

# Estudo da Viabilidade de Separação de Leves do RAT através da Destilação a Vácuo

Alexandre Ramos Jungmann Mário Henrique Galvão Salles

# Projeto Final de Curso

Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, Dsc.

Julho de 2009

# Estudo da Viabilidade de Separação de Leves do RAT através da Destilação a Vácuo

#### Alexandre Ramos Jungmann Mário Henrique Galvão Salles

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

Aprovado por:	
	Ana Mehl, M. Sc.
	Prof <sup>a</sup> . Elioni Maria de A. Nicolaiewsky, D. Sc.
	Prof. Ladimir José de Carvalho, D. Sc.
Orientado por:	
	Prof <sup>a</sup> . Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil Julho de 2009

Jungmann, Alexandre Ramos.

Salles, Mário Henrique Galvão.

Estudo da Viabilidade de Separação de Leves do RAT através da Destilação a Vácuo / Alexandre Ramos Jungmann; Mário Henrique Galvão Salles. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

xiii, 78 páginas p.; il.

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

Orientador: Sílvia Maria Cruzeiro da Silva

1. Óleos lubrificantes básicos. 2. Destilação a Vácuo 3. Simulação. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ / EQ). 5. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva. I. Estudo da Viabilidade de Separação de Leves do RAT através da Destilação a Vácuo.

Dedico esse trabalho a todos que de forma direta ou indireta me auxiliaram a chegar até esse momento.
Alexandre
Dedico esse trabalho a todos os meus familiares queridos e amigos de jornada, e que Deus esteja sempre em nossa caminhada na contínua e eterna evolução espiritual.
Mário

"Fracassar não é cair; é recusar-se a levantar".

Provérbio Chinês

#### **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela permissão que eu pudesse viver esse grande momento de felicidade.

À minha mãe que sempre me deu e continua me oferecendo o total suporte amoroso e financeiro, mostrando que a sua participação é totalmente determinante em todos os campos da minha vida.

Ao meu pai, onde quer que ele esteja, pelas vibrações amorosas que tenho certeza que sempre me enviou.

Ao engenheiro Guilherme Tell Andrade por estar sendo uma mistura de mestre no caminho da engenharia, um pai nos momentos difíceis e um amigo nos momentos felizes.

Ao meu parceiro de faculdade e com quem tenho a honra de estar fazendo esse projeto, Mário Salles.

Aos meus amigos de infância que fazem da minha vida até hoje: Miguel, Yuri, João Paulo, Renato, Bruno, Eduardo, Raphael, Almyr e Ruy.

Aos meus grandes amigos do trabalho na Technip Engenharia: Clark, Alexandre, Rachel, Diego, Paulinha, Andréa e Carla.

#### **Alexandre Ramos Jungmann**

Aos meus pais, que sempre se preocuparam e me ajudaram nessa jornada; a minha irmã que sempre me apoiou nos momentos difíceis; a minha avó, que em toda minha vida se dedicou a mim; aos meus familiares; a Caroline Maria, minha futura esposa; aos meus grandes amigos de infância; e aos amigos que fiz ao longo da faculdade, em especial Alexandre Jungmann.

Ao professor Jo Dweck, que me acompanhou e orientou ao longo da faculdade.

A Madre Cabrini, que está a me iluminar e sempre presente em minhas horas de estudo.

#### Mário Henrique Galvão Salles

Agradecemos à nossa orientadora Sílvia e à engenheira Fúvia Borges do suporte técnico do programa Hysys pela total disponibilidade, paciência e apoio para execução deste nosso projeto.

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

# Estudo da Viabilidade de Separação de Leves do RAT através da Destilação a Vácuo

Alexandre Ramos Jungmann Mário Henrique Galvão Salles

Julho, 2009

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

No presente trabalho foi simulada uma coluna de destilação a vácuo para a produção dos óleos lubrificantes do tipo: spindle, neutro leve e neutro médio. A carga de alimentação da unidade era composta pelo resíduo atmosférico, proveniente da mistura dos petróleos Marlim e Árabe leve (4:1). O processo foi realizado utilizando o simulador HYSYS, inserindo a curva PEV do RAT para a geração dos seus pseudocomponentes, que iriam compor a alimentação da coluna. Através da avaliação da influência da quantidade de 1 a 3 reciclos ao longo da coluna, verificou-se que a unidade com o melhor custo benefício consistia naquela utilizando apenas um reciclo. Em seguida, o processo foi otimizado através da fração vaporizada da carga e da vazão de vapor superaquecido, buscando maximizar as retiradas dos cortes, principalmente do óleo mais nobre, o spindle.

Os resultados indicaram que o aumento da fração vaporizada em 95% elevava consideravelmente a produção total de lubrificantes, assim como a quantidade do spindle. Com relação à vazão de vapor, resultados apreciáveis não foram encontrados, pois a maior parte das simulações ou não convergiu ou produziu os lubrificantes nas suas respectivas faixas de viscosidade.

Posteriormente, foi realizado o dimensionamento dos recheios das diversas seções da coluna.

# ÍNDICE

Capítulo I – INTRODUÇÃO1
I.1 – Motivação para o Estudo
Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA4
II.1 – Óleos Lubrificantes Básicos
Lubrificantes
Condensadores
Capítulo III – MODELOS TERMODINÂMICOS36
III.1 – Equações de Estado – Peng-Robinson
Capítulo IV – CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO46
IV.1 – Curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro do Resíduo Atmosférico47

Capítulo V – CONDIÇÕES OPERACIONAIS	51
V.1 – Carga	51
V.2 – Vapor Superaquecido	51 52
V.3 – Coluna a Vácuo	
V.3.1 – Topo e Fundo	
V.3.2 – Vazões dos Produtos	
Capítulo VI – SIMULAÇÕES	64
VI.1 – Colunas de Destilação a Vácuo	64
Capítulo VII – OTIMIZAÇÃO	69
VII.1 – Variação da Fração Vaporizada do Resíduo Atmosférico VII.2 – Vazão de Vapor Superaquecido	
Capítulo VIII – DIMENSIONAMENTO DA COLUNA	73
VIII.1 – Determinação dos Internos	73
Capítulo IX – CONCLUSÃO	76
Capítulo X – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	<b>I.1</b> : De	manda	Mundial de	e Óleo	s Lubrifi	cantes Mi	nerais p	or Grupo		2
Figura	<b>II.1</b> : P	onto de	<b>Ebulição</b>	e Nú	mero d	e Carbono	os para	vários hidro	carbor	netos e
Figura	<b>II.2:</b> Es	trutura	dos Óleos	Paraf	ínicos					10
Figura	<b>II.4:</b> Es	trutura	dos Óleos	Aroma	áticos					11
Figura	<b>II.5</b> : Re	efinaria	Landulfo A	lves d	e Matar	ipe – REL	AM			13
_										
_		: Flu	xograma	de	uma	Unidade	de	Destilação	а	
"Seca"										22
<i>,</i> •			xograma					Destilação		Vácuo
			······································							
								S		
								o. Fluxogram		
,										
_		_			•					
								dos no Prato.		
								étricas Princ		
Prato		_		iido d	3 Odia	otor isticas				
				lo tino	Grade	Glisch FF				
_		_						síduo Atmos		
								lim)		
								(Marlim)		
								o (Marlim)		
_			,							
<b>Figura</b>	<b>V.7:</b> Di	stribuiç	ão das Fai	xas do	Resídu	io Atmosfé	érico (Ma	arlim e Árabe	Leve	)61
Figura	<b>VI.1</b> :	Esquen	na da coli	una de	e destila	ação a vá	ácuo (A	mbiente de	Simul	ação -

<b>igura VI.2:</b> Esquema da coluna de destilação a vácuo – 1 Reciclo (Ambiente da Coluna
Hysys)65
igura VI.3: Esquema da coluna de destilação a vácuo - 2 Reciclos (Ambiente da
oluna – Hysys)66
igura VI.4: Esquema da coluna de destilação a vácuo – 3 Reciclos (Ambiente da
oluna – Hysys)67
igura VII.1: Variação da Vazão de Spindle em função da Fração de Vapor do RAT70
igura VII.2: Variação da Vazão de Neutro Leve em função da Fração de Vapor do
AT70
igura VII.3: Variação da Vazão de Neutro Médio em função da Fração de Vapor do
AT71

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1: Categorias dos Óleos Lubrificantes Básicos	5
Tabela II.2: Sumário Geral do Diferentes Produtos e Faixas de Destilação	8
Tabela II.3: Propriedades dos Principais constituintes dos Óleos Lubrificantes12	2
Tabela II.4: Influência dos Processos de Refino sobre a Composição Química	
Propriedades dos Óleos Lubrificantes20	0
Tabela II.5: Faixas de Viscosidade dos Óleos Lubrificantes Básicos (1ª Seção d	е
Vácuo)2	
Tabela III.1: Recomendações utilizadas na escolha do Pacote Termodinâmico3	6
Tabela III.2: Equações de Estado Cúbicas – Constantes u e w	3
Tabela IV.1: Propriedades do Resíduo Atmosférico Árabe Leve/Marlim4	8
Tabela IV.2: Curva de Destilação PEV do Resíduo Atmosférico Árab	е
Leve/Marlim48	3
Tabela IV.3: Pseudocomponentes gerados e suas principais propriedades49	9
Tabela V.1: Condições Operacionais do RAT52	2
Tabela V.2: Condições Operacionais do Vapor Superaquecido	3
Tabela V.3: Condições Operacionais do Topo e Fundo da Coluna	3
Tabela V.4: Propriedades do Spindle (Marlim)54	4
Tabela V.5: Curva de Destilação ASTM 1160 do Spindle (Marlim)55	5
Tabela V.6: Propriedades do Neutro Leve (Marlim)5	5
Tabela V.7: Curva de Destilação ASTM 1160 do Neutro Leve (Marlim)5	6
Tabela V.8: Propriedades do Neutro Médio (Marlim)5	
Tabela V.9: Curva de Destilação ASTM 1160 do Neutro Médio (Marlim)5	7
Tabela V.10: Distribuição das Faixas dos Lubrificantes (Marlim)6	1
Tabela V.11: Distribuição das Faixas do Resíduo Atmosférico (Marlim e Árab	е
Leve)6	
Tabela V.12: Normalização na Distribuição das Faixas dos Lubrificantes (Marlim)62	2
Tabela V.13: Estimativa da Fração dos Lubrificantes Processados na Destilação	
Vácuo6	2
Tabela V.14: Estimativa das Vazões dos Lubrificantes Processados na Destilação	а
Vácuo6	
Tabela V.15: Estimativa das Vazões do Topo e Fundo63	3
Tabela VI.1: Resultados da Simulação da Coluna de Vácuo – 1 Reciclo6	5
Tabela VI.2: Resultados da Simulação da Coluna de Vácuo – 2 Reciclos6	6
Tabela VI.3: Resultados da Simulação da Coluna de Vácuo – 3 Reciclos6	8
Tabela VII.1: Variação das Vazões dos Lubrificantes em função da Fraçã	
Vaporizada7	1
Tabela VIII.1: Divisão dos Estágios por Seção7	3
Tabela VIII.2: Diâmetro das Seções73	
Tabela VIII.3: Altura das Seções7	
Tabela VIII.4: Perda de Carga nas Seções7	
Tabela VIII.5: HETP das Seções74	

#### NOMENCLATURA

#### **LETRAS LATINAS**

Símbolo	Descrição	Dimensão
а	Parâmetro de Coesão	$ML^5T^{-2}$
b	Co-volume	$L^3$
V	Volume	$L^3$
Р	Pressão	$ML^{-1}T^{-2}$
R	Constante Universal dos Gases	$ML^2TN^{-1}\theta^{-1}$
	Razão de Refluxo	Adimensional
T	Temperatura	θ
u	Constante	Adimensional
V	Constante	Adimensional
Z	Fator de Compressibilidade	Adimensional
W	Fator Acêntrico	Adimensional
h	Entalpia da Fase Líquida	$ML^2T^{-2}$
Н	Entalpia da Fase Vapor	$ML^2T^{-2}$
Q	Calor Transferido	$ML^2T^{-2}$
V	Vazão de Vapor	MT <sup>-1</sup>
L	Vazão de Líquido	$MT^{-1}$
F	Vazão de Alimentação	MT <sup>-1</sup>
W	Vazão de Retirada de Vapor	MT <sup>-1</sup>
U	Vazão de Retirada de Líquido	MT <sup>-1</sup>
D	Vazão do Destilado	MT <sup>-1</sup>
В	Vazão do Resíduo	MT <sup>-1</sup>
X	Fração Molar da Fase Líquida	Adimensional
У	Fração Molar da Fase Vapor	Adimensional
nc	Número de Componentes	Adimensional
q	Condição Térmica da Carga	Adimensional
kk	Razão entre a Razão de Refluxo	Adimensional
	Operacional e Mínima	
LK	Componente Chave Leve	Adimensional
HK	Componente Chave Pesado	Adimensional
N	Número de Estágios de Equilíbrio	Adimensional
d	Vazão Molar Individual no Destilado	MT <sup>-1</sup>
b	Vazão Molar Individual no Resíduo	MT <sup>-1</sup>
K	Constante de Equilíbrio Líquido-Vapor	Adimensional

### LETRAS GREGAS

Símbolo	Descrição
α	Volatilidade Relativa
γ	Função de Temperatura
$\partial$	Diferencial

#### **SUBSCRITOS**

Símbolo	Descrição
С	Ponto Crítico

Coordenada Reduzida r j i Estágio de Equilíbrio

Componente i Destilado D В Resíduo F Carga Mínima min

Componente Chave Leve LK Componente Chave Pesado Retificação HK

ret Esgotamento esg

#### Capítulo I – INTRODUÇÃO

#### I.1 – Motivação para o estudo

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, onde predominam os hidrocarbonetos. Tal como encontrado na natureza possui pouquíssimas aplicações práticas, servindo tão somente como óleo combustível. Para que tenha um potencial energético plenamente aproveitado, é importante que seja realizado seu desmembramento em cortes, que denominamos frações, com padrões pré-estabelecidos para determinados objetivos. Sua utilização pode ser para fins energéticos (combustíveis), matéria-prima para indústria petroquímica, produção de lubrificantes e parafinas.

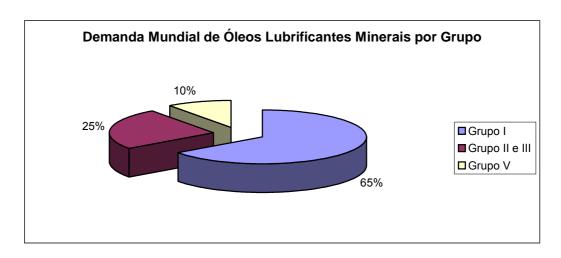
No cenário atual há uma preocupação muito grande em diminuir o seu consumo, aumentando ao máximo o rendimento dos seus produtos mais nobres, devido às preocupações provenientes da dependência de uma matéria prima não renovável, aos problemas ambientais e políticos oriundos dessa dependência.

Na área de lubrificantes, os principais assuntos tratam de sua qualidade e de melhorias no seu desempenho. Como conseqüência, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que aumentem o grau de refino dos óleos lubrificantes básicos e melhorem o seu valor agregado.

As estritas especificações requeridas para os produtos finais exigem dos óleos lubrificantes básicos:

- Produtos de menor viscosidade para aumentar a economia de combustíveis;
- Menor volatilidade para reduzir o consumo dos mesmos;
- Maior estabilidade à oxidação térmica visando um aumento do período de trocas;
- Aumento no índice de viscosidade.

Portanto, em vista dessas novas exigências, existe uma tendência crescente de aumento da produção de óleos básicos dos Grupos II e III, porém é consenso que os básicos do Grupo I ainda terão uma participação representativa no mercado por um longo tempo (Figura I.1).



**Figura I.1:** Demanda Mundial de Óleos Lubrificantes Minerais por Grupo **Fonte:** Lubes em Foco, 5<sup>0</sup> Edição, 2008.

Nesses três diferentes tipos de processo de refino, a coluna de destilação a vácuo se mostra como a unidade de máxima importância na produção de óleos básicos minerais, pois é através da mesma que os cortes são fracionados em suas respectivas faixas de viscosidade, servindo como cargas para as outras unidades da refinaria. Sendo determinante na maior ou menor severidade das operações a jusante, assim como na qualidade e na quantidade dos óleos lubrificantes acabados.

#### I.2 – Objetivo do estudo

O presente trabalho visa a simulação e otimização de uma coluna de destilação a vácuo para a produção de óleos lubrificantes básicos do tipo spindle, neutro leve e neutro médio, a partir de um Resíduo Atmosférico (RAT), proveniente de uma mistura dos petróleos Marlim e Árabe Leve (4:1).

A carga caracterizada pela curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) será inserida no simulador Hysys para geração dos seus pseudocomponentes. Em seguida, utilizando o mesmo programa, o processo de destilação a vácuo da carga será simulado com 1 a 3 reciclos ao longo da coluna, verificando a melhor condição para obtenção dos lubrificantes. Após essa seleção, as vazões dos produtos mais leves serão otimizadas através da variação da fração vaporizada do Resíduo Atmosférico e da vazão do vapor aquecido, utilizado no processo.

Finalizando o projeto, a coluna selecionada operando na melhor condição, será dimensionada, através da escolha do tipo de dispositivo de contato a ser utilizado e os seus principais parâmetros.

#### I.3 – Estrutura do trabalho

Neste trabalho é apresentada, no capítulo II, uma revisão bibliográfica sobre os óleos lubrificantes básicos, contendo informações sobre as suas principais propriedades e sobre os processos de refino. O capítulo também contém

informações sobre os diferentes tipos de colunas de destilação a vácuo e internos de colunas. No capítulo III, é feita a modelagem termodinâmica do problema e, em seguida, no capítulo IV, inicia-se a caracterização do Resíduo Atmosférico. No capítulo V, é realizado o estudo das especificações das cargas e da coluna a fim de se determinar seus principais parâmetros e, conseqüentemente, as condições de operação do processo de destilação a vácuo.

Em seguida, no capítulo VI foram simuladas as colunas de destilação a vácuo no simulador de processos Hysys, utilizando 1 a 3 reciclos ao longo da coluna. Após a seleção da melhor unidade para produção dos óleos lubrificantes spindle, neutro leve e neutro médio, as vazões dos mesmos foram otimizadas no capítulo VII, através da variação da fração vaporizada do Resíduo Atmosférico e da vazão de vapor superaquecido, buscando o aumento dos produtos mais leves.

