



**COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS  
DE SEPARAÇÃO E OS PRODUTOS  
OBTIDOS A PARTIR DO RAT VIA  
SIMULAÇÃO**

Bruno Augusto Borges Pinto Lima

Projeto Final de Curso

Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Silvia Maria Zanini Sebrão, D.Sc.

Fevereiro de 2018

# COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E OS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DO RAT VIA SIMULAÇÃO

*Bruno Augusto Borges Pinto Lima*

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

Aprovado por:

-----  
Estevão Freire, D.Sc.

-----  
Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

-----  
Tatiana Félix Ferreira, D.Sc.

Orientado por:

-----  
Sílvia Maria Zanini Sebrão, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2018

## **Ficha Catalográfica**

Lima, Bruno Augusto Borges Pinto.

Comparação entre os processos de separação e os produtos obtidos a partir do RAT via simulação / Bruno Augusto Borges Pinto Lima. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

ix, 88 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadora: Silvia Maria Zanini Sebrão

1. Extração Supercrítica. 2. Destilação a Vácuo. 3. RAT. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Silvia Maria Zanini Sebrão. I. Título.

## **Dedicatória**

Dedico esta conquista aos meus pais, que me ensinaram que a educação e caráter são os bens mais importantes que uma pessoa pode ter.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar aos meus pais, pois esta conquista só foi possível graças aos ensinamentos deles e aos esforços que fizeram para que eu tivesse oportunidade de me preocupar apenas com os estudos.

À minha irmã e fiel escudeira, que sempre esteve do meu lado nos momentos bons e ruins, com conselhos ou grosserias para relaxa minha cabeça durante horas de estudo.

Agradeço também de forma especial à minha namorada, Ana Carolina, que esteve do meu lado nos últimos três anos e meio de faculdade, me ensinando como ser um aluno e um homem melhor (além de psicólogo, terapeuta, cozinheiro e personal trainer), sofrendo comigo em cada matéria e comemorando cada fim de período com o salgado de calabresa mais especial de Niterói.

À minha orientadora que se mostrou sempre disposta a ajudar e compartilhar seus conhecimentos comigo, independente do dia e horário, cumprindo de forma perfeita seu papel de educadora.

Aos amigos que a UFRJ me forneceu. Mano, Galvão, Robson, Victor, Técnico, Fernando, Paulo, Dudu, Luís, Lucas e Laia. Cada almoço no Grêmio, café-da-manhã no Verdinho, BOOM e churrasco me deram mais força para ir até o final e atingir esse objetivo.

A todos profissionais da Escola de Química, professores e servidores. A qualificação e dedicação de vocês me fez ter orgulho de estudar na maior do Rio (quiçá do país) e ter certeza que fiz a escolha certa ao topar o desafio de ir para o Fundão todos os dias durante esses anos de graduação

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

## **COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E OS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DO RAT VIA SIMULAÇÃO**

Bruno Augusto Borges Pinto Lima

Fevereiro, 2018

Orientadora: Prof. Silvia Maria Zanini Sebrão, D. Sc.

Principal fonte de energia e combustíveis há algumas décadas, o petróleo é, devido a sua enorme importância, uma fonte constante de estudos. Tecnologias que busquem um melhor aproveitamento desta matéria-prima estão em constante desenvolvimento.

O desenvolvimento dos processos de extração com solventes e, mais recentemente, dos processos que utilizam fluidos em suas condições supercríticas, ocorreu justamente neste cenário.

A condição supercrítica leva o fluido a apresentar características intermediárias entre o estado gasoso e o líquido e, é exatamente este fato que potencializa sua capacidade de extração.

Neste estudo foram elaboradas simulações para testar a extração com propano e n-pentano em suas condições supercríticas. A carga proposta para o sistema é o resíduo da destilação atmosférica (RAT).

Com o intuito de realizar uma comparação entre uma tecnologia nova e os processos tradicionais de refino do petróleo, foi elaborada uma simulação da destilação a vácuo do RAT para comparar os resultados obtidos entre esta tecnologia tradicional e a extração com solventes supercríticos.

Por fim, além de comparar os produtos obtidos em cada processo, foi realizada também uma comparação entre estes e frações do petróleo obtidas tradicionalmente em refinarias, como o gasóleo de vácuo e a corrente que alimenta o processo de craqueamento fluido catalítico (FCC).

# SUMÁRIO

Capítulo I – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Visão Geral.....	1
1.2 Objetivo do Trabalho .....	2
1.3 Estrutura do Trabalho.....	3
Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 Petróleo .....	4
2.1.1 Formação .....	4
2.1.2 Classificação e Composição .....	5
2.2 História e Geopolítica do Petróleo.....	14
2.2.1 História .....	14
2.2.2 Geopolítica .....	15
2.3 Refino do Petróleo.....	20
2.3.1 Processos de Separação .....	20
2.3.2 Processos de Conversão .....	22
2.3.3 Processos de Tratamento .....	23
2.4 Extração com Solventes.....	24
2.4.1 Solventes Supercríticos.....	24
Capítulo III – DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS.....	27
3.1 Extração com Solventes Supercríticos .....	27
3.1.1 Aplicações.....	27
3.1.2 Processo Proposto .....	28
3.2 Destilação a Vácuo .....	31
3.2.1 Aplicação.....	32
3.2.2 Processo Proposto .....	34
Capítulo IV – MODELAGEM E SIMULAÇÃO .....	38
4.1 Lista de Componentes.....	38

4.2	Seleção do Pacote Termodinâmico.....	41
4.3	Variáveis da Simulação.....	45
4.3.1	Extração com Solvente Supercrítico.....	45
4.3.2	Destilação a Vácuo.....	51
4.4	Análise Comparativa.....	52
Capítulo V – RESULTADOS.....		55
5.1	Extração com Solventes Supercríticos.....	55
5.1.1	Extração com Propano Supercrítico.....	57
5.1.2	Extração com n-Pentano Supercrítico.....	60
5.1.3	Análises Complementares à Extração.....	63
5.2	Destilação a Vácuo.....	70
5.3	Comparação e Análise de Qualidade.....	75
5.3.1	Óleo Desasfaltado.....	75
5.3.2	Destilado.....	78
5.3.3	Comparação Final.....	80
Capítulo VI – CONCLUSÕES.....		82
Referências Bibliográficas.....		84



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de parafinas presentes no petróleo. ....	6
Figura 2 - Exemplos de compostos naftênicos. ....	7
Figura 3 - Exemplos de compostos aromáticos. ....	7
Figura 4 - Exemplos de compostos oxigenados. ....	9
Figura 5 - Exemplos de compostos sulfurados. ....	9
Figura 6 - Exemplo de composto organometálico. ....	9
Figura 7 - Classificação do petróleo de acordo com o seu °API .....	11
Figura 8 - Tipo de hidrocarboneto predominante de acordo com seu fator $K_{UOP}$ . ....	12
Figura 9 - Distribuição geográfica das reservas de petróleo comprovadas nos últimos anos. ....	16
Figura 10 - Análise temporal do preço do barril de petróleo, em dólar. ....	17
Figura 11 - Análise temporal das fontes de energia mais utilizadas. ....	19
Figura 12 - Diagrama de blocos para uma refinaria com destilação atmosférica e a vácuo. ....	21
Figura 13 - Diagrama de fases de um componente puro. ....	25
Figura 14 - Fluxograma proposto para o processo de extração com solventes no estado supercrítico. ....	29
Figura 15 - Esquema simplificado dos processos de destilação atmosférica e a vácuo. ....	33
Figura 16 - Fluxograma utilizado como base da destilação a vácuo. ....	34
Figura 17 - Fluxograma proposto para o processo de destilação a vácuo .....	36
Figura 18 - Condições para a separação do solvente recuperado <sup>1</sup> na extração com propano. ....	50
Figura 19 - Condições para a separação do solvente recuperado <sup>1</sup> na extração com n-pentano. ....	50

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Classificação do petróleo pela composição química, 2007.....	10
<b>Tabela 2</b> - Análise elementar do óleo cru, 2001.....	13
<b>Tabela 3</b> - Comparação entre propriedades do gás, líquido e fluido supercrítico. ....	26
<b>Tabela 4</b> - Propriedades do resíduo atmosférico (RAT) utilizado.....	39
<b>Tabela 5</b> – Dados obtidos a partir da técnica de destilação TBP do RAT.....	40
<b>Tabela 6</b> - Composição e propriedades do conjunto de pseudos componentes.....	40
<b>Tabela 7</b> - Margem de operabilidade dos pacotes termodinâmicos.....	42
<b>Tabela 8</b> - Temperatura e pressão crítica dos solventes utilizados. ....	47
<b>Tabela 9</b> - Temperatura e pressão de operação para os solventes analisados.....	48
<b>Tabela 10</b> - Parâmetros que foram analisados na extração. ....	48
<b>Tabela 11</b> - Densidade e viscosidade do propano em diferentes estados físicos.....	49
<b>Tabela 12</b> - Parâmetros que foram analisados na destilação a vácuo.....	52
<b>Tabela 13</b> – Destilação ASTM D86 para a corrente de alimentação do FCC. ....	53
<b>Tabela 14</b> – Curvas de destilação ASTM D2887 do gasóleo de vácuo. ....	54
<b>Tabela 15</b> - Parâmetros constantes para a análise inicial.....	55
<b>Tabela 16</b> - Correntes provenientes da torre de extração.....	56
<b>Tabela 17</b> - Análise de influência da temperatura da carga na extração com propano. .....	57
<b>Tabela 18</b> - Análise de influência da vazão de propano na extração.....	59
<b>Tabela 19</b> - Análise de influência da temperatura da carga na extração com n-pentano. ....	60
<b>Tabela 20</b> - Análise de influência da vazão de n-pentano na extração.....	61
<b>Tabela 21</b> – Parâmetros base para a destilação a vácuo. ....	70
<b>Tabela 22</b> – Análise de influência da vazão mássica do vapor diluente. ....	71
<b>Tabela 23</b> - Análise de influência da vazão mássica do vapor de arraste. ....	72
<b>Tabela 24</b> – Análise de influência da vazão molar da Retirada Lateral. ....	73
<b>Tabela 25</b> – Comparação final entre os produtos obtidos.....	81

# Capítulo I – INTRODUÇÃO

## 1.1 Visão Geral

Cobiçado por muitos, detido por poucos e, por conta disto, motivo dos principais conflitos armados da história recente. O petróleo, também chamado de “ouro negro”, é, há algumas décadas, a principal fonte de energia e combustível do mundo. Desde a sua descoberta até os dias atuais, com o desenvolvimento de inúmeros processos de separação e conversão resultantes de extensos projetos de pesquisa, o petróleo deixou de ser apenas um líquido viscoso para se tornar a maior matéria-prima do mundo contemporâneo.

Faz algumas décadas que a ideia de que o petróleo irá acabar em um futuro próximo vem ganhando força na mídia e no meio científico. A partir de dados obtidos na coluna do jornalista Leandro Narloch de janeiro de 2015, para a revista Veja, o jornal New York Times publicou a seguinte frase em 1977: “Se o consumo seguir no nível atual, o petróleo do mundo deve desaparecer na primeira década do século 21”, e, em 1981, o jornal brasileiro Estadão foi ainda mais preciso ao dizer: “A reserva [mundial] de petróleo vai acabar no ano 2011”.

Passadas aproximadamente quatro décadas dessas previsões, o petróleo continua sendo extraído e consumido em abundância e as perspectivas futuras se mostram até mais otimistas que as anteriores. De acordo com o relatório anual de 2016 divulgado pela British Petroleum, se o nível de consumo de petróleo de 2016 for mantido, a mundo estaria abastecido da sua principal matéria-prima por, aproximadamente, mais 50 anos.

Todas as teorias que previam e preveem esta escassez possuem certo embasamento matemático, porém, o que nenhuma delas poderia ter estipulado é que diversas novas tecnologias de prospecção, refino e conversão seriam desenvolvidas. Tecnologias estas que viabilizaram a extração de petróleo em novas regiões, o processamento de óleos com propriedades até então adversas e o maior aproveitamento de frações pouco valorizadas.

Independente de quanto tempo irá durar as reservas e quais características que os novos poços irão possuir, o que é consenso no meio científico é que o

petróleo é uma matéria-prima não renovável, e que, além de desenvolver tecnologias para explorar outras fontes de energia, é essencial a evolução de processos capazes de otimização ao máximo a sua utilização.

Dentro deste contexto de desenvolvimento de novos processos podemos citar como alternativa a destilação convencional do petróleo, o processo de extração das frações leves do óleo utilizando solventes nas suas condições supercríticas. Nessas condições os solventes apresentam características que favorecem a transferência de massa e, na parte de downstream do processo, podem ser separados das frações do petróleo e reaproveitados com maior facilidade.

O objetivo do processo de extração é separar as frações de maior valor agregado do petróleo utilizando solventes de baixo custo capazes de apresentar um bom rendimento e serem reaproveitados de forma simples.

## **1.2 Objetivo do Trabalho**

O objetivo principal deste trabalho é realizar uma análise dos produtos obtidos em um processo de extração, utilizando solventes nas condições supercríticas, e numa destilação a vácuo e, ao final, comparar estes resultados com derivados do petróleo já estabelecidos e produzidos durante o processo de refino.

A carga utilizada para neste trabalho foi o resíduo da destilação atmosférica, conhecido também como RAT, e diversos parâmetros foram alterados (temperatura da carga, pressão na extração, o tipo de solvente utilizado, a relação solvente/carga, entre outros) para analisar a influência destes nos processos estudados.

Para realizar a comparação entre os dois processos foi realizada a simulação no software Aspen HYSYS®, da empresa AspenTech®. Com o resultado das simulações foi possível calcular o rendimento de cada processo e encontrar as condições ideais para a realização dos mesmos. Ao fim desta etapa, foi possível analisar as diferenças entre os produtos obtidos nos processos de separação e as frações do petróleo obtidas em processos estabelecidos.

### **1.3 Estrutura do Trabalho**

Neste primeiro capítulo foi exposto um dos principais motivos para o estudo de novas tecnologias de refino do petróleo, extrair o máximo possível de compostos leves das frações mais pesadas do óleo.

Essas frações leves possuem elevado valor agregado, pois podem ser submetidas a processos de conversão e serem aproveitadas como combustíveis, por exemplo. Já as frações pesadas geralmente são utilizadas de maneiras menos valorosas, como na produção de asfalto.

No capítulo II, o foco é apresentar ao leitor algumas informações úteis para um entendimento melhor acerca do estudo que foi realizado.

A primeira parte do capítulo apresenta a definição sobre o que, de fato, é o petróleo, as teorias de como ele é formado e métodos utilizados para a sua classificação. A segunda parte apresenta um breve histórico sobre o processo de extração e refino desta matéria-prima e sua influência geopolítica. Na terceira parte do capítulo está presente um estudo simplificado sobre o processo de refino atual, os tipos de processos aplicados e suas funções. Por último, na parte quatro do capítulo de revisão tem-se a definição sobre os solventes supercríticos, um histórico sobre a sua utilização e suas vantagens em relação aos solventes subcríticos.

No capítulo III estão descritos os processos que foram estudados e são apresentados os fluxogramas utilizados nas simulações, tanto da extração quanto da destilação a vácuo.

O capítulo IV cumpre o papel de explicar o uso do software de simulação Hysys, expondo o modelo termodinâmico escolhido e como essa ferramenta computacional foi utilizada, e apresentar os parâmetros que foram analisados nas simulações.

Já o capítulo V está recheado de tabelas e gráficos, todos com a função de expor os resultados obtidos e facilitar a busca por conclusões referentes à comparação entre os produtos obtidos, na extração e na destilação a vácuo, com frações do petróleo obtidas durante o refino.

Por último, no capítulo VI estão presentes as conclusões tiradas a partir da análise dos resultados expostos anteriormente.

## Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Petróleo

No livro “*Petroleum Refining Processes*” (SPEIGHT, 2001) tem-se a definição para o petróleo da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Segundo a ASTM D-4175: “*Petroleum is a naturally occurring mixture of hydrocarbons, generally in a liquid state, and may also include compounds of sulfur, nitrogen, oxygen, metals and other elements*” (Em tradução livre: o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, que também pode conter compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metálicos entre outros elementos).

#### 2.1.1 Formação

Existem duas teorias que tentam explicar como ocorre a formação desta matéria-prima tão importante para a sociedade hoje em dia. Apesar de nenhuma delas ser totalmente conclusiva temos que uma é amplamente aceita e a outra está sendo cada vez menos discutida.

A teoria abiogênica, menos aceita de forma geral, foi elaborada inicialmente no século XIX pelo cientista francês Marcellin Berthelot e pelo russo Dmitri Mendeleiev. A teoria inicial acreditava que os carbetos metálicos, ocorrentes de forma natural na crosta terrestre, ao reagirem com água, formariam o acetileno. Esse composto então, por possuir grande reatividade e estar sujeito a elevadas temperaturas e pressão, teria dado origem aos diversos hidrocarbonetos que formam o petróleo (SPEIGHT, 2007). No decorrer dos anos outros cientistas tentaram dar força a essa teoria, mediante novos estudos e mudanças na teoria inicial, porém, de forma geral, a teoria abiogênica perdeu bastante força nos últimos anos e é cada vez menos aceita.

Já a teoria biogênica, amplamente aceita, considera que os hidrocarbonetos do petróleo foram gerados a partir da decomposição de matéria orgânica. A teoria acredita que a matéria orgânica depositada, principalmente em leito oceânicos, foi soterrada com o passar dos anos e passou a ser exposta a grandes pressões e temperaturas e baixa concentração de oxigênio. Com o decorrer de milhões de

anos, a ação bacteriana nessas condições converteu o depósito orgânico nesta mistura de hidrocarbonetos que nós conhecemos como petróleo (CEY; HANANIA; DONEV, 2015). Diante da aceitação da teoria biogênica pode-se classificar o petróleo como um combustível fóssil, ou seja, combustíveis gerados através de processos naturais, como a decomposição de matéria orgânica soterrada.

Partindo da aceitação majoritária da teoria biogênica, é possível analisar as etapas necessárias para a formação do petróleo. A partir da deposição da matéria orgânica e do soterramento da mesma, as condições de pressão e temperatura favorecem a atividade microbiana a realizar as três etapas da formação do óleo cru. Na primeira reação, conhecida como diagênese, ocorre a conversão da matéria orgânica a querogênio. Na segunda, a catagênese, o querogênio, submetido a altas temperaturas, é convertido a hidrocarbonetos líquidos e ocorre a formação do óleo. Por fim, na metagênese, as temperaturas elevadas levam a transformação da matéria orgânica a gás, principalmente metano. Este processo, leva em média 500 milhões de anos, e é exatamente esse tempo de espera que nos faz considerar o petróleo como uma fonte não renovável de energia (Geologia do Petróleo, 2010).

Essa sequência de reações é extremamente suscetível às condições de temperatura e pressão. Considera-se que uma rocha está “madura” para a retirada do óleo ao final da fase de catagênese, quando as temperaturas estão entre 130°C e 180°C. No início da metagênese, temperaturas de aproximadamente 200°C, começa a ocorrer a quebra do petróleo em gás natural. Além da temperatura, a profundidade de formação do petróleo também é um fator influente na composição final do óleo. Em média tem-se que a sua formação ocorre entre 4.000 metros e 5.000 metros de profundidade (SPEIGHT, 2007).

### 2.1.2 Classificação e Composição

Rocha geradora, temperatura, pressão, matéria orgânica depositada, tempo, entre outros. Esses são apenas alguns fatores que exercem influência nas características finais do petróleo. Diante de tantos fatores, nada mais normal do que a existência de inúmeros “tipos” de óleo cru. Há cerca de 200 variedades de petróleo no mundo, que diferem pela qualidade, e geram volumes diversos de derivados no processo de refino (O Mercado do Petróleo, 2012). Como as tecnologias de

processamento devem ser ajustadas tendo em vista as características do petróleo que será utilizado, diversas classificações foram elaboradas para tornar a compreensão das características dessa matéria-prima mais simples.

De forma geral, a mistura que compõe o petróleo possui hidrocarbonetos, ou seja, moléculas orgânicas que são formadas apenas por átomos de carbono e hidrogênio, e os não hidrocarbonetos, também chamados de contaminantes. Um entendimento maior sobre como são divididos estes dois grupos é útil para analisar como a composição do óleo influencia nas suas características.

Os hidrocarbonetos, grupo majoritário da mistura, podem ser divididos nos seguintes grupos:

– Parafinas: São os hidrocarbonetos que não possuem nem ligação dupla nem estrutura cíclica, também denominados de alcanos. Podem apresentar ramificações, as iso-parafinas, ou não, as n-parafinas. As parafinas são os hidrocarbonetos de menor peso molecular da mistura, as que possuem entre um e quatro carbonos podem estar inclusive na fase gasosa. Com isso, quanto maior a quantidade de parafinas na mistura menor será a densidade da mesma;

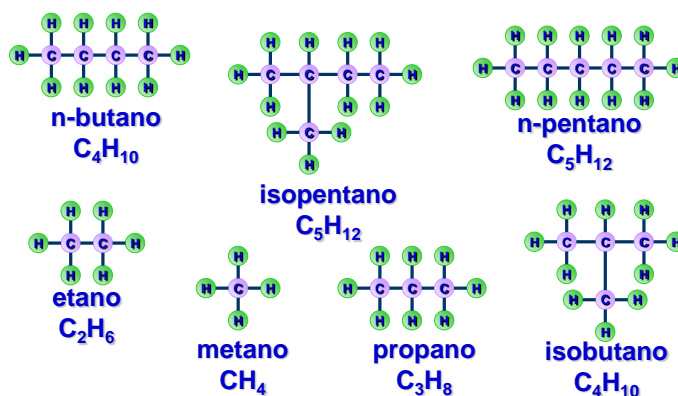


Figura 1 - Exemplos de parafinas presentes no petróleo.

– Naftenos: Assim como as parafinas, os naftenos não possuem ligações duplas, são saturados, porém possuem estrutura cíclica. Esta pequena diferença faz com que os naftenos sejam chamados vulgarmente de cicloparafinas. Os naftenos apresentam um peso molecular maior que as parafinas devido a sua estrutura, por isso, a sua concentração tende a tornar o óleo mais denso;



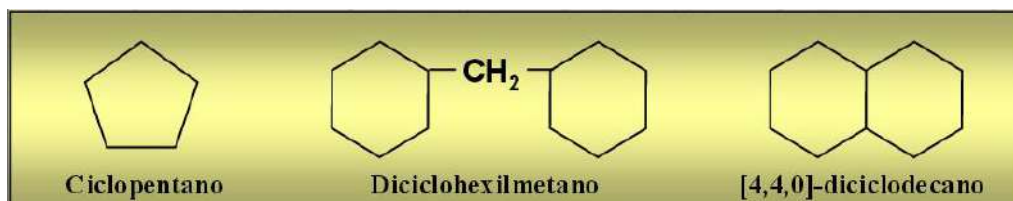


Figura 2 - Exemplos de compostos naftênicos.

– Aromáticos: são compostos que apresentam estrutura de ressonância e tem como base o benzeno. É o grupo mais complexo dos três tipos de hidrocarbonetos, pois possui ligações duplas e estrutura cíclica. É também o grupo mais diversificado, uma vez que apresenta inúmeros compostos possíveis, como anéis aromáticos simples, condensados, com ramificações parafínicas e até mesmo naftênicos;



Figura 3 - Exemplos de compostos aromáticos.

– Resinas e asfaltenos: podem ser considerados subgrupos dos aromáticos, uma vez que possuem anéis aromáticos, porém, também podem ser classificados com grupos específicos, pois possuem peso molecular muito maior que os aromáticos em geral. As resinas possuem menor peso molecular e são solúveis em parafinas de cadeias pequenas, como pentano, já os asfaltenos tem peso molecular maior e são solúveis nos hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno (TISSOT; WELTE, 1984).

Um quinto grupo pode entrar na listagem dos tipos de hidrocarbonetos presentes no petróleo, as olefinas. Essas moléculas apresentam estrutura linear ou ramificada e ligações duplas, porém, devido a sua instabilidade tendem a ser convertidas ao estado mais estável, que seriam os hidrocarbonetos saturados.

Esses grupos definem os tipos de hidrocarbonetos presentes no petróleo. Para chegar à mistura final que forma o óleo cru faltam os compostos que possuem algum tipo de impureza, são eles:

– Enxofre: geralmente é o terceiro átomo mais abundante no petróleo. Os compostos sulfurados são encontrados na forma de mercaptans, radical (-SH), sulfetos ou dissulfetos. De maneira geral, o átomo de enxofre é encontrado ligado a cadeias aromáticas ou a ciclos naftênicos, o que faz com que os óleos mais pesados sejam geralmente os que possuem maior teor de enxofre também. Sua presença em elevadas quantidades representa um problema sério para o manuseio, transporte e processamento do óleo, tendo em vista o seu caráter ácido e a sua interferência nos catalisadores utilizados em processos de conversão do óleo (THOMAS, 2001);

– Oxigênio: pode ser encontrado na forma do radical hidroxila (-OH), ou na forma do radical carboxila (-COOH). O primeiro, em geral está presente em fenóis, quando a hidroxila se liga a um anel aromático. Já o segundo, mais importante, representa o ácido carboxílico, que, junto com os compostos de enxofre, tem grande influência no teor de acidez do petróleo. Outra tendência comum tanto aos compostos de enxofre quanto aos de oxigênio é o fato de a proporção dos compostos oxigenados aumentar nas frações de hidrocarbonetos mais pesados, como naftenos e aromáticos (THOMAS, 2001);

– Nitrogênio: os compostos nitrogenados não são tão relevantes quando os sulfurados ou os oxigenados, porém podem prejudicar catalisadores utilizados nas etapas seguintes do processamento do óleo. Podem ser classificados como básicos (piridinas e quinolinas) ou não básicos (pirróis e carbazóis). Também são encontrados em maior concentração nas frações mais pesadas do petróleo (SZKLO, 2005);

– Metálicos: estão presentes em pequenas quantidades no óleo cru, porém, mesmo assim podem prejudicar o andamento do processo de refino ou conversão das frações do petróleo. Esses elementos metálicos podem ser

encontrados na forma de sais inorgânicos dissolvidos ou como compostos organometálicos. Alguns dos metais que podem ser encontrados no petróleo são Magnésio, Zinco, Cálcio, Vanádio e Níquel, sendo estes dois últimos os mais comuns e também os piores, uma vez que são contaminantes que podem envenenar catalisadores (THOMAS, 2001).

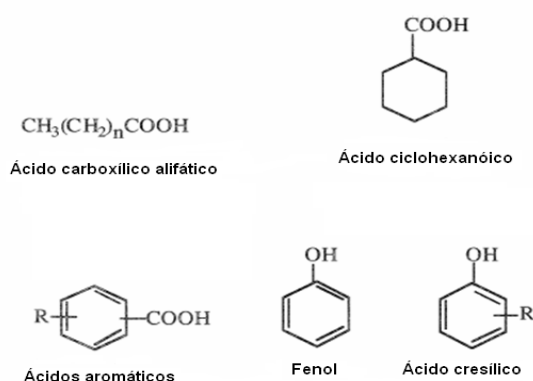


Figura 4 - Exemplos de compostos oxigenados.

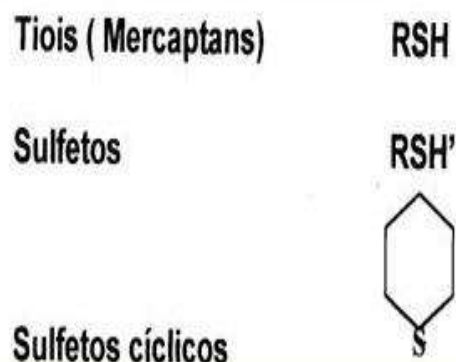


Figura 5 - Exemplos de compostos sulfurados.

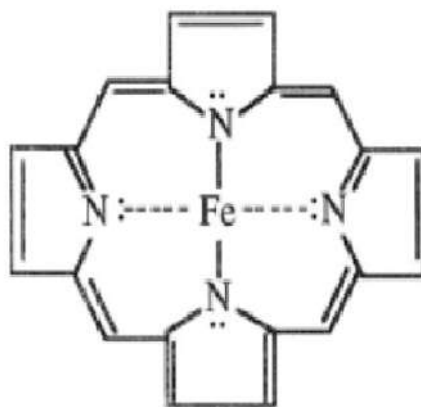


Figura 6 - Exemplo de composto organometálico.

