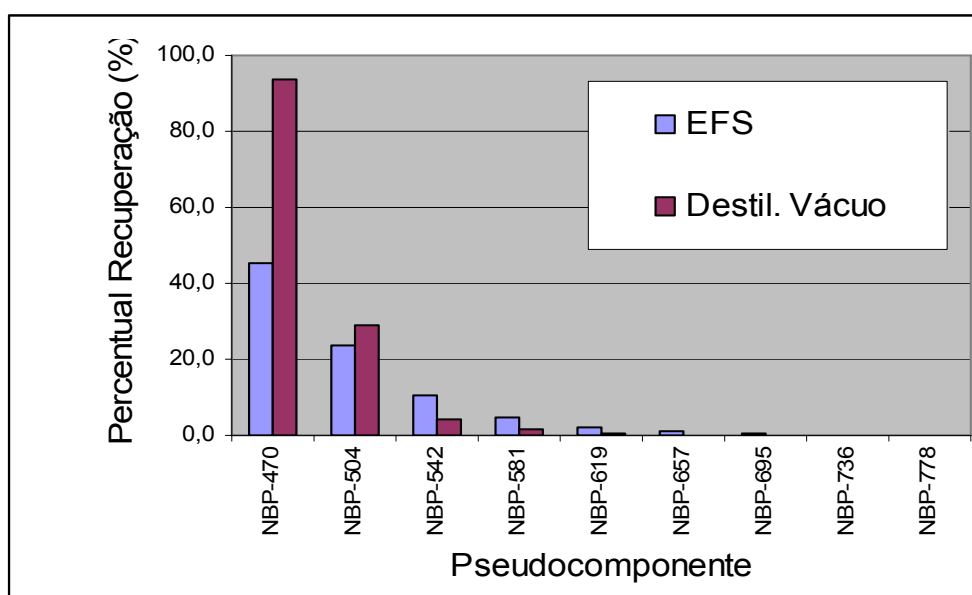


Figura 3.22: Percentual de recuperação dos componentes para o processo de EFS e destilação a vácuo

A propriedade de viscosidade cinemática dos produtos foi de 196,6 cSt para a EFS e 133,8 cSt para a destilação a vácuo. O valor obtido pela destilação a vácuo apresenta um valor 32% maior. Porém, os valores de massa específica e massa molar apresentaram resultados próximos: redução de 0,6% e 4%, respectivamente, para a destilação a vácuo. Não sendo possível dizer se os produtos teriam uma mesma aplicação direta no mercado.

Estudos mais detalhados para verificação da proximidade de outras características poderiam fornecer maiores informações para identificar se os produtos são parecidos e, portanto têm a mesma aplicação ou se são diferentes tendo cada um sua finalidade.

No que diz respeito ao enquadramento do produto da destilação a vácuo como um derivado do petróleo, uma avaliação preliminar pode ser feita: a massa específica obtida no produto da destilação a vácuo está acima das especificadas para o diesel e óleo combustível. Por outro lado, a viscosidade está abaixo da faixa especificada para o óleo combustível e não chega à faixa de lubrificante, não sendo possível, a princípio, indicá-la como uma fração de petróleo típica. Uma possível aplicação nesse caso é o envio para outras unidades de refino ou ainda o uso no pool de combustíveis pesados.

A princípio, o processo de destilação a vácuo mostrou-se mais eficiente e com melhor qualidade do produto no que diz respeito à propriedade de massa molar do mesmo. Contudo, deve-se levar em consideração que o processo de EFS pode vir a oferecer um menor gasto energético como mencionado anteriormente, além de fornecer um derivado de petróleo típico e muito útil no mercado brasileiro, como o verificado neste trabalho. Acrescentam-se ainda os benefícios obtidos pela sociedade e meio ambiente ao se usar um solvente menos tóxico e não inflamável. Isto faz desta nova tecnologia uma alternativa para um mundo sustentável, que seja capaz de continuar o processo de refino, obtendo produtos especificados, de uma forma menos impactante ao meio ambiente.

