

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**ESCOLA DE QUÍMICA**

**Estephan Corrêa Estephan**  
**Gabriel da Silva Azevedo Jorge**



**REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS DE NAFTA DE FCC**  
**ATRAVÉS DE MEMBRANAS**

Rio de Janeiro

2009

**Estephan Corrêa Estephan**  
**Gabriel da Silva Azevedo Jorge**

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS DE NAFTA DE FCC**  
**ATRAVÉS DE MEMBRANAS**

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares  
Co-orientador: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro

2009

**Estephan Corrêa Estephan**  
**Gabriel da Silva Azevedo Jorge**

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS DE NAFTA DE FCC**  
**ATRAVÉS DE MEMBRANAS**

Projeto Final de Curso apresentado como pré-requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, submetida à aprovação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

---

Professor Orientador: Frederico Wanderley Tavares – EQ/UFRJ

---

Professor Orientador: Cristiano Piacsek Borges – COPPE/UFRJ

---

Professor Amaro Gomes Barreto Jr. – EQ/UFRJ

---

Dra. Neuman Solange de Resende – COPPE/UFRJ

---

Engenheiro Carlos Alberto de Araujo Monteiro – PETROBRAS

Rio de Janeiro, 10 de setembro de 2009

Agradecemos aos professores do Curso de Engenharia Química da Escola de Química da UFRJ pelo incentivo constante no decorrer de todo esse tempo de estudo.

Dedicamos esta obra aos nossos pais e irmãos, primeiramente, pelo apoio. E, em especial, aos nossos orientadores, professores Cristiano e Fred, por nos abrir o campo de visão para novos horizontes e ajudar em todas as conquistas.

"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem.

Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."

Fernando Pessoa

# ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 OBJETIVOS .....	15
2 TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DE CORRENTES DE NAFTA.....	16
2.1 ADSORÇÃO REATIVA.....	17
2.2 ADSORÇÃO NÃO-REATIVA.....	19
2.3 ALQUILAÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS .....	20
2.4 HIDRODESSULFURIZAÇÃO CATALÍTICA (HDS).....	21
2.5 PROCESSO S-BRANE .....	23
3 HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS).....	28
3.1 ASPECTOS QUÍMICOS DO PROCESSO.....	28
3.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO.....	30
4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	39
4.1 INTRODUÇÃO .....	39
4.2 DESCRIÇÃO DE MEMBRANAS .....	41
4.3 MODELOS DE TRANSPORTE .....	42
4.4 PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO .....	43
4.5 ESTRUTURAS DAS MEMBRANAS .....	48
4.6 PROCESSO E CONFIGURAÇÃO MODULAR .....	50
5 PROCESSO EGS.....	53
5.1 DETERMINAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DO PROCESSO .....	54
5.2 ESCOLHA DA MEMBRANA UTILIZADA NO PROCESSO EGS .....	58
5.3 EFEITO DA TEMPERATURA.....	60
5.4 BALANÇOS DE MASSA .....	65
6 ANÁLISE ECONÔMICA.....	70
6.1 INVESTIMENTO TOTAL .....	70
6.1.1 Investimento para a Unidade de HDS.....	72
6.1.2 Investimento da Unidade EGS.....	73
6.1.2.1 Investimentos para instalação em plantas existentes de HDS de nafta de FCC .....	74
6.1.2.1.1 Cenário pessimista.....	75
6.1.2.1.2 Cenário otimista .....	76
6.1.2.2 Investimento em novas plantas do processo EGS .....	77
6.2 CUSTOS DE PRODUÇÃO/OPERAÇÃO .....	78
6.2.1 Custos de produção da planta de HDS .....	80
6.2.2 Custos de produção do processo EGS .....	82

6.3 LUCRO DA PLANTA.....	85
6.3.1 Processo de HDS .....	87
6.3.2 Processo EGS .....	88
6.4 TAXA INTERNA DE RETORNO (TIR).....	90
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	92
7.1 CONCLUSÃO .....	93
7.2 SUGESTÕES.....	94
8 BIBLIOGRAFIA.....	95
APÊNDICE A – CÁLCULOS PARA OS BALANÇOS DE MASSA DA MEMBRANA DE PUU DO PROCESSO EGS.....	98
APÊNDICE B – CONTATOS COM FORNECEDORES .....	106