Como já foi mencionado, não existe uma composição específica ou características definidas para o petróleo, o óleo encontrado em cada região apresenta características e composições peculiares.

Diante desta questão, a primeira classificação que pode ser citada refere-se à distribuição dos componentes do petróleo que foram citados anteriormente. A fração de parafinas, naftenos e aromáticos que compõe o óleo fornece uma primeira impressão acerca das suas características físico-química, como densidade, viscosidade e ponto de ebulição.

**Tabela 1** – Classificação do petróleo pela composição química, 2007.

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

Fonte: Adaptado de *The Chemistry and Technology of Petroleum*. SPEIGHT, 2007.

Partindo desta primeira classificação, é possível estimar algumas características do petróleo, mas antes de realizar esta correlação entre a classificação por composição do óleo e as características associadas é importante saber quais são estas características.

A primeira, e talvez a mais importante, é a densidade. A densidade tem sido, desde os primeiros anos da indústria, a principal e, muitas vezes, a única especificação para o óleo cru (SPEIGHT, 2007). O método utilizado para classificar o óleo quanto a sua densidade é baseado na correlação proposta pelo *American Petroleum Institute* (API). A fórmula nos fornece o grau API (°API) do petróleo tendo como única variável a sua densidade relativa à água.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad d = \frac{\text{densidade do óleo (15,55 }^{\circ}C)}{\text{densidade da água (15,55 }^{\circ}C)} \quad (2.1) \text{ e } (2.2)$$

Equações 2.1 e 2.2: A equação (2.1) é usada para o cálculo do °API do petróleo e a equação (2.2) para o cálculo da densidade do óleo relativa à água.

Analisando a fórmula é fácil perceber que a densidade do petróleo e o seu grau API são grandezas inversamente proporcionais, ou seja, quanto mais denso for o óleo menor será o seu °API. A partir desta caracterização é possível a separação dos diferentes tipos de petróleo em faixas de acordo com a sua densidade.

API	PETRÓLEO
<15	Asfáltico
15-19	Extra-Pesado
19-27	Pesado
27-33	Médio
33-40	Leve
40-45	Extra-Leve
>45	Condensado

Figura 7 - Classificação do petróleo de acordo com o seu °API

Fonte: BARCZA, 2013.

Com o passar dos anos, tendo em vista a descoberta de cada vez mais fontes de petróleo, novos métodos de classificação foram determinados para melhor descrever o óleo cru. Dentre eles, vale a pena citar o fator de caracterização UOP (*Universal Oil Products*), a diferenciação segundo o teor de enxofre e a classificação mediante curvas de destilação.

O primeiro, conhecido como fator  $K_{UOP}$ , é, talvez, o fator de classificação mais utilizado para classificação do petróleo (SPEIGHT, 2007). Sua correlação vem da fórmula:

$$K_{UOP} = \frac{(Tb)^{\frac{1}{3}}}{d} \quad Tb(^{\circ}R) = (Tb(^{\circ}C) + 273,15) \times 1,8 \quad (2.3) \text{ e } (2.4)$$

Equações 2.3 e 2.4: A equação (2.2) é usada para o cálculo fator  $K_{UOP}$  do petróleo e a equação (2.4) para a conversão da temperatura em °C para °R.

Sendo  $Tb$  a temperatura média de ebulição da mistura, em graus Rankine (°R) e  $d$  a mesma densidade relativa utilizada no cálculo do °API.

Com o valor de  $K_{UOP}$  é possível classificar o petróleo de acordo com o seu teor de cada tipo de hidrocarbonetos seguindo a Figura 8.

Tipo de óleo predominante	Fator $K_{UOP}$
<b>Parafínicos</b>	Maior ou igual a 12
<b>Naftênicos</b>	Inferior a 11,8
<b>Aromáticos</b>	Menor ou igual a 10

Figura 8 - Tipo de hidrocarboneto predominante de acordo com seu fator  $K_{UOP}$ .

Fonte: SZKLO, 2005.

Como valores maiores de  $K_{UOP}$  indicam a presença majoritária de hidrocarbonetos leves, como são as parafinas, pode-se concluir que a influência da densidade relativa do óleo na fórmula é maior do que a influência do ponto médio de ebulição, uma vez que os óleos parafínicos apresentam ponto de ebulição menor e, mesmo assim, seus valores de  $K$  são maiores, fato provocado pela sua densidade menor, se comparada à densidade de óleo naftênicos e aromáticos.

Além do fator  $K_{UOP}$ , existe também uma classificação do petróleo quanto ao seu teor de enxofre, que é o contaminante encontrado em maior quantidade e o mais prejudicial. A diferenciação entre os óleos consiste em analisar o teor mássico de enxofre na amostra. Se o petróleo apresentar um teor mássico de enxofre maior que 1,5% ele é classificado como “ácido” ou “azedo” (*sour*), caso contrário, se o teor de enxofre for menor que 0,5%, ele é classificado como “doce” (*sweet*) (SZKLO, 2005). Como já foi mencionado, os compostos sulfurados estão presentes em maior quantidade nas frações mais pesadas do óleo cru, o que as torna mais corrosivas e tóxicas e diminui o seu valor comercial, tendo em vista que essas apresentam maiores custos no processo de refino e tratamento.

Por último, mas não menos importante, existe a classificação do petróleo de acordo com a sua curva de destilação. Dentre os diversos métodos de classificação do petróleo mediante curvas de destilação, vale a pena citar os métodos da ASTM (ASTM D86, ASTM D1160 e ASTM D2887) e o método TBP (*True Boiling Point*).

As curvas ASTM são realizadas em coluna de um estágio, operando em batelada, sem recheio nem refluxo. O método ASTM D86 é realizado à pressão atmosférica para gasolinas, naftas, diesel e gasóleos. Já o método ASTM D1160 ocorre à pressão de 10 mmHg e é usado em frações mais pesadas do petróleo. Por

último, o método ASTM D2887 é baseado na pressão de vapor verdadeira para quantificar a volatilidade das frações do petróleo (WATKINS, 1973).

Além dos métodos definidos pela ASTM, outra técnica bastante utilizada é o TPB (*True Boiling Point*), em português conhecida como PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro). Esta técnica baseia-se numa destilação em batelada com elevado número de estágios e alta razão de refluxo, buscando definir cada faixa de componentes com temperatura de ebulição mais próxima da real (WATKINS, 1973).

Além das citadas acima, existem outras classificações para o petróleo, como o grau de acidez TAN (*Total Acid Number*), a correlação da constante gravidade-viscosidade VGC (*Viscosity-Gravity Constant*), entre outras. Porém, essas não serão necessárias para a compreensão das análises realizadas neste trabalho.

Por se tratar de uma mistura extremamente complexa e que depende de vários fatores durante a sua formação, o petróleo não possui uma composição única. Cada reservatório tem suas próprias características. As classificações citadas servem para facilitar a comparação entre os diferentes tipos de mistura, porém, apenas para efeito de informação, existe uma faixa de composição que resume de forma geral como estão distribuídos os átomos no petróleo.

**Tabela 2** - Análise elementar do óleo cru, 2001.

<b>Elemento Químico</b>	<b>Proporção</b>
Carbono	83,00% a 87,00%
Hidrogênio	10,00% a 14,00%
Nitrogênio	0,10% a 2,00%
Oxigênio	0,05% a 1,50%
Enxofre	0,05% a 6,00%
Metais (Níquel e Vanádio)	< 1000ppm

Fonte: THOMAS, 2001

Vale destacar que a Tabela 2 apresenta apenas um padrão de composição dentre os óleos existentes, trata-se de um dado superficial para expor o quanto da massa do petróleo é composta por cada um desses átomos. Da Tabela 2 podemos

apenas inferir que, de fato, os hidrocarbonetos são os componentes principais do petróleo, e que os demais átomos podem ser tratados como contaminantes devido às pequenas proporções que aparecem.

## **2.2 História e Geopolítica do Petróleo**

Depois dessa análise acerca da origem, composição e classificação do petróleo, é possível iniciar um estudo sobre como este óleo atingiu o patamar de maior matéria-prima do mundo e como ele tem enorme influência nas decisões políticas de grande parte dos países nas últimas décadas.

### **2.2.1 História**

Pode-se dizer que o uso do petróleo como é conhecido hoje em dia é algo relativamente recente, mas, segundo Yergin (1994), o homem lida com petróleo desde a Antiguidade, cerca de 3.000 anos A.C.

Existem relatos da utilização de petróleo por diversos povos da Antiguidade. Na Mesopotâmia, o homem utilizava petróleo como argamassa em construções, na pavimentação de estradas e, de modo limitado, na iluminação (YERGIN, 1994).

Existem diversos relatos do uso de petróleo entre a Antiguidade e o século XIX, porém esses mencionam apenas aplicações pouco nobres do óleo e até mesmo apenas vazamentos durante escavações (YERGIN, 1994). Durante séculos o potencial dessa matéria-prima foi desconhecido, e as tecnologias de perfuração de poços e refino do petróleo ainda eram obscuras.

Durante o século XIX, devido a Revolução Industrial e ao êxodo da população rural, se intensifica a demanda por iluminação artificial de qualidade nos primeiros centros urbanos formados e, devido à utilização de um número de máquinas cada vez maior, por lubrificantes capazes de diminuir a fricção nelas. Até então, o óleo de baleia era utilizado na iluminação e a gordura na lubrificação, porém a caça predatória levou a escassez do animal e, conseqüentemente, ao aumento do preço tanto do óleo quanto da gordura. Uma alternativa era necessária (YERGIN, 1994).

Diante dessa oportunidade de mercado é que a indústria moderna do petróleo evolui. Em 1853, no estado da Pensilvânia (EUA), George Bissel cria a primeira



empresa de petróleo do mundo, a *Pennsylvania Rock Oil Company* e, junto do professor Benjamin Sillimans, testa e comprova as propriedades iluminante e lubrificante do óleo de pedra (YERGIN, 1994).

Em 1859, os mesmos George Bissel e Benjamin Sillimans contratam Edwin Drake, conhecido como Coronel Drake. Drake é contratado como prestador de serviços da *Seneca Oil Company*, empresa criada por Bissel e Sillimans com a finalidade de explorar bacias sedimentares ao noroeste da Pensilvânia. Então, em agosto de 1859, o Coronel Drake fura o primeiro poço de petróleo, a 21 metros de profundidade, um marco inicial da indústria moderna do petróleo (YERGIN, 1994).

O século XX foi de consolidação do óleo de pedra e de mudanças no perfil de refino. A rápida ascensão do automóvel e a difusão da eletricidade estimulou o surgimento de novas companhias e províncias petrolíferas. As companhias adaptaram seu processo de refino à produção de gasolina e procuraram aumentar a capacidade competitiva (ARAGÃO, 2005).

Esse último século viu o crescimento expressivo do uso do petróleo e a sua elevação a principal matéria-prima do mundo. Diante de tamanha importância era esperado que a sua posse vira-se sinônimo de poder e que disputas cada vez mais acirradas aconteceriam por causa do óleo de pedra. A geopolítica do petróleo movimenta quantidades imensuráveis de capital, motiva conflitos armados, acordos econômicos e muda a história de países inteiros.

### 2.2.2 Geopolítica

Antes de analisar os momentos marcantes na geopolítica do petróleo, é interessante analisar quais são os principais produtores e os detentores desta matéria-prima tão importante.

Segundo o relatório anual da empresa britânica *British Petroleum* (BP) divulgado em Junho de 2017, ao final do ano de 2016 o país com a maior reserva de petróleo comprovada era a Venezuela, com 300,9 bilhões de barris. Na sequência vem à Arábia Saudita, com 266,5 bilhões de barris e, em terceiro lugar, aparece o Canadá, com 171,5 bilhões.

Apesar dessa distribuição geográfica analisando-se as três maiores reservas, a região do Oriente Médio se destaca como detentora da maior concentração de

petróleo do mundo. Nessa região estão presentes 813,5 bilhões de barris comprovados, enquanto que a segunda região com maior volume de petróleo, a junção das Américas do Sul e Central, possui “apenas” 327,9 bilhões de barris (*Statistical Review of World Energy*, 2017).

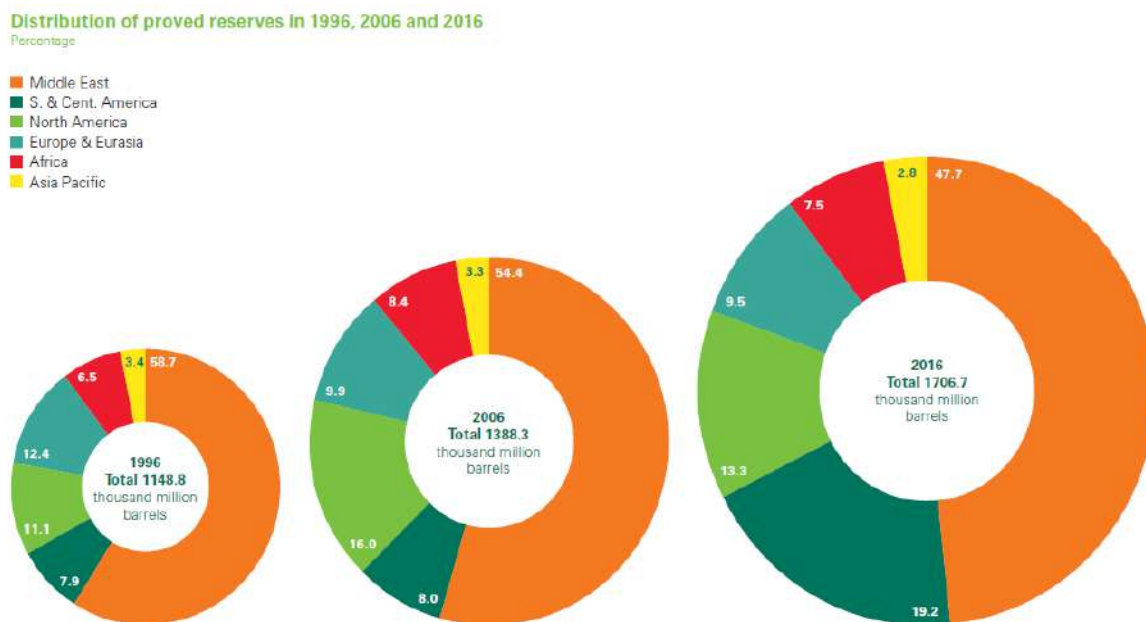


Figura 9 - Distribuição geográfica das reservas de petróleo comprovadas nos últimos anos.

Fonte: *Statistical Review of World Energy*, 2017.

A Figura 9 ilustra a importância do Oriente Médio como detentor de aproximadamente 50% das reservas do mundo. Contudo, mesmo ainda sendo a região do mundo as maiores reservas de petróleo é perceptível o crescimento da importância de outras regiões, principalmente da América do Sul.

Apesar deste destaque para a região do Oriente Médio e da Venezuela quanto à posse de reservas, no aspecto produção de barris por dia nenhum deles é capaz de superar a maior economia do mundo. Novamente utilizando dados do relatório da BP, é possível inferir que os Estados Unidos produzem cerca de 12,35 milhões de barris por dia. Em segundo lugar aparece à Arábia Saudita, com uma produção de 12,34 milhões de barris por dia e, em terceiro lugar, está à Rússia, com 11,22 milhões de barris.

O uso excessivo do petróleo, e a enorme gama de produtos obtidos a partir dessa matéria-prima transformou o óleo em um objeto de cobiça e disputas. As guerras travadas tendo o petróleo como motivo principal, mesmo que algumas vezes

esse fato seja omitido, foram tantas que seria impossível detalhar cada uma. O foco aqui é apenas analisar a influência de algumas destas disputas no preço final do barril durante as últimas décadas.

Observando a Figura 10, nota-se uma oscilação comum bem no começo da produção do óleo de pedra. Durante os anos iniciais de atuação da *Pennsylvania Rock Oil Company* o preço variava devido à incerteza quanto ao uso, processamento e reservas desta nova matéria-prima.

Durante as primeiras décadas do ano XX o preço variou pouco. Aos poucos foram descobertas novas aplicações para o petróleo e elaboradas novas tecnologias de processamento do mesmo, mas este ainda não ocupava o posto de principal matéria-prima e fonte de energia do mundo, tanto que nem as duas Guerras Mundiais foram capazes de influenciar de forma significativa no seu preço.

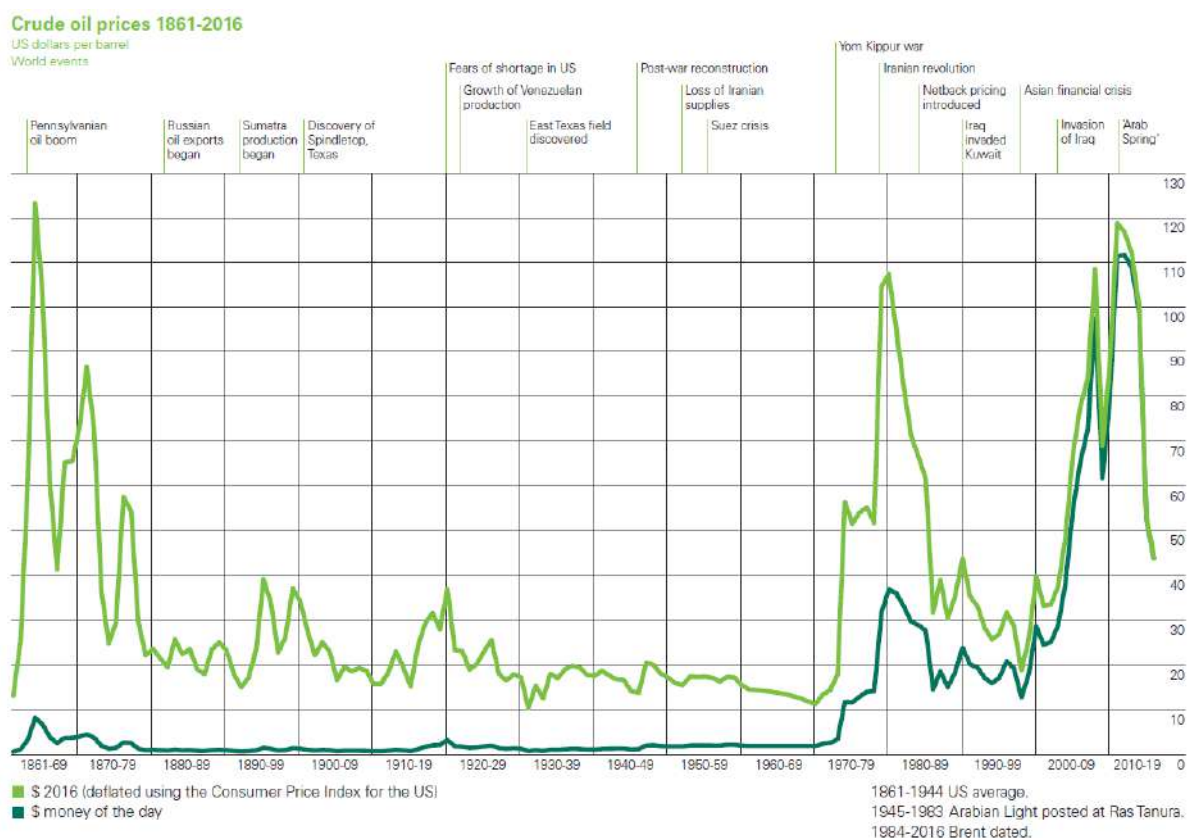


Figura 10 - Análise temporal do preço do barril de petróleo, em dólar.

Fonte: *Statistical Review of World Energy*, 2017.

Pode-se dizer que o primeiro momento de forte oscilação no preço do petróleo durante a era moderna ocorreu na década de 70, devido a Guerra de Yom Kippur. A guerra ocorreu em 1973, e foi travada entre Egito e Síria contra Israel.

Egito e Síria, países de maioria árabe, atacaram Israel, de maioria judia, com o intuito de recuperar terrenos perdidos durante a Guerra dos Seis Dias, ocorrida em 1967. A guerra durou cerca de 20 dias e acabou graças à intervenção dos EUA, da ONU e da União Soviética pela realização de um cessar fogo (PINTO, 2013).

Durante o pós-guerra que ocorreu uma das maiores crises do petróleo. Os países fundadores da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), Arábia Saudita, Irã, Iraque, Kuwait e Venezuela definiram um boicote aos países que apoiaram Israel. O preço do barril exportado por esses países aumentou drasticamente, o que gerou crises em bolsas de valores e em empresas compradoras (PINTO, 2013).

Em 1979 ocorre o que é conhecido como 2ª Crise do Petróleo. O Irã, segundo maior produtor mundial na época, passa por uma revolução fundamentalista. O governo de Reza Pahlevi, aliado dos EUA, é deposto e substituído pelo aiatolá Khomeini. Com a mudança o Irã passa a controlar de forma mais rígida os preços do óleo, que aumentam drasticamente novamente (SANTIAGO, 2012).

Na primeira década do século XXI os EUA invadem o Iraque com a justificativa que o então ditador Saddam Hussein estava construindo um arsenal bélico. Polêmicas à parte, a invasão representou mais um conflito na já tumultuada região do Oriente Médio e, essa guerra também fez os preços do petróleo dispararem.

Por último e mais recente, a onda de revoluções que ficou conhecida como Primavera Árabe. As revoltas começaram em 2011 e ocorreram em países como Egito, Tunísia, Líbia, Síria, Iêmen e Barein e tinham como objetivo derrubar governos ditadores que enfrentavam grave crise econômica e social. Esses governos eram aliados dos Estados Unidos e, os conflitos na região que possui as maiores reservas de petróleo do mundo afetaram significativamente o preço do barril (PENA, 2013).

Estes quatro momentos históricos são apenas alguns exemplos de como a política mundial está atrelada ao petróleo, e como esse é atingido em caso de conflitos.

Existe uma lista de motivos contrários à utilização do petróleo. A discrepância existente na distribuição do petróleo, as disputas por sua posse que ocorreram no

passado e ocorrem até hoje, o fato de ser uma matéria-prima de origem não renovável e, principalmente, a emissão de quantidades significativas de gases poluentes durante a sua queima são apenas alguns deles.

Porém, o que não se pode ignorar é a importância desse óleo na economia mundial, como está retratado na Figura 11, que ilustra o petróleo como principal fonte de energia do mundo.

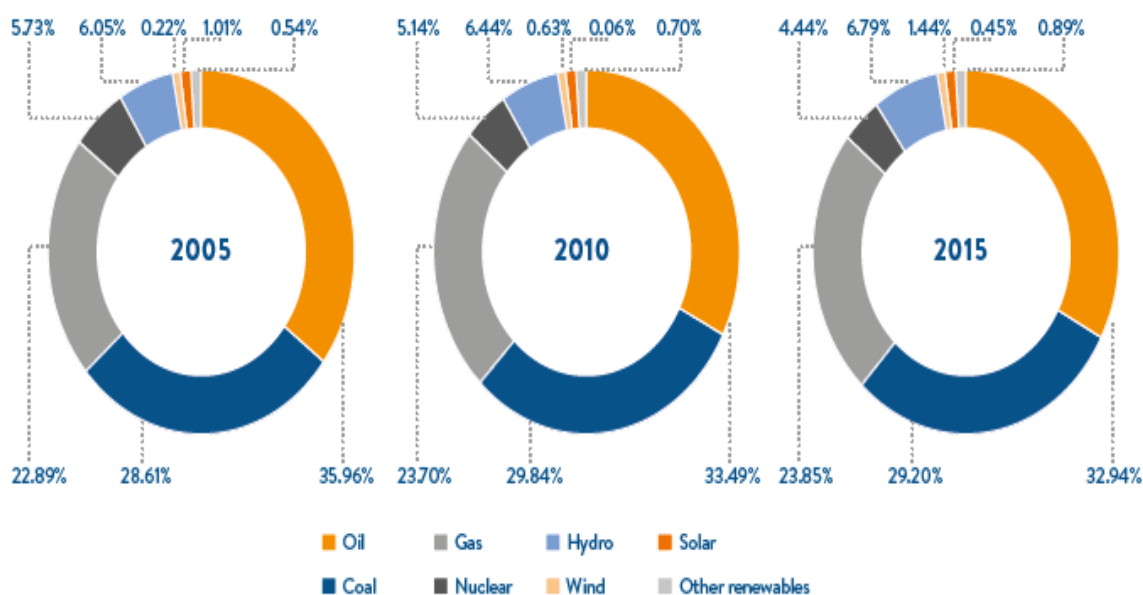


Figura 11 - Análise temporal das fontes de energia mais utilizadas.

Fonte: *Statistical Review of World Energy*, 2017.

Observando-se os gráficos, é possível notar um pequeno decréscimo do percentual que corresponde ao uso do petróleo. A questão ambiental talvez seja o principal motivo para a busca por fontes de energia renováveis e menos poluentes nos últimos anos.

Apesar dessa mudança, o petróleo ainda é a principal fonte de energia e sua posição na economia mundial continuará sendo relevante ao longo das próximas décadas. Sua versatilidade é decisiva para a extensão das suas aplicações (O Mercado do Petróleo, 2012).

## 2.3 Refino do Petróleo

Depois de definido e classificado de acordo com a sua composição, o petróleo pode então ser refinado em busca das inúmeras matérias-primas que são fundamentais para o mundo contemporâneo industrializado.

O processo de refino do petróleo que ocorre nos dias atuais pode ser separado em três tipos de processos principais, os processos de separação, de conversão e de tratamento. A realização dessas três etapas tem como objetivo principal o fracionamento do óleo cru em frações de interesse que serão tratadas visando à obtenção de produtos de maior valor agregado.

### 2.3.1 Processos de Separação

Estes processos são de natureza física, não alterando a natureza das moléculas envolvidas. Eles ocorrem por ação de energia (na forma de modificações de temperatura e/ou pressão) ou de massa (na forma de relações de solubilidade a solventes) sobre o petróleo ou suas frações (ABADIE, 2003).

Dentre os processos de separação do petróleo deve-se destacar a destilação atmosférica e a destilação a vácuo. Essas duas estão presentes na grande maioria das unidades de refino do petróleo, porém outros processos também são utilizados para realizar a separação do óleo em frações menores, como a extração a solvente, que utiliza da afinidade físico-química de um solvente específico para separar frações do petróleo (GARY; HANDWERK, 2001).

No contexto do refino de petróleo, as operações de destilação atmosférica e a vácuo constituem as suas operações unitárias mais importantes. Seus subprodutos, também chamados de cortes, são matérias primas para diversos processos subsequentes. Portanto, com poucas exceções, essas unidades trabalhando em conjunto constituem o “coração” de quase todas as refinarias (GARY; HANDWERK, 2001).

De forma geral, o óleo cru que entra na refinaria deve passar por um tratamento primário antes de seguir para a destilação atmosférica. Esse tratamento tem como objetivo retirar a água associada aos hidrocarbonetos. O elevado teor de

sais dissolvidos nessa água pode resultar em problemas de corrosão e incrustação durante o refino (THOMAS, 2001).

Depois de tratado o petróleo pode então seguir para a unidade de separação. Este fracionamento físico ocorre devido à diferença de pontos de ebulição dos inúmeros componentes do petróleo. Os componentes mais leves, podendo ser inclusive gases, são retirados no topo da coluna. A primeira fração líquida obtida representa a nafta, matéria-prima da gasolina. Na sequência é obtido o querosene, o diesel, os gasóleos atmosféricos e, por último, no fundo da coluna, o resíduo atmosférico (FAHIM, 2009).