No capítulo VIII, a coluna de destilação a vácuo selecionada, e operando na melhor condição, foi dimensionada, determinando o tipo de dispositivo de contato utilizado e os seus principais parâmetros.

No capítulo IX são apresentadas as conclusões acerca do trabalho desenvolvido e algumas propostas para extensão e maior aprofundamento a respeito do tema. O capítulo X apresenta as referências bibliográficas utilizadas.

#### Capítulo II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### II.1 – Óleos Lubrificantes Básicos

#### II.1.1 - Histórico

#### II.1.1.1 - Início do Processamento de Óleos Básicos

A tecnologia de óleos lubrificantes passou por muitas fases na sua evolução. Cedo na história, o homem descobriu a importância da lubrificação. Inscrições da Antiguidade datadas de 1400 A.C. mostram o uso de gordura de boi e de carneiro sendo aplicadas nos eixos de carruagens, reduzindo o atrito e facilitando o carregamento de grandes pesos. Muito pouco mudou através dos 3000 anos seguintes, apenas pelo fato que, às vezes, a gordura vinha de animais mais exóticos, como de baleias (Kramer, 2001).

Apesar de o petróleo já ser conhecido e utilizado no mundo inteiro, foi a partir de 1859, com a perfuração do primeiro poço por Edwin L. Drake, que começou a o seu grande período de desenvolvimento tecnológico. O querosene era o seu produto principal, aparecendo como uma nova fonte de energia mais barata e eficiente. Em segundo lugar, aparecia parafina para a fabricação de velas, sendo os óleos lubrificantes em um primeiro momento apenas subprodutos de sua produção. Como não tinham a mesma performance que os óleos provenientes de fonte animal não foram muito bem aceitos de imediato com o mesmo entusiasmo que o querosene.

Com o crescimento cada vez maior da demanda por veículos automotivos e de indústrias mais pesadas, a busca por óleos lubrificantes com desempenhos superiores foi impulsionada. Com o tempo, os refinadores começaram a aprender que certas frações de determinados óleos crus possuíam viscosidade e massa específica apropriadas para a produção de óleos lubrificantes básicos. Ficando assim datado, a partir da década de 1890, o uso crescente de óleos minerais, dispensando os de fonte animal e vegetal como lubrificantes para os mais diversos propósitos.

Nessa época, os refinadores contavam com três processos principais para o processamento de óleos lubrificantes básicos:

#### a) Tratamento com argila

Era usado para remover alguns dos piores componentes do petróleo base, usualmente aromáticos e compostos altamente polares, contendo enxofre e nitrogênio.

#### b) Tratamento com ácido

Ácido sulfúrico concentrado era utilizado para reagir com os piores componentes dos óleos básicos e convertê-los em uma lama que poderia ser

removida. Apesar de ser um processo eficiente, era caro, e desapareceu dos EUA devido à preocupação ambiental, tanto relacionada ao uso do ácido, como à disposição da lama.

#### c) Tratamento com SO<sub>2</sub>

O tratamento com  $SO_2$  era um processo primitivo de extração para remover os piores componentes do óleo lubrificante, usando um solvente de reciclo. Infelizmente, o solvente era altamente tóxico, e o processo acabou sendo abandonado. No entanto, foi o primeiro passo para o atual processo de extração com solvente convencional.

#### II.1.1.2 – Extração por Solvente

Determinados tipos de óleos como, por exemplo, o da Pensilvânia, requeriam apenas o tratamento com ácido e pós-sedimentação de cera para produzir estoques de óleos lubrificantes de alto índice de viscosidade (IV). As frações de óleos lubrificantes de outros petróleos, contudo continham mais aromáticos e possuíam uma menor viscosidade, diminuindo o seu uso como óleos lubrificantes. Como a demanda por esse tipo de óleo cresceu, os produtores de petróleo desenvolveram vários processos de tratamento com compostos químicos e solventes, que transformariam as frações menos desejadas do petróleo em óleo lubrificantes apropriados.

Por volta de 1930, o processamento de óleos lubrificantes por extração com solvente (ver item II.1.3) tornou-se a solução viável e tinha como objetivo melhorar a qualidade e o desempenho dos óleos básicos. Os solventes utilizados eram seguros e podiam ser reciclados (furfural, fenol e mek-tolueno). Nos EUA, 2/3 dos óleos básicos são até os dias de hoje processados dessa maneira. No Brasil, em termos da PETROBRÁS, duas refinarias produzem óleos básicos lubrificantes: a REDUC (Refinaria de Duque de Caxias) e a RELAM (Refinaria Landulpho Alves), e o processo em ambas é através da extração por solvente.

Os óleos básicos processados pela rota de extração por solvente são comumente denominados de óleos básicos do Grupo I, e são caracterizados como aqueles que contêm menos do que 90% v/v saturados (>10% aromáticos) e mais de 300 ppm de enxofre. A Tabela II.1 mostra o sistema adotado pela API (American Petroleum Institute) e pela ATIEL (Association Technique de L'Industrie Europeanne des Lubrifiants) para a classificação dos óleos básicos, conforme o teor de Enxofre, teor de Saturados e Índice de Viscosidade.

Tabela II.1: Categorias dos Óleos Lubrificantes Básicos

Grupo	Rota de Produção	Teor de Enxofre (% em peso)		Saturados (% peso)	Índice de Viscosidade (I.V.)
- 1	Rota Solvente	≥ 0,03	e/ou	≤ 90	80 - 119
II	Hidrorrefino	< 0,03	е	> 90	80 - 119
III	Hidroprocessamento e Refino	< 0,03	е	> 90	≥120
IV	IV PAOs (Poli-Alfa-Olefinas)				
V	V Ésteres Sintéticos / Óleos Naftênicos / Outros				
VI	PIOs (Poli-Internal Olefinas)				

Fonte: Publicação 1509 da API

#### II.1.1.3 – Hidrotratamento

O hidrotratamento foi desenvolvido em 1950 e utilizado, pela primeira vez na indústria de lubrificantes, na década de 60, como um processo de hidroacabamento, após a rota de extração por solvente.

Nesse processo reage se  $H_2$ , com o óleo básico, a temperaturas extremamente elevadas, na presença de um catalisador (Co-Mo ou Ni-Mo) a fim de estabilizar os componentes mais reativos desse óleo, melhorando a cor e aumentando a sua vida útil. Esse processo remove algumas das moléculas que contêm N e S, mas não é severo o suficiente para remover uma quantidade significativa de compostos aromáticos. O hidrotratamento foi uma pequena melhoria da tecnologia de óleos básicos que, mais tarde, tornou-se importante.

#### **II.1.1.4 – Aditivos**

À medida que os motores e equipamentos foram sendo desenvolvidos para trabalhar em velocidades, cargas e temperaturas altas, as demandas técnicas aumentaram em relação aos lubrificantes. Infelizmente, os óleos minerais brutos e os chamados "base stocks" não eram capazes de atender a esses novos requisitos de desempenho.

Através das décadas que se seguiram, o processo de extração por solvente não mudou muito. A conseqüência foi o desenvolvimento de aditivos capazes de complementar a composição química dos óleos básicos minerais, melhorando a qualidade do óleo, através da promoção das seguintes características:

- Melhora das propriedades normais dos óleos básicos:
- Incremento de desempenho não intrínsecos à composição do óleo básico;
- Substituição dos inibidores de oxidação naturais (como os compostos sulfurados), por exemplo, e outras estruturas químicas originalmente presentes no óleo mineral bruto mas que foram eliminadas durante o processo de refino;

 Proteção adicional ao equipamento no qual o óleo lubrificante seria utilizado.

Aditivos começaram a ser amplamente utilizados em 1947 quando a API começou a classificar óleos de máquinas pela **severidade do serviço**: Regular, Premium e Serviço Pesado ("heavy duty"). Os aditivos eram utilizados apenas para aumentar a vida útil dos óleos Premium e "Heavy Duty".

Óleos de máquinas Regulares não eram aditivados por trabalharem de 80-100 horas em um serviço de baixa severidade. Óleos de máquinas Premium eram aditivados para estender a vida dos óleos de máquinas de carros de passeio. Óleos de máquinas "Heavy Duty" eram mais fortemente aditivados para estender a vida dos óleos de máquinas em aplicações mais severas como caminhões comerciais e equipamentos de construção. (Canabarro, 2007)

#### II.1.2 - Classificação e Propriedades dos Óleos Básicos Lubrificantes

Os óleos lubrificantes são substâncias cuja principal finalidade é formar um filme entre superfícies que se movem, de modo a evitar ou, pelo menos, minimizar o contato entre as partes metálicas, diminuindo o seu desgaste e o aumento de temperatura. **Quanto ao seu estado físico**, podem ser classificados em:

- Gasosos
- ➤ Líquidos (o mais comum), podendo esses serem subdivididos em:
  - Minerais:
    - Convencionais. Ex: Spindle, Neutro Leve, Neutro Médio, Bright Stock.
    - ❖ Não Convencionais. Ex: Tecnologia GTL (Gas to Liquid).
  - Graxos
  - Óleos compostos (graxos + minerais)
  - Sintéticos
- Pastosos
- Semi-sólidos
- Sólidos

Os óleos lubrificantes básicos são em sua maioria frações do petróleo (estado físico líquido, sendo de origem mineral), compreendidas na faixa do gasóleo, diferenciando-se das muitas outras através do alto (>400°C/>750°F) ponto de ebulição (Tabela II.2; Figura II.1). São obtidos em condições rigorosas de refinação e sujeitas a tratamentos específicos de modo a melhorar as qualidades do produto final, tais como: ponto de fluidez, índice de viscosidade, cor e teor de enxofre.

**Tabela II.2:** Sumário Geral do Diferentes Produtos e Faixas de Destilação **Fonte: SPEIGHT, 2001** 

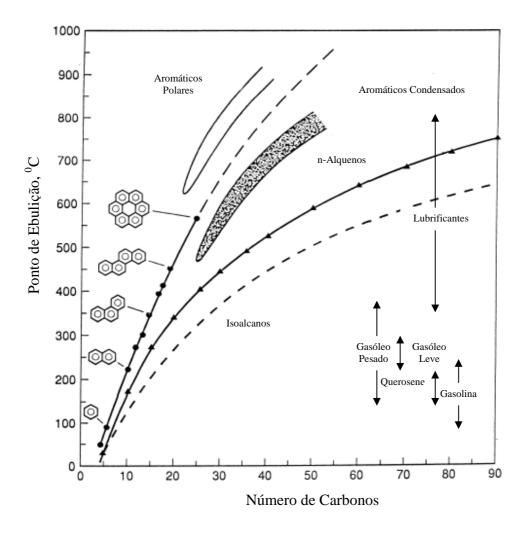
Produto	Limite	Limite	Ponto de	Ponto de
	Inferior	Superior	Ebulição	Ebulição
	de	de	Inferior	Superior
	Carbono	Carbono	°C	C
Gás de Refinaria	C <sub>1</sub>	$C_4$	-161	-1
Gás Liquefeito de Petróleo	$C_3$	$C_4$	-42	-1
Nafta	$C_5$	C <sub>17</sub>	36	302
Gasolina	$C_4$	$C_{12}$	-1	216
Querosene/Diesel Combustível	C <sub>8</sub>	C <sub>18</sub>	126	258
Combustível de Turbina de	C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>	126	287
Aviação	Ü			
Óleo Combustível	$C_{12}$	>C <sub>20</sub>	216	421
Óleo Lubrificante	>C <sub>20</sub>		>343	
Cera de parafina	C <sub>17</sub>	>C <sub>20</sub>	302	>343
Asfalto	>C <sub>20</sub>		>343	
Coque	>C <sub>50</sub> *		>1000*	

<sup>\*</sup> Número de Carbonos e Ponto de Ebulição de difícil acesso; inseridos apenas com objetivo

Devido à infinidade de tipos de lubrificantes acabados, adequado a cada tipo de lubrificação, e a impossibilidade das refinarias de fabricar cada tipo específico, a solução encontrada foi a produção de óleos lubrificantes básicos, de diferentes faixas de viscosidade. Esses cortes, quando combinados adequadamente entre si, e aditivados, podem cobrir uma vasta gama de aplicações para os óleos lubrificantes acabados, resolvendo dessa maneira o impasse criado.

Os óleos lubrificantes básicos minerais são compostos de misturas complexas de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Dependendo da *estrutura predominante* do petróleo base que os originou, eles podem ser classificados como:

Parafínicos: predominam hidrocarbonetos com cadeias carbônicas retilíneas, ramificadas ou não, com ligações simples entre os átomos de carbono (figura II.2);



**Figura II.1:** Ponto de Ebulição e Número de Carbonos para vários hidrocarbonetos e produtos de Petróleo **Fonte:** SPEIGHT, 2001

Normalmente são de excelente qualidade, utilizados, principalmente, para formulação de lubrificantes para motores à combustão, óleos para sistemas hidráulicos, para engrenagem, enfim, óleos para trabalhos em condições severas (altas temperaturas e altas pressões). Possuem como características:

- ✓ Alto ponto de Fluidez mais baixa temperatura na qual um óleo ainda flui nas condições normais de teste;
- ✓ Alto índice de viscosidade (IV) baixa resposta da viscosidade à variação de temperatura; quanto menor a variação da viscosidade com mudanças bruscas de temperatura, melhor será o óleo lubrificante, maior o seu IV;

- ✓ Maior resistência à oxidação;
- ✓ Menor resíduo de carbono certos óleos podem sofrer evaporação seguida de pirólise, deixando resíduo de carbono não volátil. Esse resíduo, quando determinado de acordo com os métodos e aparelhos especiais padronizados (Conradson e Rambstton), denomina-se resíduo de carbono.

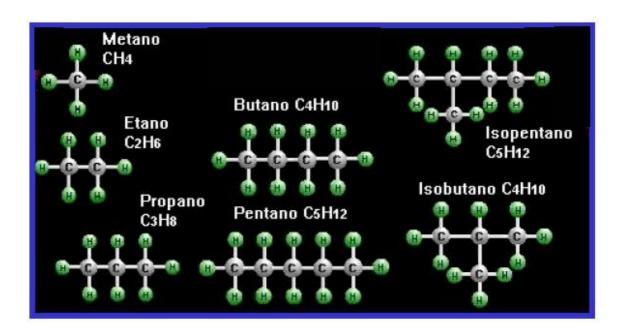


Figura II.2: Estrutura dos Óleos Parafínicos

Maftênicos: possuem ligações de hidrocarbonetos em cadeias cíclicas (cadeias fechadas), com ligações simples entre os átomos de carbono (figura II.3);

São comumente utilizados na formulação de óleos (flushing), óleos para compressores frigoríficos e óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas. Além disso, possuem como características:

- ✓ Baixo índice de viscosidade:
- ✓ Menor resistência à oxidação;
- ✓ Maior resíduo de carbono do que os parafínicos;
- ✓ Maior emulsividade:
- ✓ Baixo ponto de fluidez.

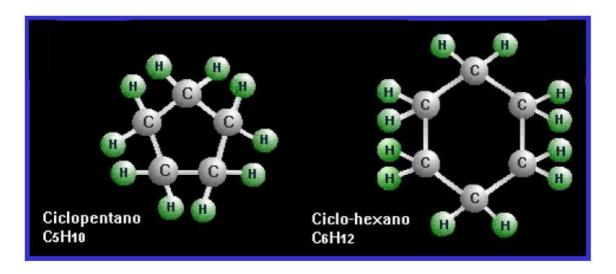


Figura II.3: Estrutura dos Óleos Naftênicos

♣ <u>Aromáticos:</u> contém o chamado Núcleo Benzênico, composto por uma cadeia com seis átomos de carbono, com ligações simples e duplas, alternadas (Figura II.4). Em face das más performances desses óleos e do seu alto poder de solvência, não são usados para lubrificação.

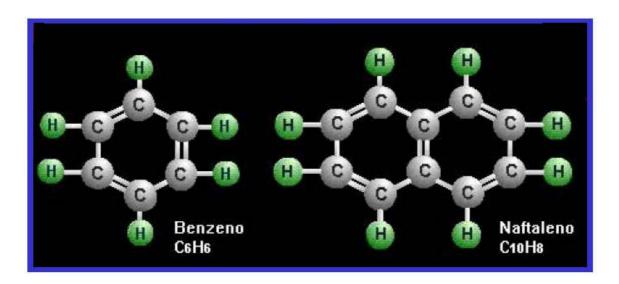


Figura II.4: Estrutura dos Óleos Aromáticos

A Tabela II.3 mostra as principais propriedades dos componentes dos óleos lubrificantes.

**Tabela II.3:** Propriedades dos Principais constituintes dos Óleos Lubrificantes **FONTE:** Sequeira Jr., 1994

Componente	Parafínico	Iso-parafínico	Naftênico	Aromático
Índice de Viscosidade	Alto	Alto	Médio	Baixo
Resistência a Oxidação	Boa	Boa	Média	Baixa
Estabilidade Térmica	Boa	Boa	Média	Baixa

# II.1.3 - Óleos Lubrificantes Básicos Nacionais - Rota de Extração por Solvente (Grupo I)

Como foi mencionado anteriormente, em termos da Petrobrás, o Brasil dispõe no momento de duas unidades de refino de óleos básicos parafínicos (Grupo I) da ordem de 750000 m³/ano, divididos por duas de suas refinarias: a Refinaria Landulfo Alves de Mataripe (**RELAM**) (Figura II.5) — que utiliza o petróleo parafinado nacional (**petróleo BAIANO**) na produção de óleos básicos do tipo *neutro leve*, *neutro médio* e *neutro pesado* — e a principal, a Refinaria Duque de Caxias (**REDUC**) (Figura II.6) — que utilizando petróleo parafínico importado (**petróleo ÁRABE LEVE**), produz os mesmos tipos de básicos que a RELAM, além dos óleos s*pindle*, *bright stock e cylinder stock*.

Com relação aos óleos básicos naftênicos (Grupo V), a empresa tem uma fábrica em Fortaleza - LUBNOR - que possui uma capacidade nominal de produção de  $60000~\rm{m}^3/\rm{ano}$ .