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Limites de enxofre na gasolina ao redor do mundo .....	14
FIGURA 2.1 – Contaminantes sulfurados típicos da corrente de nafta de FCC .....	16
FIGURA 2.2 – Fluxograma do Processo S-Zorb .....	17
FIGURA 2.3 – Representação simplificada das reações no processo S-Zorb .....	18
FIGURA 2.4 – Fluxograma simplificado do processo de HDS.....	21
FIGURA 2.5 – Representação de 1 módulo de membrana no processo S-Brane.....	23
FIGURA 2.6 – Processo S-Brane integrado ao processo HDS .....	25
FIGURA 2.7 – Remoção de enxofre para um corte de nafta média.....	26
FIGURA 2.8 – Quantidade de olefinas que deixa de ir à unidade de HDS .....	26
FIGURA 3.1 – Principais Reações de Hidrodessulfurização em compostos na faixa da nafta .....	29
FIGURA 3.2 – Fluxograma do processo de HDS de nafta de FCC (Prime-G+).....	30
FIGURA 3.3 – Resultados para os teores de enxofre e olefinas para o primeiro estágio de HDS .....	33
FIGURA 3.4 – Resultados para os teores de enxofre e olefinas após o segundo estágio de HDS .....	34
FIGURA 3.5 – Resultados para os teores de enxofre e olefinas após o segundo estágio de HDS .....	35
FIGURA 3.6 – Resultados para os teores de enxofre e olefinas após o segundo estágio de HDS .....	36
FIGURA 3.7 – Resultados para os teores de enxofre e olefinas após o segundo estágio de HDS .....	37
FIGURA 4.1 – Transporte por uma membrana densa.....	43
FIGURA 4.2 – Representação termodinâmica do processo de pervaporação .....	46
FIGURA 4.3 – Configurações possíveis para o sistema de pervaporação .....	51
FIGURA 4.4 – Configuração em série para o processo de pervaporação .....	52
FIGURA 5.1 – Fluxograma simplificado do processo EGS .....	53
FIGURA 5.2 – Seletividade da membrana de PVP para tiofeno/naftenos .....	62
FIGURA 5.3 – Seletividade da membrana de PVP para tiofeno/olefinas .....	62
FIGURA 5.4 – Seletividade da membrana de PVP para tiofeno/parafinas .....	63
FIGURA 5.5 – Seletividade da membrana de PVP para tiofeno/aromáticos .....	63
FIGURA 5.6 – Representação de módulos em série para o balanço de massa .....	66
FIGURA 5.7 – Gráfico de área total X n .....	67

FIGURA 6.1 – Estimativas para cada tipo de investimento.....	72
FIGURA 6.2 – Estimativas para custos de operação .....	79
FIGURA 6.3 – Estimativa do lucro líquido.....	87

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Membranas de pervaporação mais usadas .....	49
TABELA 5.1 – Produção de gasolina A da REPLAN.....	54
TABELA 5.2 – Produção de gasolina A da REPLAN.....	55
TABELA 5.3 – Estimativa da produção de nafta de FCC da REPLAN.....	55
TABELA 5.4 – Composição mássica básica da carga da unidade de HDS .....	56
TABELA 5.5 – Concentração média de contaminantes sulfurados .....	57
TABELA 5.6 – Composição estimada da nafta de FCC .....	57
TABELA 5.7 – Fatores de enriquecimento para algumas membranas .....	58
TABELA 5.8 – Fatores de enriquecimento ( $\beta$ ) para membrana de PUU a 80°C.....	59
TABELA 5.9 – Fatores de temperatura .....	64
TABELA 5.10 – Análise estatística dos fatores de temperatura .....	64
TABELA 5.11 – Especificação da alimentação do processo de dessulfurização .....	66
TABELA 5.12 – Fator de enriquecimento modificados .....	68
TABELA 6.1 – Estimativas de investimento para a unidade de HDS .....	73
TABELA 6.2 – Legenda das cores utilizadas nas Tabelas 6.3 e 6.4 que definem faixas de investimento.....	75
TABELA 6.3 – Investimento total no cenário pessimista .....	76
TABELA 6.4 – Investimento total no cenário otimista .....	77
TABELA 6.5 – Estimativas do custo de produção da planta de HDS .....	80
TABELA 6.6 – Custo de catalisadores.....	81
TABELA 6.7 – Preço e quantidade de hidrogênio .....	81
TABELA 6.8 – Metodologia para estimativa dos custos totais da unidade de HDS.....	82
TABELA 6.9 – Custos de produção do processo EGS .....	83
TABELA 6.10 – Estimativa dos custos do processo EGS .....	84
TABELA 6.11 – Preços por litro de gasolina produzida em cada processo .....	87
TABELA 6.12 – Estimativa do lucro líquido da planta de HDS .....	88
TABELA 6.13 – Estimativa do lucro líquido do processo EGS .....	89
TABELA 6.14 – Estimativa de lucro para os processos HDS e EGS.....	89
TABELA 6.14 – Valores para VPL e TIR para os diferentes processos .....	90