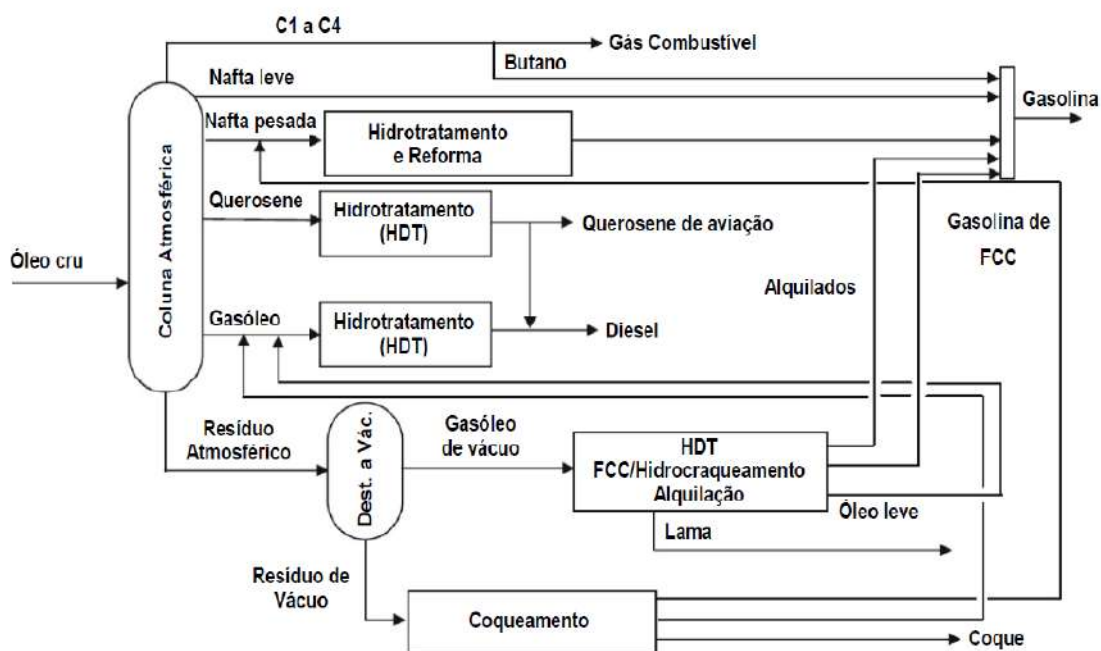


Figura 12 - Diagrama de blocos para uma refinaria com destilação atmosférica e a vácuo.

Fonte: FAHIM, 2009.

O produto de fundo da destilação atmosférica, que é tema de estudo deste projeto, também conhecido como resíduo da destilação atmosférica (RAT), é composto principalmente pelas frações mais pesadas do petróleo e possui concentração significativa de contaminantes.

A destilação a vácuo desta fração é importante, pois, ao reduzir a pressão do sistema, torna-se possível a vaporização dos componentes mais leves do resíduo sem a necessidade de atingir temperaturas muito elevadas, uma vez que a redução da pressão reduz provoca uma queda na temperatura de ebulição dos componentes.

O fracionamento do RAT permite a obtenção de frações que podem ser tratadas de forma a obter características equivalentes das frações obtidas na destilação atmosférica.

### 2.3.2 Processos de Conversão

Podem ser separados entre processos de desintegração ou processos de rearranjo molecular, porém, os dois tipos de processos tem como objetivo atuar na natureza química dos componentes das frações com o intuito de alcançar as especificações dos produtos finais ou converter frações mais pesadas a frações mais leves, de maior valor agregado (BARCZA, 2013).

As reações específicas de cada processo são conseguidas por ação conjugada de temperatura e pressão sobre os cortes, sendo bastante frequente também a presença de um agente promotor reacional, o catalisador (ABADIE, 2003).

Existem diversos processos de conversão dos cortes do petróleo. Como destaque, vale comentar o hidrotreatamento, a reforma catalítica, os dois tipos de craqueamento e o coqueamento retardado.

O hidrotreatamento (HDT) é um processo de catalítico de desintegração molecular. A sua utilização ocorre em condições severas de temperatura e pressão e com elevada concentração de hidrogênio. O intuito é converter as moléculas naftênicas e aromáticas das frações mais pesadas a compostos saturados lineares e também provocar a redução dos contaminantes (NETO; GURGEL, 2010).

A reforma catalítica é um processo de rearranjo molecular muito utilizado nos cortes mais leves do petróleo. O objetivo da reforma é converter compostos parafínicos e naftênicos a aromáticos leves. Esses são de grande importância na indústria petroquímica e também são indicadores de gasolinas de alta octanagem (CRUZ, 2017).

O craqueamento térmico converte gasóleos e resíduos em GLP e nafta através da ruptura de ligações químicas, aumentando o lucro do refino. As temperaturas que causam a quebra dessas frações pesadas são em torno de 400 a 600°C e o grande problema é a formação de coque nos fornos e na câmara de reação (CALDAS, 2007).



Já o craqueamento catalítico (*Fluid Catalytic Cracking – FCC*) realiza também a quebra das moléculas mais pesadas, mas com a atuação de um catalisador. As condições de temperatura são um pouco mais brandas apenas, mas a grande vantagem desse processo está na utilização de pressões próximas da atmosférica, enquanto que o craqueamento térmico utiliza pressões entre 2000 e 6000 kPa (CALDAS, 2007).

Por último, o coqueamento retardado trata do corte mais pesado de todo o processo de refino, o resíduo da destilação a vácuo. A ideia deste processo é utilizar de condições severas, até mesmo mais severas que as condições do craqueamento térmico, para quebrar as moléculas do resíduo e formar frações voláteis, como nafta e gasóleos leves. O produto de fundo recebe o nome de coque verde, quando ocorre a formação do coque de forma intencional (ABADIE, 2003).

### 2.3.3 Processos de Tratamento

Estes processos, também conhecidos como processos de acabamento, visam à redução de impurezas presentes nas frações através de modificações químicas, porém sem causar profundas mudanças na composição das frações.

Para o tratamento das frações mais leves do petróleo, como GLP e nafta, são utilizados processos que não exigem condições operacionais severas, são os processos convencionais. Já para as frações mais pesadas como diesel, gasóleos e resíduos, o processo utilizado é similar ao hidrotratamento citado em 2.3.2, porém, neste caso, também chamado de hidroacabamento (ABADIE, 2003).

Como processos convencionais pode-se citar o tratamento com MEA/DEA, que utiliza etanolaminas para absorção de ácido sulfúrico ( $H_2S$ ) e gás carbônico ( $CO_2$ ) presentes no GLP, o tratamento cáustico, segue tem o mesmo intuito de remoção de compostos ácidos do GLP e da nafta, e o tratamento MEROX (*Mercaptans Oxidation*), responsável pela remoção dos mercaptans através da oxidação destes (NETO; GURGEL, 2010).

Para as frações mais pesadas do petróleo, que também são as que apresentam maior concentração de contaminantes, o tratamento realizado é mais severo que os processos convencionais. O hidroacabamento é executado com elevada concentração de hidrogênio, na presença de um catalisador e sob

temperatura e pressão elevada de forma a eliminar os compostos que contém impurezas na forma de enxofre, nitrogênio e oxigênio (ABADIE, 2003).

Diante dessa apresentação sobre alguns dos principais processos utilizados nas refinarias de petróleo, pode-se agora focar na tecnologia que será analisado no trabalho, a extração do resíduo da destilação atmosférica utilizando-se solventes em condições supercríticas.

## **2.4 Extração com Solventes**

A extração com solventes é uma alternativa a destilação a vácuo na tentativa de obter frações leves, e com maior valor agregado, a partir do resíduo da destilação atmosférica (RAT).

Esse produto de fundo historicamente tem pouco valor comercial por conter, majoritariamente, compostos extremamente pesados do petróleo e a grande maioria dos contaminantes da mistura. Porém, devido à instabilidade do preço do barril nos últimos anos e as características que os novos reservatórios descobertos vêm apresentando, tornou-se necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de aumentar a eficiência na separação entre as frações leves remanescentes no resíduo e as frações pesadas com contaminantes.

### **2.4.1 Solventes Supercríticos**

A primeira observação da ocorrência de uma fase supercrítica foi feita pelo Barão de Cagniard de la Tour em 1822. Ele observou visualmente que os limites entre gás e líquido desapareciam quando a temperatura de certos materiais era elevada em um frasco fechado (TAYLOR, 1996).

A extração com fluido supercrítico, em escala industrial, teve seu início na Alemanha, no final dos anos 70, com o processo da remoção da cafeína do café (MAUL, 1999). Do início dos anos 80 até hoje em dia, o interesse por este tipo de extração e sua importância nas indústrias tem aumentado muito devido à minimização dos custos de energia e de sua alta seletividade (VARGAS, 2005).

Um fluido supercrítico é definido como qualquer substância que se encontra acima da sua temperatura e pressão críticas. A temperatura crítica ( $T_c$ ) é a

temperatura máxima na qual um vapor pode ser convertido em líquido por um aumento de pressão. A pressão crítica ( $P_c$ ) é a maior pressão na qual um líquido pode ser convertido em vapor por um aumento de temperatura. Estes valores de temperatura e pressão definem um ponto crítico que é único para cada substância (TAYLOR, 1996 e MUKHOPADHYAY, 2000).

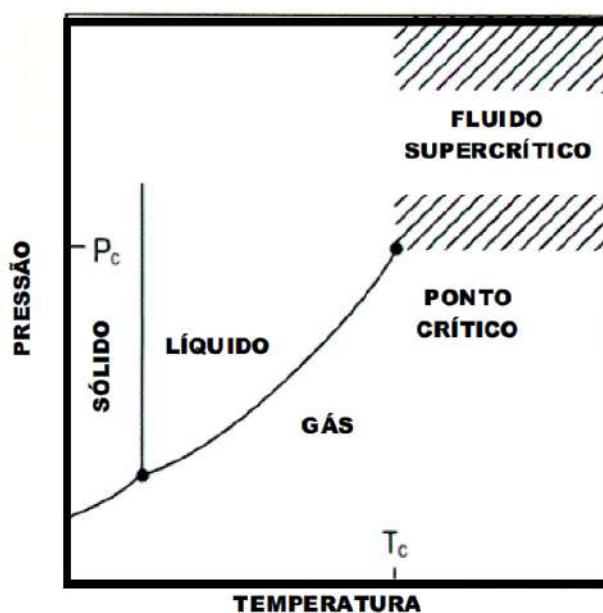


Figura 13 - Diagrama de fases de um componente puro.

Fonte: VARGAS, 2005.

Quando um componente está confinado, gás e líquido estão em equilíbrio entre si. Aquecendo-se o sistema, propriedades como densidade, viscosidade e difusividade de ambos convergem para um mesmo ponto até serem idênticas (CARRILHO; TAVARES; LANÇAS, 2000). Este é o ponto crítico, simbolizado na Figura 13.

A vantagem da utilização do solvente na condição supercrítica é observada devido às características físico-químicas que os fluidos apresentam nessa condição específica, características estas que podem ser observadas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Comparação entre propriedades do gás, líquido e fluido supercrítico.

<b>Estado</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Difusividade (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Viscosidade (g/m*s)</b>
<b>Gás</b> <b>P = 1atm, T = 15-30°C</b>	0,002 – 0,0006	0,10 – 0,40	0,0001 – 0,0003
<b>Líquido</b> <b>P = 1atm, T = 15-30°C</b>	0,60 – 1,60	0,000002 – 0,00002	0,002 – 0,03
<b>Supercrítico</b> <b>P = Pc, T = Tc</b>	0,20 – 0,50	0,0007	0,0001 – 0,0003

Fonte: TZIA; LIADAKIS, 2003.

O processo de extração com solventes no estado supercrítico é facilitado devido às suas características físico-químicas intermediárias entre as fases gasosa e líquida: densidade semelhante à de um líquido, viscosidade semelhante à de um gás e difusividade intermediária entre gás e líquido (CASSEL, 1994).

Ao atingir a temperatura e pressão crítica o solvente passa a apresentar poder de solvatação maior que o dos líquidos, devido à sua maior difusividade e menor viscosidade, o que favorece a extração dos compostos de interesse. Além desta vantagem, uma propriedade bastante notável da região supercrítica é a capacidade de se aumentar a solubilidade e seletividade de compostos quando comparada à utilização do mesmo solvente em condições subcríticas (DAINTREE, 2008).

Ao fim do processo, a realização de uma simples mudança na pressão e temperatura, abaixo dos valores críticos do solvente, proporciona mudanças abruptas nas propriedades do solvente e faz com que esses se separem dos compostos carregados, formando assim duas fases que são separadas de forma mais econômica se comparado ao processo de separação do solvente em condições subcríticas.

Apesar destas vantagens destacadas é importante mencionar um fator negativo quanto ao uso desta tecnologia. Diante da necessidade de elevadas pressões, principalmente, e temperaturas para atingir os valores críticos dos solventes, o custo dos equipamentos e de operação geralmente é elevado. Em consequência, produtos de baixo valor agregado não são extraídos por esse processo (CASSEL, 1994).

## Capítulo III – DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

Esse trabalho tem como objetivo analisar e comparar os resultados obtidos em um processo de extração com solventes em estado supercrítico, tecnologia relativamente nova, com os resultados obtidos em uma destilação a vácuo, e, por fim, comparar os produtos de cada processo com os derivados do petróleo produzidos em escala comercial.

Ambos possuem como carga de processo o resíduo da destilação atmosférica, RAT. O processo de extração foi realizado com diferentes solventes enquanto que a destilação a vácuo foi elaborada seguindo um padrão já estabelecido.

### 3.1 Extração com Solventes Supercríticos

O processo de extração utilizando solventes no estado supercrítico (*Supercritical Fluid Extraction – SFE*) baseia-se na afinidade termodinâmica entre o solvente escolhido e a os compostos a serem extraídos (*Supercritical Fluid Extraction*, 1994).

A possibilidade de separar compostos envolvidos em misturas utilizando baixas temperaturas, e a posterior facilidade para separar esses compostos dos solventes são aspectos que vem atraindo a atenção para os processos de extração supercrítica, além das características físico-químicas vantajosas dos solventes supercríticos que já foram citadas no capítulo II.

#### 3.1.1 Aplicações

Dentre os processos de extração mais estabelecidos vale a pena citar as extrações de óleos naturais de sementes ou plantas utilizando o CO<sub>2</sub> supercrítico. Além desta, é possível citar também algumas aplicações na indústria de alimentos, como a já mencionada remoção de cafeína do café e processos de remoção da gordura do leite via solvente supercrítico (DAINTREE, 2008).

A elevada seletividade da extração supercrítica, aliada as baixas temperaturas de operação, são fatores interessantes para a indústria de alimentos,

uma vez que permite a realização da separação de compostos indesejáveis sem alterações significativas no gosto, odor e outras propriedades do produto (TZIA; LIADAKIS, 2003).

Neste contexto, outras áreas também estão utilizando a extração supercrítica, como a extração de aromas, processos de remoção de poluentes ambientais e até para fins analíticos devido à pureza dos produtos extraídos (DAINTREE, 2008).

Contudo, também é possível utilizar tal tecnologia em outras áreas. Pensando na indústria de refino, em 1943 foi registrada a primeira patente sobre o tema. O cientista Harold E. Messmore, a serviço da *Phillips Petroleum Company*, propôs o uso de hidrocarbonetos em condições supercríticas para a desasfaltação de óleo (DAINTREE, 2008).

O gás carbônico surge como solvente preferido nas aplicações supercríticas devido a suas baixas condições críticas ( $T_c$  e  $P_c$ ), baixo valor econômico e a sua baixa toxicidade. Porém, a sua utilização como solvente de extração do resíduo da destilação do petróleo geralmente não apresenta resultados relevantes, sendo necessária a utilização de solventes apolares, como propano, butano e pentano, nos processos de extração do petróleo ou de suas frações (*Supercritical Fluid Extraction*, 1994).

### 3.1.2 Processo Proposto

O processo de extração supercrítica proposto foi adaptado de um processo já estabelecido mundialmente. O ROSE™ (*Residuum Oil Supercritical Extraction*) foi desenvolvido pela *Kerr-McGee Corporation*, em 1979, e vendido a *Kellogg Brown & Root I* (KBR) dezesseis anos depois. Estima-se que atualmente existam 33 plantas instaladas, totalizando uma capacidade de tratamento de 600.000 barris por dia (MEYERS, 2003).

Os produtos obtidos no processo proposto estão presentes nas duas correntes que saem da torre de extração. A corrente de topo, o extrato, é composta pela fração de maior valor agregado, o óleo desasfaltado, que pode ser utilizado como matéria-prima para produção de combustíveis. Já a corrente de fundo, o refinado, é basicamente o piche, fração menos valiosa do petróleo que geralmente serve de carga na fabricação de asfalto (PAULA, 2008).

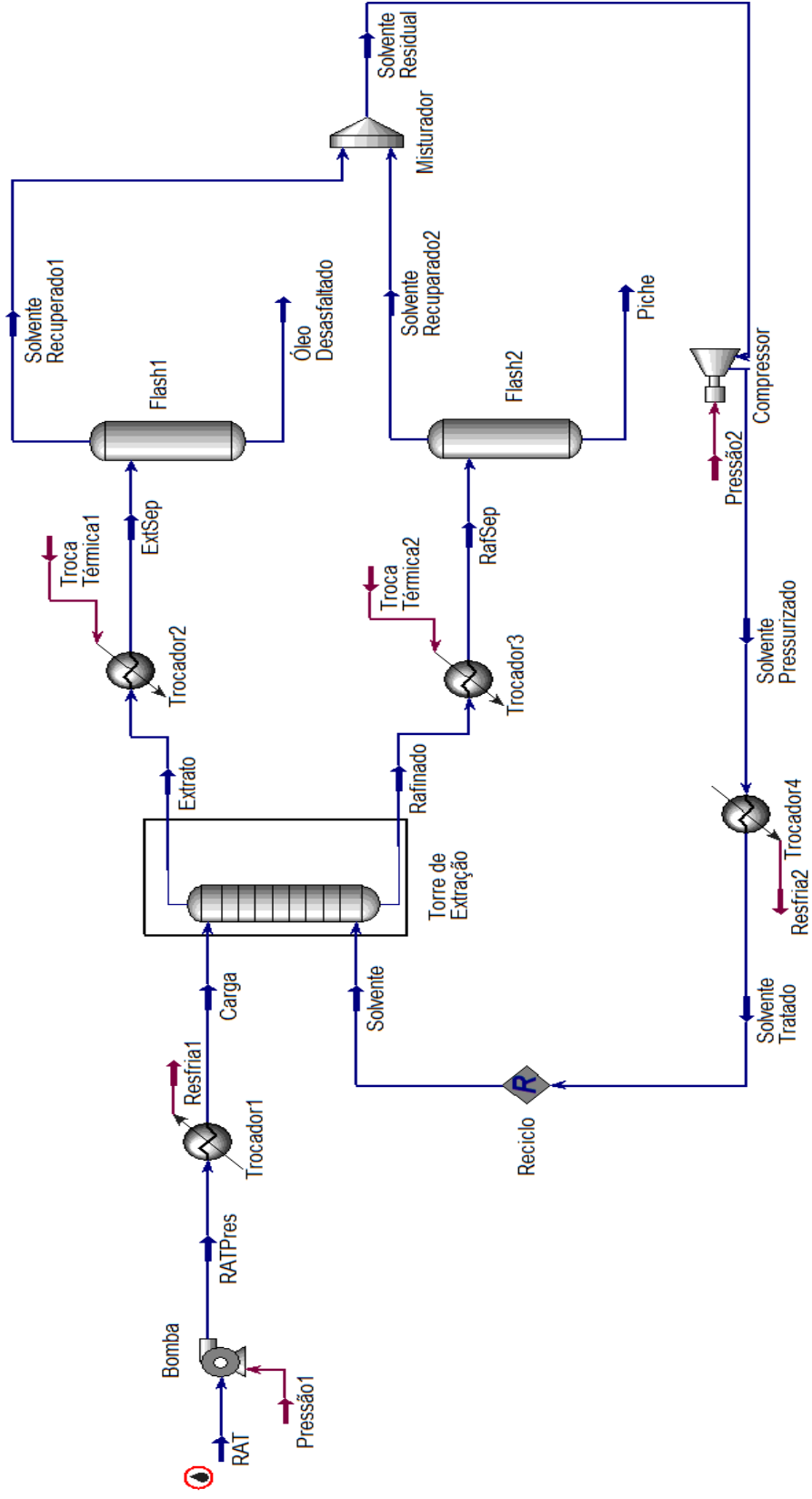


Figura 14 - Fluxograma proposto para o processo de extração com solventes no estado supercrítico.

O resíduo da destilação atmosférica entra no processo nas mesmas condições do produto de fundo da coluna de destilação atmosférica, pressão próxima a 1,0 atm (101,3 kPa) e temperatura de aproximadamente 400 °C (NETO; GURGEL, 2010). O RAT então passa por uma bomba e pelo trocador1 para entrar na torre de extração nas condições de operação desejadas para o processo.

Os solventes utilizados possuem condições de operação mais rígidas, uma vez que devem permanecer acima das suas condições críticas. A alimentação, o RAT, ocorre no topo da torre enquanto que o solvente é inserido no fundo da torre de extração, de forma a provocar o máximo contato entre os dois e maximizar a transferência de massa.

As duas correntes obtidas na torre de extração passam por trocadores de calor (trocador2 e trocador3) e tanques de flash (flash1 e flash2) para que o solvente utilizado possa deixar o estado supercrítico e ser separado dos compostos que foram extraídos.

As correntes de topo dos tanques de flash (solvente recuperado1 e solvente recuperado2) possuem elevada pureza e são misturadas no misturador para serem recuperadas e recicladas. Já as correntes de fundo dos tanques de flash são os produtos do processo.

A corrente de solvente residual passa pelo compressor e pelo trocador4 para voltar às condições iniciais de temperatura e pressão e ser reciclada para a torre de extração. Vale a pena destacar que, possivelmente, outras etapas de tratamento do solvente seriam necessárias, porém, como o reciclo não alterou o resultado final obtido a sua aplicação foi mantida como forma de exemplificar o fluxograma proposto.

O produto principal do processo é a corrente de óleo desasfaltado, obtida no fundo do flash1. Essa fração do petróleo pode ser utilizada de duas maneiras, dependendo de como estão organizadas as etapas de downstream da refinaria e do seu grau de pureza.

Se o interesse for à produção de combustíveis, o óleo desasfaltado deve ser incorporado ao gasóleo pesado, obtido na coluna de destilação atmosférica, e seguir para a unidade de craqueamento catalítico (PAULA, 2008).



Já se o interesse estiver na produção de óleos lubrificantes, o óleo desasfaltado serve como matéria-prima para a produção do óleo básico (GAUTO, 2016).

Já o subproduto obtido no tanque de flash<sup>2</sup>, o piche, não possui valor agregado significativo, sendo geralmente utilizado na pavimentação de estradas e impermeabilização de pisos.

### **3.2 Destilação a Vácuo**

A destilação é, de longe, o principal processo de separação na indústria química e petroquímica. Seu uso é baseado na diferença de volatilidade relativa dos componentes de uma mistura para realizar a separação dos mesmos (*Distillation Column Selection and Sizing Engineering Design Guidelines*, 2013).

O petróleo que é recebido numa refinaria é tratado e então segue para destilação atmosférica. Nesta etapa é usado o aquecimento para evaporar os componentes mais leves do óleo e separá-los das frações mais pesadas. Dentro da coluna ocorrem contínuos processos de evaporação e condensação. As correntes de retiradas laterais são definidas de forma a separar frações com características específicas de um produto, as características variam de acordo com a posição da retirada em relação ao fundo da coluna.

A retirada de topo possui as frações mais leves, geralmente parafinas na forma de gás, enquanto que as retiradas inferiores são compostas por frações líquidas e com peso molecular crescente conforme se aproximam do fundo da coluna.

A temperatura também é crescente na direção do fundo da coluna, como forma de atingir o ponto de ebulição das frações mais pesadas, que se concentram no fundo. Contudo, existe uma limitação que deve ser respeitada.

Deve-se manter a temperatura de operação da coluna inferior a 350 °C, uma vez que a taxa de decomposição térmica do petróleo aumenta acentuadamente acima desse valor, e o coque formado desta decomposição é extremamente prejudicial ao processo (SPEIGHT, 2007).

O coque é definido na indústria do petróleo como um material carbonáceo insolúvel em solventes aromáticos (RAHMANI, 2003). Sua formação ocorre a partir da exposição de substâncias orgânicas de alto peso molecular a elevadas temperaturas (SCHABRON, 2001).

Para evitar a ocorrência desse subproduto sólido, que pode causar incrustações e prejudicar todo o processo de refino, foi necessária uma alternativa para a separação das frações mais pesadas do petróleo.

A destilação a vácuo surgiu devido à necessidade de realizar a separação das frações menos voláteis do petróleo, como os óleos lubrificantes, sem expor esses compostos às condições de formação de coque (SPEIGHT, 2007).

### 3.2.1 Aplicação

A coluna de destilação a vácuo recebe o produto de fundo da coluna de destilação atmosférica, o resíduo atmosférico (RAT), e realiza a sua separação operando em pressões inferiores à atmosférica.

A ideia de operar com pressões reduzidas tem como objetivo reduzir a temperatura de ebulição das frações mais pesadas do petróleo. Se o sistema opera a pressões reduzidas, os componentes no seu interior necessitam de menos calor para que sua pressão de vapor fique igual à pressão do sistema, que é quando estes componentes entram em ebulição.

As colunas de destilação a vácuo são operadas geralmente com pressões entre 50 e 100 mmHg (0,07 a 0,14 atm) (SPEIGHT, 2007), e os principais produtos obtidos nesse processo são o gasóleo de vácuo, o óleo lubrificante e o resíduo da destilação a vácuo.

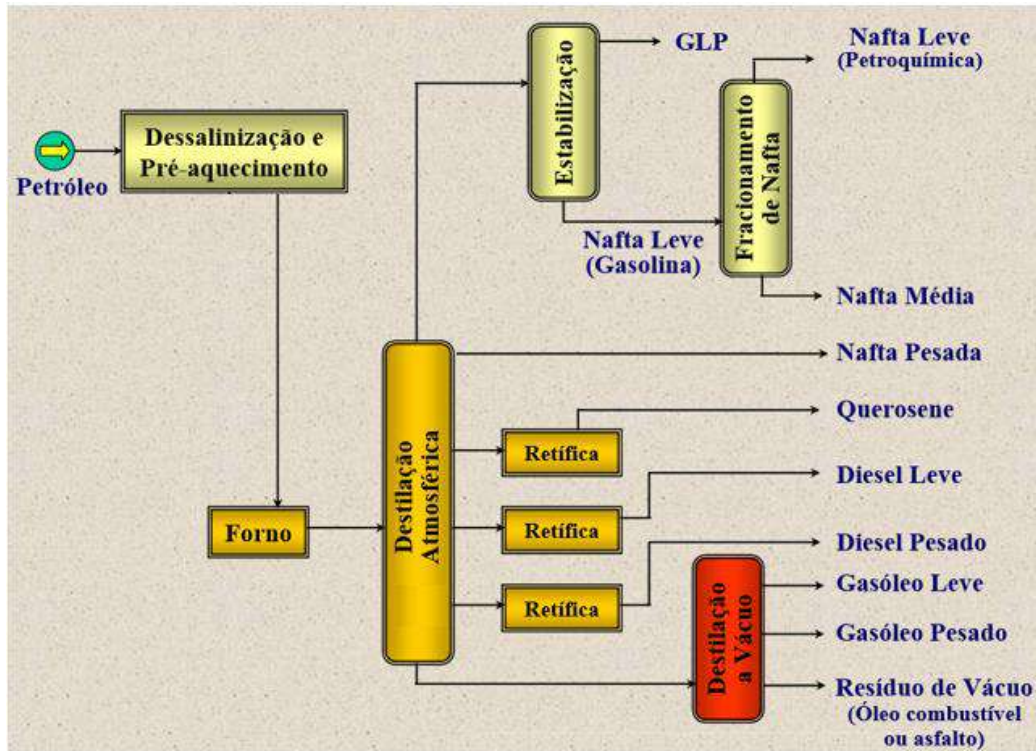


Figura 15 - Esquema simplificado dos processos de destilação atmosférica e a vácuo.

Fonte: CRUZ, 2017.

Os processos de conversão citados no tópico 2.3.2 são extremamente importantes para o aproveitamento das correntes obtidas a partir da destilação a vácuo. A realização destes processos é fundamental para converter as frações pesadas obtidas na destilação a vácuo em combustíveis de elevado valor agregado.

O gasóleo de vácuo, que pode ser dividido em gasóleo leve (LVGO), médio (MVGO) e pesado (HVGO), serve de matéria-prima para os processos de craqueamento e hidrotreatamento. Com a execução destes processos é possível converter as correntes da destilação a vácuo a frações combustíveis, como nafta, querosene e diesel (WAUQUIER, 2000).

