

REPRESENTAÇÃO DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO PARA O PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO SUPERCRÍTICA

Erika T. Koroishi (UNICAMP), Filipe A.B. Quirino (UNICAMP), Florencia W. R. Rivarola (UNICAMP), Lilian C. Medina² (CENPES-PETROBRAS), Víktor O. C. Conchas (UNICAMP), Rubens Maciel Filho¹ (UNICAMP) e Maria Regina Wolf Maciel (UNICAMP)

¹maciel@feq.unicamp.br

²lmolina@petrobras.com.br

Os estudos sobre asfaltenos ganharam atenção considerável nas últimas décadas devido ao aumento das reservas de óleo cru pesado e conseqüente redução das reservas de óleo leve. Apesar da redução das reservas de óleo leve, sua demanda tem sofrido considerável aumento, forçando a indústria de petróleo a desenvolver processos robustos para o processamento das matérias-primas e resíduos provenientes dos óleos crus pesados. Esses resíduos contêm grandes quantidades de asfaltenos e de resinas. A extração com fluido supercrítico como solvente apresenta-se como uma alternativa viável para recuperação desses asfaltenos. O processo ROSE (*Residuum Oil Supercritical Extraction*) é a principal tecnologia de desasfaltação disponível na indústria hoje. Esse processo é capaz de produzir um óleo desasfaltado (DAO), de alta qualidade, separando-o dos asfaltenos a partir de resíduos atmosféricos, resíduos de vácuo ou de outras matérias-primas. Dependendo da seletividade do solvente, o DAO pode ser uma matéria-prima muito importante para o craqueamento catalítico, hidrocrackeamento ou para misturas de óleo lubrificante. O uso de um processo utilizando fluido supercrítico tem algumas vantagens, tais como: maior rendimento e melhor qualidade do produto DAO e do produto asfalto e também a recuperação do solvente supercrítico, reduzindo significativamente os custos operacionais quando comparado a outros processos convencionais de desasfaltação por solvente. Para o projeto e avaliação do processo de extração supercrítica, é necessário conhecer termodinamicamente muito bem o sistema e ter dados confiáveis sobre o comportamento das fases em equilíbrio. A falta de informação disponível na literatura a respeito das propriedades dos asfaltenos, inclusive do ponto de vista termodinâmico, para aplicações em processos de separação faz necessário intensificar as contribuições científicas nesse tema. Este trabalho apresenta um estudo do comportamento das fases para a separação de uma mistura do Óleo-Asfaltenos usando pentano supercrítico como solvente. O comportamento de fases da mistura ternária foi modelado usando a equação de estado PSRK (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*). Os diagramas ternários gerados para ilustrar o comportamento de fases do sistema foram construídos variando-se as condições de pressão e temperatura em torno do ponto crítico do solvente.

Desasfaltação, Condição Supercrítica, Asfaltenos, Diagramas Ternários

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, no Brasil, há uma grande demanda de asfalto, devido à reconstrução ou à construção de novas estradas, tornando o investimento em tecnologia imprescindível para garantir esta demanda, não somente no aspecto quantitativo, mas também visando melhorar a qualidade do asfalto.

Paralelamente à produção de asfalto, a demanda por óleos leves acompanhada da redução das reservas desses óleos vêm forçando a indústria de petróleo a pesquisar e a desenvolver novos processos de refino aplicáveis a óleos crus e resíduos cada vez mais pesados, objetivando a obtenção dos produtos finais de refino com a especificação e qualidade adequadas.

Dentro deste contexto, na indústria de petróleo, tem sido objetivo constante garantir a produção de lubrificantes parafínicos, através da Rota Solvente, o que implica na identificação de novas cargas para alimentação das unidades existentes, já que o petróleo baiano, principal fonte de lubrificante nacional, está com seu ciclo de produção em declínio. No Brasil, há unidades específicas para produção de óleo lubrificante por esta rota. Sendo assim, o enfoque hoje deve ser a valorização dos óleos pesados, através do aumento de seu potencial na produção de Óleo Lubrificante e Asfalto.

O processo de desasfaltação supercrítica do resíduo de vácuo se mostra como uma alternativa promissora e eficaz para a separação do asfalto do óleo lubrificante em comparação com o processo tradicional de desasfaltação através do processo de extração líquido-líquido, utilizando éter de petróleo como solvente.

O objetivo desse trabalho é estudar o comportamento de fases de um sistema característico do processo de desasfaltação supercrítica (asfaltenos-óleo-solvente) através do cálculo de equilíbrio termodinâmico para diferentes condições de pressão e temperatura. Diagramas de fases ternários asfaltenos-óleo-solvente foram construídos de modo a caracterizar os equilíbrios líquido-líquido e líquido-líquido-vapor.

2. PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO

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

A diminuição de reservas de óleo cru e a crescente demanda por óleo leve forçam a indústria de petróleo a valorar (valorizar) os resíduos e as matérias primas de óleos crus. Esses fatores é que determinam o mercado de petróleo. A demanda não só de petróleo bruto como de seus derivados cresceu nos últimos 25 anos e a tendência é que continue crescendo por no mínimo algumas décadas no futuro (Satya et al., 2007).

Considerando-se que os óleos crus pesados e resíduos de destilação contêm grandes quantidades de vanádio e níquel, processos como craqueamento catalítico FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) não se mostram econômicos, uma vez que os metais provocam uma irreversibilidade no catalisador. No entanto, os metais encontrados no óleo estão comumente associados aos asfaltenos, portanto, a redução de asfaltenos está diretamente ligada à redução da quantidade de metal no óleo desasfaltado (DAO).

Todos os tipos de petróleo são constituídos de sistemas coloidais num conjunto contendo principalmente hidrocarbonetos que podem ser classificados em alcanos, naftenos e aromáticos. Existem dois grupos de partículas coloidais dispersas na solução: os asfaltenos e as resinas de petróleo. Os asfaltenos são hidrocarbonetos com alto peso molecular e contém, em sua maioria, oxigênio, enxofre, sais orgânicos e inorgânicos, bem como a maior parte de componentes metálicos. A redução de asfaltenos e metais é possível através de solubilização do resíduo em um solvente adequado (extração líquido-líquido), por exemplo: propano, pentano, heptano ou dióxido de carbono, resultando na floculação de asfaltenos (Eckermann e Vogelpohl, 1990).

O processo convencional de desasfaltação do resíduo de vácuo é descrito da seguinte maneira: como primeira etapa, há a desasfaltação pelo processo de extração líquido-líquido utilizando éter de petróleo como solvente para remoção de asfaltenos, obtendo-se o óleo desasfaltado (OD). O OD é tratado com éter de petróleo e argila para remoção de resinas, obtendo-se, no extrato, o óleo desasfaltado e desparafinado (ODD), depois da eliminação do solvente. Os asfaltenos são obtidos no refinado. Como segunda etapa, há a desaromatização líquido-líquido com furfural ou adsorção em leito de sílica, obtendo-se o óleo desaromatizado (ODR). Finalmente, numa terceira etapa, há a desparafinação, onde o ODR é desparafinado através de extração com metil-etil-cetona e tolueno, com subsequente cristalização e filtração da parafina, obtendo-se o óleo branco (OB), quantificando, por fim, o percentual de lubrificante nos referidos resíduos. A quantificação de OB extraído do resíduo de vácuo (e também dos gasóleos) indica a potencialidade do petróleo para a produção de óleo lubrificante em termos de rendimento, fornecendo uma primeira indicação, uma vez que este OB é, a seguir, caracterizado segundo as propriedades químicas que definem sua qualidade e especificação. A qualidade define sua capacidade de ser utilizado efetivamente como óleo lubrificante, definindo seu grupo e o rendimento define o potencial econômico para uma efetiva produção e comercialização do mesmo.

Em 1936, Wilson et al. desenvolveram um processo de separação baseado no equilíbrio de fases, que acabou se tornando a base para o processo de desasfaltação utilizando propano, ainda hoje em uso no refino de óleos lubrificantes. Embora, o processo não seja de extração supercrítica conceitualmente falando-se, ele faz uso da mudança do poder de solvência de um líquido nas vizinhanças de seu ponto crítico. Uma vez que as características do propano como solvente podem ser mudadas grandemente no espaço pressão-temperatura, este solvente pode ser usado seletivamente para separar uma mistura de óleo lubrificante em parafina, asfalto, produtos pesados, naftênicos, corpos coloridos e no produto desejado, que é o óleo lubrificante leve.

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

Esperava-se que alguns solventes removessem tanto constituintes naftênicos como asfálticos, mas desde que o extrato resultante era uma mistura de hidrocarbonetos naftênicos e asfalto, requeriam-se posterior refino e separação para se obter produtos comercializáveis, o que tornava o processo não muito promissor (Wilson et al., 1936).

O desafio estava, então, em encontrar um solvente que removesse não somente uma ou duas impurezas, mas sim todos os constituintes indesejáveis presentes nos óleos lubrificantes. Dificilmente um único solvente seria capaz de solubilizar todos os componentes desta mistura de uma só vez. O propano não é uma exceção, porém

Wilson et al. (1936) concluíram que a solubilidade do asfalto na fase rica em propano diminui com o aumento da temperatura e com o aumento da quantidade de propano no meio e aumenta com o aumento da pressão na região de duas fases líquidas no diagrama P-T. Além disso, o gás comprimido de propano dissolve mais óleo que o propano líquido a temperaturas e pressões levemente mais baixas. Posteriormente, Zhao et al. (2005) observaram que a razão solvente /óleo utilizada na desasfaltação supercrítica é uma das variáveis mais importantes e que o processo deve operar próximo ao valor ótimo dessa razão para obter um balanço favorável entre boa separação e custo.