Capítulo 4. Conclusões e sugestões

O estudo do processo de extração com fluido supercrítico, nas condições avaliadas neste trabalho, mostrou-se viável tecnicamente, uma vez que foi possível separar frações mais leves presentes no resíduo da destilação atmosférica (RAT). A presença de propano (C₃H₈) como cossolvente ajudou no processo, pois aumentou a solvência do solvente. No estudo da relação-solvente carga ao elevar a proporção de solvente verificou-se melhoras na vazão de produto. A pressão de operação da coluna foi a variável que apresentou maior discrepância nos resultados de quantidade de produto obtida, sugerindo que ela é um parâmetro importante na elaboração de projetos como este, deve-se, entretanto, verificar a questão energética para validação dos benefícios obtidos ao se operar em elevadas pressões. O efeito da temperatura de alimentação do RAT e do solvente apresentou resultados semelhantes sendo indicado fazer as alimentações em temperaturas baixas, atentando, todavia, aos limites de temperatura crítica do solvente e condições de escoamento. Por último, o estudo do número de estágios teóricos na coluna mostrou que, para as condições estudadas neste projeto, um número pequeno de estágios (cinco), a princípio, foi suficiente para saturação do soluto no solvente.

Foi possível observar a proximidade de propriedades características do produto simulado com as do óleo combustível, o que é bem satisfatório, uma vez que esta fração é largamente utilizada na indústria moderna para aquecimento de fornos e caldeiras, ou em motores de combustão interna e para geração de calor, representando mais de 15% da matriz energética do país (Valle, 2007). O derivado obtido na simulação também se mostrou útil no uso em pool de diesel e carga para outros processos.

Fazendo uma comparação entre os processos simulados - extração supercrítica e destilação a vácuo - conclui-se que o processo de destilação a vácuo apresentou uma eficiência maior em termos de vazão mássica de produto final, porém não foi possível afirmar que o produto obtido neste processo possui a mesma característica e qualidade do processo de extração supercrítica. Logo, em termos de substituição do processo de destilação a vácuo pela extração com fluido supercrítico, para o suprimento do mesmo produto, nada se pode afirmar. Porém, no caso de envio para outras unidades de processamento, que é o que geralmente ocorre com o produto de topo da destilação a

vácuo, ou para o envio ao pool de derivados, o processo se mostrou viável na substituição.

Sabe-se que o petróleo não deixará de apresentar a importância que possui ao longo dos próximos anos. E apesar dos avanços tecnológicos que ocorreram neste último século, infelizmente, vários dos equipamentos e técnicas de refino utilizados por muitas refinarias, ao redor do mundo, são relativamente primários, não tendo mudado muito ao longo das últimas décadas.

Além disso, a questão da poluição, não apenas aquela provocada pelas refinarias de petróleo, mas a produzida pela indústria de um modo geral, constitui não apenas um problema, mas também em um desafio para a gerência das empresas, que precisam se posicionar de maneira efetiva e eficaz perante a situação (Mariano, 2001).

Para contribuir com a questão ambiental, e para atender às legislações vigentes e futuras, sem interromper o processo de refino, este processo se apresentou como uma alternativa bastante útil. Ele apresenta uma tecnologia menos impactante ao meio ambiente: o processo utiliza um solvente com baixa toxicidade e sem risco de inflamabilidade, além do menor gasto energético na recuperação do solvente; e foi capaz de obter o produto desejado: mostrou-se eficaz na separação das frações mais leves presentes no RAT.

Como sugestão para estudos futuros indica-se: (i) o estudo deste mesmo processo com diferentes cargas de RAT para observar se os resultados apresentam as mesmas características e ordem de grandeza, (ii) o uso de diferentes modelos termodinâmicos para verificar se são obtidos melhores valores para os parâmetros de interação binária (k_{ij}) bem como diferentes valores para propriedades dos pseudocomponentes e, conseqüentemente, alterações nos resultados da simulação, (iii) o estudo da viabilidade de substituição simultânea dos processos de destilação a vácuo seguida do processo de desasfaltação a propano para uma maior economia energética, (iv) um estudo da viabilidade econômica do processo verificando, dentre outros aspectos, se no estudo da melhor condição de operação, há vantagem em priorizar os produtos que apresentem melhor seletividade em vez de maior vazão mássica e (v) estudar o processo experimentalmente para comparação e verificação dos resultados.

Referências Bibliográficas

ABADIE, E., Processo de Refinação. Apostila de treinamento da Universidade Corporativa – Petrobras.