Já o resíduo da destilação a vácuo representa a fração mais pesada do petróleo, não possuindo um valor agregado muito elevado. Seu tratamento pode ser realizado a partir do coqueamento retardado, onde é possível obter algumas frações voláteis, como nafta e gasóleos leves e é gerado o coque verde (BORGES, 2016).

### 3.2.2 Processo Proposto

O processo de destilação a vácuo que foi elaborado teve como base um modelo de coluna exposto no livro “*Petroleum Refining 2: Separation Processes*”, do autor Jean P. Wauquier.

A Figura 16 ilustra a coluna de destilação a vácuo que foi utilizada como base para as simulações. Trata-se de uma coluna de enriquecimento com vapor de arraste (*wet design*) que opera com pressão de fundo de 70 mmHg (9,33 kPa) e pressão de topo de 50 mmHg (6,67 kPa).

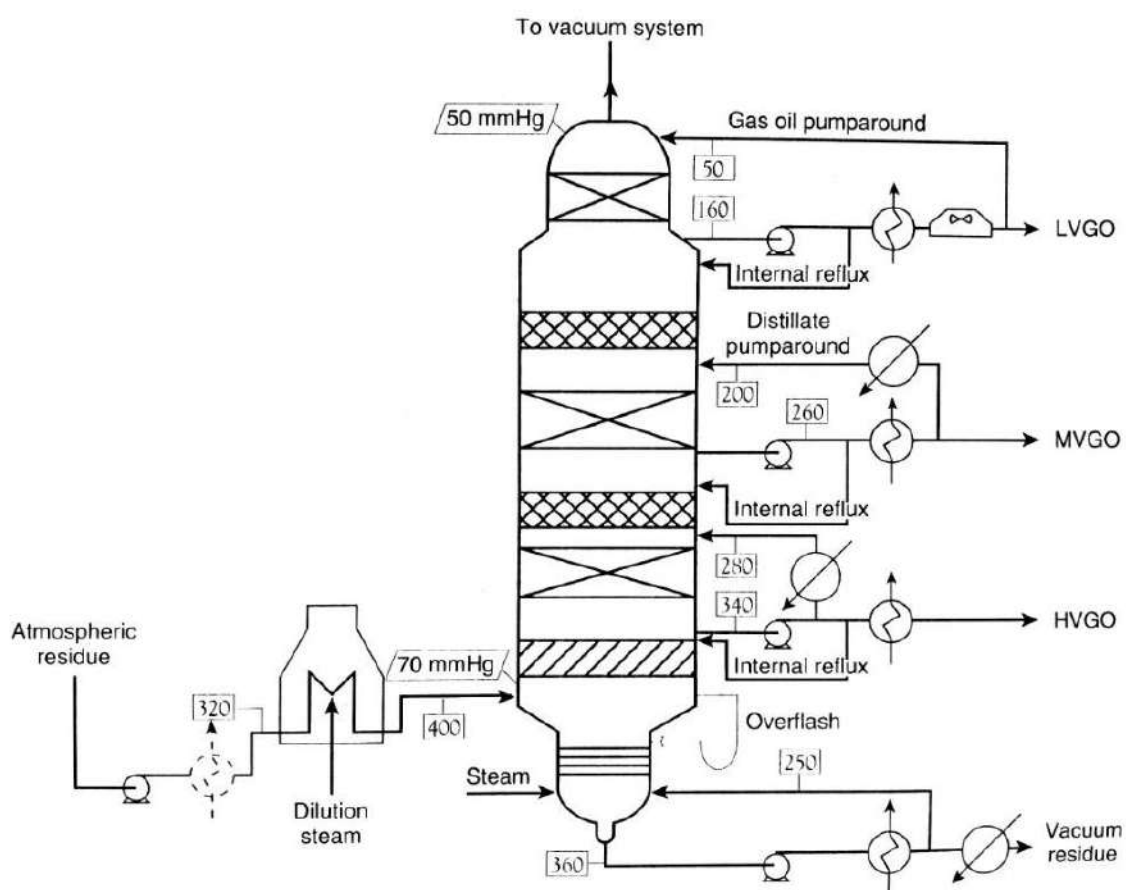


Figura 16 - Fluxograma utilizado como base da destilação a vácuo.

Fonte: WAUQUIER, 2000.

Nos processos de destilação com arraste, o forno de aquecimento anterior à coluna é equipado com injeção de vapor, para limitar a temperatura da carga e evitar a formação de coque (WAUQUIER, 2000).

Depois de diluída, a carga é alimentada à coluna, onde passa pelo processo de destilação e é separada em frações. A coluna proposta por pelo autor possui três retiradas laterais, LVGO, MVGO e HVGO.

O número de retiradas laterais, e as especificações das mesmas são determinadas a partir dos processos que ocorrem a downstream da destilação (WAUQUIER, 2000)

O processo proposto para a simulação da destilação a vácuo diferencia-se da Figura 16 apenas quanto às retiradas laterais. Optou-se por realizar a destilação com apenas 2 produtos, de forma a realizar uma comparação o mais fiel possível com o processo de extração.

Na Figura 17 está representado o fluxograma que foi utilizado durante as simulações, e a sua explicação detalhada vem na sequência.

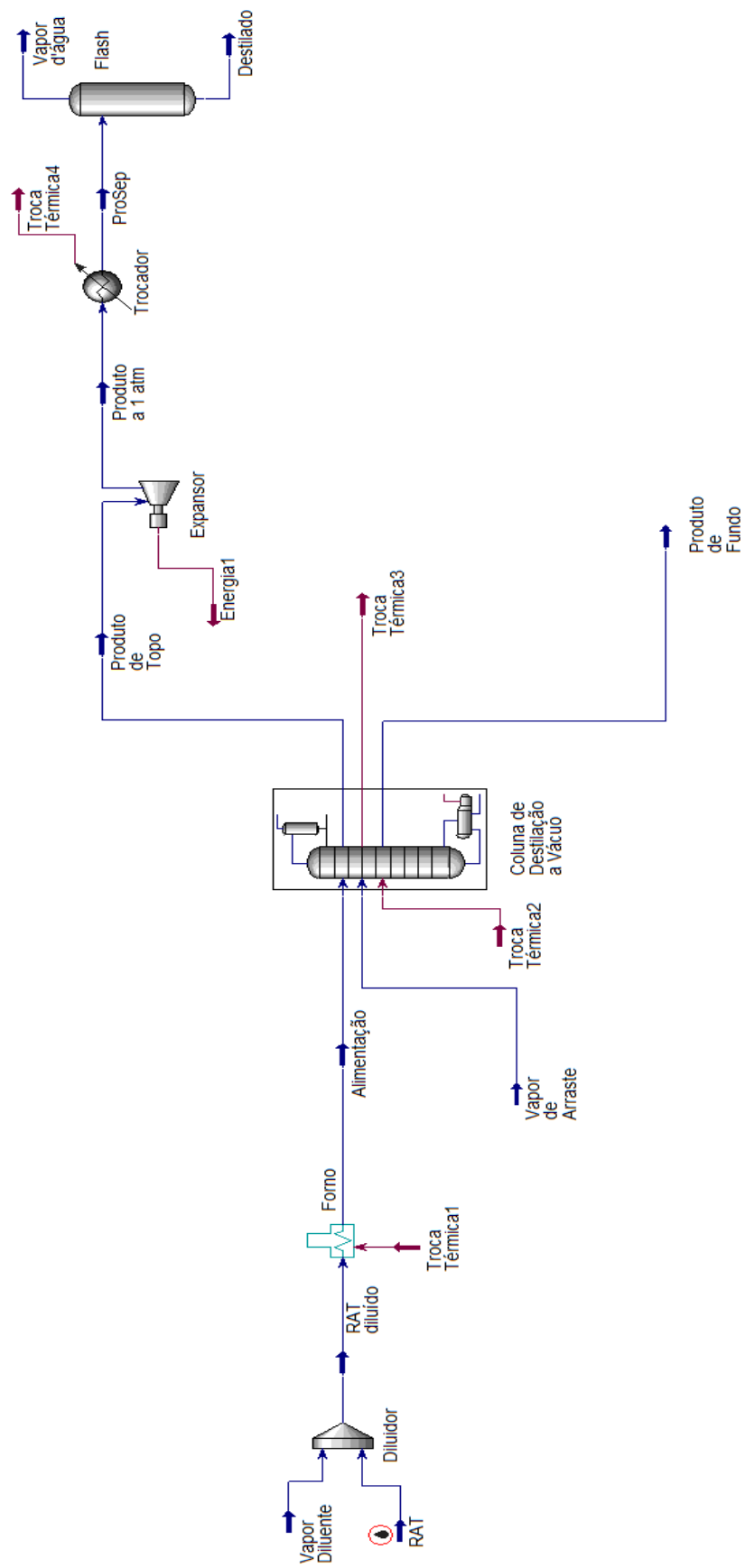


Figura 17 - Fluxograma proposto para o processo de destilação a vácuo

A carga deste processo de separação apresenta as mesmas condições da carga do processo de extração ( $P = 101,3 \text{ kPa}$  e  $T = 400,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

No início do processo, a carga passa pelo diluidor, onde é misturada a corrente de vapor diluente e então segue para o forno. Essas duas etapas são representadas de forma única na Figura 16, porém, no Hysys foi necessária esta separação.

A alimentação já apresenta pressão igual à pressão de operação no fundo da coluna (70 mmHg) e a sua temperatura foi um dos parâmetros analisado nas simulações.

A coluna de destilação a vácuo é alimentada com a corrente alimentação e com a corrente de vapor de arraste. O vapor de arraste deve ser alimentado no fundo da coluna, de forma a maximizar o arraste das frações leves do RAT. Já a corrente de energia troca térmica<sup>2</sup> tem como função ajustar a temperatura no estágio onde ocorre a alimentação da coluna.

A coluna, ao invés de apresentar condensador no seu topo, possui uma retirada lateral, que é resfriada e retorna à coluna. A energia necessária para resfriar essa retirada é representada pela corrente troca térmica<sup>3</sup>.

Ao término da destilação, são geradas duas correntes de produto, o produto de topo e a corrente produto de fundo.

O produto de fundo é composto pelas frações mais pesadas do petróleo, pois apresentam elevado peso molecular e grande concentração dos contaminantes citados no tópico 2.1.2. O processo de conversão geralmente realizado com essas frações pesadas é o coqueamento retardado.

Já a corrente produto de topo é composta por uma mistura das espécies leves e vapor d'água utilizado para o arraste. Uma sequência de 3 equipamentos é utilizada para realizar a separação dessa mistura.

O expensor é o primeiro equipamento utilizado. Sua função é devolver a corrente produto de topo à pressão atmosférica. Na sequência, o trocador atua resfriando a mistura, de forma a condensar os compostos orgânicos, mas manter a água na forma vapor. Por último, o flash realiza a separação entre a fase vapor, composta por água, e a fase líquida, o destilado, que é o objetivo deste processo.

## Capítulo IV – MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Para comparar o processo de destilação a vácuo e o processo de extração com solventes no estado supercrítico foi utilizado o simulador Aspen Hysys V8.8, da empresa AspenTech. O software, até pouco pertencente à empresa Hyprotech, é um dos líderes no mercado de simulação computacional, principalmente na indústria do petróleo.

Até atingir o resultado final das simulações existe um algoritmo que deve ser seguido dentro do Hysys, um conjunto de informações que deve ser fornecido de forma a preparar o software para realizar os cálculos desejados.

### 4.1 Lista de Componentes

O primeiro passo da simulação no Hysys é definir a lista de componentes presentes nas correntes de entrada.

Nas extrações são adicionados os solventes que serão utilizados. Como foi dito no tópico 3.1, o gás carbônico é o solvente mais utilizado nos processos de extração supercrítica, porém, ao tratar-se de petróleo e seus derivados esse gás não é um bom extrator, e, conseqüentemente, não apresenta bons resultados, devido a sua baixa afinidade com os hidrocarbonetos (*Supercritical Fluid Extraction*, 1994). Foram utilizados então hidrocarbonetos lineares, como propano e o n-pentano, para a extração.

Por ser um processo basicamente térmico, a destilação a vácuo não exige nenhum componente além do RAT, carga. Porém, de forma a otimizar o processo optou-se por adicionar água a lista de componentes. O vapor d'água será utilizado no fundo da coluna de destilação para vaporizar a carga e maximizar a eficiência.

Para finalizar a lista, além dos hidrocarbonetos leves e da água, é necessário adicionar o resíduo da destilação atmosférica.

O RAT é formado por uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos e contaminantes, não sendo possível uma definição exata dos seus componentes e tampouco das respectivas frações (PAULA, 2008). Diante desse problema, a solução possível a partir de uma ferramenta disponível no software é a criação de um conjunto de pseudos componentes com características similares às



do RAT. O Hysys dispõem de uma janela chamada *Oil Manager*, na qual é possível adicionar características conhecidas da mistura que se deseja analisar e, a partir destas, o programa elabora a mistura de componentes de forma a “clonar” a mistura conhecida.

Propriedades como densidade e viscosidade são simples de serem calculadas e foram utilizadas para elaboração dessa mistura, porém, apenas com elas o software não é capaz de elaborar pseudos componentes que se assemelhem ao RAT de forma fiel. Devido à impossibilidade de definir com exatidão os componentes do resíduo, utilizam-se técnicas que simulam as curvas de destilação de forma a obter, aproximadamente, a proporção mássica de cada faixa de componentes e a faixa de temperaturas de ebulição.

Dentre as técnicas de destilação citadas no tópico 2.1.2, duas foram utilizadas durante as simulações no Hysys. A curva TBP foi elaborada com dados do RAT e utilizada nas simulações para criar a mistura de pseudos componentes com características similares ao resíduo da destilação atmosférica e, depois de realizados os processos de extração e destilação, foram elaboradas curvas ASTM D86 e D2887 dos produtos obtidos para comparar com dados obtidos na literatura.

A Tabela 4 expõem algumas propriedades do RAT que foi utilizado nas simulações.

**Tabela 4** - Propriedades do resíduo atmosférico (RAT) utilizado.

Densidade - 20/4 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,8424
Viscosidade - 40 °C (cSt)	451,90
Viscosidade - 80 °C (cSt)	54,67
Viscosidade - 100 °C (cSt)	26,68

Já a Tabela 5 apresenta os dados utilizados para elaboração da curva TBP do RAT.

**Tabela 5** – Dados obtidos a partir da técnica de destilação TBP do RAT.

<b>Destilação (% massa)</b>	<b>Faixa de Temperatura (°C)</b>
0,00	434,00
5,00	512,00
10,00	529,00
20,00	550,00
30,00	566,00
40,00	580,00
50,00	592,00
60,00	607,00
70,00	622,00
80,00	641,00
90,00	669,00
95,00	692,00
100,00	737,00

A partir dessas propriedades então o Hysys é capaz de gerar um conjunto de pseudos componentes com características similares às do resíduo que se deseja estudar.

**Tabela 6** - Composição e propriedades do conjunto de pseudos componentes.

<b>Pseudo componente</b>	<b>Fração Mássica</b>	<b>Ponto de Ebulição (°C)</b>	<b>Peso Molecular</b>	<b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Viscosidade a 40°C (cP)</b>	<b>Viscosidade a 100°C (cP)</b>
NBP_449	1,71%	448,60	484,02	790,26	53,84	4,27
NBP_488	2,10%	487,69	563,70	804,56	89,73	6,11
NBP_523	8,64%	523,24	650,66	819,23	166,25	9,26
NBP_553	19,07%	553,45	716,92	829,56	276,29	12,91
NBP_585	25,12%	584,86	791,81	840,19	460,16	18,92
NBP_617	20,74%	617,28	874,16	850,52	590,95	28,66
NBP_649	12,52%	649,21	950,42	860,19	773,94	44,23
NBP_681	6,50%	681,46	1.028,41	870,15	1.063,97	72,88
NBP_718	3,60%	717,61	1.106,96	879,88	1.516,13	125,78

Fonte: ASPEN HYSYS.

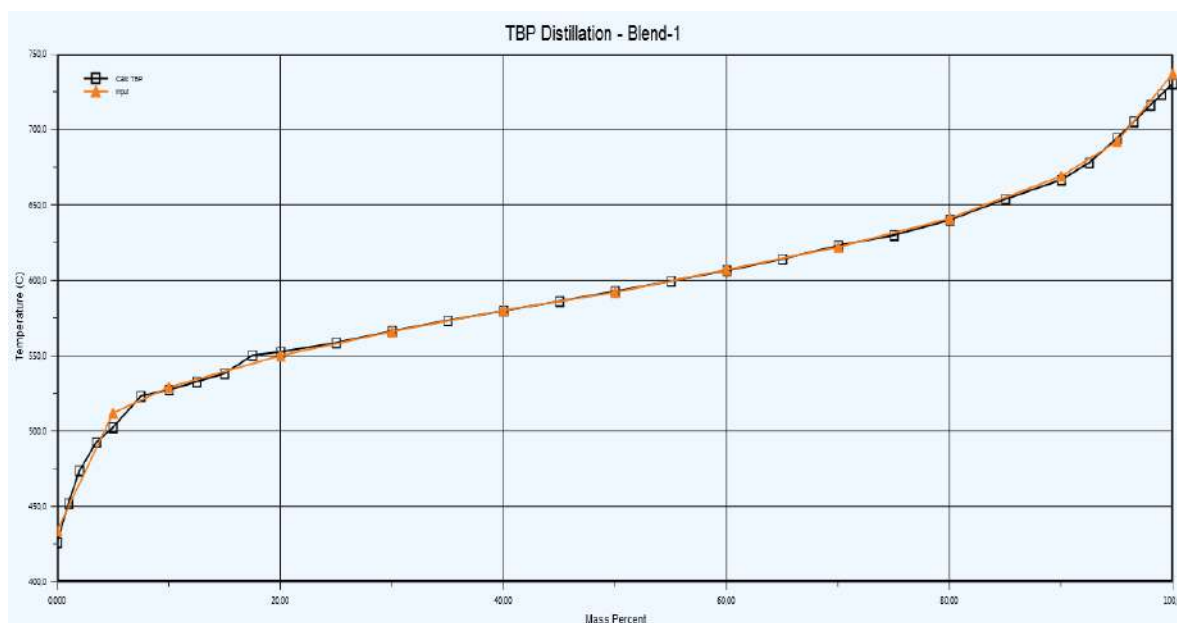


Gráfico 1: Curvas TBP, sendo a laranja com os dados das Tabelas 4 e 5 e a preta calculada pelo software.

O Gráfico 1, elaborado pelo Hysys, serve para mostrar que a curva de destilação TBP do conjunto de pseudos componentes (curva preta) se assemelha com a curva do RAT (curva laranja), o que comprova a eficácia desta ferramenta e que o uso dos pseudos componentes representa muito bem a fração do petróleo estudada.

## 4.2 Seleção do Pacote Termodinâmico

Depois de elaborada a lista dos componentes, a próxima etapa executada dentro do software é definir qual é o melhor pacote termodinâmico para a estimativa das propriedades termodinâmicas do RAT. A seleção correta nesta etapa é importante para que parâmetros como pressão, volume molar, entalpia entre outros sejam calculados de forma correta na simulação.

O Aspen Hysys dispõe de inúmeros pacotes termodinâmicos, mas o próprio manual do software esclarece a diferença entre cada um deles. De acordo com o “*Simulation Basis Guide*” de 2011 do Aspen Hysys, a equação de estado de Peng-Robinson (PR) é a mais adequada para aplicações que envolvem petróleo, gás natural e petroquímicos de forma geral. Esse modelo é capaz de cobrir com acurácia uma faixa extensa de condições e resolver sistemas monofásicos e bifásico com alto grau de eficiência e confiabilidade.

Ainda utilizando dados da própria AspenTech®, o “*Which Property Packages should I use*”, de 2004, define que o modelo de Peng-Robinson (PR) e o modelo de Soave-Redlich-Kwong (SRK) são os mais indicados para sistemas que envolvem hidrocarbonetos, porém, para simulações que utilizam pseudos componentes ou trabalham em condições de vácuo, o pacote termodinâmico de PR mostra-se mais indicado.

**Tabela 7** - Margem de operabilidade dos pacotes termodinâmicos.

<b>Pacote Termodinâmico</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressão (kPa)</b>
Peng-Robinson (PR)	> -271,00	< 100.000,00
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	> -143,00	< 5.000,00

Fonte: *Which Property Packages should I use*, 2004.

Diante das indicações do manual e, pelo fato de serem utilizadas pressões superiores a 5.000 kPa nas simulações, optou-se por utilizar o pacote de Peng-Robinson.

A equação de Peng-Robinson é uma equação de estado cúbica, ou seja, é uma relação matemática entre a pressão (P), volume (V) e temperatura (T) de um sistema.

Uma das premissas que diferencia uma equação de estado cúbica da equação dos gases ideais é o fato de a primeira levar em conta as forças de atração e repulsão intermoleculares nas condições PVT de um fluido (PESSOA, 2008).

Tendo apresentado de forma bem resumida a função do pacote termodinâmico, é importante agora expor como esse é utilizado no cálculo das propriedades do sistema. Vale destacar também que o Hysys executa todos estes cálculos de forma automática, porém, um entendimento melhor desta etapa é importante para resolver qualquer problema futuro.

A equação de estado cúbica de Peng-Robinson é definida da seguinte forma:

$$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a}{V * (V + b) + b * (V - b)} \quad (4.1)$$

Equação 4.1: equação de estado de Peng-Robinson.

Onde:

P é a pressão;

R é a constante universal dos gases ( $R = 0,082 \text{ (atm}\cdot\text{L)/(mol}\cdot\text{K)}$ );

T é a temperatura;

V é o volume;

a e b são os parâmetros da equação.

Os fatores a e b são calculados a partir de uma série de equações que dependem dos compostos presentes no fluido a ser estudado e da sua composição.

O cálculo do parâmetro a da mistura ocorre da seguinte forma:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i * x_j * (a_i * a_j)^{0.5} * (1 - k_{ij}) \quad (4.2)$$

Equação 4.2: equação para o cálculo do parâmetro a da equação de Peng-Robinson.

Onde:

Os índices i e j indicam os componentes do fluido;

$x_i$  e  $x_j$  representam as frações molares dos componentes i e j, respectivamente;

$a_i$  e  $a_j$  são os parâmetros a para os componentes i e j, respectivamente;

$k_{ij}$  é um parâmetro de interação entre os componentes i e j na mistura.

O parâmetro  $k_{ij}$  é calculado a partir de dados experimentais do equilíbrio da mistura dos componentes i e j. Valores típicos de  $k_{ij}$  estão na faixa de 0,0 e 0,2 para sistemas apolares (PESSOA, 2008). O próprio Hysys possui uma base de dados com este parâmetro para os compostos mais usuais, ou realiza uma estimativa para casos mais específicos (*Which Property Packages should I use*, 2004).

Para realizar o cálculo do parâmetro é necessário antes calcular os termos  $a_i$  e  $a_j$  para cada componente da mistura, e eles podem ser obtidos a partir da seguinte equação:

$$a_i = a_{ci} * \alpha_i \quad (4.3)$$

Equação 4.3: equação para o cálculo do parâmetro  $a_i$ .

Para o cálculo de  $a_i$  é necessário calcular antes os termos  $a_{ci}$  e  $\alpha_i$ , que são obtidos nas equações:

$$a_{ci} = 0,45724 * \frac{(R * T_{ci})^2}{P_{ci}} \quad \alpha_i = [1 + m_i * (1 - T_{ri}^{0,5})]^2 \quad (4.4) \text{ e } (4.5)$$

Equações 4.4 e 4.5: equação (4.4) é usada no cálculo do fator  $a_{ci}$  e a equação (4.5) no cálculo do fator  $\alpha_i$ .

Onde:

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

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

$m_i$  é um termo dependente do fator acêntrico  $\omega_i$ ;

$T_{ri}$  é a temperatura reduzida do componente  $i$ , calculada pela divisão da temperatura do componente pela sua temperatura crítica, como exposto na fórmula abaixo:

$$T_{ri} = \frac{T_i}{T_{ci}} \quad (4.6)$$

Equação 4.6: equação para o cálculo da temperatura reduzida com componente  $i$ .

O último termo que falta para finalmente realizar o cálculo do parâmetro  $a$  é  $m_i$ . Tal termo é função do fator acêntrico  $\omega$ , que, de forma resumida, pode ser definido como uma tentativa de quantificar a esfericidade de uma molécula e o quão complexo é o comportamento termodinâmico do componente. Para gases nobres, por exemplo, o fator acêntrico é aproximadamente nulo (RODRIGUES, 2017).

O termo restante  $m_i$  é calculado da seguinte forma:

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 * \omega_i - 0,26992 * \omega_i^2 \quad (4.7)$$

Equação 4.7: equação para o cálculo do termo  $m_i$ .

Agora o que falta para a resolução da equação de Peng-Robinson é a determinação do parâmetro  $b$ , que pode ser calculado pelo somatório abaixo:

$$b = \sum_{i=1}^N x_i * b_i \quad (4.8)$$

Equação 4.8: equação para o cálculo do parâmetro  $b$ .

E, para o cálculo de  $b_i$  utiliza-se a equação:

$$b_i = 0,0778 * \frac{R * T_{ci}}{P_{ci}} \quad (4.9)$$

Equação 4.9: equação para o cálculo do parâmetro  $b_i$ .

Vale lembrar que  $x_i$  representa a fração molar de  $i$ ,  $T_{ci}$  a sua temperatura crítica e  $P_{ci}$  a sua pressão crítica.

Essas equações são utilizadas pelo Hysys para o cálculo das propriedades termodinâmicas dos fluidos analisados e são importantes para que a simulação fique o mais próximo possível da realidade.

### 4.3 Variáveis da Simulação

Depois de finalizada a lista de componentes e escolhido o pacote de dados termodinâmicos pode-se iniciar o processo de simulação. Os fluxogramas representados no capítulo 3 foram montados na aba *Simulation*, e toda simulação foi realizada em estado estacionário, utilizando apenas os balanços de massa e energia.

#### 4.3.1 Extração com Solvente Supercrítico

Feita a montagem do fluxograma da extração, Figura 14, a próxima etapa é definir os parâmetros do processo que serão constantes e quais serão variados para a análise.

- *RAT*:

A corrente do RAT entra no processo de extração com pressão de 1,0 atm (101,3 kPa) e temperatura de 400 °C, mesmas condições que deixa a coluna de destilação atmosférica. Na sequência do processo o RAT passa pela bomba e pelo trocador1, que alteram a sua pressão e temperatura. Após a passagem pelos dois equipamentos, essa corrente passa a ser a carga da torre de extração. Para verificar a influência da temperatura da carga esse parâmetro foi variado, mas a sua pressão permaneceu constante, e igual à pressão no topo da torre de extração, e a vazão mássica também, fixa em 1.000 kg/h;

- *Solvente*:

As condições estão relacionadas com a pressão crítica ( $P_c$ ) e a temperatura crítica ( $T_c$ ) de cada solvente utilizado. Os parâmetros críticos de cada solvente são apresentados na Tabela 8 e, na Tabela 9, são expostos os valores de pressão e temperatura de operação utilizados durante as simulações. A vazão mássica do solvente foi alterada para analisar a influência da razão solvente/carga.

A temperatura e pressão da corrente dos solventes e, conseqüentemente, da torre de extração, foram definidas utilizando uma ferramenta que o software fornece. A partir da elaboração de diagrama de fases dos solventes testados, e da análise das suas condições críticas foi possível escolher a temperatura e a pressão de operação.