As resinas presentes na solução separada de asfaltenos são retiradas através de aquecimento do butano próximo à temperatura crítica, onde o poder de solvência do butano líquido cai e as resinas precipitam da solução de óleos leves e butano. A corrente que sai desta separação consiste de óleos leves dissolvidos no butano líquido quase crítico. Finalmente, precipitam-se os óleos leves aquecendo a solução a uma temperatura levemente acima da crítica para o butano puro, diminuindo, então, o poder de dissolução do então butano supercrítico, precipitando os óleos leves da solução. O processo ROSE é um processo engenhieramente otimizado que opera nas proximidades do ponto crítico do solvente, necessitando de um consumo pequeno de calor entre os estágios. (McHugh e Krukonis, 1994). Gearhart e Garwin (1976) apresentam o esquema deste processo aplicado à desasfaltação (Figura 1).

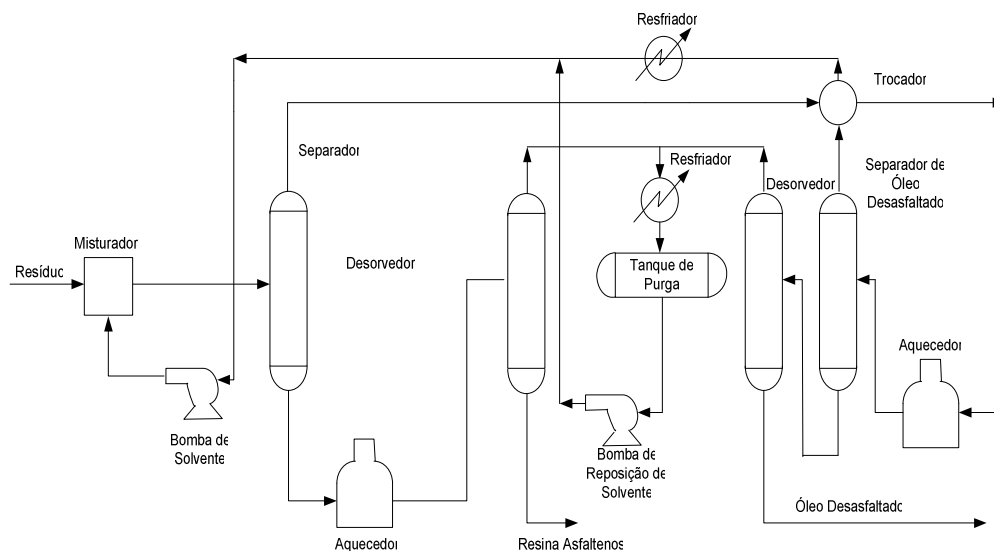


Figura 1 - Diagrama Esquemático do Processo ROSE usando Fluido Supercrítico.

Waintraub et. al (1998) realizaram testes para determinar a melhor razão solvente/óleo para ser usada na conversão da antiga refinaria RLAM da Petrobras, para operação nas condições supercríticas. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados para diferentes razões de solvente/óleo

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

A principal vantagem obtida na conversão da unidade de desasfaltação da planta a propano supercrítico com a mesma capacidade e um aumento da razão de solvente/óleo para 12:1 foi um rendimento maior em DAO (58%) e uma redução no consumo de energia em 50% (Fonseca et al., 1994).

Estes trabalhos certamente promovem o uso de fluidos quase críticos e supercríticos para uso como solventes na desasfaltação de óleo. O estudo desses processos de desasfaltação certamente demonstra quão complexo é o comportamento de fases com solventes supercríticos e como o papel de um diagrama de fases completo e exato se faz importante na otimização deste processo.

3. MODELAGEM DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Vários procedimentos de modelagem já foram propostos na literatura para prever o comportamento de fases de sistemas envolvendo líquidos e fluido supercrítico (FSC) levando-se em consideração diversas condições de pressão, temperatura, composição da mistura e classe molecular a que pertencem os componentes, uma vez que estes fatores afetam em grandes proporções o equilíbrio de fases.

Os processos supercríticos trabalham em uma larga faixa de pressão e temperatura, desse modo, um modelo capaz de prever e representar situações onde existam equilíbrios tais como sólido-FSC, líquido-FSC e líquido-líquido-FSC se faz necessário.