ANTUNES, A., Setores da Indústria Química Orgânica, e-papers, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 14 de janeiro de 2009.

BUDAPEST UNIVESITIY OF TECHNOLOGY AND ECONOMICS (BUTE) – Faculty of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering - Group of Supercritical Fluid Extraction < <http://sunny.vemt.bme.hu>> Acesso em 14 de janeiro de 2009.

CARRILHO, E., TAVARES, M. C. H., LANÇAS, F. M., Fluidos Supercríticos em Química Analítica. I. Cromatografia com Fluido Supercrítico: Conceitos Termodinâmicos. *Quim. Nova*, 24, 509-515, 2001.

EKART, M. P., BENNETT, K. L., EKART, S. M., GURDIAL, G. S., LIOTTA, C. L., ECKERT, C. A., Cosolvent interactions in supercritical fluid solutions *AIChE Journal*, 39, 235 – 248, 1993.

JIMÉNEZ, M.G., Modeling the phase equilibrium of multicomponent systems involving solids, supercritical fluids, and cosolvents. Tese de mestrado – University of Puerto Rico, Mayagüez Campus, 2006.

KOROISHI, E. T., QUIRINO, F. A. B., RIVAROLA, F. W. R., MEDINA, L. C., CONCHAS, V. O. C., FILHO, R. M., MACIEL, M. R. W., Representação das curvas de equilíbrio para o processo de desasfaltação supercrítica. 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

LI, Q., ZHANG, Z., ZHONG, C., LIU, Y., ZHOU, O., Solubility of solid solutes in supercritical carbon dioxide with and without cosolvents. *Fluid Phase Equilibria* 207, 183–192, 2003.

MARIANO, J. B., Impactos Ambientais do Refino de Petróleo, Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ, 2001.

MAUL, A. A. . Fluidos supercríticos: situação atual e futuro da extração supercrítica. *Biotecnologia ciência & desenvolvimento*, Brasília, v. II, n. 11, p. 42-46, 1999

MEHL, A., Estudo do Sistema Resíduo Atmosférico – CO₂-Propano. Exame de Qualificação- EQ-UFRJ, 2007.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. Disponível em <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em 14 de janeiro de 2009.

NAVAES, J. C., Extração líquido -líquido para desasfaltação e desaromatização. Apostila, 1992 .

PENG, D. Y. & ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64, 1976.

PERLINGEIRO, C. A. G., Engenharia de Processos – Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos, 1^a ed., São Paulo, Edgard Blücher, p.77-90, 2005.

PERRY, R. H., CHILTON, C. H., Chemical Engineer's Handbook, 5^a ed, Mc.Graw-Hill Kogakusha, p.3-247, 1973

PETROBRAS, PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., Disponível em <<http://www.petrobras.com.br>> Acesso em 11 de janeiro de 2009.

RUCKENSTEIN, E., SHULGIN, I., Entrainer effect in supercritical mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 180, 345–359, 2001.

SEPAREX, Disponível em <<http://www.separex.fr> > Acesso em 23 de julho de 2008.

SZKLO, A. S., Fundamentos do Refino de Petróleo, Rio de Janeiro, Interciência, 2005

SOUZA, A. P., SANTOS, J. P. L., CABRAL, F. A., SILVA, G. F., Modelagem termodinâmica na extração de omega 3 com CO₂ supercrítico. *Rev. Brás. de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, 4, 135-140, 2002.

UNITED NATION FOR ENVIRONMENTAL PROGRAM (UNEP) - CLEANER PRODUCTION – A Training Resources Package. Disponível em <<http://www.uneptie.org/dc/cp/home.htm>>, 2008.

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA - INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO, Disponível em < <http://www.ist.utl.pt/> > Acesso em 23 de julho de 2008.

VALLE, M. L. M., Produtos do Setor de Combustíveis e de Lubrificantes, 1ªed., Rio de Janeiro, Publit, Rio de Janeiro, 2007.