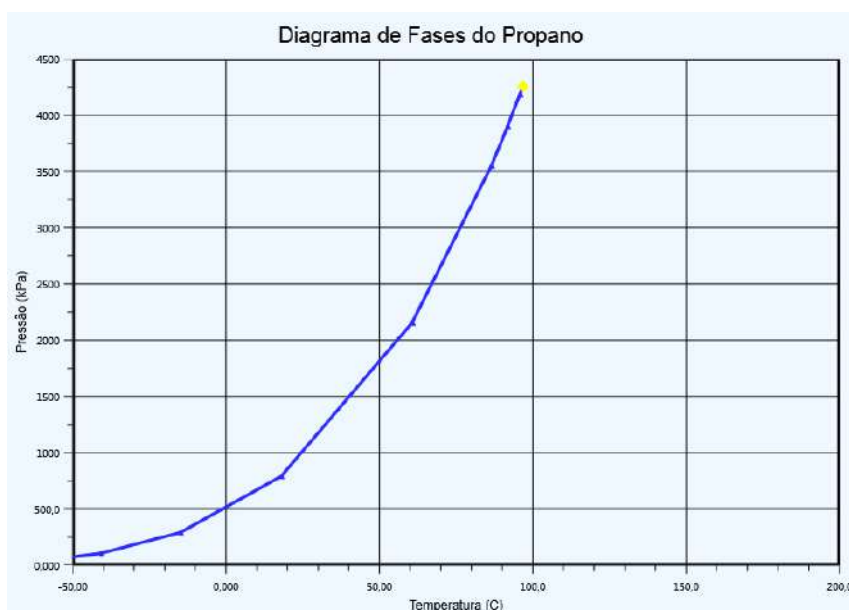


Gráfico 2: Diagrama de fases do propano.



É importante destacar que os Gráficos 2 e 3 representam apenas uma parte do diagrama de fases dos solventes utilizados. Como as parafinas utilizadas apresentam ponto de fusão inferior a -100,0 C foi plotado apenas as regiões gasosa e líquida no diagrama, para não perder a resolução.

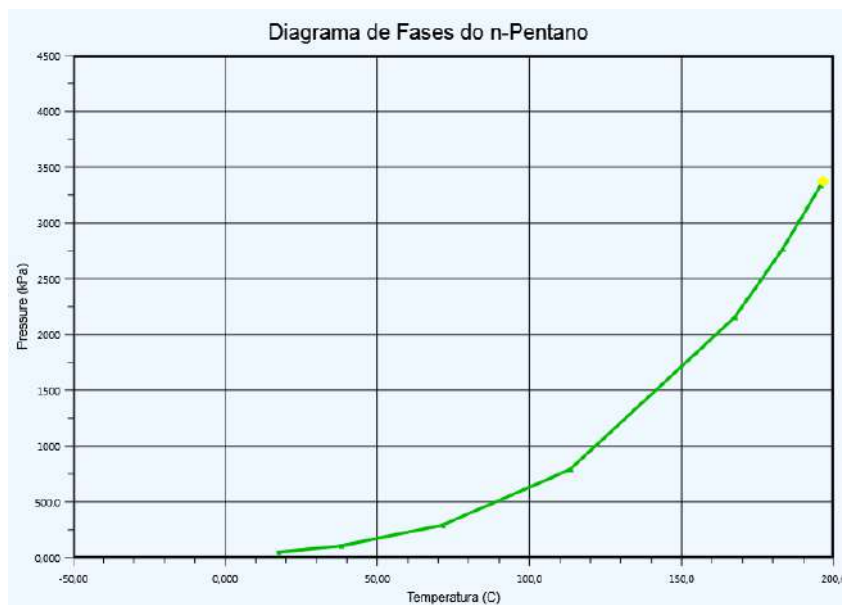


Gráfico 3: Diagrama de fases do n-pentano.

O ponto amarelo destacado ao final da curva entre as fases gás e líquido representa as condições críticas de solvente. Tais dados são exibidos com mais exatidão na Tabela 8.

**Tabela 8** - Temperatura e pressão crítica dos solventes utilizados.

<b>Solvente</b>	<b>Temperatura crítica (°C)</b>	<b>Pressão crítica (kPa)</b>
Propano	96,75	4.256,65
n-Pentano	196,45	3.375,12

Fonte: ASPEN HYSYS.

Diante desses dados é possível definir os valores de pressão e temperatura da corrente solvente e, além disto, definir a pressão de operação da coluna. A forma de diferenciar a região supercrítica da fase líquida é a análise das propriedades do fluido que, como foi mencionado no tópico 2.4.1, devem ser intermediárias entre as propriedades da fase gasosa e da fase líquida.

De forma a garantir que o solvente não deixe a região supercrítica utilizou-se valores de temperatura e pressão com margens para eventuais modificações durante a extração. Para a temperatura foi definida uma margem de

aproximadamente 20%. Já a margem para pressão é bem elevada, sendo superior que 100% inclusive, como uma forma de assegurar que o solvente não irá deixar a condição supercrítica e também para aumentar o rendimento do processo, uma vez que este é diretamente proporcional à pressão (PAULA, 2008).

**Tabela 9** - Temperatura e pressão de operação para os solventes analisados.

<b>Solvente</b>	<b>Temperatura de Operação (°C)</b>	<b>Pressão de Operação (kPa)</b>
Propano	$T_o = 110,00$	$P_o = 11.500,00$
n-Pentano	$T_o = 230,00$	$P_o = 7.500,00$

A pressão da corrente solvente foi chamada de Pressão de Operação ( $P_o$ ) uma vez que esta também representa a pressão no fundo da torre de extração, que é onde o solvente entra na torre. Para finalizar o perfil de pressão do processo de extração, foi definido que a pressão no topo da torre seria igual a ( $P_o - 500$ ), ou seja, 11.000 kPa para o processo com propano e 7.000 kPa para o processo com n-pentano.

Depois de definir todos os parâmetros constantes do processo é importante destacar os que foram variados com o intuito de realizar análise de influência.

**Tabela 10** - Parâmetros que foram analisados na extração.

<b>Corrente</b>	<b>Parâmetros variáveis</b>	
	Temperatura (°C)	Vazão Mássica (kg/h)
Carga	100,00 → 350,00	-
Solvente	-	5.000,00 → 20.000,00

Tendo especificado todos os parâmetros das correntes que entram na torre de extração podemos caracterizar a mesma.

Utilizou-se uma *Absorber Column* para realizar a extração com solvente. O Hysys tem como padrão tal equipamento com 10 estágios, e esse valor não foi alterado. Como forma de maximizar o rendimento do processo de extração, optou-se por definir a pressão no topo da torre de extração 500 kPa inferior à pressão no fundo. A ideia desse gradiente de pressão é maximizar o rendimento da extração através do aumento do poder de solvatação do solvente no fundo da torre, local onde a fração mais pesada do RAT se concentra (CARRILHO; TAVARES; LANÇAS, 2000).

O poder de solvatação do fluido supercrítico apresenta uma relação direta com a sua densidade, sendo essa extremamente dependente da pressão (CARRILHO; TAVARES; LANÇAS, 2000). Então foi elaborada a Tabela 11, com propriedades do propano para exemplificar as características intermediárias dos fluidos supercríticos e expor a relação entre a sua densidade e a pressão do sistema.

**Tabela 11** - Densidade e viscosidade do propano em diferentes estados físicos.

Propano	Gás		Líquido		Estado Supercrítico		Estado Supercrítico	
	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)
	25,0	101,3	25,0	1.000,0	110,00	11.000,0	110,0	11.500,0
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1,8332		492,6551		384,1626		389,9144	
Viscosidade (cP)	0,0082		0,0999		0,0430		0,0435	

Fonte: ASPEN HYSYS.

A variação da pressão na torre de extração também foi analisada e sua influência será exposta no próximo capítulo.

Uma excelente vantagem do processo de extração com fluidos supercríticos é a facilidade que estes apresentam para serem separados dos outros compostos (VARGAS, 2005). No fluxograma proposto a recuperação do solvente ocorre com apenas um trocador de calor e um tanque de flash.

A recuperação do propano na corrente extrato está descrita na Figura 18. O trocador2 aumenta a temperatura até 180,0 °C e o flash1 realiza uma queda de pressão de 10.000 kPa.

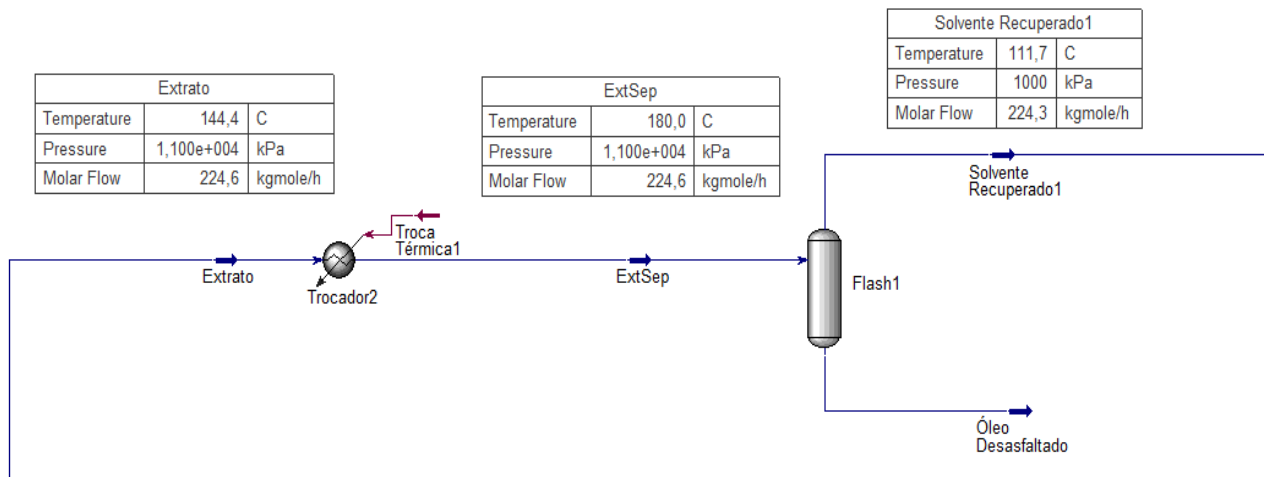


Figura 18 - Condições para a separação do solvente recuperado1 na extração com propano.

As condições utilizadas para a separação do solvente na corrente refinado foram semelhantes, ou seja, o trocador3 elevou a temperatura até 180,0 °C e o flash2 realizou uma queda de pressão de 10.500 kPa, uma vez que a pressão do fundo da torre era 500 kPa superior à do topo.

A recuperação do n-pentano na corrente extrato está ilustrada na Figura 19. Neste caso a corrente foi resfriada até 220,0 °C e depois sofreu uma queda de pressão de 6.000 kPa no flash1.

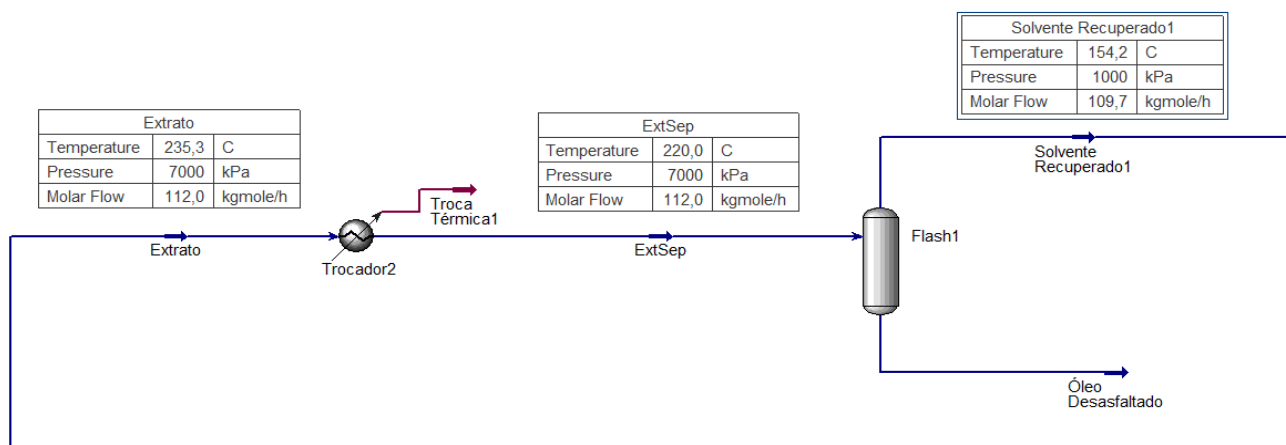


Figura 19 - Condições para a separação do solvente recuperado1 na extração com n-pentano.

Para recuperar o n-pentano da corrente refinado, o trocador3 aqueceu a corrente até 250,0 °C e foi realizada uma queda de pressão de 6.500 kPa no flash2.

Depois de separado o solvente, as correntes solvente recuperado<sup>1</sup> e solvente recuperado<sup>2</sup> foram misturadas e passaram pelo compressor e pelo trocador<sup>4</sup> para voltarem as condições iniciais  $T_o$  e  $P_o$  e serem recicladas ao processo.

#### 4.3.2 Destilação a Vácuo

Depois de montado o fluxograma da Figura 17, pode-se definir os parâmetros para o processo de destilação a vácuo.

- *RAT:*

Os parâmetros escolhidos para a corrente de resíduo atmosférico foram os mesmos utilizados durante a extração, ou seja, pressão de 101,3 kPa, temperatura de 400,0 °C e vazão de 1.000 kg/h;

- *Vapor Diluente:*

O vapor d'água que é usado para diluir o RAT entra no sistema a 200,0 °C e 1.000,0 kPa, sendo esses parâmetros constantes. Já a sua vazão mássica foi alterada durante o processo com o intuito de analisar a influência do grau de diluição no processo;

- *Alimentação:*

Depois de passar pelo diluidor e pelo forno, a mistura entre RAT e vapor d'água apresenta temperatura de 300,0 °C e pressão de 9,33 kPa, e está pronta para ser alimentada à coluna de destilação a vácuo;

- *Vapor de Arraste:*

Foram utilizados os mesmo valores de pressão e temperatura para as correntes de vapor ( $P = 1.000,0$  kPa e  $T = 200,0$  °C). A vazão mássica do vapor de arraste foi outro parâmetro que foi variado para sua análise.

Além das vazões mássicas do vapor diluente e do vapor de arraste, o terceiro parâmetro analisado foi a vazão molar da retirada lateral que passa pelo trocador de calor anexo a coluna.

**Tabela 12** - Parâmetros que foram analisados na destilação a vácuo.

Corrente	Parâmetros variáveis	
	Vazão Mássica (kg/h)	Vazão Molar (kgmol/h)
Vapor	200,00 → 2.000,00	-
Vapor de Arraste	200,00 → 2.000,00	-
Retirada lateral	-	3,00 → 7,00

Especificados todos os parâmetros das correntes que entram na coluna de destilação a vácuo, é possível então seguir para a definição dos parâmetros de operação da mesma.

O exemplo da Figura 16, no tópico 3.2.2, foi utilizado como base para o processo de destilação a vácuo. Para comparar com o processo de extração e que o equipamento fosse o mais próximo possível, foi utilizado também uma *Absorber Column* com 10 estágios e operando com pressão de 70 mmHg (9,33 kPa) no fundo e 50 mmHg (6,66 kPa) no topo.

Uma pequena diferença entre as colunas utilizadas em cada processo foi que, no caso da destilação a vácuo, utilizou-se um trocador de calor anexo à coluna, que tem função similar a um condensador. Esse trocador é alimentado por uma retirada lateral, de vazão variável, que ocorre no estágio 3 da coluna. A corrente é então resfriada até 35,0 °C e retorna à coluna no estágio 1.

Realizada a destilação, a corrente de produto de topo passa pelo expensor, com o intuito de elevar a pressão da corrente até 101,3 kPa. Ao passar pelo trocador, ocorre um resfriamento até 120,0 °C. A ideia desta etapa é resfriar os componentes que saíram no topo da coluna para condensar a fração orgânica e facilitar a sua separação do vapor d'água.

Por último, o processo de destilação é encerrado com a separação entre as fases líquida, destilado, e gasosa, vapor d'água, que ocorre no flash.

#### **4.4 Análise Comparativa**

Depois de realizadas todas as simulações, restava qualificar os produtos obtidos e conferir se os processos propostos são capazes de gerar produtos próximos aos derivados do petróleo já estabelecidos e produzidos durante o refino.

Para esta etapa foi necessário recorrer a dados da literatura onde são apresentadas curvas de destilação de derivados do petróleo.

O óleo desasfaltado é uma das possíveis matérias-primas para o craqueamento fluido catalítico (FCC) (PAULA, 2008). Então foi realizada a comparação entre o óleo obtido no processo de extração com os dados da literatura da alimentação de uma unidade de FCC.

Na Tabela 13 são apresentados os dados da destilação, segundo a norma técnica ASTM D86, da corrente que alimenta o craqueamento fluido catalítico da *Lindsey Oil Refinery*, refinaria localizada na Inglaterra, da empresa Total S.A.

**Tabela 13** – Destilação ASTM D86 para a corrente de alimentação do FCC.

<b>Volume destilado (%)</b>	<b>T (°C)</b>
0,00	325,00
5,00	352,66
10,00	373,40
20,00	405,32
30,00	429,25
40,00	443,62
50,00	453,19
60,00	459,57
70,00	469,15
80,00	485,10
90,00	520,21
95,00	564,89
100,00	596,80

Fonte: Adaptado de *An Investigation on the Feasibility of Simulation the Distillation Curves and ASTM Distillation Temperature*. CHASIB. 2017.

O gasóleo de vácuo é o principal produto do processo de destilação com pressões reduzidas, e parece lógico comparar o produto obtido durante as simulações da destilação com dados do gasóleo de vácuo de algumas refinarias existentes.

A Tabela 14 expõem dados obtidos a partir da destilação, segundo a norma técnica ASTM D2887, do gasóleo de vácuo obtido a partir de três petróleos diferentes, o CPC (*Caspian Pipeline Consortium*) proveniente do Cazaquistão, o REBCO (*Russia Export Blend Crude Oil*) da Rússia e o petróleo do Azerbaijão.

**Tabela 14** – Curvas de destilação ASTM D2887 do gasóleo de vácuo.

Fração mássica (%)	Temperatura (°C)		
	CPC – Cazaquistão	REBCO – Rússia	Oil blend - Azerbaijão
0,00	317,00	346,00	358,00
5,00	337,00	369,00	377,00
10,00	346,00	378,00	384,00
20,00	363,00	394,00	399,00
30,00	380,00	410,00	413,00
40,00	397,00	425,00	427,00
50,00	414,00	441,00	441,00
60,00	433,00	456,00	456,00
70,00	452,00	473,00	471,00
80,00	475,00	491,00	489,00
90,00	500,00	511,00	509,00
95,00	516,00	523,00	522,00
100,00	540,00	541,00	541,00

Fonte: Adaptado de *It's possible to derive TBP from partial distillation data*. STRATIEV et al. 2011.

A comparação entre os dados das Tabelas 13 e 14 e os produtos obtidos foi feita utilizando uma ferramenta do Hysys chamada *Petroleum Assay*. Essa opção do simulador é capaz de criar tabelas semelhantes às apresentadas e, com essas tabelas, foi possível gerar curvas comparativas entre os produtos das simulações e os dados de derivados do petróleo citados acima.



## Capítulo V – RESULTADOS

De acordo com os relatos das etapas anteriores à simulação e detalhado como elas foram realizadas, é possível então expor os resultados obtidos. De forma a facilitar o entendimento, este capítulo manteve a divisão geral do trabalho entre extração com solvente em estado supercrítico, dividindo-se essa parte entre os dois solventes utilizados, e destilação a vácuo.

No final deste capítulo, é apresentada a comparação entre os produtos obtidos nas simulações e os dados das correntes de alimentação de uma unidade de FCC e do gasóleo de vácuo de algumas refinarias existentes.

### 5.1 Extração com Solventes Supercríticos

Para facilitar a comparação entre os resultados obtidos, foram definidas algumas condições básicas para o processo de extração. Inicialmente, foi realizada uma pequena comparação entre os resultados obtidos a partir da extração com propano e com n-pentano onde foram usados os parâmetros base. Posteriormente, os parâmetros variáveis, definidos no tópico 4.3.1, foram alterados de forma a analisar a sua influência no processo.

A definição dos parâmetros da Tabela 15 serviu como análise inicial do rendimento do processo de extração para cada solvente analisado.

**Tabela 15** - Parâmetros constantes para a análise inicial.

Solvente	Corrente	Equipamento	Parâmetros base				
			Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão (kg/h)	Pressão de Topo (kPa)	Pressão de Fundo (kPa)
Propano	RAT	-	400,00	101,32	1.000,00	-	-
	Carga	-	300,00	11.000,00	1.000,00	-	-
	Solvente	-	110,00	11.500,00	10.000,00	-	-
	-	Torre de Extração	-	-	-	11.000,00	11.500,00
Pentano	RAT	-	400,00	101,32	1.000,00	-	-
	Carga	-	300,00	7.000,00	1.000,00	-	-
	Solvente	-	230,00	7.500,00	8.000,00	-	-
	-	Torre de Extração	-	-	-	7.000,00	7.500,00

Com os dados da Tabela 15 a simulação foi executada e as correntes provenientes da torre de extração apresentaram as seguintes condições:

**Tabela 16** - Correntes provenientes da torre de extração.

Pseudo componente	Carga	Extração com Propano		Extração com n-Pentano	
		Extrato	Rafinado	Extrato	Rafinado
		Vazão (kg/h)			
NBP[0]449*	17,10	16,81	0,29	17,10	0,00
NBP[0]488*	20,99	17,20	3,79	20,99	0,00
NBP[0]523*	86,44	41,36	45,08	86,44	0,00
NBP[0]553*	190,73	44,79	145,94	190,73	0,00
NBP[0]585*	251,17	25,12	226,05	251,17	0,00
NBP[0]617*	207,40	7,78	199,61	207,39	0,01
NBP[0]649*	125,18	1,61	123,58	125,05	0,13
NBP[0]681*	65,03	0,29	64,74	50,36	14,67
NBP[0]718*	35,95	0,04	35,91	12,01	23,94
Total	1.000,00	155,01	844,99	961,24	38,76

A partir destes resultados é possível calcular o rendimento mássico apresentando pelo processo de extração utilizando os parâmetros base.

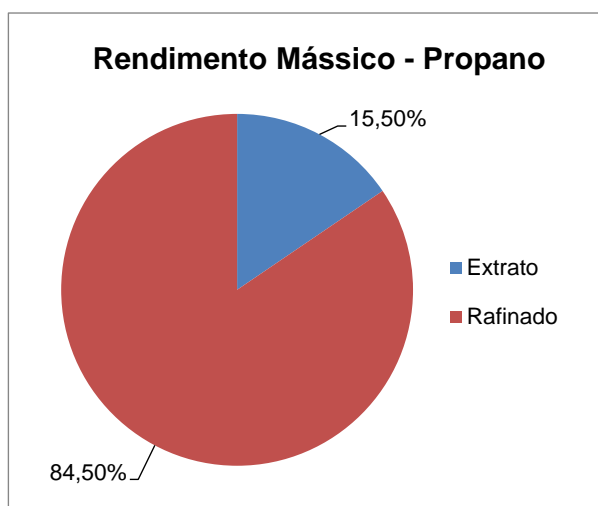


Gráfico 4: Rendimento mássico da extração com propano.

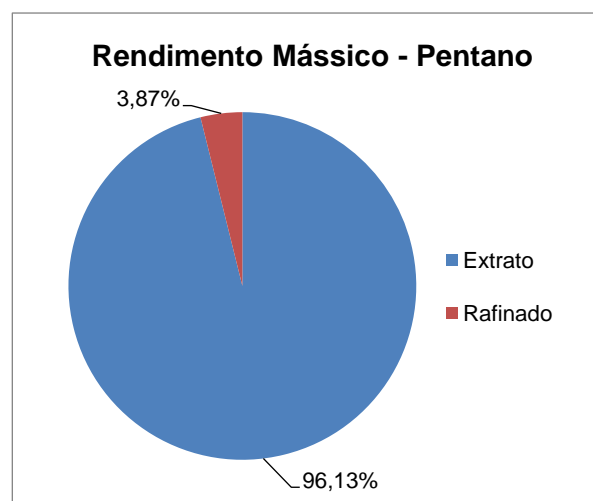


Gráfico 5: Rendimento mássico da extração com n-pentano.

### 5.1.1 Extração com Propano Supercrítico

Foi realizada uma análise da influência dos fatores mencionados no tópico 4.3.1, temperatura da carga e vazão do solvente utilizado, para encontrar as condições ótimas para operação do processo de extração.

Durante a análise de cada um dos parâmetros os demais permaneceram constantes e iguais aos valores definidos como parâmetros base, ou seja, temperatura da carga igual a 300 °C e vazão de propano de 10.000 kg/h.

1º) Temperatura da Carga: foram testados valores entre 100 °C e 350 °C, variando 50°C a cada análise, e os resultados obtidos foram:

**Tabela 17** - Análise de influência da temperatura da carga na extração com propano.

	Temperatura (°C)					
	100,00	150,00	200,00	250,00	300,00	350,00
Pseudo componente	Vazão Mássica do Extrato (kg/h)					
NBP[0]449*	16,85	16,84	16,84	16,83	16,81	16,78
NBP[0]488*	17,39	17,39	17,39	17,32	17,20	17,01
NBP[0]523*	40,40	41,15	41,64	41,72	41,36	40,55
NBP[0]553*	39,64	41,75	43,41	44,47	44,79	44,33
NBP[0]585*	19,16	21,07	22,78	24,19	25,12	25,48
NBP[0]617*	4,90	5,68	6,45	7,18	7,78	8,20
NBP[0]649*	0,81	0,99	1,20	1,41	1,61	1,78
NBP[0]681*	0,11	0,14	0,19	0,24	0,29	0,34
NBP[0]718*	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,06
Total	139,26	145,04	149,91	153,40	155,01	154,52

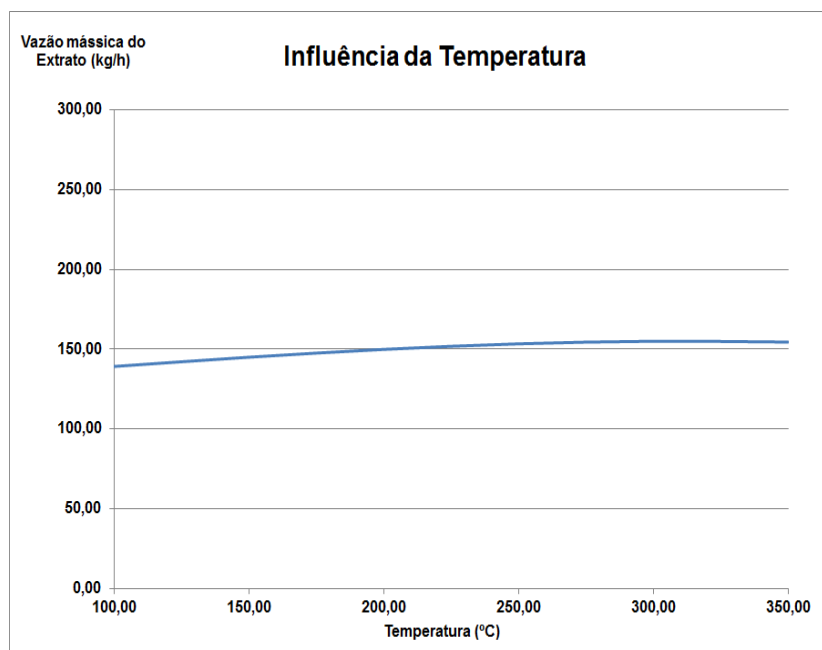


Gráfico 6: Evolução da vazão mássica obtida em função da temperatura da carga.

Observando a Tabela 17 e o Gráfico 6 é possível notar que a temperatura da carga é um parâmetro que afetou pouco no resultado final. É possível notar uma região ótima próxima a temperatura de 300 C. Apesar da queda de rendimento quando foram testadas temperaturas inferiores a 250 °C foi na faixa entre 100 °C e 200 °C que se extraiu a maior quantidade das frações leves do RAT, NBP[0]449 e NBP[0]488. O aumento da temperatura até 300 °C representou um aumento no rendimento mássico, porém, aumento esse impulsionado pelas frações intermediárias e pesadas do RAT.