3.1. Equilíbrio Líquido-FSC

Independentemente do modelo termodinâmico usado, para qualquer cálculo de equilíbrio entre fases, as seguintes igualdades em termos de potencial químico devem ser satisfeitas para duas fases em equilíbrio:

$$f_i^V(T, P, y_i) = f_i^L(T, P, x_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (1)$$

Quando há um sistema com três fases em equilíbrio, por exemplo, Líquido-Líquido-FSC, duas relações devem ser satisfeitas para cada componente em cada uma das fases:

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

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

onde, o sobrescrito L_1 é para uma fase líquida e o sobrescrito L_2 para a outra fase líquida. Em outras palavras, a fugacidade de um componente numa fase deve ser igual à fugacidade desse componente em cada uma das outras fases. f_i^L é a fugacidade do componente i na fase líquida; f_i^V é a fugacidade do componente i na fase vapor; x_i é a fração molar do componente i na fase líquida e y_i é a fração molar do componente i na fase vapor ou FSC.

A maneira mais consistente de se calcular o comportamento de fases em altas pressões é escolher uma equação de estado capaz de modelar tanto as fases líquidas como a fase supercrítica. Com essa aproximação, a fugacidade em cada fase, considerando duas fases líquidas pode ser escrita como:

$$f_i^{L_1} = x_i^{L_1} \phi_i^{L_1} P \quad (4)$$

$$f_i^{L_2} = x_i^{L_2} \phi_i^{L_2} P \quad (5)$$

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (6)$$

onde, ϕ_i^L é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida, P é a pressão absoluta do sistema, T é a temperatura do sistema e ϕ_i^V é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor.

A aproximação γ - ϕ (sendo γ o coeficiente de atividade) não é adequada para sistemas com fluidos supercríticos devido à forma com que o modelo trata cada fase em diferentes modos, conseqüentemente, não pode representar de uma forma contínua as mudanças que ocorrem na região crítica. Essa inconsistência não está presente nas equações de estado (EOS), onde a igualdade entre fugacidades para um equilíbrio L-V é escrita através de modelos ϕ - ϕ .

Coefficientes de fugacidade para as fases líquida e vapor são calculados através das relações termodinâmicas abaixo (Prausnitz, 1969):

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left(\frac{Pv^V}{RT} \right) \quad (7)$$

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{V_L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left(\frac{Pv^L}{RT} \right) \quad (8)$$

onde, R é a constante universal dos gases, v^V é o volume molar da fase vapor, v^L é o volume molar da fase líquida e n_i e n_j são o número de moles dos componentes i e j , respectivamente. A Equação (8) deve ser aplicada a cada fase líquida presente no sistema.

Para se determinar a forma analítica do termo $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}}$, uma única equação de estado pode ser usada

para calcular ambos os coeficientes de fugacidade. As equações de estado mais usadas para modelos termodinâmicos são as equações de Peng-Robinson (PR) e de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Ambas produzem resultados semelhantes, já que as duas equações são cúbicas no volume, embora, segundo a literatura publicada, PR apresenta melhores resultados para a fase líquida.

Neste trabalho, será utilizado o modelo PSRK (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*), que é uma extensão/modificação da equação de estado SRK.

3.2. Equação de Estado PSRK

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

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

$$a_i = 0,42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} f(T) \quad (9)$$

$$f(T) = \left[1 + c_1 (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (10)$$

$$c_1 = 0,48 + 1,574w - 0,176w^2 \quad (11)$$

A modificação do parâmetro a com a dependência da temperatura resulta em valores de pressão de vapor suficientemente precisos para substâncias apolares. As expressões propostas por Mathias e Copeman (1983) são usadas na equação PSRK de modo a contribuir na predição para componentes polares:

$$f(T) = \left[1 + c_1 (1 - T_r^{0.5}) + c_2 (1 - T_r^{0.5}) + c_3 (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad T_r < 1 \quad (12)$$

$$f(T) = \left[1 + c_1 (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad T_r > 1 \quad (13)$$

O uso de três parâmetros ajustáveis melhora a predição da pressão de vapor de componentes puros para substâncias polares. A segunda modificação consiste na regra de mistura para o parâmetro a , a equação PSRK utiliza as regras de mistura de Holderbaum-Gemehling que relacionam a energia de Helmholtz em excesso com a equação de estado, ao contrário das regras de mistura de Huron-Vidal que usam a energia de Gibbs em excesso. Usando as regras de mistura de Holderbaum-Gemehling, a expressão explícita da pressão na equação de estado é substituída pela seguinte relação termodinâmica:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (14)$$

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

$$A_m^E = A_m - \sum_i x_i A_i^* - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (15)$$

onde, ambos A_i^* e A_m são calculados pela Equação 1. A_i^* e A_m são escritos em termos dos parâmetros da equação de estado. A forma simplificada da fração de empacotamento (V_m/b) é usada:

$$\frac{V_i^{*,l}}{b_i} = \frac{V_m^l}{b} \quad (16)$$

com:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (17)$$

Portanto,

$$V_m^E(p = \infty) = 0 \quad (18)$$

A regra de mistura é:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} A_m^E(p) \quad (19)$$

onde, Λ é expresso por:

$$\Lambda = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left(\frac{\frac{V_m}{b} + \lambda_1}{\frac{V_m}{b} + \lambda_2} \right) \quad (20)$$