ZOUGAH, M., VALCÁRCEL, A. R., – Supercritical Fluid Extractions: A Critical Review of Its Analytical Usefulness. *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 399-405, 2005

ANEXO A**Dados dos componentes hipotéticos (pseudocomponentes)****Tabela A.1:** Pseudocomponentes gerados pelo software através da curva de destilação com algumas propriedades

Nome do Componente	Massa Molar	Fração molar inicial	Ponto de Ebulição Normal (°C)	Massa Específica (kg/m ³)	Tc (°C)	Pc (kPa)
NBP_470	457,59	0,1105	469,8712	913,3668	618,8400	949,5759
NBP_504	504,44	0,1683	503,5198	924,0020	645,6333	849,045
NBP_542	562,67	0,1326	541,9196	934,1766	675,166	741,4648
NBP_581	620,71	0,1155	580,8361	948,8383	706,7507	659,6874
NBP_619	685,01	0,1041	619,0583	962,8459	737,4972	587,7264
NBP_657	750,63	0,0914	657,4710	976,4508	768,1043	522,5124
NBP_695	815,73	0,0783	695,4081	989,4991	798,0915	464,4960
NBP_736	884,89	0,0742	735,5568	1002,996	829,6286	409,4713
NBP_778	962,98	0,1252	777,539	1018,055	863,0186	360,584

Tabela A.2: Parâmetro de interação binária (k_{ij}) dos componentes

	CO ₂	Propano	NBP_470	NBP_504	NBP_542	NBP_581	NBP_619	NBP_657	NBP_695	NBP_736	NBP_778
CO ₂	<empty>	0,135	0,101	0,101	0,101	0,101	0,101	0,101	0,101	0,101	0,101
Propano	0,135	<empty>	0,057	0,064	0,072	0,080	0,087	0,095	0,104	0,113	0,123
NBP_470	0,101	0,057	<empty>	0,000	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,011	0,015
NBP_504	0,101	0,064	0,000	<empty>	0,000	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,012
NBP_542	0,101	0,072	0,001	0,000	<empty>	0,000	0,001	0,002	0,003	0,006	0,008
NBP_581	0,101	0,080	0,002	0,001	0,000	<empty>	0,000	0,001	0,002	0,003	0,006
NBP_619	0,101	0,087	0,004	0,002	0,001	0,000	<empty>	0,000	0,001	0,002	0,004
NBP_657	0,101	0,095	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000	<empty>	0,000	0,001	0,002
NBP_695	0,101	0,104	0,008	0,006	0,003	0,002	0,001	0,000	<empty>	0,000	0,001
NBP_736	0,101	0,113	0,011	0,008	0,006	0,003	0,002	0,001	0,000	<empty>	0,000
NBP_778	0,101	0,123	0,015	0,012	0,008	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000	<empty>

Observação: O CO₂ apresentou valores iguais de k_{ij} para todos os pseudocomponentes, indicando que o modelo termodinâmico não teve a adequação esperada. No entanto, a simulação evidenciou que houve seletividade e consequentemente separação dos componentes mais leves presentes no RAT. Contudo, como mencionado no capítulo 4, sugere-se que estudos seguintes avaliem o desempenho do processo utilizando-se outros modelos.

ANEXO B

Dados de operação dos equipamentos e de todas as correntes do processo de extração com fluido supercrítico