2º) Vazão de Propano: este parâmetro foi mais difícil de ser definido, uma vez que é possível encontrar o uso de diferentes valores para a razão solvente/carga na literatura. Foi feita uma variação dessa razão de 5 até 20, o que representa uma vazão mássica de propano entre 5.000 kg/h e 20.000 kg/h, e os resultados obtidos foram os seguinte:

**Tabela 18** - Análise de influência da vazão de propano na extração.

	Vazão de Propano (kg/h)					
	5.000,00	8.000,00	10.000,00	15.000,00	18.000,00	20.000,00
Pseudo componente	Vazão Mássica do Extrato (kg/h)					
NBP[0]449*	14,18	16,36	16,81	17,06	17,12	17,13
NBP[0]488*	10,53	15,32	17,20	19,64	20,38	20,61
NBP[0]523*	20,44	33,49	41,36	57,33	66,03	70,39
NBP[0]553*	20,92	34,74	44,79	64,16	81,00	90,96
NBP[0]585*	11,27	18,84	25,12	33,64	44,71	51,55
NBP[0]617*	3,26	5,56	7,78	9,39	13,17	15,54
NBP[0]649*	0,61	1,08	1,61	1,70	2,57	3,13
NBP[0]681*	0,10	0,18	0,29	0,26	0,43	0,55
NBP[0]718*	0,01	0,02	0,04	0,03	0,06	0,08
Total	81,34	125,58	155,01	203,21	245,47	269,93

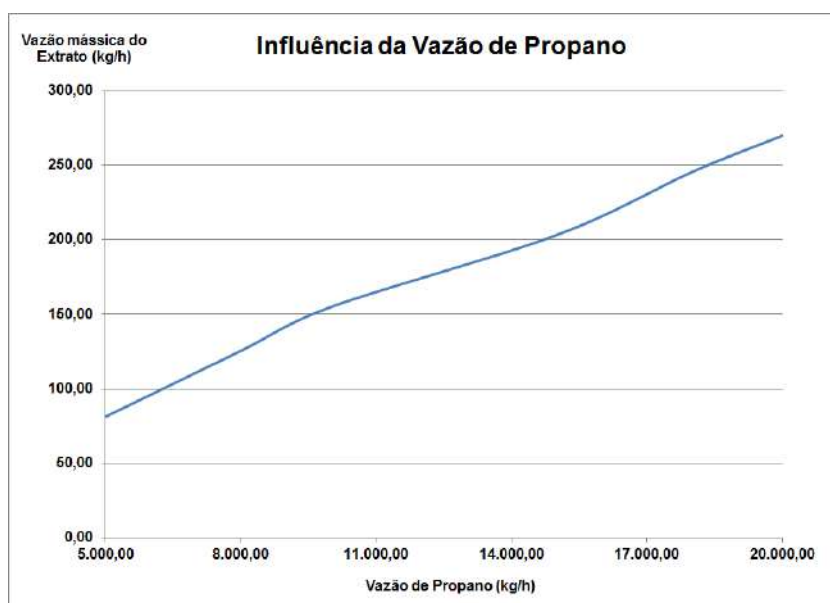


Gráfico 7: Evolução da vazão mássica obtida em função da vazão de propano.

O Gráfico 7 mostra a grande influência da vazão de propano na quantidade de derivados do petróleo obtidos no extrato. De forma geral, quanto mais propano injetado no fundo da coluna maior é a massa de derivados do petróleo obtida no extrato.

Pela Tabela 18 é possível analisar quais frações do petróleo sofrem mais influência do aumento na vazão de propano. As frações mais leves, NBP[0]449 e NBP[0]488, se aproximam de uma extração de 100% enquanto que as frações intermediárias, NBP[0]523, NBP[0]553 e NBP[0]585 sofrem aumentos significativos.

### 5.1.2 Extração com n-Pentano Supercrítico

Na extração com n-pentano em condições supercríticas foi estudada a influência dos mesmos parâmetros da análise com propano. Para a análise de cada um dos parâmetros, os demais permaneceram constantes e iguais aos valores definidos como parâmetros base, ou seja, temperatura da carga igual a 300 °C e vazão de n-pentano de 8.000 kg/h.

1º) Temperatura da Carga: novamente foram testados valores entre 100 °C e 350 °C, e os resultados obtidos foram:

**Tabela 19** - Análise de influência da temperatura da carga na extração com n-pentano.

	Temperatura (°C)					
	100,00	150,00	200,00	250,00	300,00	350,00
Pseudo componente	Vazão Mássica do Extrato (kg/h)					
NBP[0]449*	17,10	17,10	17,10	17,10	17,10	17,10
NBP[0]488*	20,99	20,99	20,99	20,99	20,99	20,99
NBP[0]523*	86,44	86,44	86,44	86,44	86,44	86,44
NBP[0]553*	190,73	190,73	190,73	190,73	190,73	190,73
NBP[0]585*	251,17	251,17	251,17	251,17	251,17	251,17
NBP[0]617*	207,38	207,39	207,39	207,39	207,39	207,39
NBP[0]649*	121,22	124,42	124,96	125,05	125,05	124,61
NBP[0]681*	30,26	38,54	46,42	53,54	50,36	41,91
NBP[0]718*	6,97	8,64	10,32	12,06	12,01	11,11
Total	932,27	945,42	955,53	964,49	961,25	951,46

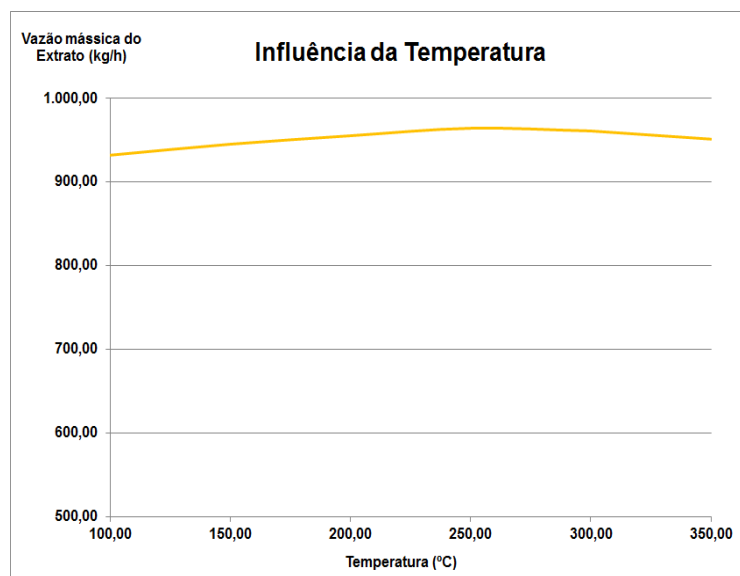


Gráfico 8: Evolução da vazão mássica obtida em função da temperatura da carga.

A análise da temperatura da carga apresentou comportamentos semelhantes tanto na extração com propano quanto na extração com n-pentano. O aumento da temperatura resulta em um aumento de rendimento até o valor de 250 °C, depois disso ao aumentar a temperatura da carga, a vazão de extrato obtida diminui. Esse crescimento no rendimento ocorre devido à maior extração das frações mais pesadas da carga, NBP[0]649, NBP[0]681 e NBP[0]718, e a queda na vazão de extrato para temperatura superiores à 250 °C ocorre graças aos mesmos compostos.

## 2º) Vazão de n-Pentano:

**Tabela 20** - Análise de influência da vazão de n-pentano na extração.

	Vazão de n-Pentano (kg/h)			
	3.000,00	5.000,00	8.000,00	10.000,00
Pseudo componente	Vazão Mássica do Extrato (kg/h)			
NBP[0]449*	17,10	17,10	17,10	17,10
NBP[0]488*	20,89	20,99	20,99	20,99
NBP[0]523*	82,27	86,44	86,44	86,44
NBP[0]553*	150,37	190,68	190,73	190,73
NBP[0]585*	137,55	248,58	251,17	251,17
NBP[0]617*	75,96	163,45	207,39	207,40
NBP[0]649*	30,93	59,76	125,04	125,18
NBP[0]681*	11,37	20,49	49,74	65,03
NBP[0]718*	4,24	7,07	11,90	30,64
Total	530,68	814,57	960,51	994,68

A ideia inicial era utilizar os mesmo valores de vazão tanto para o propano quanto para o n-pentano, porém, um problema foi encontrado durante essa análise. Como as simulações com n-pentano resultaram em uma extração muito grande dos derivados do petróleo, ao aumentar-se a sua vazão praticamente a totalidade da carga passou a ser obtida na corrente extrato.

Desta forma, quando foi testada a vazão de 15.000 kg/h de n-pentano o software não conseguia encontrar uma solução, uma vez que toda a carga estava sendo extraída e a corrente refinado tendia a zero. Este problema impossibilitou as simulações para as vazões de 15.000 kg/h, 18.000 kg/h e 20.000 kg/h, porém, para que a análise não fosse realizada apenas com três pontos, uma simulação extra, com 3.000 kg/h de n-pentano, foi realiza.

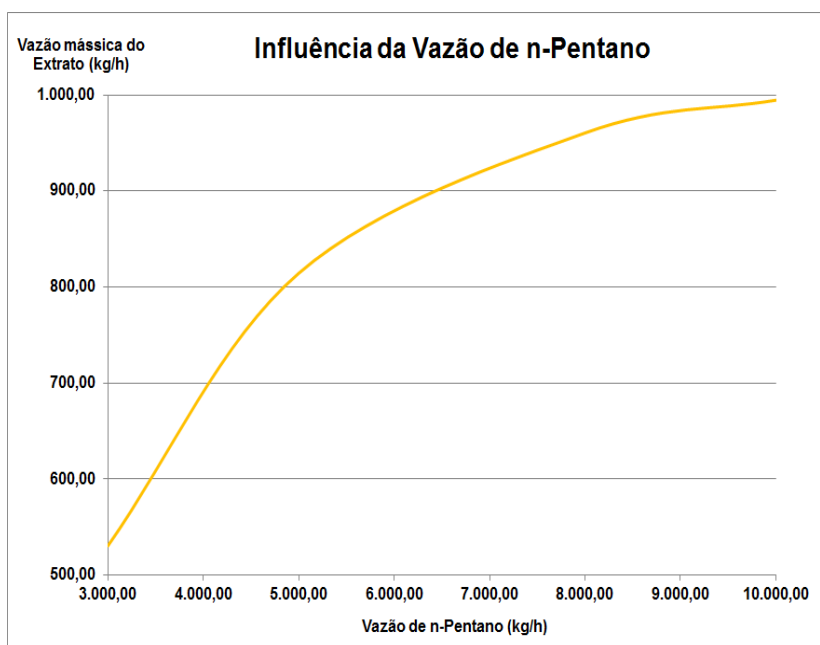


Gráfico 9: Evolução da vazão mássica obtida em função da vazão de n-pentano.

O Gráfico 9 e a Tabela 20 mostram a elevada influência da vazão de n-pentano no processo de extração do RAT. Um fato a ser mencionado é que conforme a vazão de n-pentano aumenta o resíduo é praticamente solubilizado no produto extrato, o que prejudica o processo uma vez que diminui a separação entre as frações mais e menos valiosas.



### 5.1.3 Análises Complementares à Extração

Foram estudados e analisados de forma complementar outros dois parâmetros. A partir dos parâmetros base para o propano ( $T_{\text{Carga}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e vazão de propano de 10.000 kg/h) foram testados diferentes valores para a pressão de operação da torre de extração, com o objetivo de analisar o comportamento da corrente de óleo desasfaltado.

Para os mesmos parâmetros base e propano como solvente, foi realizada uma análise no processo de separação do solvente, tanto da corrente de extrato, quanto da corrente refinado. Essas duas análises complementares foram realizadas apenas para o processo de extração com propano, uma vez que o mesmo pareceu ser mais interessante do ponto de vista da qualidade dos produtos obtidos.

1º) Pressão de Operação da Torre de Extração: foram realizados 10 testes diferentes para os valores da pressão de topo e de fundo da torre de extração, e cada par de colunas do Gráfico 10 representa um dos testes realizados

As colunas azuis indicam a pressão no topo, nunca superiores às colunas vermelhas, que indicam a pressão no fundo. O eixo vertical da esquerda indica as pressões escolhidas. Já o eixo vertical da direita representa a vazão mássica obtida de óleo desasfaltado em cada teste realizado, detalhada pelo gráfico verde.

O par de colunas número 4 representa a configuração escolhida para as simulações, pressão de topo de 11.000 kPa e pressão de fundo de 11.500 kPa.

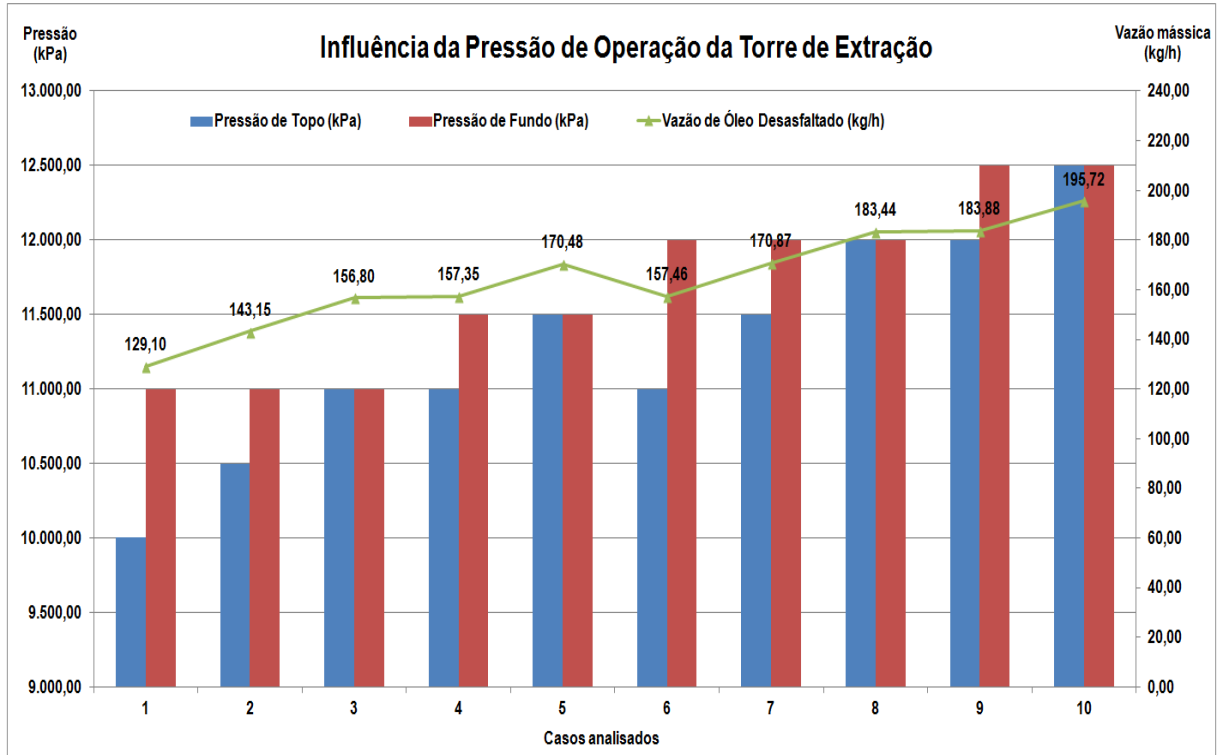


Gráfico 10: Testes para avaliar a influência da pressão de operação da torre de extração.

Observando o caso 4, que foi o utilizado nas simulações, e o 3 é possível notar que uma pressão maior no fundo da torre de extração não altera significativamente a vazão de óleo obtida. Outra observação possível a partir do Gráfico 10 é que quanto maior for a pressão no topo da torre maior será a vazão de óleo obtida. Porém, geralmente maiores vazões significam perda em qualidade.

O acréscimo na vazão de óleo desasfaltado obtida nos processos com maiores pressões de topo pode ser explicado pelo aumento da temperatura nessa região da torre, efeito intrínseco ao aumento da pressão. Temperaturas maiores no topo da coluna resultam numa diminuição da densidade e da viscosidade das frações do petróleo, o que facilita o processo de solvatação destas por parte do solvente.

Uma pequena comparação foi realizada de forma a analisar a qualidade dos produtos obtidos. A configuração utilizada nas simulações, caso número 4, foi comparada ao caso número 5, que simboliza uma torre com  $P_{\text{topo}} = 11.500 \text{ kPa}$  e  $P_{\text{fundo}} = 11.500 \text{ kPa}$ .

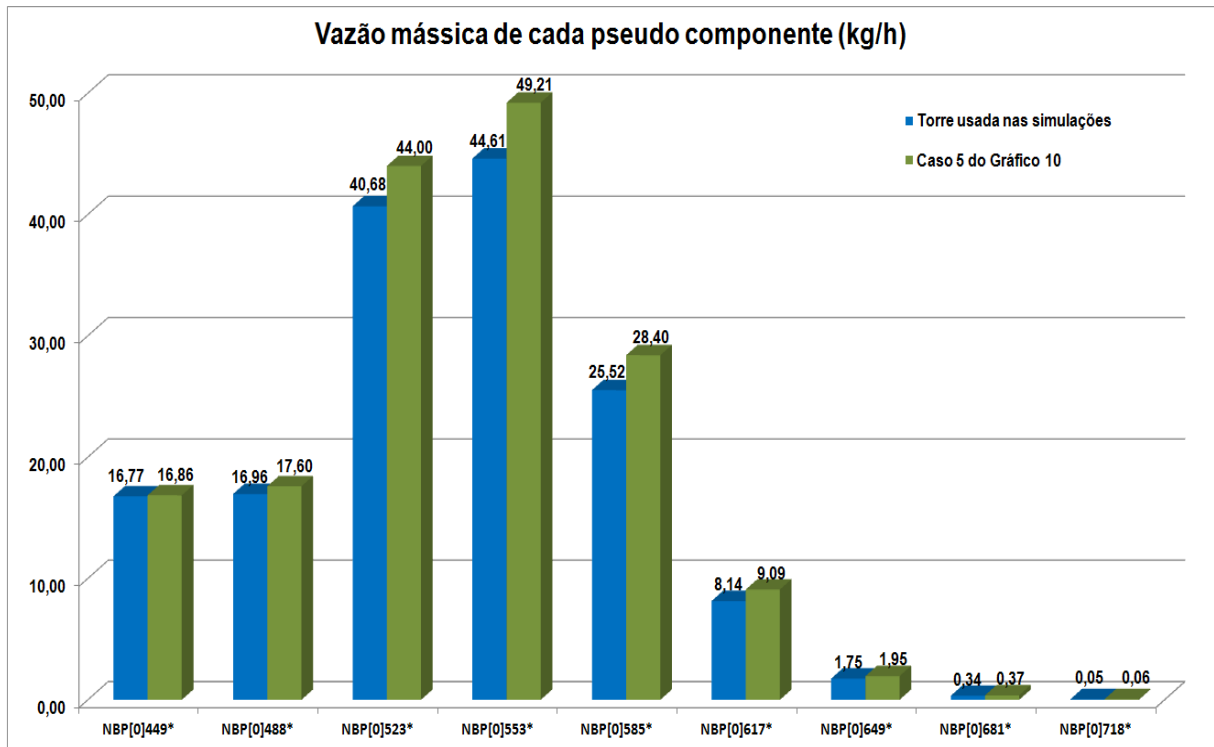


Gráfico 11: Comparação entre os pseudos componentes de cada óleo desasfaltado.

Observando o Gráfico 11 é fácil notar que as frações intermediárias, principalmente NBP[0]523, NBP[0]553 e NBP[0]585 que geram o aumento da vazão mássica de óleo desasfaltado. Ao utilizar coluna de extração com maiores pressões de topo, o RAT diminui de densidade e viscosidade, o que aumenta a capacidade do solvente de extrair estas frações mais pesadas. Matematicamente, isto resulta em um rendimento maior do processo, porém, quimicamente, representa um óleo desasfaltado de pior qualidade.

2º) Etapa de separação do solvente: Depois da obtenção das correntes extrato e refinado, foi realizada uma pequena análise do processo de separação do solvente. Duas etapas compõem esse processo, a passagem por um trocador de calor e a separação propriamente dita em um tanque de flash. O objetivo é realizar uma análise das correntes de topo (solvente recuperado) e fundo (frações do petróleo) em diferentes condições operacionais no trocador e no tanque de flash.

Para a separação da corrente de extrato, definiu-se que o trocador2 iria aquecer essa corrente até 180 °C e o flash1 trabalharia com uma queda de pressão de 10.000 kPa. Tais condições foram especificadas na secção 4.3.1, mais

precisamente na Figura 18. A decisão por estas condições foi feita após alguns casos serem testados e analisados.

O primeiro parâmetro testado foi como o trocador2 deveria operar. O Gráfico 12 apresenta as vazões mássicas do propano, e dos dois pseudos componentes mais leves, na corrente solvente recuperado1 em função da operação escolhida para o trocador2.

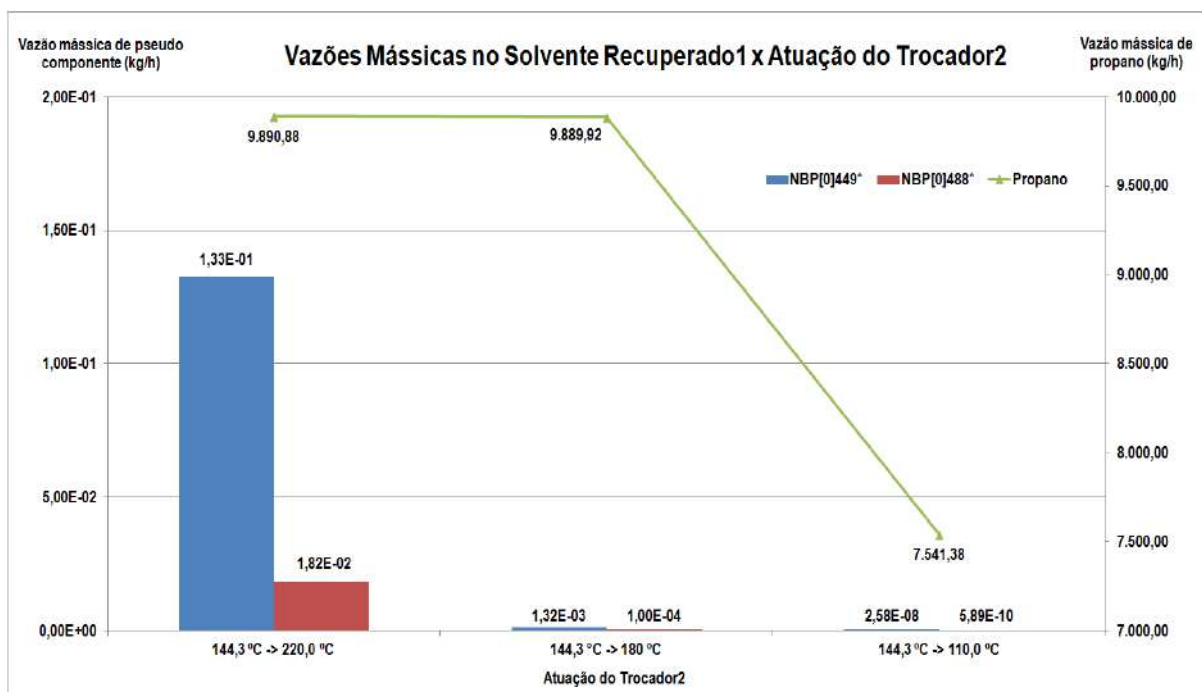


Gráfico 12: Análise das vazões mássicas obtidas no solvente recuperado1 em função da operação do trocador2.

A primeira operação testada para o trocador2 foi um aquecimento até 220,0 °C. Seguindo tal procedimento obteve-se uma corrente de solvente recuperado1 com 9.890,88 kg/h de propano, porém com uma vazão do pseudo componente NBP[0]449 de 0,133 kg/h.

O segundo teste, um aquecimento até 180,0 °C, forneceu uma vazão de propano de 9.889,92 kg/h e uma vazão de NBP[0]449 de 0,0013 kg/h.

No terceiro teste a corrente de extrato foi resfriada até 110 °C, resultando em uma pureza elevada, com vazão de NBP[0]449 de  $2,58 \cdot 10^{-8}$  kg/h, porém, com uma vazão de propano de apenas 7.541,38 kg/h.

Diante dessa dualidade entre recuperar mais propano ou manter o grau pureza do mesmo, optou-se por realizar a operação intermediária, aquecendo a corrente de extrato até 180,0 °C antes de entrar no tanque de flash.

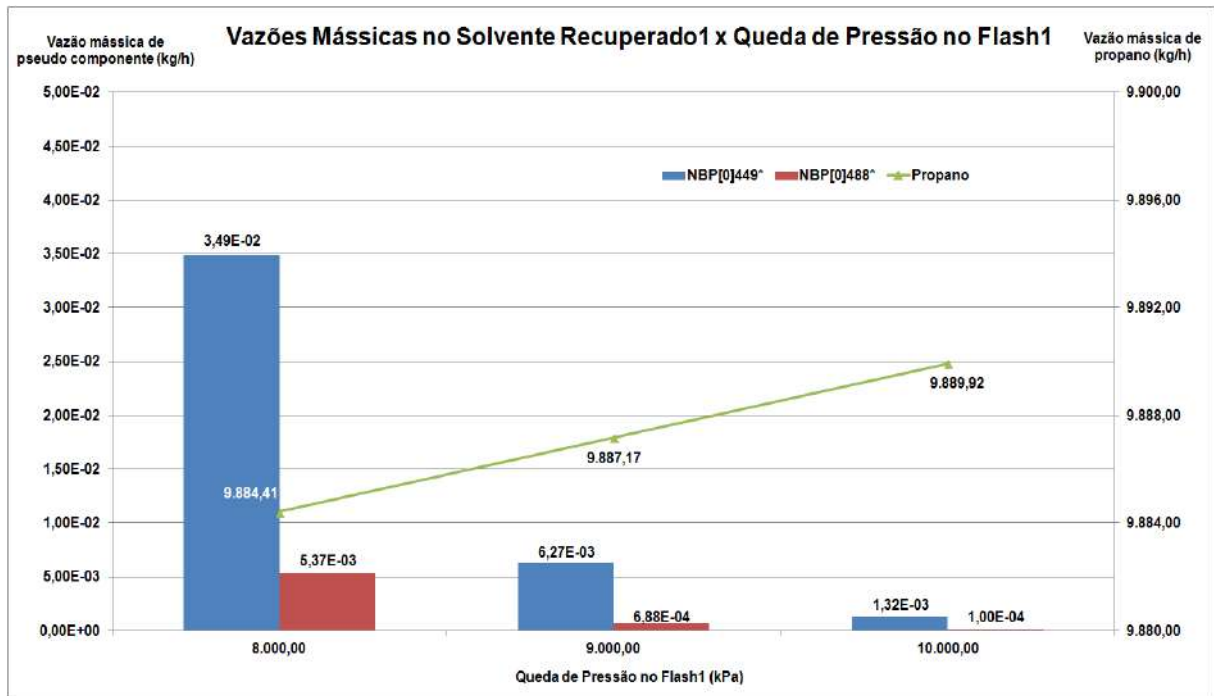


Gráfico 13: Análise do efeito da queda de pressão no flash1.

A análise do Gráfico 13 indica que, quanto maior for a queda de pressão no flash1, maior será a vazão mássica de propano recuperado. Além disso, outro fato positivo é que a pureza desse solvente será maior, uma vez que a vazão mássica dos pseudos componentes diminui com o aumento da queda de pressão.

Apenas os dois pseudos componentes mais leves foram analisados, tanto para a operação do trocador2 quanto para a escolha da queda de pressão do flash1, porque os demais seguem o mesmo comportamento e apresentam vazões mássicas bem inferiores.

Para a recuperação do propano presente na corrente refinado decidiu-se operar com um aquecimento até 180,0 °C no trocador3 e uma queda de pressão de 10.500 kPa no tanque flash2. Os testes realizados indicaram que essas condições seriam as ideais.

O Gráfico 14 apresenta diferentes condições de operação para o trocador3 e as vazões de propano, e dos quatro pseudos componentes mais leves, obtidas na corrente solvente recuperado2.