A unidade de refino para obtenção de óleos básicos parafínicos é constituída pelas seguintes unidades de processo:

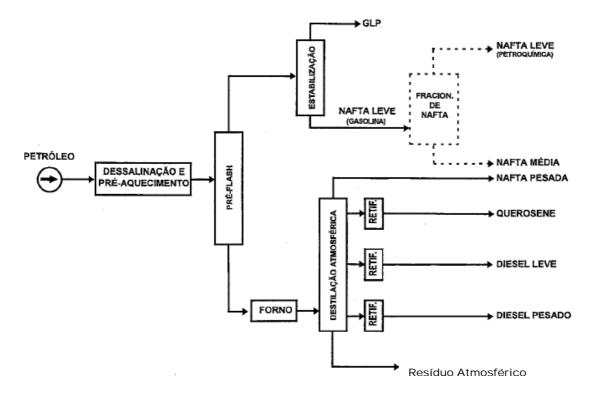
Unidade de Destilação Atmosférica (Topping Unit): assim como no esquema de refino para produção de combustíveis, a destilação atmosférica é composta basicamente dos equipamentos de pré-aquecimento, dessalgação, fornos e torres (Figura II.7). O óleo cru é aquecido logo após a retirada dos sedimentos e da água salgada, antes do envio para torre de Destilação Atmosférica. Nela ocorrem as retiradas do GLP, da nafta (leve, média e pesada), do querosene e do diesel (leve e pesado), deixando como resíduo o óleo cru reduzido (resíduo atmosférico), que será enviado à seção de vácuo para desmembramento em cortes básicos.



Figura II.5: Refinaria Landulfo Alves de Mataripe – RELAM



Figura II.6: Refinaria Duque de Caxias – REDUC

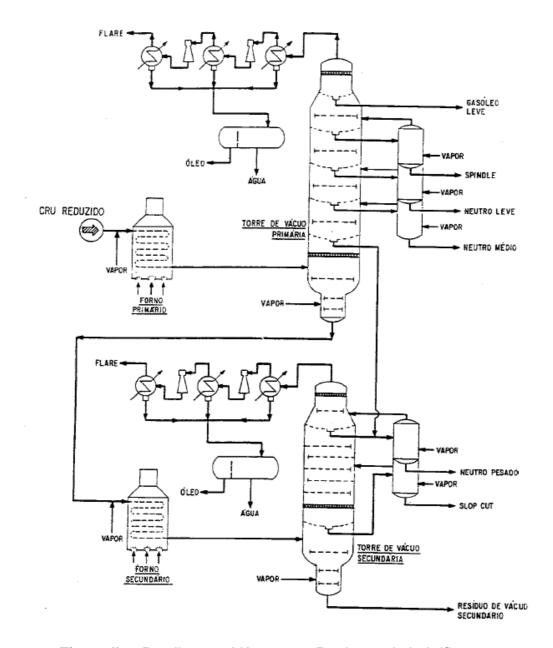


**Figura II.7:** Esquema de Destilação a 3 Estágios **Fonte:** Abadie, 1987

- ▶ Destilação a Vácuo: o resíduo proveniente do fundo da unidade atmosférica é enviado para a seção de vácuo, passando primeiramente por um forno, onde é aquecido e injetado na zona de flash da coluna. Vapor é injetado no fundo da coluna para diminuir a pressão de vapor dos hidrocarbonetos e permitir a remoção dos componentes mais pesados. Nessa torre de vácuo são retirados os seguintes cortes:
  - 1. Spindle
  - 2. Leve
  - 3. Médio
  - 4. Pesado

O resíduo deste setor contém os óleos Bright Stock ou Cylinder Stock, os quais sofrem um tratamento intermediário.

O fracionamento na torre é feito de modo que os óleos sejam produzidos dentro das faixas de viscosidade adequadas (Figura II.8).



**Figura II.8:** Destilação a Vácuo para Produção de Lubrificantes **Fonte:** Abadie, 1987

▶ Desasfaltação a Propano: O resíduo de vácuo contém ainda faixas de lubrificantes básicos com alto índice de viscosidade (Bright Stock e Cylinder Stock), misturada com asfalto e resinas. Nessa etapa é que são separadas tais substâncias, que podem prejudicar o desempenho do produto final, através da desasfaltação a propano (Figura II.9). Cada um dos óleos básicos mencionados é armazenado separadamente e tratado individualmente, em ciclos, nas unidades de refino secundário.

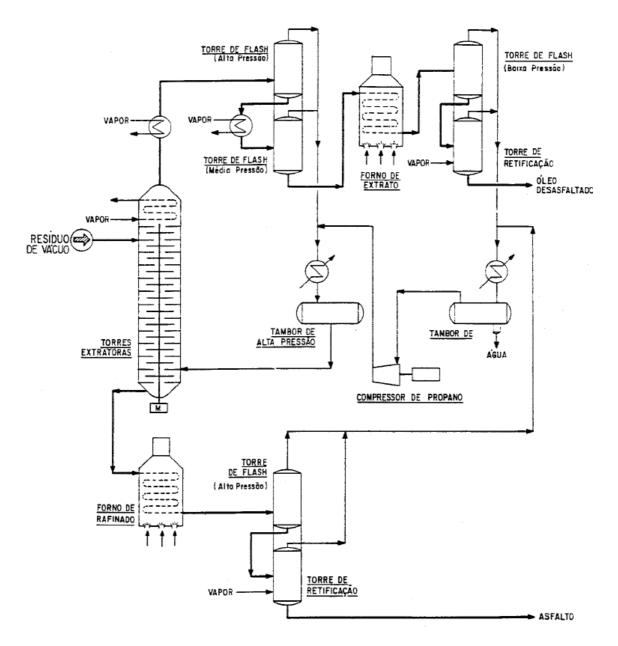


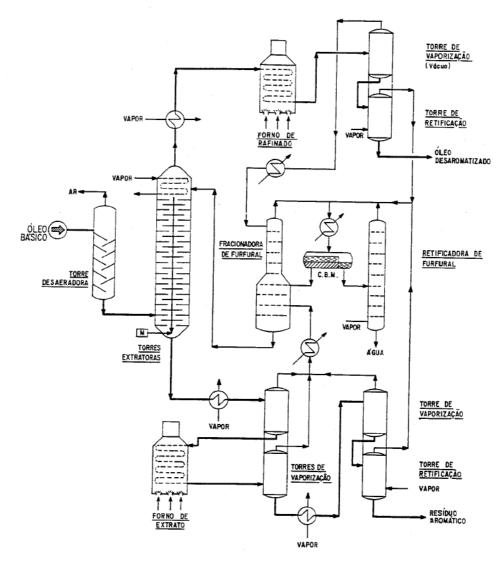
Figura II.9: Desasfaltação a Propano Fonte: Abadie, 1987

▶ Desaromatização a furfural (Figura II.10): depois do processamento nas unidades de destilação a vácuo e desasfaltação a propano, todos os cortes básicos já foram gerados. Os produzidos no fracionamento a vácuo são conhecidos como óleos destilados (Spindle, Neutro Leve, Neutro Médio e Neutro Pesado), enquanto os provenientes da desasfaltação a propano são

conhecidos como **óleos residuais** (Bright Stock e Cylinder Stock). Em ambos os processos foi enquadrada apenas a faixa de viscosidade de cada corte básico.

Outro requisito muito importante à qualidade do óleo básico é uma melhor estabilidade à oxidação. A remoção dos aromáticos se faz necessária porque são os componentes mais reativos, dentro da faixa de ebulição dos óleos lubrificantes. São responsáveis por problemas de desempenho, principalmente, devido à instabilidade química, à sua reatividade e à tendência de formação de borras e lamas, quando submetidos à temperatura elevada. São eliminados também para se elevar o índice de viscosidade dos óleos básicos.

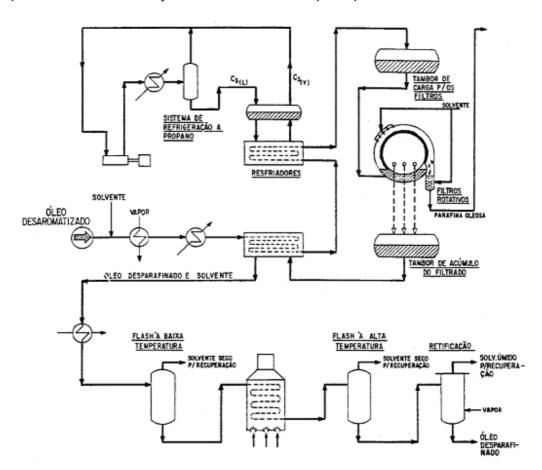
A rota de extração por solvente remove de 50 a 80% de impurezas (compostos aromáticos, polares e espécies contendo S e N). O produto dessa extração é chamado de **rafinado**. (Abadie, 1987)



**Figura II.10:** Desaromatização a Furfural **Fonte:** Abadie, 1987

■ Desparafinação a Mec-Tolueno: a desparafinação tem por objetivo a remoção de determinados compostos parafínicos, caracterizados por possuírem altos pontos de fluidez e um elevado resíduo de carbono, através de extração com metil-etil-cetona e tolueno (Figura II.11). A remoção é feita diluindo-se o rafinado com essa mistura de solventes para diminuir a viscosidade, a fim de melhorar a filtração a baixas temperaturas. O óleo diluído é, então, resfriado a -10 °C a -20 °C, e os cristais de parafinas são formados e ao precipitarem, são removidos por filtração.

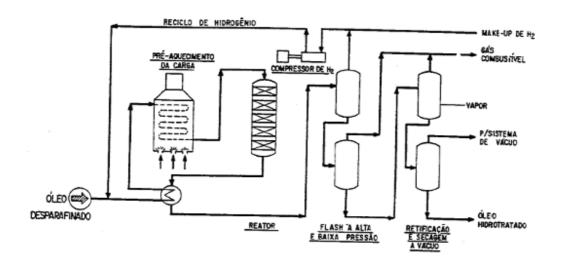
Estes compostos caso presentes acarretariam dificuldades no escoamento do óleo lubrificante, quando de seu uso a baixas temperaturas, que ocorre durante a partida de um equipamento em climas frios. A ausência de escoamento provoca uma lubrificação deficiente, e a máquina pode sofrer sérios danos.



**Figura II.11.** Desparafinação a Mec-Tolueno **Fonte:** Abadie, 1987

➡ Hidrogenação: é um acabamento do óleo básico. Tem por objetivo a saturação das ligações duplas remanescentes nas moléculas. Elimina as olefinas das ligações responsáveis pelo escurecimento do óleo básico quando exposto à luz, face à sua sensibilidade e tendência à oxidação. A hidrogenação (Figura II.12) também elimina compostos de enxofre, principalmente os mais

reativos. Restam apenas, conforme a intensidade do tratamento, derivados nos quais o enxofre é estável e, portanto, inativo. Após a hidrogenação, os óleos lubrificantes básicos tornam-se mais estáveis e, conseqüentemente, mais resistente à oxidação.



**Figura II.12:** Unidade de Hidrotratamento de Lubrificantes **Fonte:** Abadie, 1987

Concluído o tratamento de refino, os óleos básicos são armazenados para distribuição para as empresas que fabricam os lubrificantes através de "blends" de óleos básicos misturados a aditivos próprios para cada aplicação.

A tabela II.3 mostra a influência de cada etapa do processo sobre a composição química e propriedades dos óleos lubrificantes básicos.

A figura II. 13 mostra um fluxograma geral do processo de refino para obtenção de óleos lubrificantes básicos parafínicos.

**Tabela II.4:** Influência dos Processos de Refino sobre a Composição Química e Propriedades dos Óleos Lubrificantes Básicos

Fonte:	Sequeira	Jr.,	1994
--------	----------	------	------

Constituintes	Desasfaltação	Desaromatização	Desparafinação	Hidrogenação
Asfaltenos	Diminui	Diminui	Aumenta	Diminui
Resinas	Diminui	Diminui	Aumenta	Diminui
Aromáticos	Diminui	Diminui	Aumenta	Depende
Naftênicos	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Depende
Parafinas	Aumenta	Aumenta	Diminui	Depende
Nitrogênio	Diminui	Diminui	Aumenta	Diminui
Enxofre	Diminui	Diminui	Aumenta	Diminui
Propriedades				
Gravidade				
Específica	Diminui	Diminui	Aumenta	Diminui
Ponto de Flash	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma
Viscosidade	Diminui	Diminui	Aumenta	Nenhuma
Índice de Viscosidade	Aumenta	Aumenta	Diminui	Nenhuma
Cor	Aumenta	Aumenta	Depende	Aumenta
Estabilidade	Aumenta	Aumenta	Nenhuma	Aumenta

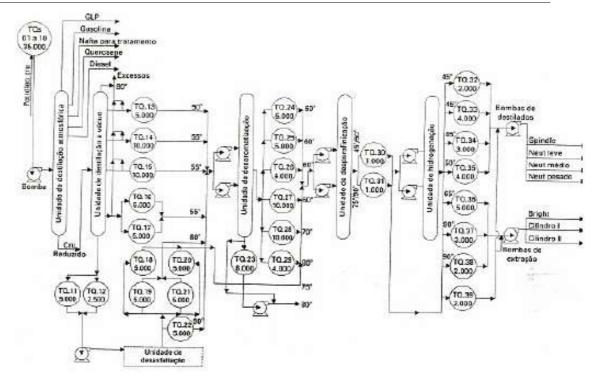


Figura II.13: Refino de Óleo Básico Parafínico Fonte: Carreteiro e Moura, 1998

#### II.2 – Destilação a Vácuo do Resíduo Atmosférico

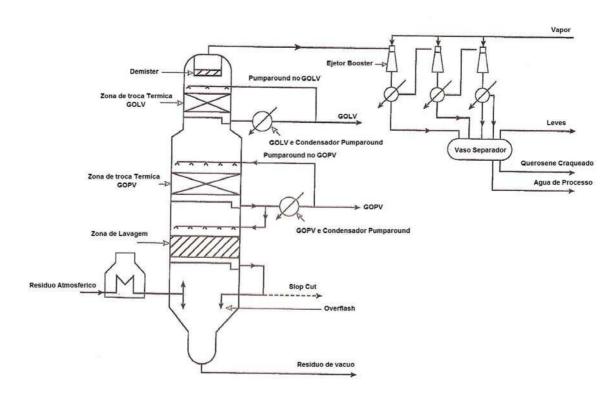
O objetivo de toda destilação conduzida a vácuo é o de extrair cortes mais pesados, fracionando o resíduo (RAT) proveniente do fundo da coluna atmosférica. O RAT é bombeado para um forno, onde é aquecido até a temperatura necessária para se tenha à pressão de operação da torre, a vaporização parcial da carga.

Dependendo do tipo de petróleo processado e do esquema de refino montado, esses cortes podem ser projetados para servirem de carga para os seguintes processos:

- Alimentar unidades de conversão e aumentar o rendimento dos produtos com maior valor agregado. Ex: FCC e Hidrocraqueamento;
- Quando não existirem unidades de conversão à jusante, esses cortes servem para produzir óleos combustíveis pesados, exceto o corte mais leve, que pode ser enviado para o "pool" de gás óleo;
- O resíduo pode constituir uma alimentação para a produção betume;
- Por último, a destilação a vácuo pode ser utilizada, em alguns casos especiais, para a produção de óleos lubrificantes.

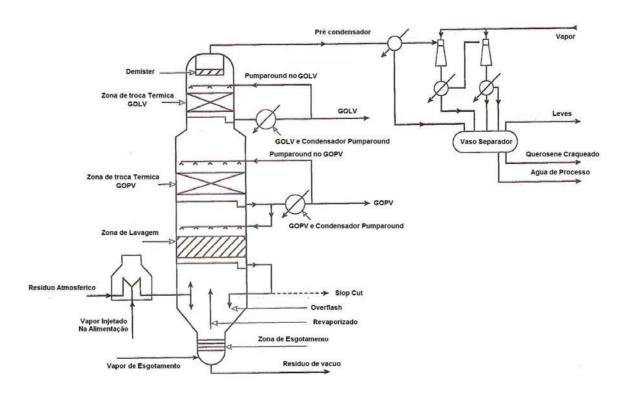
A destilação a vácuo é restrita ao fracionamento de produtos cuja temperatura de ebulição seria demasiadamente elevada em pressões maior que a pressão atmosférica, e iria causar craqueamento da carga, o que pode ocorrer quando a temperatura alcança valores maiores que 370° C. A capacidade dessa unidade é de 50 a 70% menor que a unidade de destilação atmosférica que a alimenta. Dependendo do destino dos cortes, as colunas de destilação a vácuo podem ou não ter zonas de fracionamento. Diversas tecnologias são implementadas, dependendo se o vapor é ou não utilizado para diminuir a pressão parcial dos hidrocarbonetos:

 <u>Destilação a vácuo "seca":</u> Não há injeção de vapor. Precisa ser operada a uma pressão muito baixa (10 a 15 mmHg no topo), e requer o uso de um ejetor "booster" antes do primeiro condensador como mostrado na figura II.14



**Figura II.14:** Fluxograma de uma Unidade de Destilação a Vácuo "Seca" **Fonte:** Wauquier, 2000

<u>Destilação a vácuo "úmida":</u> É conduzida com injeção de vapor na alimentação do forno e arraste de vapor no fundo da coluna, com objetivo de diminuir a pressão parcial dos hidrocarbonetos e minimizar o coqueamento da carga. A pressão total da coluna é mais elevada (40 a 60 mmHg no topo). Um pré-condensador é utilizado antes do sistema de vácuo (figura II.15).



**Figura II.15:** Fluxograma de Unidade de Destilação a Vácuo "Úmida" **Fonte:** Wauquier, 2000

 <u>Destilação a vácuo "semi-úmida":</u> É quando o vapor é injetado apenas no fundo da coluna. O uso de um ejetor (chamado ejetor "booster") é freqüentemente necessário. Esse está localizado a montante do primeiro condensador de topo, e é projetado para impulsionar o processo a uma pressão alta o suficiente para permitir condensação. Unidades de preparação de betume estão nesta categoria.

# II.2.1 – Descrição do Processo de Destilação a Vácuo do Resíduo Atmosférico para Produção de Lubrificantes

A destilação a vácuo, no processamento para a obtenção de cortes básicos, é dividida em duas partes: **primária** e **secundária** (**Figura II.16**), de modo a possibilitar uma boa separação entre os cortes. O fracionamento deve ser rigoroso de modo a que os óleos básicos sejam produzidos dentro das faixas de viscosidade adequadas.