Os parâmetros λ_1 e λ_2 dependem da equação de estado. Em geral, uma equação de estado cúbica é escrita como:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{(V + \lambda_1 b)(V + \lambda_2 b)} \quad (21)$$

Se a equação (19) for aplicada à pressão infinita, o fator de empacotamento tende a 1,0 e, assim, $\lambda_1 = 1$ e $\lambda_2 = 0$ para a equação SRK. A energia de excesso de Helmholtz é igual à energia de excesso de Gibbs.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Simulações foram realizadas através do simulador comercial de processos *Aspen Plus®*, versão 2004.1, de modo a se obter os diagramas de fases ternários para o comportamento de uma mistura asfaltenos-óleo-pentano supercrítico em diferentes condições de pressão e temperatura.

A caracterização da molécula de asfalto no simulador não é uma tarefa simples devido ao tamanho e complexidade dessa molécula. A literatura informa que asfaltenos de óleo cru não representam uma classe ou família molecular específica e sim uma classe de solubilidade, já que sua estrutura, peso molecular e propriedades podem variar bastante de acordo com a origem do óleo cru ou do resíduo de vácuo.

Neste trabalho, uma molécula de asfalto proveniente de óleo cru do tipo Maya (Altamirano et al., 1986) foi caracterizada no simulador como um novo componente definido pelo usuário. A estrutura molecular da molécula de asfalto do tipo Maya é mostrada na Figura 2. Sua estrutura é complexa, com presença de heteroátomos,

grandes cadeias aromáticas e ramificações alifáticas. Essa molécula é representativa como exemplo de asfaltenos obtidos de óleos e resíduos pesados.

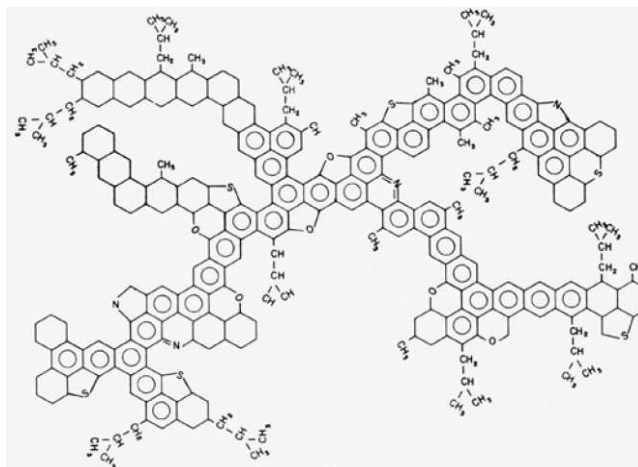


Figura 2 – Molécula de Asfaleno obtida de óleo cru tipo Maya (Altamirano et al., 1986)

Os diagramas ternários são construídos para três componentes puros. Em relação ao óleo lubrificante, este consiste numa mistura constituída por parafinas, naftenos e aromáticos. Hwang et al. (1996) tabelaram os principais componentes puros encontrados no óleo leve e concluíram que mais de 66% do óleo é constituído de parafinas de peso molecular médio. De maneira representativa, utilizou-se neste trabalho a parafina N-eicosano ($C_{20}H_{42}$) como componente representante da fase óleo lubrificante, já que o objetivo é obter uma separação entre uma fração leve (óleo) e uma fração pesada (asfaleno) através da extração com n-pentano.

Conforme descrito no item 3.2, os parâmetros T_C , P_C e w são necessários para a aplicação do modelo PSRK, pois são variáveis de entrada nas equações (9), (10) e (11). Para os componentes N-eicosano e N-pentano esses parâmetros são conhecidos e facilmente retirados do banco de dados do simulador. Para o asfaleno, torna-se necessário estimar os valores dessas propriedades de modo a se poder aplicar a equação de estado PSRK como modelo termodinâmico desse sistema.

Os valores de peso molecular (MW) e gravidade específica (SG) do asfaleno são conhecidos: $MW = 2022.12$ e $SG = 1.2$ (60°F), já que são facilmente calculados pelo simulador a partir da caracterização da estrutura molecular do componente.

Partindo-se desses valores, a temperatura normal de ebulição (T_B) e as propriedades críticas foram calculadas através de correlações empíricas para hidrocarbonetos pesados, conforme descrito no trabalho de Pedersen et al. (1984).

As correlações utilizadas nesse trabalho são mostradas nas equações (22) a (25).