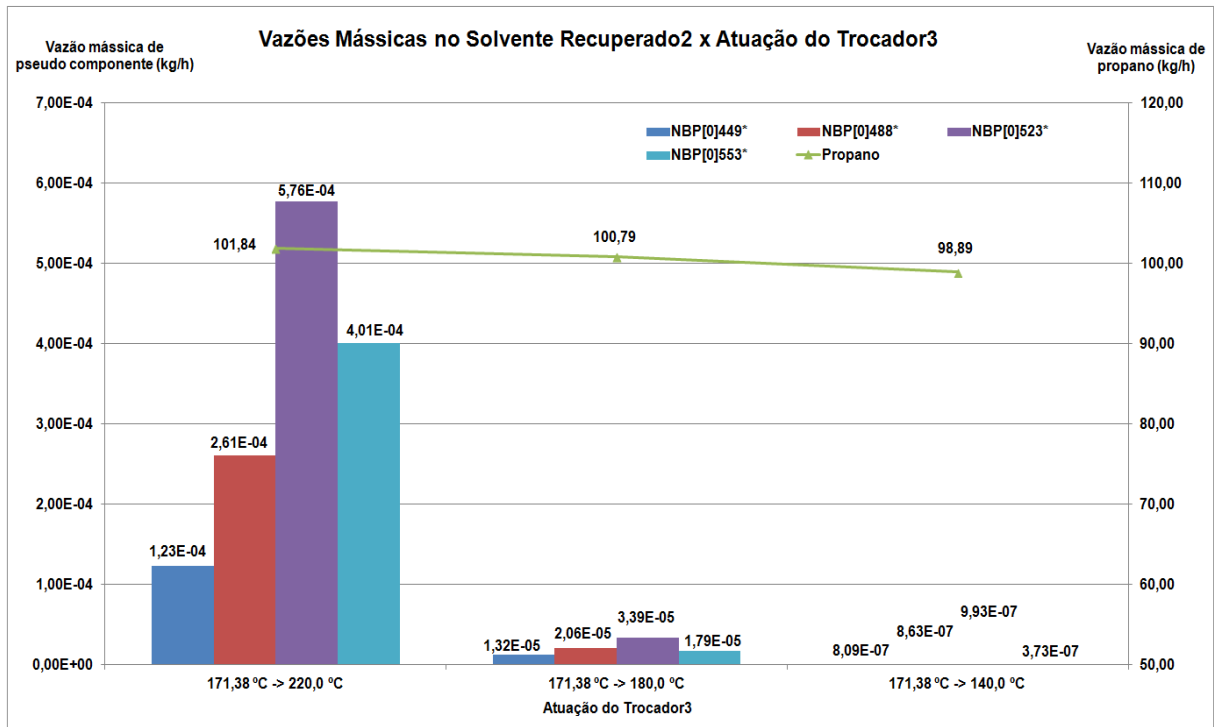


Gráfico 14: Análise das vazões mássicas obtidas no solvente recuperado2 em função da operação do trocador3.

A primeira operação testada para o trocador3 foi um aquecimento até 220,0 °C. A corrente solvente recuperado2 apresentou vazão mássica de propano de 101,84 kg/h e uma vazão do pseudo componente NBP[0]523 de  $5,76 \cdot 10^{-4}$  kg/h.

O segundo teste, um aquecimento até 180,0 °C forneceu uma vazão de propano de 100,79 kg/h com uma vazão de NBP[0]523 de  $3,39 \cdot 10^{-5}$  kg/h.

Já o último teste, quando se resfriou a corrente de refinado até 140 °C, resultou numa corrente de solvente recuperado2 com vazão de NBP[0]523 de  $9,93 \cdot 10^{-7}$  kg/h e com uma vazão de propano de 98,89 kg/h.

Essa análise possui o mesmo tipo de dualidade encontrada na separação do propano da corrente extrato e, novamente, foi mantido um valor intermediário, evitando a perda excessiva de propano e uma contaminação significativa com as frações extraídas da carga.

Na sequência, foi testada qual seria a melhor queda de pressão para o flash2.

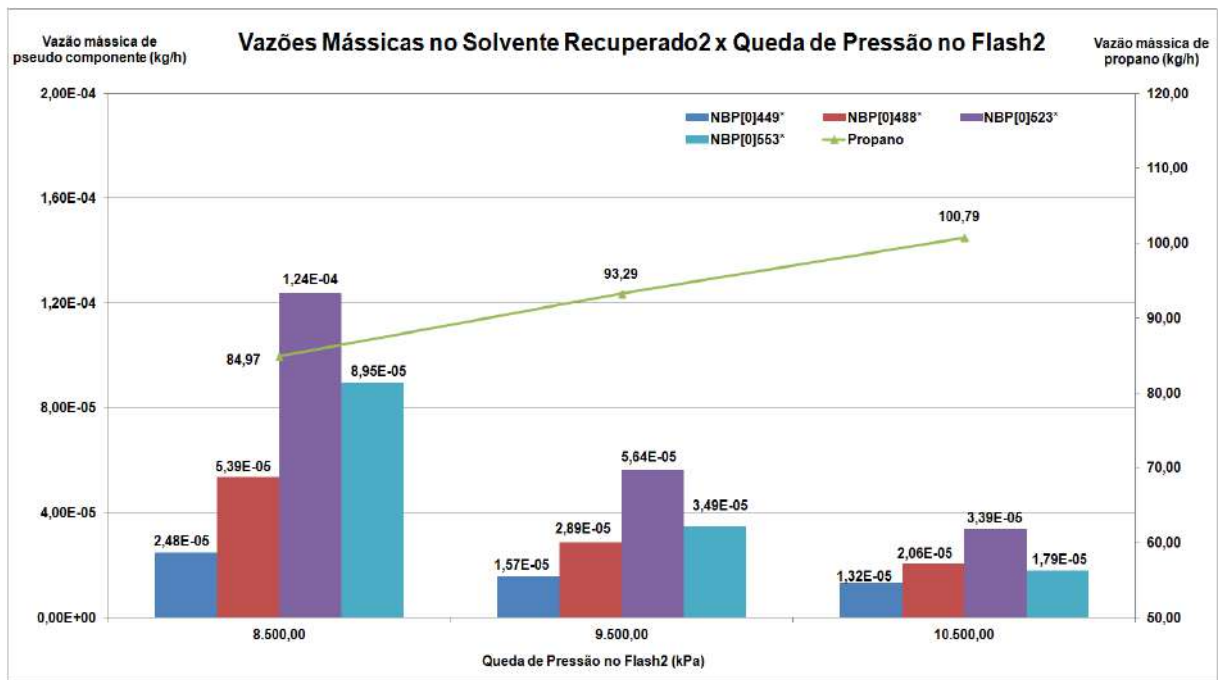


Gráfico 15: Análise do efeito da queda de pressão no flash2.

O Gráfico 15 apresenta comportamento similar ao Gráfico 13, quanto maior a queda de pressão no flash maior será a vazão de propano recuperado e melhor será a sua qualidade. O estudo do processo de separação do propano na corrente refinado foi feito somente para os quatro pseudos componentes mais leves, porque há maior concentração da fração intermediária nesta corrente, e a análise com apenas os dois primeiros componentes não representaria fielmente o comportamento dos pseudos componentes.

Foi verificado que 99% do solvente é recuperado durante as etapas de separação. O solvente recuperado1 apresenta uma vazão de 9.890 kg/h, enquanto que o solvente recuperado2 tem vazão de aproximadamente 100 kg/h. A concentração dos pseudos componentes merece mais atenção no solvente recuperado1, pois no solvente recuperado2 as concentrações são próximas a  $10^{-5}$ .

Para finalizar a análise acerca da recuperação do propano, o Gráfico 16 mostra o propano recuperado e quanto foi perdido nas correntes de óleo desasfaltado e piche.



Gráfico 16: Fração de propano recuperada.

Como foi dito, a etapa de recuperação de solventes é um fator extremamente vantajoso nos processos de extração com solventes em estado supercrítico, e tal afirmação pode ser comprovada pela elevada fração de propano recuperada no processo.

## 5.2 Destilação a Vácuo

O procedimento realizado foi o mesmo da extração, foram definidos parâmetros base para as simulações e escolhidas variáveis para o estudo de suas influências sobre o sistema.

Os parâmetros variáveis para a destilação a vácuo foram as vazões mássicas do vapor diluente, vapor de arraste e a vazão molar da retirada lateral anexa à coluna. O estudo de verificação da influência de uma variável foi realizado mantendo as outras duas constantes e iguais aos valores base.

**Tabela 21** – Parâmetros base para a destilação a vácuo.

	Parâmetros base			
	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão mássica (kg/h)	Vazão molar (kgmol/h)
<b>Vapor Diluente</b>	200,00	1.000,00	1.000,00	-
<b>Vapor de Arraste</b>	200,00	1.000,00	1.000,00	-
<b>Retirada Lateral</b>	-	-	-	5,00



1º) Vazão mássica do Vapor Diluente: alterou-se a vazão mássica do vapor diluente entre 200,00 e 2.000,00 kg/h, e os resultados foram:

**Tabela 22** – Análise de influência da vazão mássica do vapor diluente.

	Vazão do Vapor Diluente (kg/h)				
	200,00	500,00	1.000,00	1.500,00	2.000,00
Pseudo componente	Vazão Mássica do Destilado (kg/h)				
NBP[0]449*	17,10	17,10	17,10	17,10	17,10
NBP[0]488*	20,99	20,99	20,99	20,99	20,99
NBP[0]523*	86,34	86,34	86,33	86,34	86,36
NBP[0]553*	188,88	189,09	189,29	189,51	189,94
NBP[0]585*	27,52	38,69	64,02	107,87	194,88
NBP[0]617*	0,01	0,02	0,02	0,05	0,21
NBP[0]649*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NBP[0]681*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NBP[0]718*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	340,84	352,23	377,75	421,86	509,48

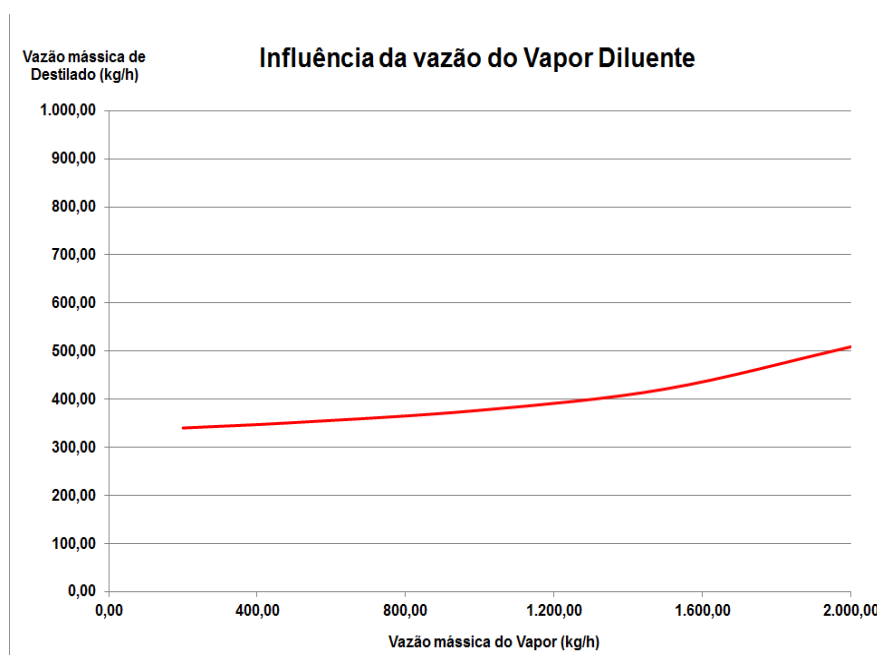


Gráfico 17: Evolução da vazão de destilado obtido em função da vazão mássica do vapor diluente.

Observando o Gráfico 17, foi verificado que quanto maior a vazão de vapor diluente, maior é a vazão de destilado obtida. A Tabela 22 mostra que esse aumento é devido ao crescimento significativo da vazão do componente intermediário NBP[0]585\*.

A adição de vapor d'água ao RAT, além de facilitar no seu transporte, atua para facilitar a transferência de calor dentro da coluna de destilação. A mistura que compõem a alimentação apresenta densidade e capacidade calorífica inferior ao RAT puro, o que resulta em um processo de aquecimento mais fácil das frações do petróleo e, conseqüentemente, em vazões de destilado maiores.

2°) Vazão mássica do Vapor de Arraste: a análise realizada foi semelhante à anterior. A vazão mássica de vapor de arraste foi alterada entre 200,00 kg/h e 2.000,00 kg/h e apresentou os seguintes resultados:

**Tabela 23** - Análise de influência da vazão mássica do vapor de arraste.

	<b>Vazão do Vapor de Arraste (kg/h)</b>				
	200,00	500,00	1.000,00	1.500,00	2.000,00
<b>Pseudo componente</b>	<b>Vazão Mássica do Destilado (kg/h)</b>				
NBP[0]449*	17,10	17,10	17,10	17,10	17,10
NBP[0]488*	20,99	20,99	20,99	20,99	20,99
NBP[0]523*	86,35	86,37	86,33	86,29	86,30
NBP[0]553*	189,13	189,45	189,29	189,23	189,69
NBP[0]585*	27,57	38,79	64,03	107,62	194,00
NBP[0]617*	0,01	0,01	0,02	0,05	0,23
NBP[0]649*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NBP[0]681*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NBP[0]718*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	341,16	352,71	377,77	421,28	508,31

A análise de influência da vazão mássica do vapor de arraste foi extremamente semelhante à análise com relação com vapor usado na diluição do RAT. Há uma tendência de crescimento da vazão do pseudo componente NBP[0]585. Os valores de vazão total de destilado e o comportamento do Gráfico 18 indicam que as simulações deram resultados semelhantes.

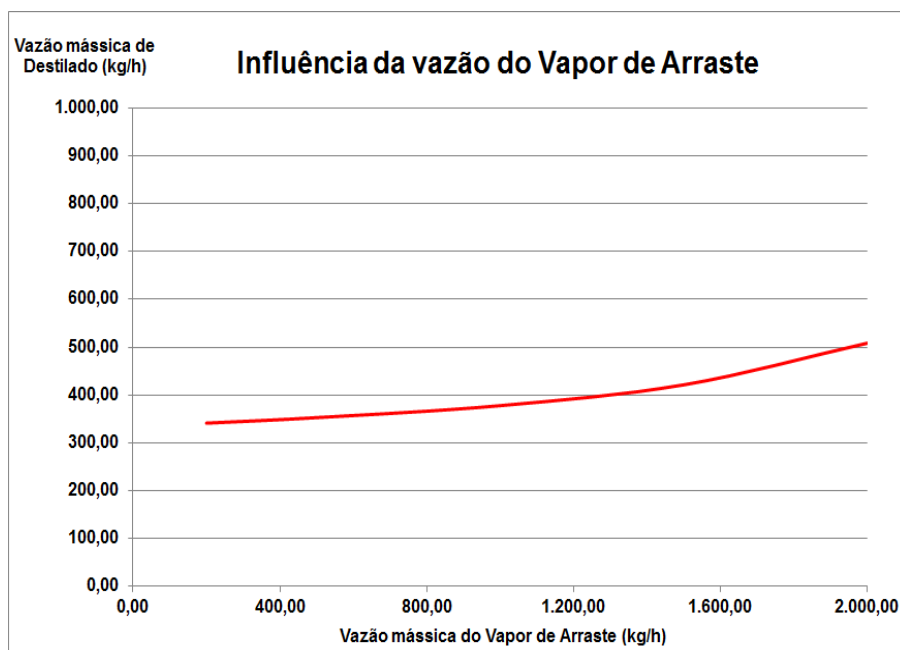


Gráfico 18: Evolução da vazão de destilado obtido em função da vazão mássica do vapor de arraste.

3°) Vazão molar da Retirada Lateral: a última análise realizada na simulação a vácuo foi referente à vazão molar da retirada lateral que ocorria no terceiro estágio da Coluna e atuava de forma semelhante à um condensador.

**Tabela 24** – Análise de influência da vazão molar da Retirada Lateral.

	<b>Vazão Molar da Retirada Lateral (kgmol/h)</b>				
	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
<b>Pseudo componente</b>	<b>Vazão Mássica do Destilado (kg/h)</b>				
NBP[0]449*	17,10	17,10	17,10	17,10	17,09
NBP[0]488*	20,99	20,99	20,99	20,98	20,95
NBP[0]523*	86,44	86,42	86,33	85,87	28,04
NBP[0]553*	190,72	190,58	189,29	33,12	0,03
NBP[0]585*	251,15	250,63	64,02	0,02	0,00
NBP[0]617*	207,36	201,14	0,02	0,00	0,00
NBP[0]649*	125,13	2,72	0,00	0,00	0,00
NBP[0]681*	64,41	0,00	0,00	0,00	0,00
NBP[0]718*	2,01	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Total</b>	<b>965,31</b>	<b>769,59</b>	<b>377,77</b>	<b>157,09</b>	<b>66,12</b>

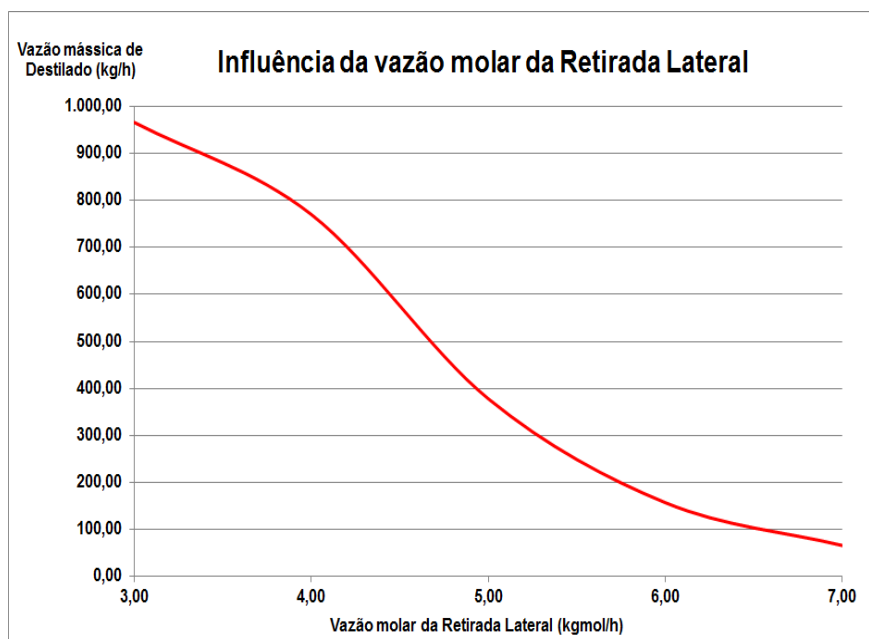


Gráfico 19: Evolução da vazão de destilado obtido em função da vazão molar da retirada lateral.

O Gráfico 19 mostra que a influência da retirada lateral na vazão de destilado obtida é maior do que a influência das vazões mássicas do vapor diluente e do vapor de arraste.

Em uma primeira análise, o Gráfico 19 mostra que o ideal seria utilizar a menor vazão para a retirada lateral, porém, diante de uma análise mais detalhada da Tabela 24 é verificado que a vazão da retirada lateral tem grande influência na qualidade do destilado obtido.

Uma vazão molar de 3,00 kgmol/h para a retirada lateral, por exemplo, resulta num destilado muito similar ao RAT, carga da coluna de destilação, o que não é vantajoso, pois não separa as frações do resíduo de maior valor agregado. A vazão molar de 7,00 kgmol/h fornece uma quantidade pequena de destilado, porém composto apenas das frações mais leves do RAT.

A decisão entre quantidade x qualidade, como em inúmeros processos químicos, deve levar em conta outros fatores, como questões econômicas, processos de downstream, tratamento de resíduos e legislações vigentes.

## 5.3 Comparação e Análise de Qualidade

É importante realizar uma análise para comparar os produtos dos dois processos e fazer as respectivas considerações.

### 5.3.1 Óleo Desasfaltado

Nas simulações de extração com fluidos supercríticos foi verificado que o aumento da vazão do produto extrato, que gera a corrente óleo desasfaltado, provocaria uma perda na qualidade da mesma, pelo aumento da vazão dos pseudos componentes mais pesados.

A análise das condições ideais de operação busca sempre aumentar o rendimento do processo, mas sem deixar de atender as especificações de qualidade do produto final. Com este objetivo foi realizada uma comparação entre a curva de destilação do óleo desasfaltado obtido durante as simulações e a curva de destilação da alimentação de uma unidade de craqueamento fluido catalítico (FCC), dada na Tabela 13.

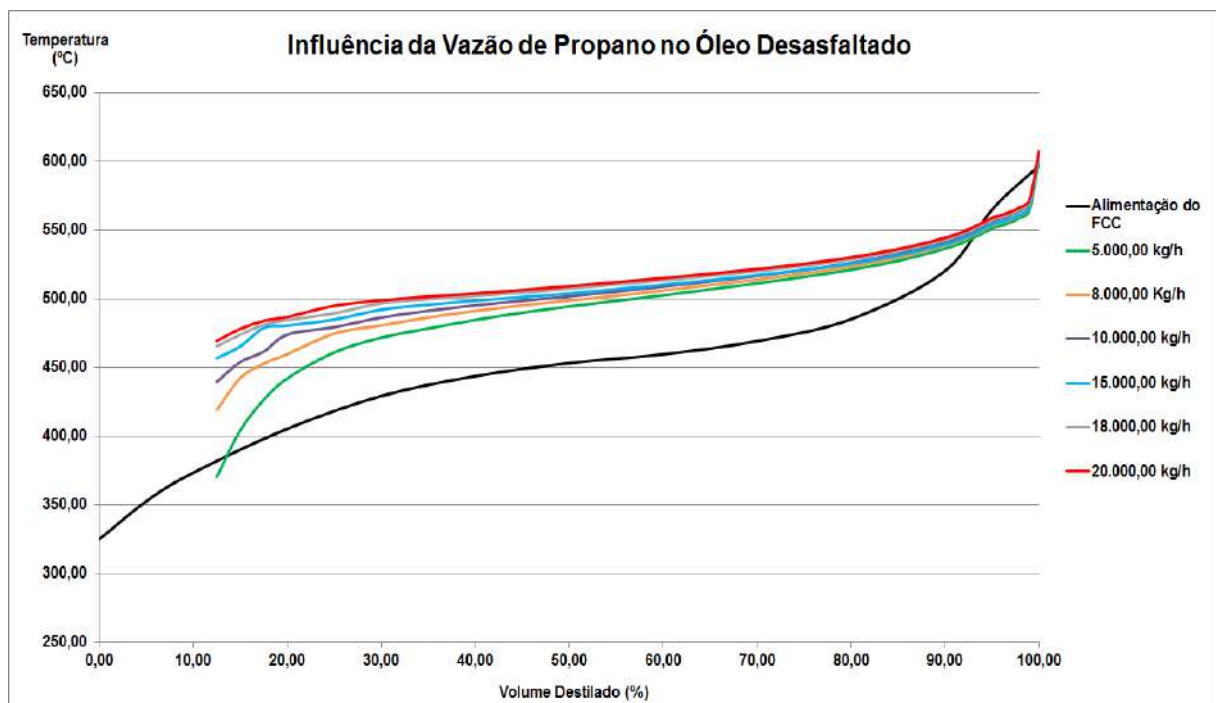


Gráfico 20: Curvas ASTM D86 para o óleo desasfaltado obtido com diferentes vazões mássicas de propano.

Como o parâmetro de maior influência na produção do óleo desasfaltado no processo de extração com fluidos supercríticos foi a vazão de solvente, foi o primeiro a ser analisado. O Gráfico 20, foi elaborado com as curvas de destilação do óleo desasfaltado obtido para diferentes vazões de propano, mantendo temperatura da Carga constante ( $T_{\text{Carga}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A curva preta representa um exemplo de corrente que pode ser enviada a unidade FCC. O Gráfico 20 mostra que quanto menor for a vazão de solvente utilizada mais próximo o óleo desasfaltado obtido fica da corrente de alimentação da unidade FCC. Isto ocorre porque o aumento da vazão de solvente extrai uma quantidade maior das frações mais pesadas, que apresentam maior dificuldade de craqueamento e, além disso, geralmente possuem concentração maior de contaminantes, que podem diminuir a vida útil do catalisador do reator da unidade FCC.

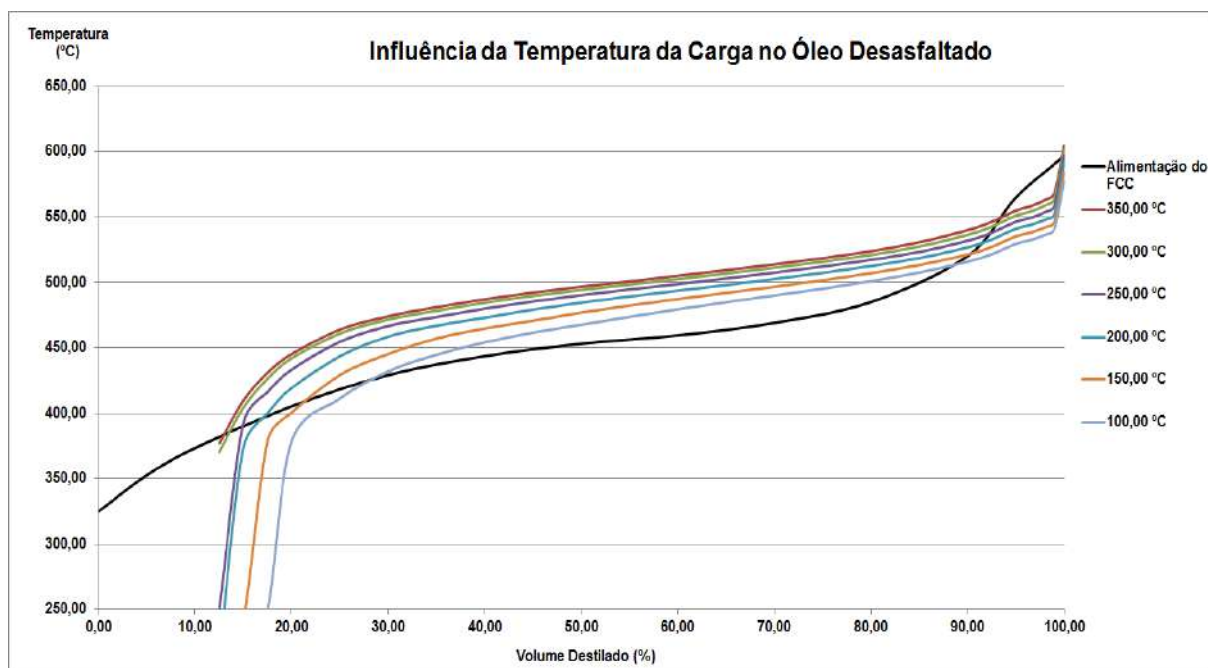


Gráfico 21: Curvas ASTM D86 para o óleo desasfaltado obtido com diferentes temperaturas da carga na extração com propano.

No Gráfico 21 são apresentadas as curvas do óleo desasfaltado obtido com diferentes temperaturas da carga, mantida a vazão de propano constante e igual a 5.000 kg/h. É possível observar que, mesmo em baixas temperaturas, o processo de extração do RAT utilizando propano em estado supercrítico como solvente resulta em um óleo desasfaltado similar à corrente de alimentação de um FCC.

Análise das curvas entre para o óleo desasfaltado obtido na extração com n-pentano e a curva de referência do óleo para a unidade de FCC.

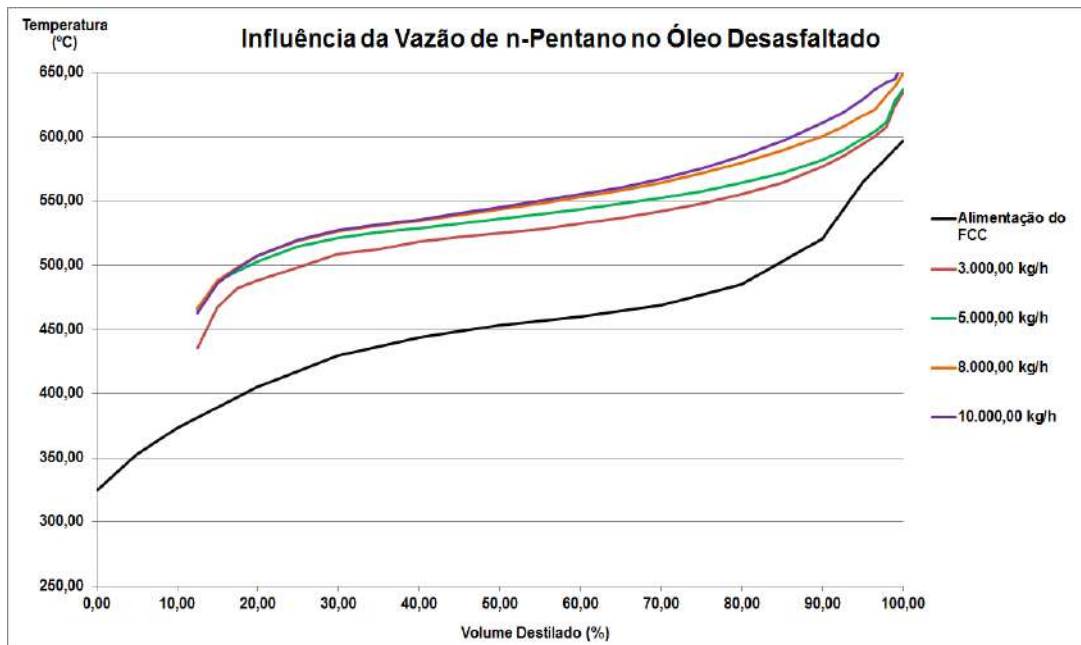


Gráfico 22: Curvas ASTM D86 para o óleo desasfaltado obtido com diferentes vazões mássicas de n-pentano.