O resíduo atmosférico, bombeado do fundo da torre atmosférica, inicialmente passa pelo forno de vácuo primário, onde recebe o calor indispensável à vaporização de seus componentes leves na zona de flash da torre de vácuo primária.

Para facilitar a vaporização e evitar-se a deposição de coque, tanto nos fornos quando no fundo das torres, são feitas injeções de vapor de baixa pressão superaquecido (**Destilação a Vácuo "Úmida"**). Os dois efeitos são conseguidos devido ao abaixamento das pressões parciais dos hidrocarbonetos.

Na **operação primária** retira-se pelo topo da torre de vácuo: vapor d'água e vapores de hidrocarbonetos não condensáveis, que são encaminhados ao forno a vácuo, onde são queimados nos queimadores de gás residual. Na temperatura de operação dessa torre são extraídos os cortes: **gasóleo leve** (adicionado ao diesel) e os **óleos Spindle**, **Neutro Leve**, **Neutro Médio** e parte do **Neutro Pesado**. A pressão de operação nas imediações da zona flash situa-se em torno de 112 mmHg (2,16 psia).

O acerto da viscosidade de cada retirada lateral é feito através do controle de vazão do produto, de modo semelhante ao controle do ponto final de ebulição de um corte lateral de uma torre convencional.

As frações leves, que poderiam comprometer o ponto de fulgor e baixar a viscosidade de cada corte são eliminadas nas torres de retificação, por intermédio do vapor d'água.

O produto de fundo da primeira torre de vácuo, resíduo de vácuo primário, ainda contém frações lubrificantes que só se vaporizam a pressões ainda mais baixas. Com esse objetivo, o resíduo de vácuo primário é bombeado ao forno de vácuo secundário, reaquecido, e vai à zona de flash da segunda torre.

A pressão da **torre de vácuo secundária** é de 85mmHg (1,6 psia) na zona de flash. A essa pressão e à temperatura de 371°F, consegue-se vaporizar o Neutro Pesado restante.

O produto de fundo desta torre é o resíduo de vácuo secundário, que vai à unidade de desasfaltação, onde dele se retira, por extração, óleos básicos residuais.

A torre de vácuo secundária dispõe de uma outra retirada lateral chamada "slop-cut" localizada imediatamente acima da zona de flash, o que permite variar a densidade do resíduo de vácuo que é enviado a desasfaltação.

Quando o objetivo é extrair-se na unidade de desasfaltação um óleo residual não muito pesado (Bright Stock), a corrente de "slop-cut" não é retirada, diluindo um pouco o resíduo de vácuo.

Para a produção de óleos de cilindro (Cylinder Stock), o resíduo de vácuo, enviado para desasfaltação, deve ser mais pesado (maior densidade e viscosidade). Assim, a corrente de "slop-cut" é retirada, originando um produto de fundo muito mais denso. O "slop-cut" é incorporado à corrente de óleo combustível da refinaria.

Em ambas as torres de vácuo existem telas inox "Demister", duas em cada, localizadas entre a zona de flash e a retirada lateral imediatamente superior. A finalidade desta tela é evitar o arraste de partículas pesadas, provenientes do fundo das torres.

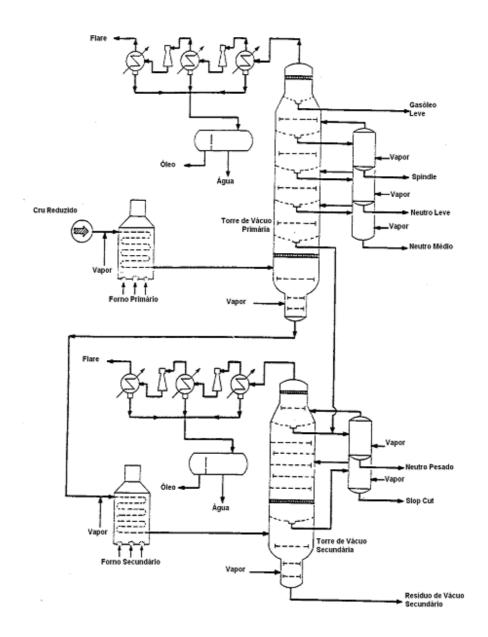
Pelo topo das torres sai apenas vapor d'água, gases leves e produtos incondensáveis, que após passar numa série de condensados e ejetores, são eliminados. Os equipamentos acima mencionados são os responsáveis pela produção de vácuo.

Os cortes laterais produzidos nas duas torres devem estar dentro das faixas de viscosidade indicadas (Tabela II.5). Os destilados produzidos são estocados separadamente, para que sejam processados, um de cada vez, nas unidades de tratamento de lubrificantes. O resíduo de vácuo secundário é enviado à unidade de Desasfaltação.

**Tabela II.5:** Faixas de Viscosidade dos Óleos Lubrificantes Básicos (1ª Seção de Vácuo) **Fonte:** Abadie, 1987

Produtos	Faixa de viscosidade a 98,9 °C
0	00 45 0011 (0 00 5 00 01)
Spindle	30 a 45 SSU (0,28 a 5,83 cSt)
NI	07 - 50 0011 (0 00 - 0 00 -04)
Neutro Leve	37 a 52 SSU (3,09 a 8,00 cSt)
Neutro Médio	48 a 64 SSU (6,79 a 11,42 cSt)
I NCULIO IVICUIO	+0 a 0+ 000 (0,7 5 a 11,+2 cot)

Neutro Pesado 64 a 85 SSU (11,42 a 16,42 cSt)



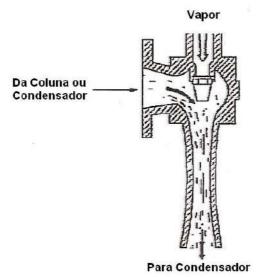
**Figura II.16:** Destilação a Vácuo para Produção de Lubrificante **Fonte:** Abadie, 1987

# II.2.2 - Sistema de Vácuo - Bombas de Vácuo e Ejetores-Condensadores

Unidades de destilação a vácuo possuem um sistema para geração o vácuo que utilizam tanto ejetores quanto uma combinação de ejetores e bombas de anel líquido.

> Ejetores comprimem os gases novamente acelerando-os ("efeito venturi") através de um bocal, onde o fluido de trabalho é um vapor de média ou

baixa pressão (Pressão acima 6 bar geralmente utilizada), como mostrado na (Figura II.17). A fase vapor na saída do ejetor é parcialmente condensada em um trocador com água de resfriamento. A fase líquida é então enviada para o vaso separador. O vapor proveniente do condensador e enviado para um outro estágio ejetor-condensador (Figura II.18). No vaso separador de topo, as fases aquosa e orgânica separadas. A fase aquosa é enviada, então, para o esgotamento de água ácida.



**Figura II.17:** Diagrama de um Ejetor de Vapor **Fonte:** Wauqueie, 2000

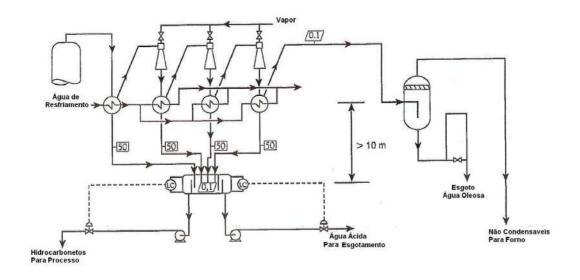


Figura II.18: Destilação a Vácuo do Resíduo Atmosférico. Fluxograma Geral da Instalação de Vácuo
Fonte: Wauqueie, 2000

> As bombas de anel líquido são semelhantes aos compressores de gás de motor excêntrico, com um selo fornecido por um anel de água refrigerada movendo-se entorno de um circuito fechado como mostra a figura II.19. Estas bombas têm uma razão de compressão de aproximadamente 10 e podem, portanto, substituir dois ou três estágios de ejetores em uma coluna de destilação a vácuo "seca" ou "úmida". Podem ser instaladas no chão ou em uma baixa elevação. Não utilizam vapor e podem reduzir significativamente a quantidade de condensados aquosos ricos em hidrocarbonetos no sistema utilizando ejetores. O consumo de energia é moderado (aproximadamente 200 KWh/h para uma unidade de 3,5 Mt/ano). Embora as bombas sejam menos confiáveis do que o sistema utilizando apenas ejetores, muitos as consideram adequadas para esse propósito. As objeções feitas a esse sistema provem das turbulências da operação, como na partida da planta, por exemplo. Sistemas com ejetores são muito mais flexíveis e rápidos de serem colocadas em operação. O maior investimento requerido pela bomba de anel são compensados pela redução do consumo de vapor e menores custo de instalação.

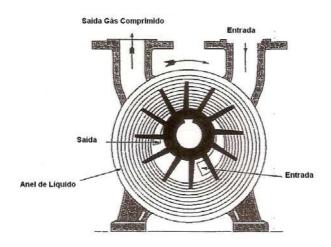


Figura II.19: Corte Lateral de uma Bomba de Anel Líquido Fonte: Wauqueie, 2000

#### II.3 – Internos de Colunas de Destilação

Destilação é sem dúvida a operação unitária mais comumente encontrada em refinarias, plantas químicas e petroquímicas. Utiliza uma vasta gama de diferentes tipos de equipamentos encontrados no mercado, devido às diversas condições operacionais a que está submetida. Faixas de pressão em torno 1,33 KPa (10 mmHg) encontradas em torres de asfalto, operando à vácuo, até vários MPa em unidades de tratamento da gás. Temperaturas perto do 0°C em unidades de recuperação criogênica de gases liquefeitos de petróleo (GLP) e acima dos 500°C na entrada de unidades de craqueamento catalítico.

Seja qual for o processo em questão, o princípio de operação de uma coluna é o mesmo; consistindo na criação e manutenção de uma área de contato líquidovapor circulando em contra-corrente, a fim de separar os componentes da carga através da transferência de calor e de massa. A força motriz para esse processo depende da diferença de concentração, assim como do equilíbrio líquido-vapor entre as duas fases. Esse processo pode ser idealmente representado por uma cascata de estágios teóricos, onde as fases entram em contato por um tempo suficiente para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido.

Uma vez que esse número de estágios teóricos foi determinado, um dos problemas que precisa ser resolvido, quando colunas de destilação são projetadas, é o de como implementar esse contato. Existem duas tecnologias vigentes: Pratos e recheios.

#### II.3.1 - Pratos

Por muito tempo – desde o início da indústria de refino até o final dos anos 70 – os pratos foram os únicos tipos disponíveis de internos de colunas de destilação. Suas características de confiabilidade, resistência e baixo custo os tornaram ímpares, sendo os dispositivos de contato mais utilizados até os dias de hoje.

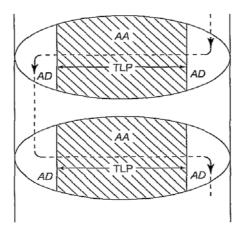


Figura II.20: Montagem de um Prato Perfurado

Seu principio de funcionamento consiste na ascensão da corrente vapor em direção ao topo da coluna através dos pratos, por meio de perfurações especialmente projetadas. O vapor é borbulhado no líquido que é mantido no prato através do açude de saída.

Esse processo chega a ser tão turbulento, que gotas de líquido são carreados pela corrente vapor. Os tamanhos das gotas formadas e os espaçamentos cuidadosamente projetados entre os pratos, determinam o grau de desprendimento delas, retornando ao liquido. O vapor que ascende, inevitavelmente experimenta uma perda de carga durante o seu escoamento.

A corrente liquida, que escoa por gravidade de um prato para outro, entra pelo vertedor da entrada, passa pela área ativa e sai pelo vertedor de saída (figura II.21 e II.22)., assim como no caso da corrente vapor, o líquido irá carrear uma certa quantidade de vapor, que dependerá da forma de operação dos pratos. Uma das funções do vertedor é permitir que o líquido seja degaseificado antes de ser reinjetado no prato inferior. O líquido, portanto requer um tempo de residência no vertedor para alcançar esse objetivo. Sendo assim, o fator de aeração médio do líquido deve ser levado em conta para saber a altura exata ocupada pelo vertedor, evitando assim que ele fique saturado.



**Figura II.21:** Princípio de Circulação da Fase Líquida em Prato **Fonte:** Trambouze, 2000

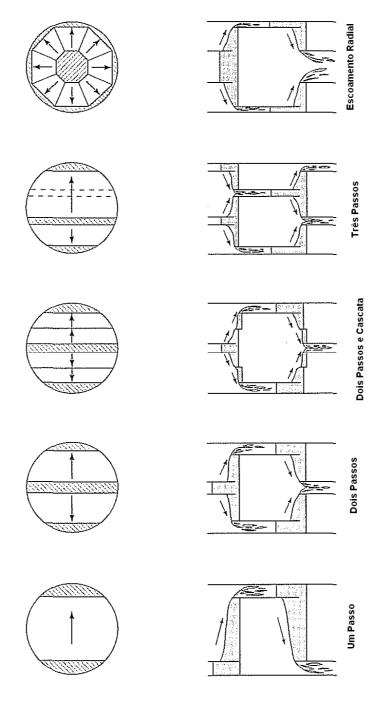
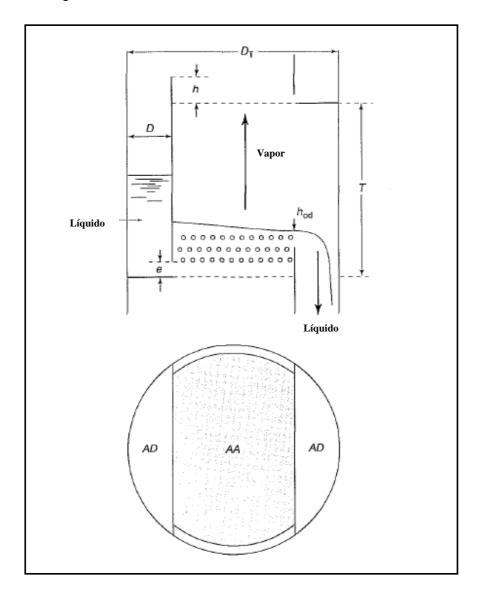


Figura II.22: Várias Opções Possíveis de Escoamento de Líquidos no Prato Fonte: Trambouze, 2000

# II.3.1.1 – Características Geométricas de um Prato

Antes de apresentar os diferentes tipos de pratos, uma certa quantidade de parâmetros geométricos, comuns a todos eles, devem ser definidos, como mostrados na figura II.24.



**Figura II.23:** Diagrama indicando as Características Geométricas Principais de um Prato

Fonte: Trambouze, 2000

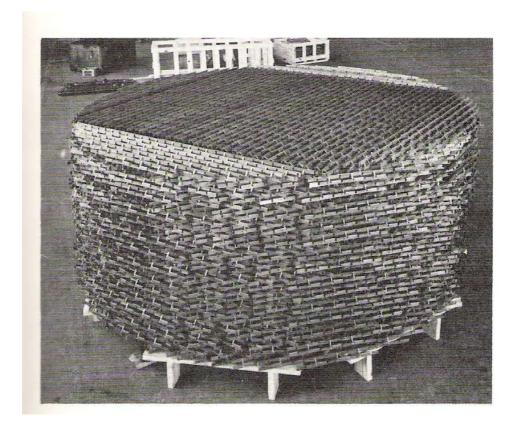
Onde:

D<sub>T</sub> diâmetro da coluna (m)

- h altura do açude que sustenta o líquido no prato (cm)
- T distância entre os pratos ou espaçamento (m)
- D largura do vertedor (m)
- e altura do espaço de entrada do líquido no prato (cm)
- h<sub>OD</sub> crista de líquido acima do açude (cm)
- AD área do vertedor (m²)
- AA área ativa onde há o contato líquido-vapor (m²)

## II.3.2 - Recheios

Uma alternativa tecnológica para transferência de massa e energia entre as fases líquido e vapor, circulando em contracorrente, são os recheios. Enquanto que uma coluna de pratos é constituída por uma série de estágios, entre os quais as fases circulam separadamente, uma coluna recheada proporciona um contato contínuo em contracorrente. Em outras palavras, as fases estão em contato ao longo de toda a coluna, e são separadas apenas nas extremidades do recheio. A transferência entre os componentes entre as fases é ainda mais efetiva se a área de contato e a turbulência forem consideradas.



**Figura II.24:** Recheio Estruturado, tipo Grade Glisch EF 25A **Fonte:** Trambouze, 2000

#### II.3.2.1 - Recheios

O tipo mais simples de aparato de contato é uma coluna vazia: uma coluna de spray se o líquido for borrifado na fase gasosa, ou uma coluna com borbulhadores se o gás é injetado no líquido. Esses sistemas são poucos eficientes. Com o objetivo de aumentar o contato entre as fases e a agitação entre elas, a coluna é preenchida com recheios em uma ou mais seções, com um dispositivo de redistribuição de líquido no topo de cada seção.

Teoricamente, sólidos de qualquer tamanho podem ser utilizados. No entanto, um recheio eficiente deve possuir a maior área possível por unidade de volume e gerar uma baixa perda de carga, somada ao fato que o mesmo não pode gerar estagnação de líquido. Para um dado formato de recheio, as características essenciais são: a área específica (área por unidade de volume de recheio) e a porosidade.

A boa eficiência de um recheio depende da distribuição das ao longo da seção perpendicular ao escoamento, e em particular, da distribuição da fase líquida no topo da coluna.

Os tipos de recheios propostos pelos fabricantes tiveram uma substancial evolução ao longo do tempo, e uma grande variedade de tipos está disponível nos dias atuais. Existem basicamente duas principais categorias:

- Recheios Randômicos
- Recheios Estruturados

#### II.3.3 – Pratos x Recheios

A grande diferença entre pratos e recheios é a porcentagem de abertura entre esses dois dispositivos. O prato tem uma área aberta de 8-15% da área da seção reta da torre, enquanto para um projeto típico de torres recheadas essa relação é de 50%. A fração de vazios em uma coluna recheada é até maior, ficando em geral superior a 90% do volume da torre. Também, no caso de recheios, o contato entre o líquido-vapor se dá em toda a coluna e não em pontos específicos como nas torres de pratos.

Sendo assim, se pode concluir que existe uma tecnologia superior à outra? Como era de se esperar, nenhuma resposta definitiva pode ser fornecida. Cada tecnologia possui as suas próprias qualidades e apenas os estudos de caso a caso podem permitir que uma melhor solução seja definida.