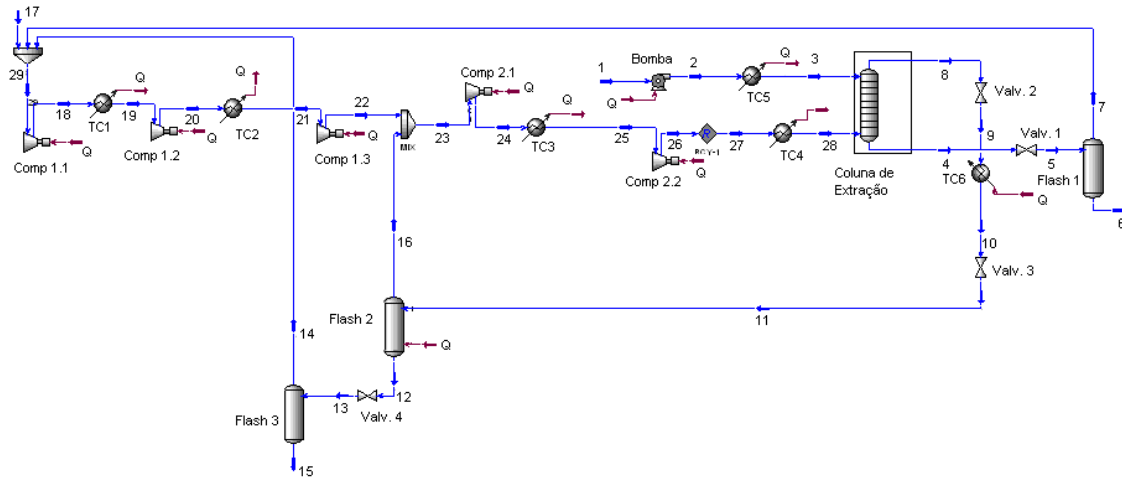


Figura B-1: Fluxograma com identificação dos equipamentos e correntes do processo

Dados dos equipamentos:

- ✓ Compressor 1.1:
 - ΔT : 105°C
 - ΔP : 200 kPa
 - Rotação: 6 230 rpm
 - Eficiência adiabática: 75%
 - Carga de Pressão adiabática: 8 216 m
 - Compressor tipo centrífugo
 - Capacidade: 119,7 m³/h
 - Potência: 5,4 kW

- ✓ Compressor 1.2:
 - ΔT : 162°C
 - ΔP : 1 500 kPa
 - Rotação: 6 230 rpm
 - Eficiência adiabática: 75%
 - Carga de Pressão adiabática: 12 070 m

Processamento do RAT via Extração com CO₂ Supercrítico

- Compressor tipo centrífugo
- Capacidade: 33,4 m³/h
- Potência: 7,93 kW

- ✓ Compressor 1.3:
 - ΔT : 87°C
 - ΔP : 3 000 kPa
 - Rotação: 6 230 rpm
 - Eficiência adiabática: 75%
 - Carga de Pressão adiabática: 5 496 m
 - Compressor tipo centrífugo
 - Capacidade: 5,03 m³/h
 - Potência: 3,6 kW

- ✓ Compressor 2.1:
 - ΔT : 95°C
 - ΔP : 7 200 kPa
 - Rotação: 12 160 rpm
 - Eficiência adiabática: 75%
 - Carga de Pressão adiabática: 5 809 m
 - Compressor tipo centrífugo
 - Capacidade: 174,8 m³/h
 - Potência: 316,5 kW

- ✓ Compressor 2.2:
 - ΔT : 34°C
 - ΔP : 13 000 kPa
 - Rotação: 6 231 rpm
 - Eficiência adiabática: 75%
 - Carga de Pressão adiabática: 2 268 m
 - Compressor tipo centrífugo
 - Capacidade: 28,46 m³/h
 - Potência: 123,6 kW

- ✓ Bomba:
 - ΔP : 24 900 kPa
 - ΔT : 303°C
 - Eficiência adiabática: 75%
 - Capacidade: 1,035 m³/h
 - Carga Térmica: 46 190 kJ/h
 - Potência: 12,83 kW

- ✓ Trocador 1:
 - T_{entrada}: 187°C
 - T_{saída}: 25°C
 - Carga Térmica: 29 880 kJ/h

- ✓ Trocador 2:
 - T_{entrada}: 187°C
 - T_{saída}: 25°C
 - Carga térmica: 31 570 kJ/h

- ✓ Trocador 3:
 - T_{entrada}: 175°C
 - T_{saída}: 50°C
 - Carga térmica: 3 788 000 kJ/h

- ✓ Trocador 4:
 - ΔP : 0
 - T_{entrada}: 84°C
 - T_{saída}: 80°C
 - Carga térmica: 163 200 kJ/h

- ✓ Trocador 5:
 - ΔP : 0
 - T_{entrada}: 383°C
 - T_{saída}: 80°C
 - Carga térmica: 795 800 kJ/h

- ✓ Trocador 6:
 - ΔP : 0
 - T_{entrada}: 63°C
 - T_{saída}: 131°C
 - Carga térmica: 2 281 000 kJ/h

- ✓ Válvula 1:
 - ΔP : 24 900 kPa
 - Abertura: 50%

- ✓ Válvula 2:
 - ΔP : 10 000 kPa
 - Abertura: 50%

- ✓ Válvula 3:
 - ΔP : 9 800 kPa
 - Abertura: 50%

- ✓ Válvula 4:
 - ΔP : 4 900 kPa
 - Abertura: 50%

- ✓ Flash 1:
 - Carga térmica: 0 kJ/h

- ✓ Flash 2:
 - Carga térmica: 49 430 kJ/h

- ✓ Flash 3:
 - Carga térmica: 0 kJ/h

Observação: Os valores apresentados pelos equipamentos foram verificados se são passíveis de operação. Foi considerado perda de carga desprezível para os trocadores de calor. Como mencionado no trabalho, sugere-se a realização de uma integração energética para obtenção de menores gastos operacionais e maior contribuição para questão ambiental.