O Gráfico 22 segue a mesma tendência que o Gráfico 20, quanto menor a vazão de solvente melhor o óleo obtido. A vazão de n-pentano foi mantida em 3.000 kg/h e foram geradas as curvas de destilação para diferentes temperaturas da carga (Gráfico 23).

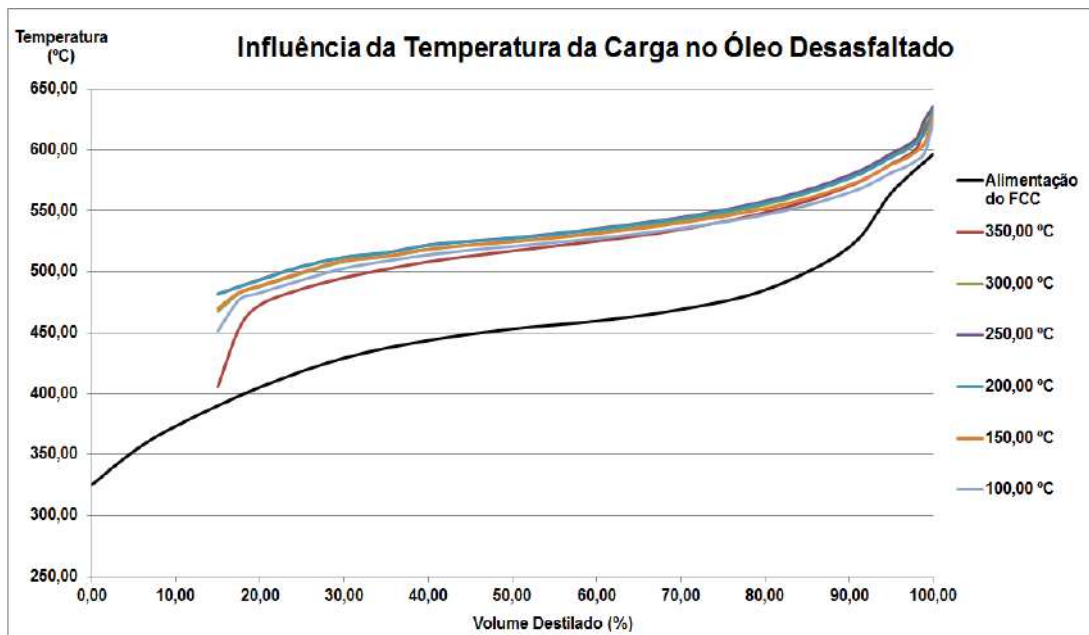


Gráfico 23: Curvas ASTM D86 para o óleo desasfaltado obtido com diferentes temperaturas da carga na extração com n-pentano.

Na análise do Gráfico 23 é possível notar que as alterações na temperatura da carga não foram capazes de aproximar a curva de destilação do óleo desasfaltado obtido com a curva utilizada como referência para a unidade de FCC.

Podemos concluir que o n-pentano não apresenta as características necessárias para o uso nesse processo, uma vez este solvente não foi capaz de separar com eficácia as frações mais leves das frações pesadas do RAT.

### 5.3.2 Destilado

Neste caso, a curva utilizada como referência foi gerada a partir da Tabela 14, com os dados de diferentes gasóleos de vácuo produzidos em refinarias. Foi iniciada a análise com o parâmetro de maior influência sobre o resultado final, a vazão molar da retirada lateral que ocorre na coluna.

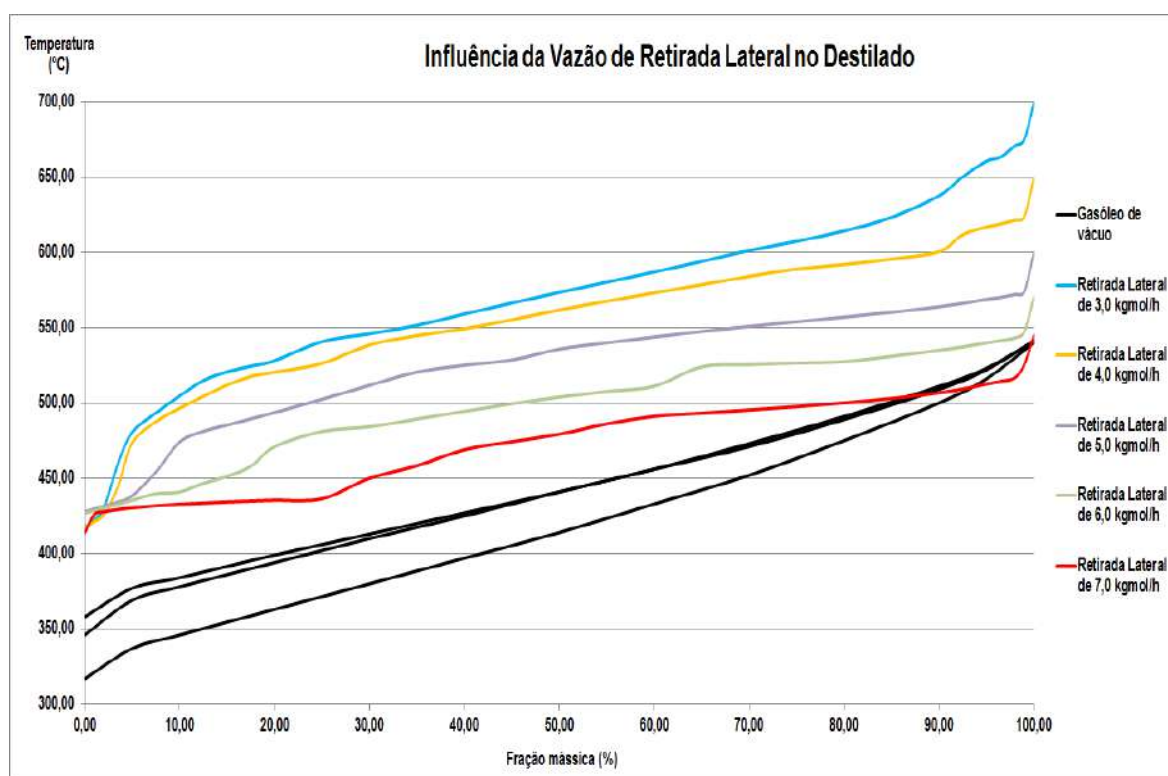


Gráfico 24: Curvas ASTM D2887 para o destilado obtido com diferentes vazões molares de retirada lateral.

As curvas em preto no Gráfico 24 representam os três tipos de gasóleo obtidos na literatura. Observando as curvas coloridas é possível notar que quanto maior for a vazão da retirada lateral, curva vermelha, mais próxima a composição do destilado fica da composição do gasóleo de vácuo produzido nas refinarias.



Isto pode ser explicado pela operação do trocador de calor anexo à coluna de destilação. O aumento da retira lateral significa que uma quantidade maior de massa está sendo direcionada para o trocador, resfriada e retornando à coluna. O aumento da quantidade de massa que retorna a coluna depois de ter sido resfriada, é um acréscimo ao processo de condensação no topo da coluna, o que torna a destilação mais seletiva às frações leves do RAT e deixa o destilado mais semelhante ao gasóleo de vácuo.

Analisada a influência da vazão molar da retirada lateral, foi realizado um estudo sobre o efeito da vazão mássica de vapor de arraste no destilado obtido.

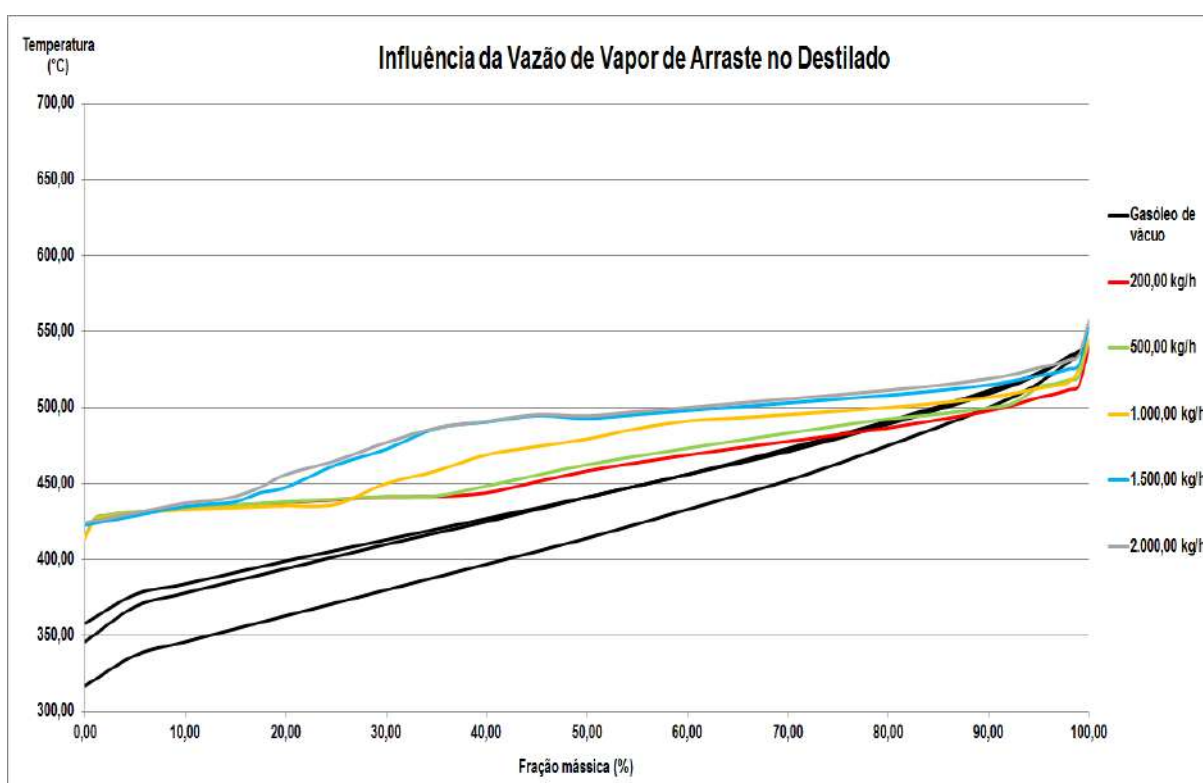


Gráfico 25: Curvas ASTM D2887 para o destilado obtido com diferentes vazões mássicas de vapor de arraste.

O Gráfico 25 mostra que quanto menor foi a vazão do vapor de arraste utilizada, a composição do destilado obtido fica mais próxima da composição do gasóleo de vácuo.

Foi verificada a influência que o aumento da vazão do vapor de arraste, e do vapor diluente, exerce no aumento da vazão do pseudo componente intermediário NBP[0]585, e é este fato que distancia a curva ASTM D2887 do destilado obtido da curva do gasóleo de vácuo, quanto menor for a concentração das frações intermediárias e pesadas mais próximo o destilado fica do gasóleo das refinarias.

### 5.3.3 Comparação Final

Para finalizar este capítulo de resultados, depois de várias análises de influência, tanto quantitativa quanto qualitativa, resta apenas uma comparação geral entre os dois processos que foram estudados, a extração com solvente nas condições supercríticas e a destilação a vácuo.

Para tal comparação, foram utilizados os parâmetros base citados ao longo deste capítulo, Tabela 15 para o processo de extração e Tabela 21 para a destilação a vácuo. Além disto, não foram utilizados dados da extração com n-pentano visto que os resultados obtidos com esse solvente não possuem as características desejadas.

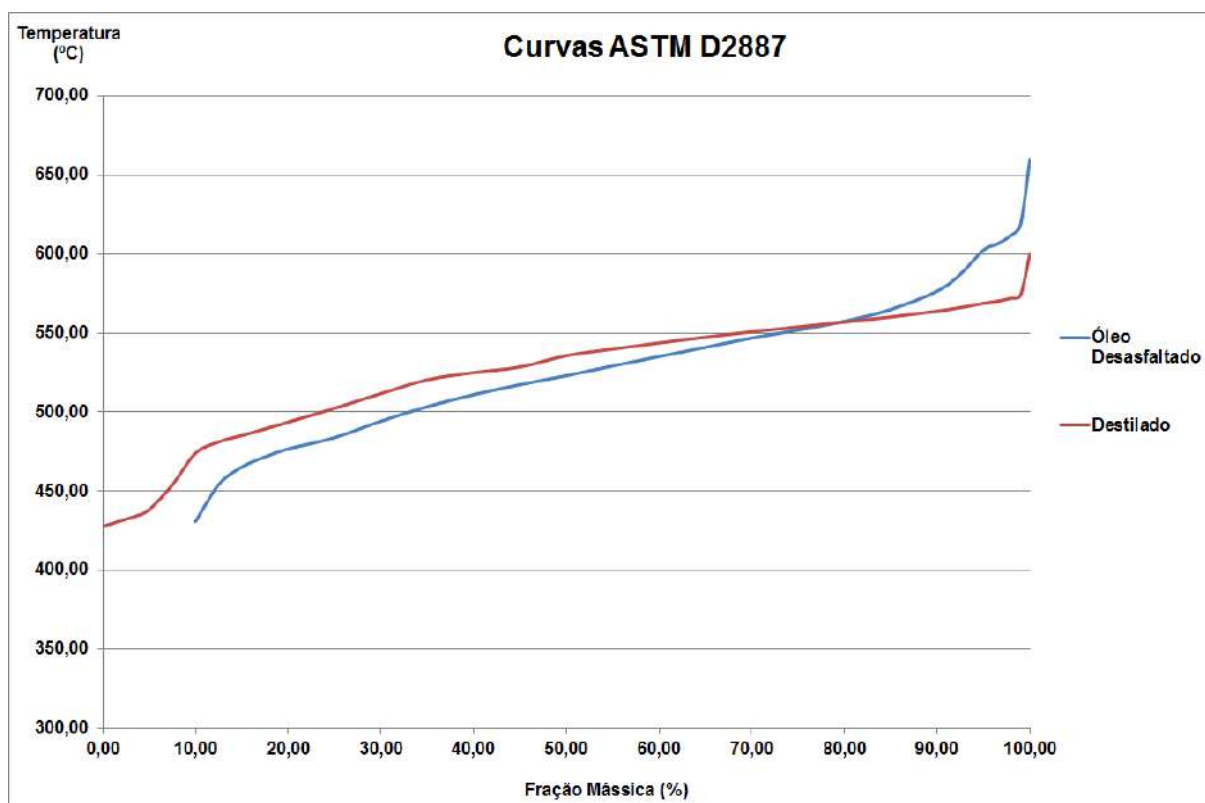


Gráfico 26: Curvas ASTM D2887 para o óleo desasfaltado e para o destilado utilizando os parâmetros base.

**Tabela 25** – Comparação final entre os produtos obtidos.

	<b>Óleo Desasfaltado</b>	<b>Destilado</b>
<b>Pseudo componente</b>	<b>Vazão Mássica (kg/h)</b>	
NBP[0]449*	16,77	17,10
NBP[0]488*	16,98	20,99
NBP[0]523*	40,67	86,33
NBP[0]553*	44,56	189,29
NBP[0]585*	25,54	64,02
NBP[0]617*	8,17	0,02
NBP[0]649*	1,76	0,00
NBP[0]681*	0,34	0,00
NBP[0]718*	0,05	0,00
Total	154,84	377,77
Rendimento	15,48%	37,78%

De acordo com o Gráfico 26 e a Tabela 25 foi verificado que as curvas ASTM D2887 dos produtos obtidos são semelhantes e que o rendimento mássico da destilação a vácuo foi maior que o dobro do rendimento da extração.

O destilado apresentou maior vazão mássica devido aos compostos intermediários NBP[0]523, NBP[0]553 e NBP[0]585, e este fator resultou no maior rendimento observado na Tabela 25.

O processo de extração com propano apresentou maior dificuldade para extrair estas frações intermediárias do RAT. Nem mesmo a utilização de uma razão solvente/carga de 20:1 foi capaz de extrair quantidades significativas das frações intermediárias devido às suas características físico químicas, como massa molecular e densidade do solvente escolhido.

## Capítulo VI – CONCLUSÕES

Pela análise das simulações realizadas e dos resultados obtidos a partir dos processos de separação: extração com solvente em condições supercríticas e destilação a vácuo, podemos concluir:

### i. Extração com Fluido Supercrítico

- De acordo com a vazão de solvente temos produtos de composições diferentes. À medida que aumenta a vazão do solvente em condições supercríticas o produto extrato conterá frações de cadeia molecular maior;
- Foi verificado que 99% do solvente pode ser recuperado durante as etapas de separação, na extração do RAT utilizando o propano como solvente;
- Foi verificado que o aumento da vazão do produto extrato, que resulta na corrente de óleo desasfaltado após a separação do solvente, provocaria uma perda na qualidade da corrente extrato, devido ao aumento da vazão dos pseudos componentes mais pesados;
- O processo de extração com propano apresentou maior dificuldade para extração das frações intermediárias do RAT. Nem utilizando uma razão solvente/carga de 20:1 foi possível extrair quantidades significativas destas frações;
- O n-pentano em condições supercríticas não apresenta as características necessárias para o uso no processo de extração, uma vez que este solvente não foi capaz de separar com eficiência as frações mais leves das frações pesadas do RAT.

### ii. Destilação a Vácuo

- A influência que o aumento da vazão do vapor de arraste, e do vapor diluente, exerce é o aumento da vazão dos pseudos componentes intermediários. Este fato aumenta a distância entre a curva ASTM D2887 do destilado obtido da curva do gasóleo de vácuo;

- Quanto maior for a vazão da retirada lateral mais semelhante à composição do destilado fica a composição do gasóleo de vácuo produzido nas refinarias, para o caso da destilação a vácuo deste RAT;
- As curvas ASTM D2887 dos produtos obtidos pelos processos de separação estudados são semelhantes e o rendimento mássico da destilação a vácuo foi maior que o dobro do rendimento da extração com fluido em condições supercríticas.

Percebe-se que o equilíbrio entre a quantidade de produto obtida e qualidade do mesmo é determinante nos processos estudados, assim como na maioria dos processos químicos realizados. Diante disto, qualquer decisão deve ser tomada baseada em análises complementares.

É impossível tomar uma decisão entre uma planta de extração com solvente supercrítico e uma de destilação a vácuo sem antes realizar um estudo técnico, econômico e ambiental das mesmas. Cada uma possui vantagens e desvantagens, e somente com análises elaboradas que é possível tomar uma decisão.

O levantamento econômico comparativo entre os dois processos, o custo dos equipamentos, uso de utilidades e gasto com matéria-prima é um tema interessante para pesquisas futuras.

Além da análise econômica, um estudo de otimização do processo e de como seriam as etapas de downstream, tanto do óleo desasfaltado quanto do destilado, são outros dois temas interessantes para novas pesquisas.

De maneira geral, novas tecnologias que buscam melhorar a qualidade do produto final e diminuir a geração de efluentes são sempre bem-vindas, e seus estudos devem ser incentivados.

## Referências Bibliográficas

- ABADIE, Elie. “Processos de Refinação”. **Petrobras, Universidade Corporativa**. 2003;
- ARAGÃO, Amanda P. “Estimativa da Contribuição do Setor Petróleo ao Produto Interno Bruto Brasileiro: 1955/2004”. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Planejamento Energético/COPPE/UFRJ. Março, 2005;
- BARCZA, Marcos V. Material apresentado para a disciplina PQI III - Processos Químicos Industriais III da Escola de Engenharia de Lorena (EEL – USP). 2013;
- BORGES, Cláudio N. “Modelagem Matemática do Processo Industrial de Coqueamento Retardado”. **Tese de Doutorado** – Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2016;
- CALDAS, Jorge N.; LACERDA, Antônio I.; VELOSO, Eduardo. ASCHOAL, Luiz C. M.; **Internos de Torres: Pratos e Recheios**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007;
- CARRILHO, Emanuel; TAVARES, Maria C. H.; LANÇAS, Fernando M. “Fluidos Supercríticos em Química Analítica. I. Cromatografia com Fluido Supercrítico: Conceitos Termodinâmicos”. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4. Publicado em Agosto de 2001. Disponível em: < [www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422001000400012&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000400012&lng=en&nrm=iso) >. Acesso em: 30 nov. 2017;
- CASSEL, Eduardo. “Equilíbrio de Fases a Altas Pressões de Sistemas Contendo Hidrocarbonetos e Dióxido de Carbono”. **Tese de Doutorado** – Programa de Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 1998;
- CEY, Edwin; HANANIA, Jordan; DONEV, Jason. “*Oil Formation*”. **Energy Education**. 2015. Disponível em: <[www.energyeducation.ca/encyclopedia/Oil\\_formation](http://www.energyeducation.ca/encyclopedia/Oil_formation)>. Acesso em: 17 nov. 2017;

- CHASIB, Khalid; KARTHIK, Srikanth. “An Investigation on the Feasibility of Simulating the Distillation Curves and ASTM Distillation Temperature”. **International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering**. v. 5. p 80-89, 2017;
- CRUZ, Yordanka. R.; Material apresentado para a disciplina EQO090 – Produtos do Setor de Combustíveis e Lubrificantes da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). 2017. 120 slides;
- DAINTREE, L. S., KORDIKOWSKI, A., YORK, P. “Separation Processes for Organic Molecules using SCF Technologies”. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, p 351-372, 2008;
- “Distillation Column Selection and Sizing: Engineering Design Guidelines”. **KLM Technology Group**. v. 4. 2013;
- FAHIM, Mohamed; AL-SAHHAF, Taher; ELKILANI, Amal. **Fundamentals of Petroleum Refining**. 1. ed. Reino Unido: Editora Elsevier, 2009;
- GARY, James H.; HANDWERK, Glenn E. **Petroleum Refining: Technology and Economics**. 4. ed. Nova York: Editora CRC Press, 2001;
- GAUTO, Marcelo. **Petróleo e Gás: Princípios de Exploração, Produção e Refino**. 1. ed. Rio Grande do Sul: Editora Bookman, 2016;
- Geologia do Petróleo. **PGT - Petroleum Geoscience Technology**. 2010;
- MAUL, Aldo A. “Fluidos Supercríticos – Situação Atual e Futuro da Extração Supercrítica”. Revista **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, Ano II, n. 11. 1999;
- MEYERS, Robert A. **Handbook of Petroleum Refining Processes**. 3. ed. Nova York: Editora McGraw-Hill, 2003;
- MUKHOPADHYAY, Mamata. **Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide**. 1. ed. Nova York: Editora CRC Press, 2000;

- NARLOCH, Leandro. “Quem diria: há petróleo demais no mundo”. **Veja**, Publicado em 15 de Janeiro de 2015. Disponível em: <[www.veja.abril.com.br/blog/cacador-de-mitos](http://www.veja.abril.com.br/blog/cacador-de-mitos)>. Acesso em: 15 nov. 2017;
- NETO, Afonso A. D.; GURGEL, Alexandre. Material apresentado para a disciplina DEQ370 – Refino de Petróleo e Petroquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). 2010. 244 slides;
- PAULA, Eduardo A. R. de. “Estudo da Extração Supercrítica de Leves do Resíduo de Vácuo com GLP”. **Projeto Final de Curso** – Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008;
- PENA, Rodolfo F. Alves. “Primavera Árabe”. **Brasil Escola**. 2013. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/geografia/primavera-Arabe.htm>>. Acesso em: 25 nov. 2017;
- PESSOA, Fernando L. P.; Material apresentado para a disciplina EQE359 – Termodinâmica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). 2008. 117 slides;
- PINTO, Tales dos S. “Guerra de Yom Kippur e a Crise do Petróleo”. **UOL**. 2013. Disponível em: <<http://historiadomundo.uol.com.br/idade-contemporanea/guerra-do-yom-kippur-e-a-crise-do-petroleo.htm>>. Acesso em: 22 nov. 2017;
- RAHMANI, Saminna; MCCAFFREY, William; GRAY, Murray R. “*Kinetics of Solvent Interactions with Asphaltenes during Coke Formation*”. **Energy & Fuels**, (16), p 148-154, 2002;
- Revista “O Mercado do Petróleo: Oferta, Refino e Preço”. **FGV Projetos**. v. 05. n. 15, abril de 2012;
- RODRIGUES, Roberta D. “Modelagem Numérica na Injeção de CO<sub>2</sub> em Aquífero Salino, Objetivando Avaliar o Aprisionamento Mineral”. **Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2017;



- SANTIAGO, Emerson. “Segunda Crise do Petróleo”. **InfoEscola**. 2012. Disponível em: < <https://www.infoescola.com/historia/segunda-crise-do-petroleo/>>. Acesso em: 23 nov. 2017;
- SCHABRON, John F.; PAULI, Adam T.; ROVANI Jr., J. F. “*Non-Pyrolyc Heat Induced Deposition from Heavy Oils*”. **Fuel**, v. 80, i. 7, p 919-928, 2001;
- “*Simulation Basis Guide*”. **Aspen Technology Inc**, 2011;
- SPEIGHT, James G. **The Chemistry and Tecnology of Petroleum**. 4. ed. Estados Unidos: Editora CRC Press, 2007;
- SPEIGHT, James G.; Ozum, Baki. **Petroleum Refining Processes**. 1. ed. Estados Unidos: Editora CRC Press, 2001;
- “*Statistical Review of World Energy*”. **British Petroleum**. 66ª edição, Junho de 2017;
- STRATIEV, Dicho; NEDELICHEV, Angel; DINKOV, Rosen; BATCHVAROV, Assen. “*It’s possible to derive TBP from partial distillation data*”. **Oil and Gas Journal**. 2011;
- “*Supercritical Fluid Extraction*”. **EPRI – Eletric Power Research Institute**. v. 6. n. 1. 1994;
- SZKLO, Alexandre S.; MACHADO, Giovani; SCHAEFFER, Roberto; SIMÕES, André F.; MARIANO, Jacqueline B. “*Placing Brazil’s heavy acid oils on international markets*”. **Energy Policy**, v. 34, p. 692-705, 2006. Disponível em <[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421504001922](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421504001922)>. Acesso em: 20 nov. 2017;
- SZKLO, Alexandre. **Fundamentos do Refino do Petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 2005;
- TAYLOR, Larry T. **Supercritical Fluid Extraction: Techniques in Analytical Chemistry**. 1. ed. Nova Jersey: Editora John Wiley, 1996;

- THOMAS, José E. ***Fundamentos da Engenharia de Petróleo***. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 2001;
- TISSOT, Bernard. P.; WELTE, Dietrich. H. ***Petroleum Formation and Occurrence***. 2. ed. Berlim: Editora Springer Verlag, 1984;
- TZIA, Constantina; LIADAKIS, George. ***Extraction Optimization in Food Engineering***. 1. ed. Nova York: Editora Marcel Dekker, 2003;
- VARGAS, Carmen E. “Extração Supercrítica do Óleo Essencial do Abajeru”. **Dissertação de Mestrado** – Ciências em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2005;
- WATKINS, Robert N. ***Petroleum Refinery Distillation***. Houston: Editora Gulf Publishing Company, 1973;
- WAUQUIER, Jean P. ***Petroleum Refining 2: Separation Processes***. 1. ed. Paris: Editora Technip, 2000;
- “*Which Property Packages should I use*”. **Aspen Technology Inc**, 2004;
- YERGIN, Daniel. **O Petróleo: uma história de ganância, dinheiro e poder**. 2. ed. São Paulo: Editora Scritta, 1994;