A melhor comparação é a de Thibodeaux e Marrill. Os autores resumiram o que já havia sido publicado e as suas próprias experiências refizeram uma lista com os itens mais importantes a assinalar. Alguns fatores têm o peso maior e foram listados em 1º lugar. Quando apenas um deles não for decisivo o que é incomum, é escolhido o tipo que tiver mais itens secundários a seu favor. A principal vantagem da lista é lembrar os pontos que devem ser considerados.

- 1) Se a variação das vazões de líquido e vapor em uma faixa ampla é necessária, assinale torres com pratos, em caso contrário, ambas;
- 2)Se o número de estágios necessários é muito grande, assinale torres recheadas, se não, ambas;
- 3) Se grandes "hold-up" de líquidos são indesejáveis, assinale torres recheadas, se não ambas. Caso típico de operações em batelada, numa coluna com pratos a manutenção de um nível de liquido em cada prato pode consumir uma fração apreciável da carga:
- 4) Se o diâmetro for inferior a 2 ft, assinale torre recheadas, se superior a 3 ft, torres com pratos, se intermediário entre esses valores, ambas;
- 5) Se a queda de pressão deve ser baixa assinale torres recheadas, se não, ambas:
- 6) Se o sistema tem forte tendência a formar espumas assinale coluna recheada, se não ambas;
- 7) Se o sistema contém sólidos em suspensão, requer torres com pratos. Em caso contrário, assinale ambas;
- 8) Se o sistema é corrosivo, assinale colunas recheadas, se não ambas;
- 9) Se o sistema têm problemas com calores de solução, assinale torres com pratos, se não, ambas;
- 10)Se a operação possui paradas freqüentes e as temperaturas de operação são diferentes da ambiente, assinale torres com pratos, se não, ambas. O problema nestes casos é o esmagamento do recheio por dilatação diferencial;
- 11)Quando a faixa de temperatura a que o sistema pode ficar exposto é crítica, assinale torres recheadas senão, ambas;
- 12)Se o sistema é muito viscoso assinale colunas recheadas, se não, ambas;
- 13)Se à resistência a transferência de massa é controlada pela fase gasosa assinale torres recheadas, se pela fase liquida torres com pratos, se não há fase controladoras, ambas;
- 14)Se a confiabilidade no projeto é crítica, assinale torres com pratos, se não, ambas:
- 15)Se a limpeza for frequente, assinale torres com pratos, se não, ambas;
- 16) Se possui retiradas laterais, assinale torres com pratos, se não, ambas;
- 17)Se altura disponível é crítica assinale torres recheadas, se a área é crítica, assinale torres com pratos, se não há problema de espaço, ambas.

# Capítulo III – MODELOS TERMODINÂMICOS

A simulação utilizando software fornece acesso a uma variedade de modelos termodinâmicos para unidades de refino, permitindo que o valor da constante de equilíbrio líquido-vapor (K), os valores da entalpia e entropia, assim como, as densidades dos líquidos e gases sejam calculadas.

Os diferentes modelos podem ser associados uns com os outros (Ex: um para o valor de K, outro para valores de entalpia e um terceiro para as densidades). (Wauquier, 2000)

**Tabela III.1:** Recomendações utilizadas na escolha do Pacote Termodinâmico **Fonte:** Wauquier, 2000

Valor de K	Entalpia	Densidade do Líquido e do Gás
Braun	Curl-Pitzer	Ideal-API
Grayson-Streed	Curl-Pitzer	Redlich-Kwong-API
Soave-Redlich-Kwong	Soave-Redlich-Kwong	Soave-Redlich-Kwong
Peng-Robinson	Peng-Robinson	Peng-Robinson
Chao-Seader	Lee-Kesler-Johnson	Riedel-API

Esses modelos utilizam um número diversificado de ferramentas, tais como:

- Equações de Estado (Peng-Robinson);
- Correlações Empíricas e Semi-empíricas (Braun/Grayson);
- A lei dos estados correspondentes (Lee and Keeler).

Cada um desses modelos possui os seus prosélitos e a escolha entre eles envolve experiência. Desvios documentados apontam uma diferença de 5% na quantidade vapor gerado na zona de flash ou na carga térmica do condensador de topo, entre dois modelos extremos. (Wauquier, 2000)

## III.1 – Equações de Estado – Peng-Robinson

O estudo do comportamento das fases dos hidrocarbonetos, bem como suas misturas, vêm sendo motivo de diversas pesquisas com aplicação direta para o processo de separação e refino de petróleo.

Estes diversos processos de importância fundamental na industria do petróleo colocam em contato duas fases que não estão em equilíbrio. A velocidade com que uma espécie química é transferida de uma para outra fase depende do grau de afastamento do sistema em relação ao equilíbrio e, por isso, o tratamento quantitativo desses processos de transferência exige o conhecimento dos estados de equilíbrio do sistema. Logo há a necessidade de se estabelecer

um modelo que descreva, tanto o equilíbrio de fases quanto as propriedades termodinâmicas.

Para o estabelecimento desses modelos as equações de estados são importantes no estudo do equilíbrio de fases de fluidos. Essas podem ser utilizadas para grandes faixas de temperatura e pressão, podendo ser aplicadas para misturas de diversos componentes, como gases leves e líquidos pesados. Podem ser utilizadas também para cálculos do equilíbrio liquido-liquido, líquido-vapor e fase supercrítica sem nenhuma dificuldade conceitual.

O termo "equações de estado cúbicas" aplica-se a equações empíricas que, quando expandidas, contêm termos elevados à terceira potência. Uma equação cúbica é o polinômio mais simples capaz de fornecer o limite do gás ideal a volume infinito e de representar os volumes de ambas as fases, líquida e vapor. A maior parte das equações de estado cúbicas possuem dois parâmetros, e podem ser escritas de uma forma generalizada como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2}$$

Uma forma completamente equivalente, expandida em termos do fator de compressibilidade, é:

$$Z^{3} - (1 + B - uB)Z^{2} + (A + wB^{2} - uB - uB^{2})Z - AB - wB^{2} - wB^{3} = 0$$

Onde:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \qquad B = \frac{bP}{RT}$$

Essa equação geral possui dois termos, a e b, que são constantes empíricas, que variam para cada tipo de gás:

- Parâmetro "a": Identificado como o parâmetro de coesão entre as moléculas, devido às forças atrativas entre as mesmas. Também chamado de parâmetro de energia, fornece uma medida das forças intermoleculares.
- Parâmetro "b": Chamado de co-volume, considera o empacotamento entre as moléculas; uma medida do volume molecular.

Fica claro então que, apesar das equações cúbicas serem empíricas, é possível emprestar um certo significado físico aos termos e aos parâmetros que as

constituem. Os parâmetros de energia e de co-volume, a e b, podem ser calculados forçando as condições do ponto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

Com a equação geral é possível escrever quatro equações cúbicas bem conhecidas:

- Van der Waals (1873);
- Redlich-Kwong (1949);
- Soave-Redlich-Kwong (1972);
- Peng-Robinson (1976).

Os valores das constantes u e w são apresentados na tabela III.2.

Tabela III.2: Equações de Estado Cúbicas – Constantes u e w

Equação	u	W	b	а
Van der Waals	0	0	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$
Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^{2}T_{c}^{2.5}}{P_{c}\sqrt{T}}$
Soave-Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^{2}T_{c}^{2}\gamma(T)}{P_{c}}$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0.0778RT_{C}}{P_{C}}$	$\frac{0.45724R^{2}T_{c}^{2}\gamma(T)}{P_{c}}$

Analisando a forma das equações, verifica-se que são muito semelhantes. O parâmetro "b" permanece praticamente inalterado, modificando apenas a sua constante numérica, enquanto aparecem algumas modificações no termo de energia intermolecular, sobre tudo na sua dependência com a temperatura.

A equação de Van der Waals não tem qualquer dependência com a temperatura, o que significa que as forças atrativas intermoleculares não variam com a temperatura. Como experimentalmente verifica-se essa dependência, o emprego da equação de Van der Waals não se mostra adequado para descrever o equilíbrio líquido-vapor.

A equação de Redlich-Kwong, que durante muitos anos foi a equação mais usada em cálculos reais de engenharia, representou um enorme avanço sobre a equação de Van der Waals, justamente por apresentar o termo de dependência com a temperatura ( $\sqrt{T}$ ) no denominador. Posteriormente a dependência com a temperatura passou a ser representada por termos mais sofisticados, representados pelo fator  $\gamma(T)$ . Soave, em 1972 modificou a equação de Redlich-Kwong substituindo um termo por m que é função de temperatura.

Este procedimento foi feito por Peng-Robinson em 1976. Desta forma, a nova equação de estado obtida apresenta a seguinte forma geral:

$$P = \frac{RT}{V_{m} - b} = \frac{a\gamma}{V_{m}^{2} + 2bV_{m} - b^{2}}$$

Onde:

$$a = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c} \qquad b = \frac{0.07780 RT_c}{P_c}$$

$$\gamma = \left(1 + \left(0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2\right)\left(1 - T_r^{0.5}\right)\right)^2$$

Onde:

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

No formato de um polinomial:

$$Z^{3} - (1-B)Z^{2} + (A-3B^{2}-2B)Z - (AB-B^{2}-B^{3}) = 0$$

Onde:

$$A = \frac{a\gamma P}{R^2 T^2} \qquad B = \frac{bP}{RT}$$

 $\omega$  = fator acêntrico

R = constante universal dos gases

A equação tem por objetivos satisfazer os seguintes aspectos:

- 1. Os parâmetros devem ser expressos em termos de propriedades críticas;
- 2. O modelo deve prever com uma precisão razoável perto do ponto crítico, particularmente para o calculo do fator compressibilidade e densidade liquida.
- 3. A mistura de regra não deve empregar mais do que um único parâmetro binário, que deve ser independente da temperatura, pressão e composição.

A equação de Peng-Robinson é uma equação bem simples e precisa, uma vez que requer pouca quantidade de informação. Portanto, apesar de muitas equações terem sido desenvolvidas, essa é amplamente utilizada, assim como a de Soave-Redlich-Kwong, em indústrias e freqüentemente levam a uma representação mais eficiente do que as alternativas.

Sendo assim, como a equação de Peng-Robinson representa termodinamicamente bem o sistema em estudo, esse modelo será utilizado para as simulações.

# III.2 - Destilação Multicomponentes

O projeto ou análise de uma coluna de destilação multicomponente utiliza o modelo MESH, que é constituído por balanços de massa (M), equações de equilíbrio líquido-vapor (E), somatório das frações molares igual a 1 (S) e balanços de entalpia (H).

Uma coluna de destilação pode ser descrita por um conjunto de unidades flash acopladas, considerando que o líquido e o vapor que saem de cada unidade estão em equilíbrio e estabelecendo os balanços mássicos e energéticos a cada unidade. Cada uma dessas unidades é um estágio de equilíbrio. Na Figura III.1 apresenta-se o esquema genérico de um estágio de equilíbrio, com as suas correntes de entrada e de saída.

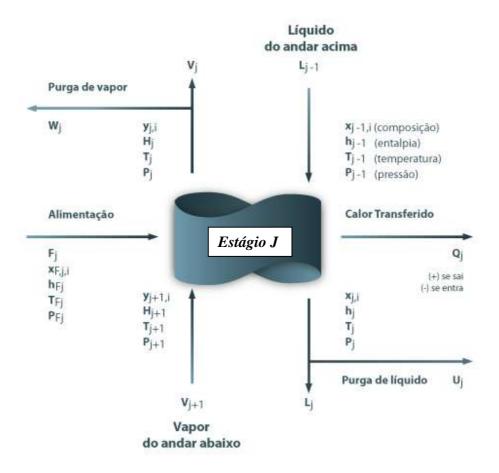


Figura III.1: Estágio de Equilíbrio J

Os métodos rigorosos de projeto (Método de Wang-Henke, por exemplo) de colunas de destilação baseiam-se na resolução do sistema de equações MESH, havendo diversas estratégias de resolução. Existem também métodos aproximados de projeto, baseados em modelos simplificados (por exemplo, volatilidades relativas constantes ao longo da coluna) e correlações empíricas.

Antes de se iniciar o projeto da coluna de destilação propriamente dito, há que selecionar, na alimentação, os componentes chaves da separação. Esses representam aqueles relativamente aos quais se define o grau de separação desejado. O componente chave leve (LK) de ponto de ebulição mais baixo é recuperado essencialmente no destilado e o componente chave pesado (HK), de ponto de ebulição mais elevado, sairá essencialmente no resíduo. As volatilidades relativas dos vários componentes da mistura são calculadas relativamente ao componente chave pesado, HK, o qual será, como tal, também o componente de referência dos cálculos de equilíbrio.

#### III.2.1 – Método de Fenske-Underwood-Gilliland

O método de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) é um método aproximado de projeto de uma coluna de destilação, tendo em vista obter uma primeira

estimativa do número de estágios de equilíbrio (N) necessários para realizar uma separação desejada, da localização ótima da alimentação ( $N_F$ ) e das condições limite de operação: razão de refluxo mínima ( $R_{min}$ ) e número mínimo de estágios ( $N_{min}$ ). Este método pressupõe volatilidades relativas constantes ao longo da coluna e vazões molares de vapor e líquido constantes em cada uma das zonas da coluna (zona de retificação e de esgotamento). O método conduz a melhores resultados para sistemas que se aproximam da idealidade.

Em seguida, descreve-se por tópicos o procedimento FUG. O respectivo organograma é apresentado na Figura III.2. O índice i designa o componente i da mistura, de um total de  $n_c$  componentes.

**Parâmetros de entrada**: pressão de operação (P), carga da alimentação (F), composição molar da alimentação ( $x_F$ , vetor com nc frações molares), condição térmica da alimentação (q, definido abaixo), frações de recuperação desejadas do LK no destilado e do HK no resíduo ( $rec_{LK}$  e  $rec_{HK}$ ), razão  $kk = R/R_{min}$  (razão entre a razão de refluxo operatória e a razão de refluxo mínima).

Para aplicar o método temos que:

- Calcular a composição do destilado (x<sub>D</sub>) e do resíduo (x<sub>B</sub>), tendo em conta as recuperações dos componentes chave e formulando hipóteses razoáveis para a distribuição dos componentes não-chave pelo destilado (D) e pelo resíduo (B);
- Pela equação de Antoine e pelas equações de equilíbrio, podemos obter a primeira aproximação da temperatura de saturação do destilado (T<sub>D</sub>) e do resíduo (T<sub>B</sub>) e das volatilidades relativas nessas condições (α<sub>i,D</sub> e α<sub>i,B</sub>, o componente de referência é o HK);
- Calcular as volatilidades relativas médias para as condições da coluna (por exemplo, a média geométrica entre as condições do destilado e do resíduo):

$$\alpha_{i,m} = \left(\alpha_{i,D} \cdot \alpha_{i,B}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Pela equação de Fenske, obtém-se o número mínimo de estágios:

$$N_{\min} = \frac{\ln \left[ \left( \frac{d_{LK}}{d_{HK}} \right) \left( \frac{b_{HK}}{b_{LK}} \right) \right]}{\ln \left( \alpha_{LK,m} \right)}$$

Onde *d* e *b* designam as vazões molares individuais de cada componente, respectivamente ao destilado e resíduo.

Para recalcular as composições do destilado e resíduo, aplicando a equação de *Fenske* aos componentes não-chave, temos:

$$\frac{d_i}{b_i} = \left(\frac{d_{HK}}{b_{LK}}\right) \left(\alpha_{i,m}\right)^{N_{\min}}$$

- Recalcular as temperaturas do destilado e do resíduo (**VLE**) e as volatilidades relativas nessas condições.
- Recalcular até convergência das temperaturas do destilado e do resíduo ou das volatilidades relativas médias.
- Calcular a razão de refluxo mínima, pelas equações de *Underwood*.

A primeira equação é resolvida em ordem ao parâmetro  $\theta$ , compreendido entre  $\alpha_{HK,m}$  (=1) e  $\alpha_{LK,m}$ . Esta equação é escrita em função da **condição térmica da alimentação**, quantificada pelo parâmetro q:

$$\sum_{i=1}^{n_c} \frac{\alpha_{i,m} x_{F,i}}{\alpha_{i,m} - \theta} = 1 - q$$

O parâmetro q é definido como:  $q = \Delta H_1/\Delta H_2$ , onde  $\Delta H_1$  é a diferença de entalpia entre a alimentação no estado de vapor saturado e a alimentação tal qual e  $\Delta H_2$  é a entalpia molar de vaporização da alimentação. Para misturas onde a entalpia molar de vaporização é mais ou menos constante, q coincide com a razão (vazão molar de liquido saturado adicional produzido no andar de alimentação)/(vazão molar de alimentação). Os valores de q para as diferentes condições térmicas da alimentação são:

- q = 1, líquido saturado;
- q = 0, vapor saturado;
- 0 < q < 1, mistura líquido mais vapor saturado;
- q > 1, vapor subresfriado;
- q < 0, líquido superaquecido.</li>

Uma vez conhecido  $\theta$ , a segunda equação de Underwood permite calcular a razão de refluxo mínima:

$$\sum_{i=1}^{n_c} \frac{\alpha_{i,m} x_{D,i}}{\alpha_{i,m} - \theta} = 1 + R_{\min}$$

- Calcular a razão de refluxo de operação: R = kk×R<sub>min</sub>.
- Calcular o número de estágios teóricos, pela correlação de Gilliland:

$$Y = 1 - \exp\left[\left(\frac{1 + 54, 4X}{11 + 117, 2X}\right)\left(\frac{X - 1}{X^{0.5}}\right)\right]$$

$$Y = \frac{N - N_{\min}}{N + 1} \quad X = \frac{R - R_{\min}}{R + 1}$$

• Calcular o andar de alimentação pela equação de Kirkbride:

$$\frac{N_{ret}}{N_{esg}} = \left[ \left( \frac{x_{F,HK}}{x_{F,LK}} \right) \left( \frac{x_{B,LK}}{x_{D,HK}} \right)^2 \left( \frac{B}{D} \right) \right]^{0,206}$$

Onde  $N_{ret}$  e  $N_{esg}$  são respectivamente o número de estágios na zona de retificação e de esgotamento, e B e D respectivamente os vazões molares do resíduo e do destilado. O andar da alimentação é  $N_F = N_{ret} + 1$ .