Dados das correntes:

Tabela B.1: Propriedades das correntes do Processo de EFS (1 - 7)

	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura (°C)	380	383	80	80	82,93	82,93	82,93
Pressão (kPa)	101,3	25000	25000	25000	101,3	101,3	101,3
VM Total (kg/h)	1000	1000	1000	1092	1092	915,8	176,2
Fração de vapor	0	0	0	0	0,75	0	1
VM CO₂ (kg/h)	0,0000	0,0000	0,0000	163,7853	163,7853	0,5082	163,2771
VM C₃H₈ (kg/h)	0,0000	0,0000	0,0000	13,0240	13,0240	0,1178	12,9062
VM NBP-470 (kg/h)	75,2577	75,2577	75,2577	41,3741	41,3741	41,3741	0,0000
VM NBP-504 (kg/h)	126,5083	126,5083	126,5083	96,3519	96,3519	96,3519	0,0000
VM NBP-542 (kg/h)	111,0476	111,0476	111,0476	99,0864	99,0864	99,0864	0,0000
VM NBP-581 (kg/h)	106,7038	106,7038	106,7038	101,5912	101,5912	101,5912	0,0000
VM NBP-619 (kg/h)	106,1355	106,1355	106,1355	103,9221	103,9221	103,9221	0,0000
VM NBP-657 (kg/h)	102,1138	102,1138	102,1138	101,2169	101,2169	101,2169	0,0000
VM NBP-695 (kg/h)	95,0642	95,0642	95,0642	94,7142	94,7142	94,7142	0,0000
VM NBP-736 (kg/h)	97,7244	97,7244	97,7244	97,5808	97,5808	97,5808	0,0000
VM NBP-778 (kg/h)	179,4447	179,4447	179,4447	179,3398	179,3398	179,3398	0,0000

Tabela B.2: Propriedades das correntes do Processo de EFS (8 -14)

	8	9	10	11	12	13	14
Temperatura (°C)	79,95	63,37	131	80,8	82	80,45	80,45
Pressão (kPa)	25000	15000	15000	5200	5000	101,3	101,3
VM Total (kg/h)	14910	14910	14910	14910	89,12	89,12	4,186
Fração de vapor	0	0,9989	0,9989	0,9992	0	0,3581	1
VM CO₂ (kg/h)	14084,907	14084,907	14084,907	14084,907	3,7233	3,7233	3,6669
VM C₃H₈ (kg/h)	738,2533	738,2533	738,2533	738,2533	0,5473	0,5473	0,5190
VM NBP-470 (kg/h)	33,9043	33,9043	33,9043	33,9043	33,9036	33,9036	0,0000
VM NBP-504 (kg/h)	30,1643	30,1643	30,1643	30,1643	30,1642	30,1642	0,0000
VM NBP-542 (kg/h)	11,9624	11,9624	11,9624	11,9624	11,9624	11,9624	0,0000
VM NBP-581 (kg/h)	5,1128	5,1128	5,1128	5,1128	5,1128	5,1128	0,0000
VM NBP-619 (kg/h)	2,2134	2,2134	2,2134	2,2134	2,2134	2,2134	0,0000
VM NBP-657 (kg/h)	0,8969	0,8969	0,8969	0,8969	0,8969	0,8969	0,0000
VM NBP-695 (kg/h)	0,3499	0,3499	0,3499	0,3499	0,3499	0,3499	0,0000
VM NBP-736 (kg/h)	0,1436	0,1436	0,1436	0,1436	0,1436	0,1436	0,0000
VM NBP-778 (kg/h)	0,1049	0,1049	0,1049	0,1049	0,1049	0,1049	0,0000