- Correlação de Katz e Firoozabadi (Katz e Firoozabadi, 1978):

$$MW = 2,4519 \times 10^{-7} \left(\frac{T_B^{3,2156}}{SG^{0.9371}} \right) \quad (22)$$

- Correlações de Lee-Kesler (Kesler e Lee, 1976):

$$T_C = 341,7 + 811SG + (0,4244 + 0,1174SG)T_B + \frac{10^5}{T_B} (0,4669 - 3,2623SG) \quad (23)$$

$$P_C = 8,3634 - \frac{0,0566}{SG} - \left(0,24244 + \frac{2,2898}{SG} + \frac{0,11857}{SG^2} \right) 10^{-3} T_B + \left(1,4685 + \frac{3,648}{SG} + \frac{0,47227}{SG^2} \right) 10^{-7} T_B^2 - \left(0,42019 + \frac{1,6977}{SG^2} \right) 10^{-10} T_B^3 \quad (24)$$

- Correlação de Edminster para fator acêntrico (Edminster, 1958):

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{\log P_c}{T_c/T_B - 1} \right) - 1 \quad (25)$$

Os valores dos parâmetros calculados se encontram na Tabela 2.

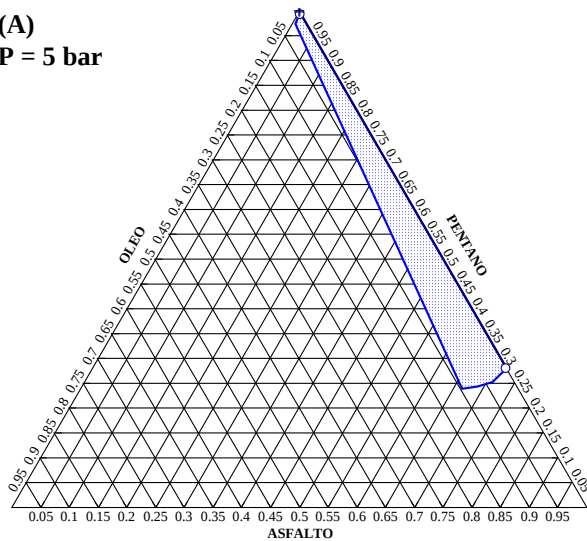
Tabela 2 – Propriedades calculadas para a molécula de asfalto.

Propriedade	Correlação	Valor estimado
ω	Edminster's	1,256
T_B (°C)	Katz e Firoozabadi	1006
T_C (°C)	Lee-Kesler	1097,16
P_C (bar)	Lee-Kesler	3,044

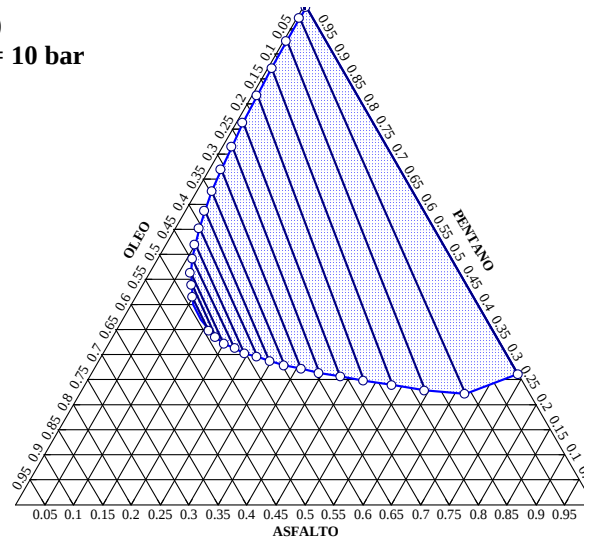
Com os valores das propriedades críticas e fator acêntrico de todos os componentes conhecidos, o modelo PSRK foi aplicado ao sistema, com os parâmetros de interação binários k_{ij} estimados para cada par de componente através do método de contribuição de grupos UNIFAC.

Os diagramas ternários gerados pelo *Aspen Plus®* para esse sistema, em quatro condições de pressão diferentes (5 bar, 10 bar, 33 bar e 50 bar) estão mostrados na Figura 3. Em todos os casos, a temperatura do sistema corresponde à temperatura de saturação da mistura naquela determinada pressão, já que todos os diagramas foram construídos admitindo-se equilíbrio líquido-vapor.