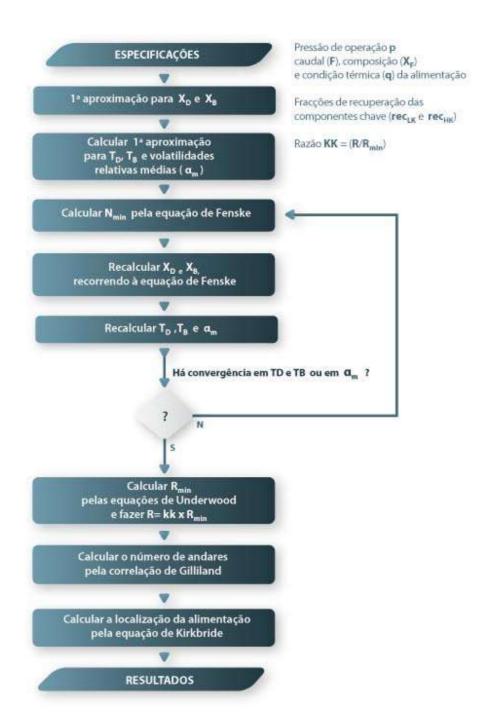


Figura III.2: Fluxograma do Método Aproximado FUGK

# Capítulo IV - CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO

O óleo cru assim como os seus cortes formam um contínuo de espécies, em sua maioria hidrocarbonetos e alguns não hidrocarbonetos, que vão do gás até os seus componentes mais pesados, compostos por asfaltenos. Seria evidentemente impossível, dada à complexidade dessas misturas, buscar identificá-las em termos dos seus componentes puros, com o objetivo de determinar a sua composição e suas propriedades físicas. Mesmo que este processo fosse possível, o número de componentes identificados seria tão elevado que os métodos de cálculo de equilíbrio líquido-vapor não poderiam ser aplicados, devido aos elevados tempos de processamento e memória computacional requeridos para tal tarefa.

Os hidrocarbonetos leves até o hexano são facilmente obtidos por análises comuns e suas propriedades são conhecidas. Já o heptano e os componentes mais pesados são representados por grupos de espécies, em razão da complexidade dos métodos analíticos que proporcionem análises detalhadas. Esse processo de agrupamento pode ser realizado de duas formas:

- ♣ Grupo de Componentes Puros: Um grupo de constituintes é gerado em torno de componentes-chaves, que possuem altas concentrações e cujas propriedades são representativas.
- ♣ Fração de Petróleo: Termo utilizado para designar uma mistura de hidrocarbonetos, cujo ponto de ebulição fica contido em uma faixa restrita de temperatura, como sugerida por Wauquier, 2000:
  - − 10 <sup>0</sup>C para frações leves com ponto de ebulição menor que 200 <sup>0</sup>C
  - − 15 °C para frações com ponto de ebulição entre 200 e 400 °C
  - − 20 <sup>0</sup>C para frações com ponto de ebulição entre 400 e 600 <sup>0</sup>C
  - − 30 °C para frações com ponto de ebulição acima de 600 °C

Assim, através da geração desses grupos ou frações define-se um pequeno número de pseudocomponentes como sendo representativos da composição de cada um deles.

Deve ficar claro que esse processo de agrupamento em torno de componentes-chaves ou através de frações de petróleo só pode ser realizado apenas se as naturezas químicas das espécies forem similares. A precisão irá sempre diminuir, quando forem estimadas certas propriedades particulares que sejam sensíveis à estrutura molecular, tais como número de octano ou ponto de cristalização (Wauquier, 2000).

A caracterização do óleo cru assim como dos seus cortes, é comumente realizada através da divisão dos mesmos em frações de petróleo, cujos dados são obtidos por meio de curvas de destilação obtidas em laboratório, tais como:

→ ASTM D 2892: Realizada utilizando um aparelho de fracionamento em batelada com multi-estágios, operando com alta razão de refluxo. O

equipamento pode ser conduzido tanto a pressão atmosférico quanto a vácuo (até cerca de 2 mmHg), sendo nesse caso, as temperaturas corrigidas para os valores equivalentes à pressão atmosférica. Esse experimento é comumente conhecido como curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV).

- → ASTM D 86: Destilação empregando fracionamento em batelada, mas conduzida em balões Engler sem refluxo externo para a coluna. Geralmente utilizada para cortes leves a médios, tais como gasolina, naftas, querosene diesel e outros produtos similares. Os resultados são reproduzidos em gráficos de temperatura de ebulição em função do volume recolhido.
- ➡ ASTM D 1160: Destilação empregando fracionamento em batelada, mas conduzida utilizando balões Engler sem refluxo externo para a coluna. Geralmente utilizada para cortes pesados, que podem ser parcialmente ou totalmente vaporizados na temperatura máxima de 400 °C em pressões que vão de 50 a 1 mmHg (6,55 a 0,133 kPa). Os resultados são reproduzidos em um gráfico de temperatura de ebulição em função do volume destilado.
- → ASTM D 2887: Trata-se de uma destilação simulada por cromatografia gasosa. É uma análise aplicada para misturas cujo ponto de ebulição seja igual ou menor a 538 °C e maior do que 38 °C. Os resultados obtidos nesse teste são equivalentes aos obtidos na destilação PEV (ASTM D 2892).
- ► CURVA VEB: A curva de destilação VEB expressa os pontos de equilíbrio entre o vapor formado e o líquido remanescente da vaporização de uma carga em função da temperatura, a uma determinada pressão. Durante o processo, vapor e líquido são mantidos em contato por algum tempo, e a composição global do sistema permanece igual à carga. São registradas a temperatura e a correspondente percentagem do vapor em relação à carga.

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

Uma análise completa de uma amostra de óleo cru ou de um corte de petróleo, como mencionado anteriormente, não é realizável na prática. Por esta razão, a composição de um dado óleo é aproximada por curvas de destilação levantadas em laboratório, tais como a curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro). Este método consiste em uma destilação em batelada, que utiliza uma coluna contendo de 15 a 18 estágios teóricos, operando com uma razão de refluxo de 5:1. O volume de amostra pode variar de 0,5 a 30 litros, gerando uma curva de destilação que fornece a temperatura como função da fração mássica ou do volume recuperado. Esse aparato pode ser conduzido tanto à pressão atmosférica quanto a pressões muito baixas, na ordem de 2mmHg (0,266 kPa), sendo nesse caso, as temperaturas corrigidas para os valores equivalentes à pressão atmosférica. A simulação das unidades de destilação em refinaria para a obtenção de derivados depende do conhecimento da curva PEV do petróleo, a qual é obtida a partir desse método ASTM D 2892.

No presente trabalho, a amostra selecionada para análise foi o Resíduo Atmosférico de uma mistura do petróleo Marlim, proveniente da Bacia de Campos (RJ), e do petróleo Árabe Leve, produzido na Arábia Saudita, na proporção mássica de 4:1, respectivamente. Nas Tabelas IV.1 e IV.2 encontram-se algumas características deste Resíduo Atmosférico, assim como a sua curva de destilação PEV, respectivamente.

Tabela IV.1: Propriedades do Resíduo Atmosférico Árabe Leve/Marlim

Propriedades - Resíduo Atmosférico			
Densidade (70/4 <sup>0</sup> C)	0.8354		
Viscosidade @ 40°C (cSt)	135,8		
Viscosidade @ 100°C (cSt)	13,36		

Tabela IV.2: Curva de Destilação PEV do Resíduo Atmosférico Árabe Leve/Marlim

% Mássica	T(°C)
Início	351
5	387
10	405
20	437
30	470
40	499
50	527
60	552
70	577
80	604
90	638
95	667
Fim	728

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

Sendo assim, para solucionar esse problema foram agrupados os elementos cujos pontos de bolha se encontram em uma faixa estreita de temperatura, gerando frações de petróleo, cuja composição é definida através da

criação de um número de pseudocomponentes que caracterizarão a mistura complexa.

Desta forma, para a curva de destilação PEV do Resíduo Atmosférico, presente na Tabela IV.2, serão definidos 6 pseudocomponentes com ponto de ebulição até  $400^{\circ}$ C, 10 com ponto de ebulição até a  $600^{\circ}$ C e 5 com ponto de ebulição acima dos  $600^{\circ}$ C.

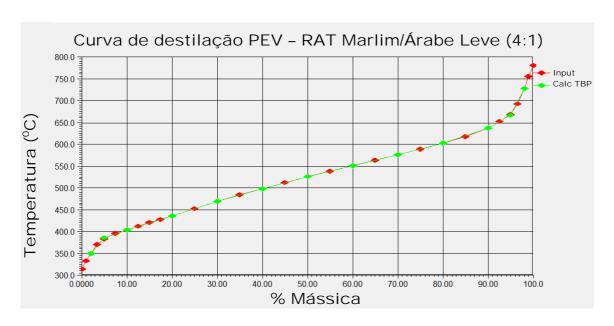
Os dados da curva de destilação PEV e algumas propriedades referentes ao Resíduo Atmosférico foram inseridos no simulador Hysys, versão 2006, assim como o número de pseudocomponentes que deveriam ser criados para cada faixa de pontos de ebulição. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela IV.3.

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

Pseudocomponente	PEN (°C)	Peso Molecular	Massa Específica (kg/m³)	Viscosidade <sup>1</sup> (cP)	Viscosidade <sup>2</sup> (cP)
NBP_322	322,2	289,9	767,5	10,762	1,9513
NBP_336	336,4	301	770,6	11,750	2,0844
NBP_351	350,6	322,3	776,5	13,895	2,3617
NBP_365	364,9	343,9	782,4	16,497	2,6802
NBP_380	380,2	367,3	788,6	19,947	3,0774
NBP_393	392,8	390,2	794,9	24,353	3,5513
NBP_409	409,1	418,6	8,008	29,558	4,0731
NBP_430	429,9	454,4	807,7	37,802	4,8345
NBP_450	450,0	491,8	814,8	49,504	5,8161
NBP_470	470,3	531,0	821,7	66,359	7,0887
NBP_490	490,1	569,7	827,9	89,295	8,6428
NBP_510	510,1	609,4	833,3	120,64	10,554
NBP_530	530,3	652,1	837,8	163,75	12,935
NBP_550	550,0	694,3	843,0	229,02	16,071
NBP_570	569,9	736,8	849,8	341,72	20,588
NBP_590	589,7	780,8	856,3	455,41	26,655
NBP_613	613,3	836,7	864,0	563,39	36,919
NBP_644	643,8	908,5	873,7	764,37	58,247
NBP_670	670,5	963,3	881,2	994,56	85,725
NBP_704	704,2	1023	889,0	1352,9	133,99
NBP_752	751,8	1122	901,8	2387,9	276,26

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Viscosidade @ 40<sup>0</sup>C

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Viscosidade @ 100°C



**Figura IV.1:** Curva de Destilação PEV referente ao Resíduo Atmosférico Árabe Leve/Marlim

O gráfico da Figura IV.1 mostra uma comparação entre os dados da curva de destilação PEV calculados pelo simulador Hysys ("Calc TBP") e os fornecidos a partir da caracterização experimental do Resíduo Atmosférico ("Input"), podendo-se observar uma grande similaridade entre essas curvas, indicando que a caracterização realizada pelo simulador foi bastante satisfatória. Essa caracterização, em conjunto com as condições operacionais a serem determinadas para a coluna de vácuo, será um fator importante na simulação do processo de destilação, pois quanto mais fiel a caracterização do Resíduo Atmosférico no simulador for, mais precisa a simulação será em relação ao processo real.

# Capítulo V - CONDIÇÕES OPERACIONAIS

## V.1 - Carga

Terminado o processo de caracterização do Resíduo Atmosférico composto pela mistura dos petróleos Marlim e Árabe Leve (4:1), foram definidas as frações molares dos 21 pseudocomponentes que irão compor a carga de alimentação da unidade de vácuo a ser simulada. O próximo passo consiste na definição das duas últimas variáveis intensivas do sistema, assim como a vazão mássica de alimentação a ser empregada.

Dentre as várias fontes bibliográficas consultadas, um valor típico de pressão para colunas de vácuo "úmidas", e foi apontado por Abadie como o utilizado pela Petrobrás nas proximidades da zona de flash é o de 2,17 psia (15 KPa).

Com relação à temperatura da carga, o valor escolhido deveria ser tal que proporcionasse a carga uma parcial vaporização. Wauquier, Índio e Skylo foram unânimes em dizer que temperatura empregada fica em torno dos 400°C (750°F). Sendo assim, o valor escolhido de 395°C (743°F), gerando uma fração vaporizada de 0,4411.

Finalizando essas condições operacionais, para determinar a vazão de alimentação, a estimativa buscando um valor próximo da realidade foi feita a partir da produção anual de básicos parafínicos, informada pela Petrobrás (item II.1.3), correspondendo ao valor de 750000 m³/ano. A Tabela V.1 fornece um resumo das principais condições operacionais para o RAT.

Tabela V.1: Condições Operacionais do RAT

C	Condições Operacionais - Resíduo Atmosférico				
	Temperatura	395°C			
	Pressão	15 KPa			
	Fração Vaporizada	0,4411			
	Vazão	263,5 kg/h			
	NBP_322	0,014843			
	NBP_336	0,015788			
	NBP_351	0,016719			
	NBP_365	0,018533			
	NBP_380	0,023983			
	NBP_393	0,050273			
	NBP_409	0,089224			
	NBP_430	0,082932			
ão	NBP_450	0,072589			
Composição	NBP_470	0,072078			
bo	NBP_490	0,073030			
om	NBP_510	0,069062			
Ö	NBP_530	0,070248			
	NBP_550	0,069471			
	NBP_570	0,064106			
	NBP_590	0,056527			
	NBP_613	0,068219			
	NBP_644	0,036617			
	NBP_670	0,015832			
	NBP_704	0,007696			
	NBP_752	0,012232			

# V.2 - Vapor Superaquecido

As colunas que operam com o vácuo úmido ou semi-úmido, utilizam vapor do tipo superaquecido de baixa pressão. Em termos das suas variáveis intensivas, boa parte dos autores como Abadie (1987), Wauquier (2000) e Índio (1987) apontam as seguintes condições de pressão e temperatura, que por sua vez foram adotadas nesta simulação:

Tabela V.2: Condições Operacionais do Vapor Superaquecido

Condições Operacionais – Vapor Superaquecido		
Temperatura	150 <sup>0</sup> C	
Pressão	150 KPa	

Com relação à vazão de entrada do vapor praticamente não existem informações, mesmo que heurísticas, para a quantidade que deve ser empregada, tendo em vista a vazão e as condições do resíduo a ser destilado. Sendo assim, o valor a ser utilizado será obtido via simulação, buscando a convergência da coluna e atendendo às especificações de viscosidade, exigidas pelo processo (Tabela II.5).

#### V.3 - Coluna a Vácuo

## V.3.1 – Topo e Fundo

Para determinação das condições do topo e do fundo da coluna de vácuo, Índio (1987) orienta como regra heurística que a temperatura do fundo esteja na faixa de 20 a 30°C abaixo da temperatura da carga. Sendo, nesse caso, adotado um valor intermediário de 25°C.

Com relação à pressão de topo, o autor informa através da sua dissertação sobre Destilação de Petróleo, que as colunas "úmidas" trabalham em faixas em torno de 1,2 a 1,6 psia (8,3 a 11 kPa). Conseqüentemente, a pressão do fundo seria calculada pela soma aritmética da perda de carga por prato mais a pressão do topo. Um valor sugerido por Carreteiro corresponde a 0,25 KPa (1,9 mmHg) de perda de carga por prato, em colunas operando a vácuo.

Os valores para o número de pratos e a temperatura de topo serão obtidos via simulação buscando a convergência e a especificação de viscosidade para os cortes.

Tabela V.3: Condições Operacionais do Topo e Fundo da Coluna

Condições Operacionais – Topo e Fundo			
	Topo Fundo		
Temperatura	-	370°C	
Pressão	11 KPa	(11 + 0,25N) KPa	
Vazão	V. Super.	-	

#### Onde:

N = Número de Pratos a serem estimados.

#### V.3.2 – Vazões dos Produtos

Em uma simulação complexa como a de uma coluna de destilação a vácuo, onde convergências são mais difíceis de serem atingidas do que em uma coluna atmosférica, a forma mais efetiva de buscar a solução do problema é verificada através das especificações das vazões das retiradas dos produtos. Uma vez observada a convergência, determinados parâmetros vão sendo modificados aos poucos, até que sejam atingidas as especificações exigidas. No presente projeto significa atingir as viscosidades dentro das faixas, conforme Tabela II.5.

Para determinação das vazões, a bibliografia recomenda que o corte dos óleos lubrificantes do Resíduo Atmosférico deva ser realizado através das curvas de viscosidade em função do volume percentual. Como essas não estavam disponíveis, o fracionamento foi feito tendo como base os lubrificantes spindle, neutro leve e neutro médio, provenientes do resíduo atmosférico constituído **exclusivamente** pelo petróleo Marlim.