Tabela B.3: Propriedades das correntes do Processo de EFS (14 - 21)

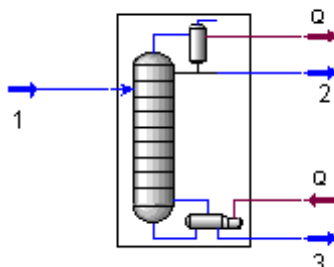
	15	16	17	18	19	20	21
Temperatura (°C)	80,45	80,52	25	187	25	186,9	25
Pressão (kPa)	101,3	4800	101,3	300	300	1800	1800
VM Total (kg/h)	84,94	14820	0,7398	181,1	181,1	181,1	181,1
Fração de vapor	0	1	1	1	1	1	1
VM CO₂ (kg/h)	0,0563	14081,1840	0,6011	167,5452	167,5452	167,5452	167,5452
VM C₃H₈ (kg/h)	0,0283	737,7060	0,1387	13,5639	13,5639	13,5639	13,5639
VM NBP-470 (kg/h)	33,9036	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-504 (kg/h)	30,1642	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-542 (kg/h)	11,9624	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-581 (kg/h)	5,1128	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-619 (kg/h)	2,2134	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-657 (kg/h)	0,8969	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-695 (kg/h)	0,3499	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-736 (kg/h)	0,1436	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-778 (kg/h)	0,1049	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela B.4: Propriedades das correntes do Processo de EFS (21 - 29)

	22	23	24	25	26	27	28	29
Temperatura (°C)	112,6	80,91	175,1	50	84,8	84,8	80	82,61
Pressão (kPa)	4800	4800	12000	12000	25000	25000	25000	101,3
VM Total (kg/h)	181,1	15000	15000	15000	15000	15000	15000	181,1
Fração de vapor	1	1	1	1	0	0	0	1
VM CO₂ (kg/h)	167,54	14248,72	14248,72	14248,72	14248,72	14248,69	14248,69	167,54
VM C₃H₈ (kg/h)	13,563	751,269	751,269	751,269	751,269	751,277	751,277	13,563
VM NBP-470 (kg/h)	0,0000	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0207	0,0207	0,0000
VM NBP-504 (kg/h)	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0079	0,0079	0,0000
VM NBP-542 (kg/h)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012	0,0012	0,0000
VM NBP-581 (kg/h)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,0000
VM NBP-619 (kg/h)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-657 (kg/h)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-695 (kg/h)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-736 (kg/h)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
VM NBP-778 (kg/h)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

ANEXO C

Dados de operação das correntes do processo de destilação a vácuo

**Figura C.1:** Fluxograma com identificação das correntes

Propriedades das correntes

Tabela C.1: Propriedades das correntes do Processo de Destilação a vácuo

Propriedades das correntes	1	2	3
Temperatura °C	380	418,3	502,1
Pressão kPa	101,3	30,4	30,4
VM Total (kg/h)	1000	114,9	885,1
VM de CO₂ (kg/h)	0	0	0
VM de Propano (kg/h)	0	0	0
VM de NBP-470 (kg/h)	75,2577	70,6233	4,63
VM de NBP-504 (kg/h)	126,5083	36,8513	89,657
VM de NBP-542 (kg/h)	111,0476	4,8776	106,17
VM de NBP-581 (kg/h)	106,7038	1,5798	105,124
VM de NBP-619 (kg/h)	106,1355	0,6015	105,534
VM de NBP-657 (kg/h)	102,1138	0,2216	101,8922
VM de NBP-695 (kg/h)	95,0642	0,0788	94,9854
VM de NBP- 736 (kg/h)	97,7244	0,0288	97,6956
VM de NBP-778 (kg/h)	179,4447	0,0177	179,427
Viscosidade * (cP)	1,053	0,05441	0,6452
Visc. Cinem. * (cSt)	1,465	0,0871	1,012
Massa Específica* (kg/m³)	717,7	624,7	637,6
Massa Molar*	671,7	478,8	708,7
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00
Viscosidade (cP)	1,053	0,05441	0,6452
Visc. Cinem. (cSt)	1,465	0,0871	1,012
Massa Específica (kg/m³)	718,7	624,7	637,6
Massa Molar	671,7	478,8	708,7