(A)
P = 5 bar



(B)
P = 10 bar



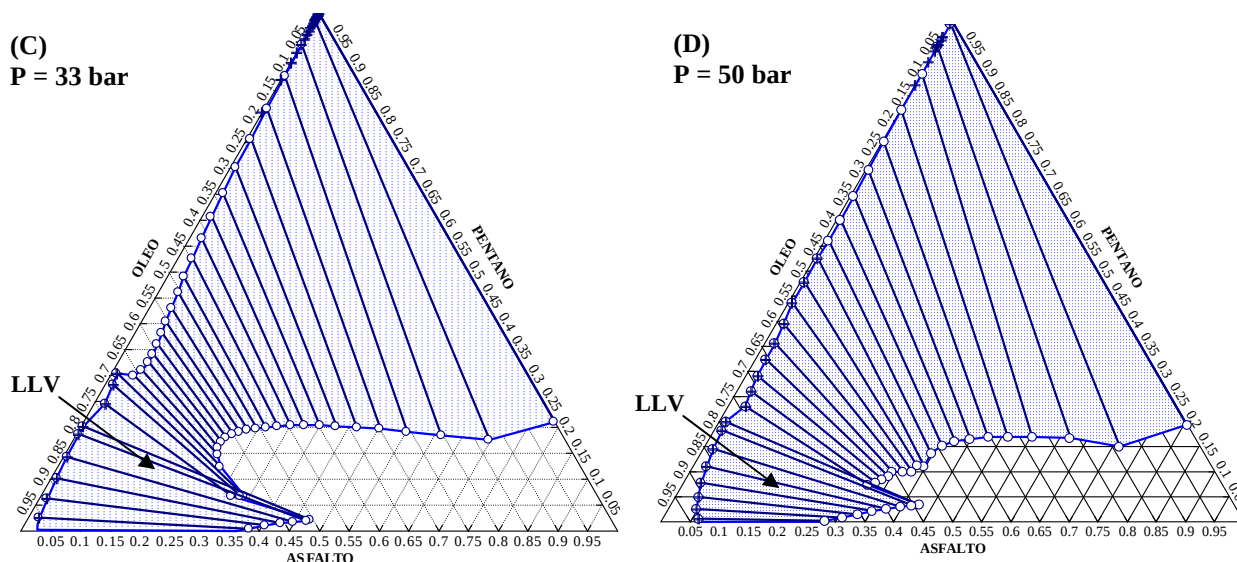


Figura 3 - Diagramas ternários para o sistema Asfalteno – Óleo – N-pentano em quatro condições de pressão.

Analisando-se os diagramas ternários construídos, percebe-se que os princípios que governam esse sistema são qualitativamente similares aos descritos por Wilson et al. (1936) para o sistema propano-óleo-asfalto.

As Figuras 3A e 3B mostram que a pressões de 5 bar e 10 bar, ou seja, em condições subcríticas, o pentano é parcialmente miscível com asfalto, porém apresenta grande miscibilidade com o n-eicosano (óleo); dessa maneira, os asfaltenos são precipitados da solução. Isso representa a primeira etapa do processo de refino do óleo lubrificante.

A Figura 3C mostra que a uma pressão levemente abaixo da crítica do solvente (33 bar), há uma expansão na região bifásica do diagrama, assim o n-pentano líquido está em um estado mais expandido que a 10 bar.

Se a pressão do sistema for aumentada para um valor acima da pressão crítica do solvente, como mostrado na Figura 3D, a mistura binária óleo-pentano desenvolve uma região LV sobre o eixo óleo-pentano do diagrama ternário e uma região LLV (líquido-líquido-vapor) aparece no interior do diagrama. A região trifásica aparece devido à condição supercrítica do solvente; o grau de separação parece ter crescido consideravelmente para uma pressão de 50 bar.

Nessa etapa, como há uma imiscibilidade entre óleo e pentano, é possível a separação de resinas e das frações mais leves do petróleo, devido à redução da capacidade de solvência do pentano nessas condições; essa condição corresponde à última etapa do processo ROSE.

5. CONCLUSÕES

O estudo do equilíbrio de fases do sistema Asfalteno-Óleo-Pentano apresentado demonstrou estar de acordo com as previsões apresentadas na literatura referente ao assunto. Além disso, os resultados ilustram de forma adequada o comportamento do sistema observado nos processos industriais que utilizam o processo de desasfaltação supercrítica. O modelo termodinâmico PSRK apresentou resultados confiáveis no que diz respeito à modelagem e predição do equilíbrio para misturas com componentes supercríticos.

Apesar das simulações terem sido feitas para um sistema específico, uma vez que foi definida uma molécula de asfalteno, bem como a composição do óleo, os resultados podem ser generalizados para qualquer sistema similar, uma vez que dificilmente será conhecido o grupo de asfaltenos ou a composição exata do óleo presentes no sistema. Com isso, pode-se concluir que o modelo apresentado neste artigo, proporciona uma contribuição valiosa para este tipo de sistema, até o momento pouco estudado, abrindo caminhos para pesquisas futuras.