Assim como foi realizado para a carga de alimentação da unidade de vácuo (item IV.1), esses lubrificantes também foram inseridos no simulador Hysys, utilizando os seguintes dados:

**Tabela V.4:** Propriedades do Spindle (Marlim)

Propriedades - Spindle (Marlim)		
Densidade (20/4°C)	0,886	
Viscosidade @ 60°C (cSt)	5.79	
Viscosidade @ 100°C (cSt)	2.622	

Tabela V.5: Curva de Destilação ASTM 1160 do Spindle (Marlim)

% Volumétrica	T( <sup>0</sup> C) <sup>1</sup>	T( <sup>0</sup> C) <sup>2</sup>
IBP	139.3	333.7
5	160.2	360.3
10	164.5	365.8
20	173.9	377.7
30	174,0	377.8
40	176.2	380.5
50	180.9	386.4
60	187.0	394.0
70	196.2	405.5
80	201.6	412.1
90	212.7	425.8
95	223.1	438.5
99	241.7	461.1

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Temperatura @ 1 torr

Tabela V.6: Propriedades do Neutro Leve (Marlim)

Propriedades - Neutro Leve (Marlim)			
Densidade (20/4 <sup>0</sup> C)	0.9064		
Viscosidade @ 60°C (cSt)	16.65		
Viscosidade @ 100°C (cSt)	5.658		

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Temperatura @ 101.3 KPa

Tabela V.7: Curva de Destilação ASTM 1160 do Neutro Leve (Marlim)

% Volumétrica	T( <sup>0</sup> C) <sup>1</sup>	T( <sup>0</sup> C) <sup>2</sup>
IBP	151.7	349.3
5	177.7	382.5
10	186.8	394.0
20	196.4	405.7
30	202,1	412.8
40	208.2	420.3
50	214.4	427.7
60	220.5	435.5
70	226.8	442.9
80	234.4	451.4
90	244.4	464.2
95	251.4	472.5
99	263.9	487.5

Tabela V.8: Propriedades do Neutro Médio (Marlim)

Propriedades - Neutro Médio (Marlim)		
Densidade (20/4 <sup>0</sup> C)	0.9206	
Viscosidade @ 60°C (cSt)	28.22	
Viscosidade @ 100°C (cSt)	8.132	

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Temperatura @ 1 torr <sup>2</sup> Temperatura @ 101.3 KPa

**Tabela V.9:** Curva de Destilação ASTM 1160 do Neutro Médio (Marlim)

% Volumétrica	T(°C)1	T( <sup>0</sup> C) <sup>2</sup>
IBP	137.0	330.6
5	211.9	424.9
10	219.8	434.6
20	231.9	449.2
30	235,6	453.8
40	239.2	458.2
50	242.1	461.5
60	245.4	465.5
70	248.8	469.5
80	253.2	474.6
90	259.7	482,,6
95	265.6	489.6
99	275.0	501.2

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Temperatura @ 1 torr

O resultado dessas caracterizações pode ser observado a seguir através das curvas de destilação PEV, que foram geradas:

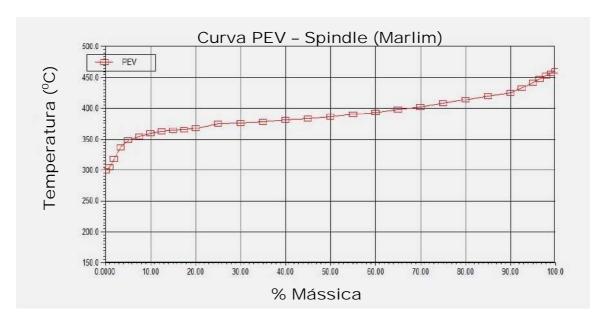


Figura V.1: Curva de Destilação PEV referente ao Spindle (Marlim)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Temperatura @ 101.3 KPa

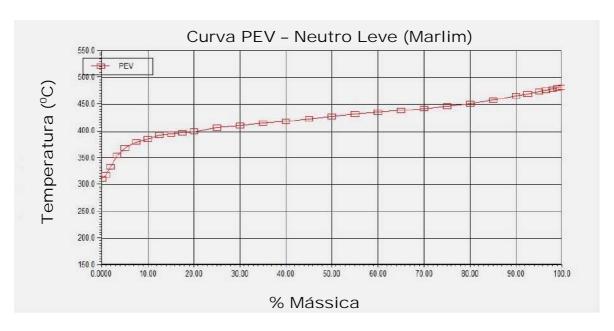


Figura V.2: Curva de Destilação PEV referente ao Neutro Leve (Marlim)

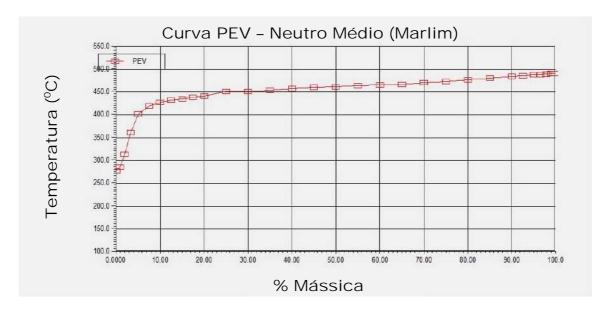


Figura V.3: Curva de Destilação PEV referente ao Neutro Médio (Marlim)

O simulador Hysys é um programa muito versátil, pois apresenta várias ferramentas que auxiliam no dia a dia do trabalho do engenheiro. Dentre estas, a chamada "Cut Distribution" permite que seja feita uma análise quantitativa da amostra através da fração volumétrica, mássica ou molar, em termos de determinadas faixas de ebulição que se encontram presentes no simulador, ou podendo ser especificadas pelo usuário.

Contidas na parte de óleo de vácuo ("Vacuum Oil"), podem ser encontradas as seguintes faixas:

- Offgas: Faixa situada até 370°C;
- ♣ LVGO: Faixa situada entre 370°C a 430°C;
- ₩ HVGO: Faixa situada entre 430°C até 500°C. Este valor final foi modificado no simulador em virtude do maior ponto final de ebulição desses lubrificantes pertencer ao Neutro Médio (Tabela V.9), ou seja, 501,2°C.

Uma análise da fração mássica dos óleos lubrificantes do petróleo Marlim foi feita utilizando as faixas acima destacadas. Os resultados podem ser vistos nos gráficos abaixo, tendo sido os mesmos resumidos na Tabela V.10.

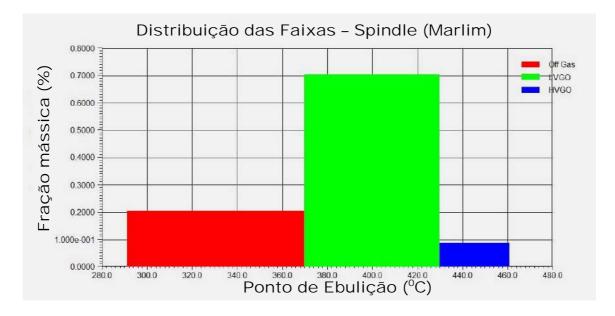


Figura V.4: Distribuição das Faixas do Spindle (Marlim)

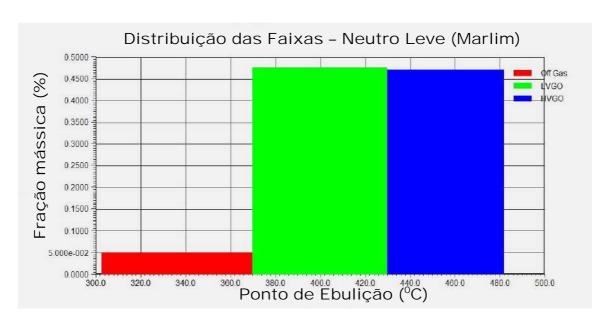


Figura V.5: Distribuição das Faixas do Neutro Leve (Marlim)

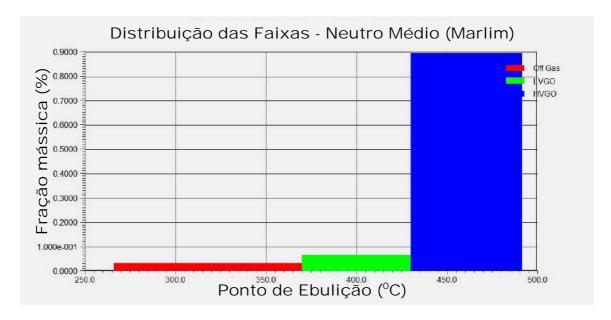
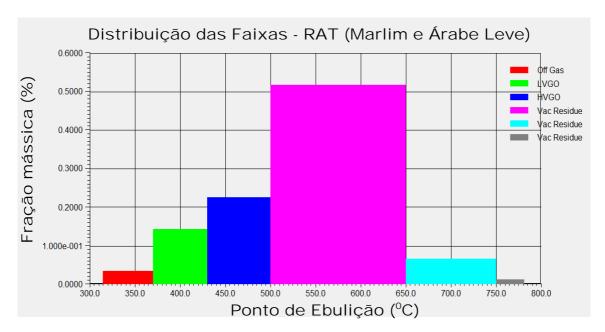


Figura V.6: Distribuição das Faixas do Neutro Médio (Marlim)

**Tabela V.10:** Distribuição das Faixas dos Lubrificantes (Marlim)

DISTRIBUIÇÃO DAS FAIXAS						
	Spindle	Neutro Leve	Neutro Médio			
off gas 0.21 0.05 0.03						
lvgo 0.7 0.48 0.07						
hvgo	0.09	0.47	0.9			

Esse mesmo procedimento também foi realizado para o resíduo atmosférico da carga que alimentará a coluna de vácuo, obtendo os seguintes resultados:



**Figura V.7:** Distribuição das Faixas do Resíduo Atmosférico (Marlim e Árabe Leve)

**Tabela V.11:** Distribuição das Faixas do Resíduo Atmosférico (Marlim e Árabe Leve)

DIS	STRIBUIÇÃO	DAS FAIX	KAS
	off gas	lvgo	hvgo
RAT	0.03	0.14	0.23

O próximo passo nesse processo de determinação do fracionamento do RAT consiste na normalização de cada uma das faixas (offgas, lvgo e hvgo) dos lubrificantes do petróleo Marlim, como apresentado na tabela abaixo:

**Tabela V.12:** Normalização na Distribuição das Faixas dos Lubrificantes (Marlim)

DISTRIBUIÇÃO DAS FAIXAS (NORMALIZADA)							
	Spindle	Spindle Neutro Leve Neutro Médio Somatório					
off gas	0.72 0.17 0.11 1						
lvgo	0.56 0.38 0.06 1						
hvgo	0.06	0.32	0.62	1			

Tal procedimento foi realizado buscando determinar a proporção das faixas off gas, lvgo e hvgo no Resíduo Atmosférico Marlim/Árabe Leve, como forma de estimativa das frações dos lubrificantes, que deverão ser separados na destilação a vácuo. Sendo assim, foi realizada uma multiplicação matricial entre as tabelas V.10 e V.11, obtendo os seguintes resultados:

**Tabela V.13:** Estimativa da Fração dos Lubrificantes Processados na Destilação a Vácuo

ESTIMATIVA DA FRAÇÃO DE LUBRIFICANTES							
	off gas Ivgo hvgo Total						
Spindle	0.0217	0.0784	0.0142	0.1143			
Neutro Leve 0.0052 0.0538 0.0740 0.1329							
Neutro Médio	0.0031	0.0078	0.1418	0.1527			

Esse resultado pode ser expresso também em termos da vazão mássica dos lubrificantes em relação à carga inicial de 263,5 kg/h do Resíduo Atmosférico Marlim/Árabe Leve:

**Tabela V.14:** Estimativa das Vazões dos Lubrificantes Processados na Destilação a Vácuo

ESTIMATIVA DA VAZÃO DE LUBRIFICANTES			
Vazões (kg/h)			
Spindle 30.1			
Neutro Leve 35.0			
Neutro Médio	40.2		

Para determinação das vazões de topo e de fundo, o processo se torna bem mais direto, pois como não há traços de componentes gasosos na carga de alimentação da coluna, o único produto que sairá pelo topo da coluna constitui o vapor de água superaquecido. Sendo assim, a vazão do fundo é calculada diretamente por balanço de massa em regime estacionário.

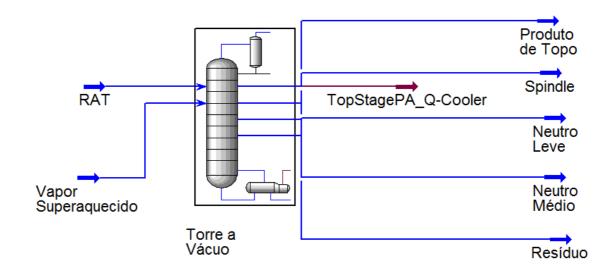
Tabela V.15: Estimativa das Vazões do Topo e Fundo

ESTIMATIVA DA VAZÃO DE LUBRIFICANTES			
	Vazões (kg/h)		
Topo Vapor d'Água			
Fundo	158,2		

# Capítulo VI – SIMULAÇÕES

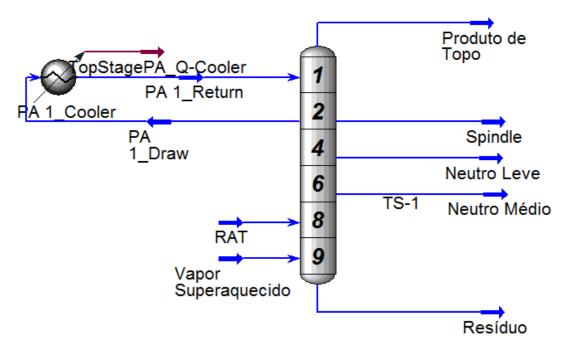
### VI.1 - Colunas de Destilação a Vácuo

No ambiente de simulação, a carga do Resíduo Atmosférico, composto pela mistura dos petróleos Marlim e Árabe Leve (4:1) foi denominada "RAT", a corrente de vapor superaquecido de baixa como "Vapor Superaquecido", as retiradas laterais dos óleos lubrificantes com os seus respectivos nomes, ou seja, "Spindle", "Neutro Leve" e "Neutro médio", a coluna de destilação a Vácuo como "Torre de Vácuo", e finalizando, as correntes de topo e fundo como "Produto de Topo" e "Resíduo", respectivamente. Um esquema da coluna de destilação a vácuo simulada no programa Hysys pode ser observada na figura VI.1.



**Figura VI.1:** Esquema da coluna de destilação a vácuo (Ambiente de Simulação – Hysys)

Na primeira parte das simulações, utilizando todas as condições informadas no capítulo 5, e variando os parâmetros ainda não especificados (número de pratos, vazão de vapor superaquecido e temperatura do topo) buscou-se atingir as metas de viscosidade, impostas pelo processo. A coluna foi simulada utilizando 1 a 3 reciclos ao longo dela para verificar a influência e a necessidade dos mesmos sobre a viscosidade dos cortes. Os resultados de cada uma das três simulações aparecem descritos abaixo.



**Figura VI.2:** Esquema da coluna de destilação a vácuo – 1 Reciclo (Ambiente da Coluna – Hysys)

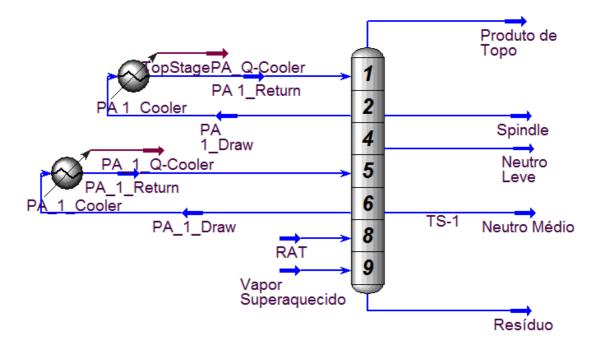
Tabela VI.1: Resultados da Simulação da Coluna de Vácuo – 1 Reciclo

Resultado	Resultados da Simulação da Coluna de Vácuo - 1 Reciclo						
	Vazão	Temperatura	Pressão	Prato	Viscosidade @ 210 <sup>0</sup> F		
Corrente	(kg/h)	(°C)	(KPa)	Retirada (R) / Alimentação (A)	(cSt)		
RAT	263.5	395	15	A - 8	-		
Vapor Superaquecido	3	150	150	A - 9	-		
Produto de Topo	3	85	11	R - 1	-		
Spindle	30	215	11.25	R - 2	5.023		
Neutro Leve	35	314.4	11.75	R - 4	7.679		
Neutro Médio	40	348.8	12.25	R - 6	11.27		
Resíduo	158.5	373.5	13	R - 9	-		

Como se pode ver pelos resultados da tabela acima, a simulação utilizando 1 Reciclo obteve resultados satisfatórios em termos das viscosidades dos lubrificantes, permanecendo na faixa exigida pela operação de destilação a vácuo. A coluna necessitou de 9 pratos para rodar, gerando uma pressão de topo de 11

KPa. O vapor requerido para o processo foi de 3 kg/h, saindo o mesmo integralmente pelo topo da coluna.

Com relação aos parâmetros especificados no capítulo V, praticamente não existiram discrepâncias em relação aos valores determinados. Mostrando que o balanço massa calculado foi bastante satisfatório, e as estimativas com relação às condições das cargas (RAT e Vapor) e da coluna estavam de acordo.



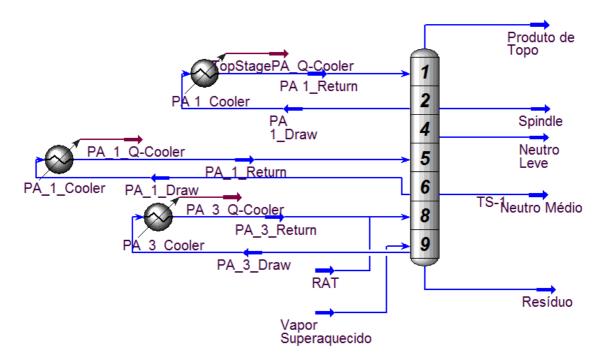
**Figura VI.3:** Esquema da coluna de destilação a vácuo – 2 Reciclo (Ambiente da Coluna – Hysys)

**Tabela VI.2:** Resultados da Simulação da Coluna de Vácuo – 2 Reciclos

Resultados	Resultados da Simulação da Coluna de Vácuo - 2 Reciclos						
	Vazão	Temperatura	Pressão	Prato	Viscosidade @ 210 <sup>0</sup> F		
Corrente	(kg/h)	(°C)	(KPa)	Retirada (R) / Alimentação (A)	(cSt)		
RAT	263.5	395	15	A - 8	-		
Vapor Superaquecido	3.5	150	150	A - 9	-		
Produto de Topo	3.5	81.92	11	R - 1	-		
Spindle	30	225.6	11.25	R - 2	5.07		
Neutro Leve	35	305.9	11.75	R - 4	7.978		
Neutro Médio	40	339.1	12.25	R - 6	10.78		
Resíduo	158.5	371.5	13	R - 9	-		

Para uma coluna utilizando 2 reciclos, novamente pode ser verificado que as especificações de viscosidade foram atingidas. Essa simulação encontrou várias similaridades com a de 1 reciclo, tais como: pratos de alimentação e retirada das correntes, número de pratos e perfil de pressão entre o topo e o fundo.

Entre as diferenças entre as duas simulações nenhuma conclusão satisfatória pode ser apontada pela presença de mais um reciclo, visto que a variação entre os valores de viscosidade foi muito pequena. O fato mais importante a ser observado nessa simulação foi a necessidade de 0,5 kg/h a mais de vapor para fazer com que a coluna atingisse a convergência.



**Figura VI.4:** Esquema da coluna de destilação a vácuo – 3 Reciclos (Ambiente da Coluna – Hysys)

**Tabela VI.3:** Resultados da Simulação da Coluna de Vácuo –3 Reciclos

Resultados	Resultados da Simulação da Coluna de Vácuo - 3 Reciclos						
	Vazão	Temperatura	Pressão	Prato	Viscosidade @ 210 <sup>0</sup> F		
Corrente	(kg/h)	(°C)	(KPa)	Retirada (R) / Alimentação (A)	(cSt)		
RAT	263.5	395	15	A - 8	-		
Vapor Superaquecido	4.2	150	150	A - 9	-		
Produto de Topo	4.2	81.53	11	R - 1	-		
Spindle	30	209.6	11.25	R - 2	5.023		
Neutro Leve	35	297.3	11.75	R - 4	8.01		
Neutro Médio	40	331.1	12.25	R - 6	11.05		
Resíduo	158.5	368.5	13	R - 9	-		

Assim como nas simulações utilizando 1 e 2 reciclos, o objetivo com relação às viscosidades dos cortes lubrificantes spindle, neutro leve e neutro médio foi atingido. Muito importante ressaltar que poucas variações foram observadas no aumento do número de reciclos. Parâmetros como o número de pratos, número do prato de retirada ou alimentação das correntes, perfil de pressão, especificações estipuladas (capítulo V) e o próprio balanço de massa calculado permaneceram praticamente constantes.

Com relação à viscosidade dos cortes, os reciclos não trouxeram benefícios que justificassem o seu aumento. A utilização de 2 ou 3 reciclos só aumentariam os custos fixos e operacionais dessa unidade de vácuo.

Outro fato importante a ser notado, é que o seu aumenta eleva, mesmo que de uma forma pouco significativa, a quantidade de vapor a ser utilizada no processo de destilação. Portanto, a unidade com 1 reciclo foi a escolhido para passar pelo processo de otimização buscando maximizar os vazões de retiradas dos óleos lubrificantes.

# Capítulo VII - OTIMIZAÇÃO

Uma vez selecionada a coluna de destilação com 1 reciclo como melhor escolha para o processo de produção de lubrificantes, o próximo passo é o de busca pela otimização, elevando a quantidade de destilados produzidos, especialmente os mais nobres como Spindle e o Neutro Leve.

Durante esse procedimento verifica-se claramente que modificar algum parâmetro da coluna de vácuo significa automaticamente em alterar outro, buscando a convergência da mesma, visto que há uma grande interdependência entre eles. Tal fato dificulta a análise em separado de uma determinada variável no processo de destilação.

Sendo assim, foi feita a opção no presente trabalho de avaliar a influência das condições de entrada das cargas, variando a fração vaporizada do RAT e a vazão de vapor superaquecido no processo.

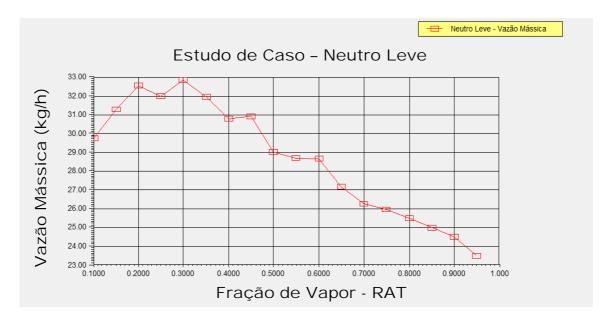
Como mencionado anteriormente, o simulador Hysys apresenta várias ferramentas que podem gerar várias fontes de análises. Uma delas, chamada de "Case Studies", permite que o usuário selecione alguns parâmetros, transformando uns em variáveis independentes e outros em dependentes, fixando automaticamente todos os outros. Basta selecionar os valores inicial e final das variáveis independentes, assim como o número de estados entre eles para verificar a sua influência em um ou mais parâmetros dependentes. Caso algum dos estados não apresente solução, o programa avisa que o processo de convergência para aquelas condições não ocorreu.

### VII.1 – Variação da Fração Vaporizada do Resíduo Atmosférico

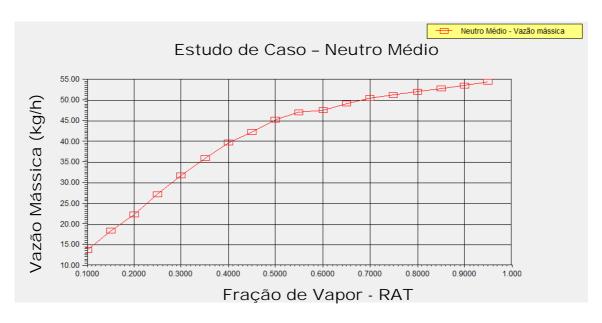
O estudo de caso para a fração de vapor da carga foi realizado variando a carga desde o seu ponto de bolha e até ao seu ponto de orvalho, em intervalos de 0,05, monitorando a vazão mássica dos óleos lubrificantes spindle, neutro leve e neutro médio. Os resultados foram plotados automaticamente pelo simulador e foram transportados para a tabela VII.1, como mostrado abaixo.



**Figura VII.1:** Variação da Vazão de Spindle em função da Fração de Vapor do RAT



**Figura VII.2:** Variação da Vazão de Neutro Leve em função da Fração de Vapor do RAT



**Figura VII.3:** Variação da Vazão de Neutro Médio em função da Fração de Vapor do RAT

**Tabela VII.1:** Variação das Vazões dos Lubrificantes em função da Fração Vaporizada

Estado	RAT Fração Vaporizada	Spindle Vazão Mássica (kg/h)	Neutro Leve Vazão Mássica (kg/h)	Neutro médio Vazão Mássica (kg/h)	Total Vazão Mássica (kg/h)
1	0.1	28.09	29.79	13.76	71.64
2	0.15	28.9	31.32	18.49	78.71
3	0.2	29.44	32.58	22.42	84.44
4	0.25	30.7	32.02	27.3	90.2
5	0.3	30.51	32.87	31.82	95.2
6	0.35	31.43	31.99	35.97	99.39
7	0.4	32.41	30.81	39.72	102.94
8	0.45	32.45	30.93	42.27	105.65
9	0.5	33.75	29.04	45.31	108.1
10	0.55	34.04	28.71	47.13	109.88
11	0.6	34.31	28.69	47.54	110.54
12	0.65	35.33	27.19	49.3	111.82
13	0.7	35.98	26.29	50.52	112.79
14	0.75	36.27	25.98	51.29	113.54
15	8.0	36.59	25.52	52.15	114.26
16	0.85	36.96	25.01	52.89	114.86
17	0.9	37.33	24.53	53.53	115.39
18	0.95	38.06	23.51	54.43	116

Através desses resultados apresentados, pode-se concluir que a fração vaporizada da carga possui uma influência muito positiva na produção dos lubrificantes. A sua elevação promoveu um aumento significativo na vazão mássica total das retiradas.

Uma análise individual para cada corte aponta para um crescimento na quantidade do óleo mais nobre, ou seja, o spindle. O mesmo fato não ocorre com neutro leve, pois a sua vazão decresce, sendo essa distribuída para o spindle e para o neutro médio, que também tem a sua produção elevada em função da fração vaporizada da carga. Os estados de ponto de bolha, fração de 0,5 e ponto de orvalho não encontraram convergência pelo simulador para condições já especificadas.

Embora o presente trabalho não possua nenhuma análise econômica, fica claro que a fração vaporizada de 0,95 é a solução ideal dessa coluna, pois como mencionado anteriormente, há um aumento tanto da na produção total quanto na quantidade dos óleos spindle e neutro médio, que sem dúvida compensam a diminuição da vazão de neutro leve.

#### VII.2 – Vazão de Vapor Superaquecido

O mesmo estudo realizado acima para a fração vaporizada foi aplicado para a vazão de vapor superaquecido. Variações entre 2 a 5 kg/h, em degraus de 0.5 kg/h não apresentaram solução pelo simulador ("Failed States"). O único estado que atingiu a convergência foi o de 3 kg/h que já tinha sido especificado anteriormente, durante as simulações (Capítulo VI).

Sendo assim, um outro estudo foi realizado promovendo pequenas variações positivas de 0,1 kg/h na vazão de vapor. Os resultados mostraram pequenas variações na vazão dos lubrificantes, no entanto em faixas de viscosidades fora dos valores impostos pela tabela II.4. Tal fato pode ser justificado pelo aumento no arraste de compostos mais pesados que aumentam as viscosidades de cada uma dos cortes de lubrificantes.

Concluindo que para todas as condições já especificadas nos capítulos anteriores, a vazão ideal de vapor para o processo corresponde aos 3 kg/h.

#### Capítulo VIII – DIMENSIONAMENTO DA COLUNA

#### VIII.1 – Determinação dos Internos

Uma vez terminados os processos de simulação e otimização da coluna destilação a vácuo, a última etapa do presente trabalho consiste na determinação de como será realizado o contato entre as fases líquido e vapor para a ocorrência do fenômeno de transferência de massa e energia. O simulador Hysys oferece uma gama de ferramentas que permitem realizar a escolha e o dimensionamento de vários tipos de pratos e/ou recheios.

Desde o início desse processo, informações fornecidas pelo próprio programa apontavam, que como a coluna possuiria um diâmetro abaixo de 2 ft (0,6096 m) em qualquer seção, o tipo de dispositivos a serem implementados deveriam ser os recheios.

Tendo como base a figura VI.2, a coluna foi dividida em seções da seguinte forma, como mostrados na tabela a seguir:

Tabela VIII.1: Divisão dos Estágios por Seção

Divisão dos Estágios por Seção			
Seção	Estágios		
1 <sup>a</sup>	1 a 2		
2 <sup>a</sup> 3 a 4			
3 <sup>a</sup>	5 a 6		
4 <sup>a</sup>	7 a 9		

Dentre as várias possibilidades de recheios testados, onde muitos não atingiram a convergência no cálculo por parte do simulador, alguns foram selecionados e computados nas tabelas a seguir.

Tabela VIII.2: Diâmetro das Seções

Diâmetro da Seção (m)							
Recheio	Seção 1	Seção 2	Seção 3	Seção 4			
Wire Coil Packing - Size_A	1.0668	1.3716	1.3716	1.2192			
Ballast Rings (Plastic, Random) 1_Inch	0.4572	0.4572	0.4572	0.4572			
Ballast Saddles (Plastic, Random) No. 1	0.4572	0.4572	0.4572	0.4572			
Cascade Miniring (Ceramic) No. 2	0.3048	0.4572	0.4572	0.4572			
Gempak (Metal Structured) 3A	0.3048	0.4572	0.4572	0.3048			
Pall rings (Metal, Random) 1_Inch	0.4572	0.4572	0.4572	0.4572			
Flexipec (Metal Structured) Mellapac 500	0.3048	0.4572	0.4572	0.4572			

Tabela VIII.3: Altura das Seções

Altura da Seção (m)							
Recheio	Seção 1	Seção 2	Seção 3	Seção 4			
Wire Coil Packing - Size_A	1.3196	1.3994	1.3994	2.0419			
Ballast Rings (Plastic, Random) 1_Inch	0.8988	0.7838	0.8168	1.4439			
Ballast Saddles (Plastic, Random) No. 1	0.8988	0.7838	0.8168	1.4439			
Cascade Miniring (Ceramic) No. 2	0.9096	1.2144	1.2144	1.8216			
Gempak (Metal Structured) 3A	0.9096	1.2144	1.2144	1.3644			
Pall rings (Metal, Random) 1_Inch	0.8988	0.7838	0.8168	1.4439			
Flexipec (Metal Structured) Mellapac 500	0.9096	1.2144	1.2144	1.8216			

Tabela VIII.4: Perda de Carga nas Seções

Perda de Carga (KPa)							
Recheio	Seção 1	Seção 2	Seção 3	Seção 4			
Wire Coil Packing - Size_A	0.4360	0.3048	0.3258	0.5899			
Ballast Rings (Plastic, Random) 1_Inch	0.0498	0.0823	0.0756	0.1037			
Ballast Saddles (Plastic, Random) No. 1	0.0557	0.1129	0.1043	0.1445			
Cascade Miniring (Ceramic) No. 2	0.2827	0.1314	0.1160	0.1351			
Gempak (Metal Structured) 3A	0.1343	0.0669	0.0656	0.2627			
Pall rings (Metal, Random) 1_Inch	0.0548	0.1104	0.1019	0.1411			
Flexipec (Metal Structured) Mellapac 500	0.2287	0.1077	0.1043	0.1142			

Tabela VIII.5: HETP das Seções

HETP (m)						
Recheio	Seção 1	Seção 2	Seção 3	Seção 4		
Wire Coil Packing - Size_A	0.6598	0.6997	0.6997	0.6806		
Ballast Rings (Plastic, Random) 1_Inch	0.4494	0.3919	0.4084	0.4813		
Ballast Saddles (Plastic, Random) No. 1	0.4494	0.3919	0.4084	0.4813		
Cascade Miniring (Ceramic) No. 2	0.4548	0.6072	0.6072	0.6072		
Gempak (Metal Structured) 3A	0.4548	0.6072	0.6072	0.4548		
Pall rings (Metal, Random) 1_Inch	0.4494	0.3919	0.4084	0.4813		
Flexipec (Metal Structured) Mellapac 500	0.4548	0.6072	0.6072	0.6072		

Como mencionado na revisão bibliográfica deste projeto, colunas operando a vácuo exigem uma baixa perda de carga nos estágios para uma boa eficiência do processo. Dentre os recheios tabelados acima, o tipo Ballast Rings apresentou o menor valor em todas as seções da unidade. Outro ponto a favor na escolha do mesmo se baseia no fato das seções apresentarem uma menor altura em

comparação ao diâmetro das mesmas, o que facilita a equipe de dimensionamento da estrutura de sustentação da coluna.

Finalizando a justificativa para implementação do tipo Ballast Rings em todas as seções da coluna, através da correlação de Norton, verifica-se que esse recheio se mostra mais eficiente, pois apresenta um menor valor para HETP em comparação aos diversos outros tipos analisados.

### Capítulo IX - CONCLUSÃO

O processo de destilação a vácuo do resíduo atmosférico, composto pela mistura dos petróleos Marlim e Árabe Leve (4:1), mostrou-se bastante promissor como uma forma de obtenção dos óleos lubrificantes Spindle, Neutro Leve e Neutro médio.

A carga de alimentação da unidade foi corretamente caracterizada, mostrando uma total similaridade entre a curva PEV, inserida no simulador, e a curva dos pseudocomponentes, gerada pelo mesmo.

A coluna utilizando apenas um reciclo apresentou um menor custo benefício, pois produziu os cortes em suas respectivas faixas de viscosidade, diminuindo o custo fixo e operacional do processo. Tal fato comprovou ainda que as condições sugeridas para as cargas e para a torre de destilação foram coerentes.

Na parte de otimização da coluna, observou-se a forte influência da fração vaporizada do Resíduo Atmosférico na produção total de lubrificantes, assim como na quantidade do Spindle, o óleo mais nobre. Mostrando que o valor de 0,95 corresponde ao melhor ponto de operação da unidade. Tal fato não ocorreu para a vazão do vapor superaquecido, pois os estados estudados não atingiram a convergência, nem as especificações de viscosidade para os cortes, permanecendo no valor de 3 kg/h.

O dimensionamento dos internos da coluna acusaram apenas a utilização de recheios, devido ao diâmetro da coluna ser inferior a 2 ft (0.6048 m). O tipo Ballast Rings foi escolhido como o melhor recheio para todas as seções, por apresentar uma menor perda de carga, melhor relação altura/diâmetro e uma maior eficiência, representada pelos valores de HETP.

Uma primeira sugestão para trabalhos futuros consiste na simulação da unidade inteira de vácuo, como mostrado nas refinarias da Petrobrás, onde o resíduo da coluna simulada entraria em uma outra, utilizando um vácuo menor para produção de óleos mais pesados, como Neutro Pesado. Esse seria ainda parcialmente retirado na primeira seção de vácuo.

Uma outra análise muito importante envolvendo essa unidade consiste na avaliação econômica do processo para verificar a viabilidade do mesmo, visto que se trata de uma operação com altos investimentos fixos e operacionais.

# Capítulo X - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abadie, E. Processos de Refinação, PETROBRÁS, CENPES - DIVEN, 1987.

API Publication 1509, 15th ed., April 2002.

Canabarro, Lílian Rodrigues. **Modelagem Composicional de Óleos Básicos Lubrificantes.** Rio de Janeiro: Escola de Química – UFRJ, 2007. Projeto Final de Curso.

Carreteiro, R. P. & Moura, C. R. S. **Lubrificantes e Lubrificação**. São Paulo: Makron Books do Brasil,1998.

EA1034.04.03, AspenTech – Vacuum Tower, 2005.

Índio, Nilo do Brasil. **Destilação de Petróleo,** PETROBRÁS, CENPES – DIVEN, 1987.

Henley, E. J. e Seader, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering**, John Wiley & Sons, New York, 1981.

Hines <sup>a</sup> e Maddox R., **Mass Transfer – Fundamentals and Applications**, Prentice-Hall.

KRAMER, D.C.; LOK, B.K.;KRUG,R.R. The evolution of base oil technology. **Turbine Lubrication in the 21<sup>st</sup> Century,** 2001.

**Lubes em Foco**, 5º Edição, Março 2008.

Orlando Jr., Aloisio Euclides. **Análise de Desempenho de Colunas de Destilação contendo Recheios Estruturados.** Rio de Janeiro: Escola de Química – UFRJ, 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

SEQUEIRA Jr., A. Lubricant Base Oil and Wax Processing. Marcel Dekker, Inc., 1994.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Petroleum Analysis.** John Wiley and Sons, Inc., 2001.

Syklo, Alexandre e Uller, Victor Cohen. **Fundamentos do Refino de Petróleo.** Editora Interciência, 2ª Edição, 2008.

Torres, Gláucia Alves da Silva. **Análise de Desempenho de uma Coluna Industrial com Recheios Estruturados.** Rio de Janeiro: Escola de Química – UFRJ, 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

Trambouze, Pierre. **Materials and Equipament.** Institut Français du Pétrole. Editions TECHNIP, 2000.

Wauquier, Jean-Pierre. **Separation Processes.** Institut Français du Pétrole. Editions TECHNIP, 2000.