6. REFERÊNCIAS

- ALTAMIRANO, J.J.; FLORES, M.A.; PIE, O.; PANIVINO, N.; ARZATE, T.; KAPELLMANN, G.; LOPEZ, M.T.; ESPINOSA, S.; ROSALES, S. Physicochemical characterization of asphaltenes from Maya and Istmo crude petroleum. **Revista del Instituto Mexicano del Petróleo**, v.18, n.2, p.32-44, 1986.
- ECKERMAN, B. e VOGELPOHL, A. Deasphaltization and Demetalling of Heavy Crude Oils and Distillation Residues with CO₂. **Chemical Engineering and Technology**, v.13, p.258-264, 1990.
- EDMINSTER, W.C. **Petroleum Refiner**. v.37, n.4, p.173, 1958.
- FONSECA, C.N. Estudo da Modernização da Unidade de Desasfaltação da RLAM (U-11), **Relatório**

Gerencial, RL-GCOQUE-02/94., Agosto 2004.

GEARHART, J. A., GARWIN, L. ROSE process improves resid feed. **Hydrocarbon Processing**, v.55, n.5, p.125-128, 1976.

HOLDERBAUM, T. e GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v.70, p.251-265, 1991.

HWANG, J.; DEO, M. D.; HANSON, F. V., Dynamic behavior of supercritical fluid extractions of a crude oil and its vacuum residue. **Fuel**, v.75, n.13, p. 1591-1595, 1996.

KATZ, D.L.; FIROOZABADI, A. **Petroleum Technology**. v.20, p.1649, 1978.

KESLER, M.G.; LEE, B.I. Improve Prediction of enthalpy of fractions. **Hydrocarbon Process**, v.55, p.153-185, 1976.

MACIEL FILHO, R., WOLF-MACIEL, M.R. "Aplicação do Processo de Destilação Molecular em Resíduos Pesados e Ultrapesados de Petróleo". Projeto CETEPETRO/CENPES/PETROBRAS LDPS/LOPCA/FEQ/UNICAMP, 2002.

MATHIAS, P.M.; COPEMAN, T.W. Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. **Fluid Phase Equilibria**, v.13, 1983.

MCHUGH, M. e KRUKONIS, V., **Supercritical Fluid Extraction- Principles and Practice**, Butterworths, 1994, 512p.

MEYERS, R.A. **Handbook of Petroleum Refining Process**, McGraw-Hill, 2004. 1540 p.

PEDERSEN, K.S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 1. Phase Envelope Calculations by Use of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v.23, p.163-170, 1984.

PRASUNITZ, J. M. Regular Solution Theory for Gas-Liquid Solution. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall Inc. 1969.

SATYA, S.; ROEHNER, R.M.; DEO, M.D.; HANSON, F.V. Estimation of properties of crude oil residual fractions using chemometrics. **Energy and Fuels**, v.21, n.2, p.998-1005, 2007.

WAINTRAUB, S.; FONSECA, C.N.; SOARES, G. M.G.; CAMPAGNOLO, E.A. Conversion of a Deasphalting Unit For Use In The Process Of Supercritical Solvent Recovery. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.17, n.3, 2000.

WILSON, R.E.; KEITH, P.C.; HAYLETT, R.E. Liquid-Propane Use in Dewaxing, Deasphalting, and refining heavy oils. **Ind. Eng. Chem.**, v. 28, p.1065-1078, 1936.

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

EQUILIBRIUM CURVES REPRESENTATION FOR SUPERCRITICAL DEASPHALTING PROCESS

Studies of petroleum asphaltenes have gained considerable attention in the past decades due to the increase of heavy crude oils. The reduction of light crude oil reservoirs and the increasing light oil demand, forced the petroleum industry to develop upgrading processes for raw materials and residues. These crudes contain large amounts of asphaltenes and resins. Supercritical fluid solvent extraction presents itself as a viable alternative to other separation techniques for recovery of these asphaltenes. The Residuum Oil Supercritical Extraction (ROSE™) process is the premier deasphalting technology available in industry today. This state-of-the-art process extracts high-quality deasphalted oil (DAO) and asphaltenes from atmospheric or vacuum residues and other feedstocks. Depending on the solvent selection, the DAO can be an excellent feedstock for catalytic cracking, hydrocracking, or lube oil blending. The use of supercritical fluid has some advantages such as higher yield and improved quality of the valuable DAO and asphaltenes product, and recovery of supercritical solvent, reducing significantly operating costs compared to other solvent deasphalting processes. For design and evaluation of supercritical fluid extraction process, it is necessary to have reliable phase behavior data. The lack of information available in the literature concerning asphaltene's properties through a thermodynamic approach, for separation processes, makes it necessary to intensify the scientific contributions in that aspect. This work presents a phase behavior study for the separation of Oil-Asphaltene mixtures using supercritical pentane. The phase behavior of the ternary mixture was modeled by using the PSRK equation of state. The ternary diagrams generated to illustrate the system's behavior were constructed throughout variations in pressure and temperature values around the solvent's critical point.

Deasphalting, Supercritical Condition, Asphaltenes, Ternary diagrams

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.