## RESUMO

A emissão de gases como CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> por indústrias e automóveis é a maior responsável pela poluição atmosférica. Em virtude dos crescentes problemas ambientais deverá ocorrer a implementação de regulamentações mais rígidas, maior fiscalização e atuação dos órgãos reguladores em geral. Neste cenário se torna necessário uma adequação tecnológica nos processos envolvidos na produção de combustíveis no Brasil a fim de alcançar os valores determinados ou recomendados. O hidrotreatamento é aplicado para a hidrodessulfurização, sendo um processo muito bem estabelecido na indústria, porém possui várias restrições tecnológicas como a necessidade de catalisadores muito específicos para se manter a alta octanagem da gasolina produzida. Então, com essas perspectivas, o desenvolvimento de novos processos para a remoção de sulfurados e nitrogenados de correntes de hidrocarbonetos, torna-se um campo de atuação e de desenvolvimento tecnológico. O presente trabalho visa à comparação tecnológica de processos para a remoção de enxofre, analisando as tecnologias de hidrotreatamento estabelecidas industrialmente, bem como a possibilidade de melhorar a lucratividade do processo de dessulfurização através da associação de um processo com membranas às plantas industriais existentes para o tratamento de correntes de nafta provenientes da unidade de craqueamento catalítico (FCC). O processo de pervaporação utilizando membranas densas de poli(urea uretano) (PUU) foi selecionado para a remoção seletiva dos componentes sulfurados. A corrente permeada é submetida ao hidrotreatamento, evitando assim a hidrogenação de frações importantes e possibilitando alcançar maiores valores de octanagem e baixas concentrações de sulfurados, elevando a lucratividade da gasolina produzida. Esta alternativa combina pervaporação e hidrotreatamento e foi denominada como processo EGS. A análise econômica preliminar demonstrou o grande potencial de sucesso para a implantação do processo combinado, com maior lucratividade e menor tempo para retorno do investimento inicial. Além da viabilidade econômica, o processo apresenta vantagens tecnológicas como o menor consumo de energia, menor demanda por espaço e facilidade para ampliação de escala.

Palavras-chave: HDS, pervaporação, membrana, nafta, dessulfurização

## **ABSTRACT**

The emission of certain gases as CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and SO<sub>x</sub> by industries and automobiles is the most responsible for the atmospheric pollution. Due to the increasing environmental problems, more restrictive regulations were expected from the governmental departments. With these new regulations, it has become more necessary a further treatment in the gasoline pool to achieve the standard legislation values. The hydrotreating, such as the hydrodesulphurization, is a well-established process in the petroleum industry, but has several technical barriers, such as the need of high specific catalysts to maintain the high octane value of the produced gasoline. With this new perspective, there is a new attractive field-of-work and technological development for technologies such as sulfur and nitrogen removal from hydrocarbon streams. The present work compares the hydrotreating standard technologies, a well-established technology in the international market, and the development of a membrane separation process linked to the existing industry units to achieve a more rentable desulfurization of naphta streams of the fluid catalytic cracking (FCC). This integration of pervaporation and hydrotreating process of the permeate stream will be named as the EGS process and tries to use the membrane separation techniques to remove the sulfur content with a polyurea/urethane (PUU) membrane avoiding octane losses due to the olefin hydrogenation and making the process more profitable. Higher octane values can be achieved with selective membrane separation. The present work verified the great potential of success of the EGS process, combining pervaporation and hydrodesulphurization, showing that this process is more profitable and has a higher return of the investment.

Keywords: HDS, pervaporation, membrane, naphta, desulfurization, EGS

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um importante combustível fóssil com uma composição complexa, apresentando vários grupos de compostos como: parafinas, naftênicos, aromáticos e moléculas contendo átomos de nitrogênio, enxofre ou oxigênio em sua estrutura. O petróleo contém entre 0,04 a 5% de enxofre, podendo ser ainda maior se o petróleo for pesado (baixo grau API). A presença deste elemento contribui para a corrosão de dutos e equipamentos, desde sua extração até a refinaria, como também para a poluição atmosférica, liberado, principalmente como SO<sub>2</sub>, na combustão de gasolina e diesel. Uma vez na atmosfera, este gás é um dos responsáveis pelo fenômeno “chuva ácida”, gerando imensuráveis prejuízos à sociedade, como acidificação de solos e lençóis freáticos, danos à construção civil, etc. A Organização Mundial da Saúde recomenda que sua concentração no ar não supere 20 µg/m<sup>3</sup>, pois concentrações acima deste valor podem causar irritações nas mucosas e na pele de seres humanos.

A Refinaria do Planalto Paulista (REPLAN) da Petrobras, por exemplo, produz diariamente 11.450 m<sup>3</sup> de gasolina e, considerando uma concentração de 1.000 mg/kg de enxofre, são emitidas cerca de 8,6 toneladas de enxofre com a sua queima. Caso o teor de enxofre na gasolina seja reduzido para 50 mg/kg, 8,1 toneladas de enxofre deixarão de ser emitidas para a atmosfera.

Para evitar que a atmosfera receba grandes quantidades de enxofre, diversos países têm criado regulamentações impondo limites cada vez menores tanto na gasolina quanto no diesel.

Entre as correntes que podem compor o *pool* da gasolina estão: nafta craqueada de FCC (Fluid Catalytic Cracking), nafta de destilação atmosférica, nafta

isomerizada, nafta de reforma catalítica, etc. Atualmente, de acordo com a Fábrica Carioca de Catalisadores, cerca de 70% do pool da gasolina no Brasil é constituída de nafta de FCC. Conforme dito no boletim técnico da Petrobras, atualmente não é necessário o tratamento da nafta de FCC, uma vez que o limite exigido pela especificação atual (máximo de 1000 mg/kg) é atendido pela adição de etanol, conforme legislação vigente, à gasolina. No mapa a seguir se encontram os limites de enxofre na gasolina ao redor do mundo.

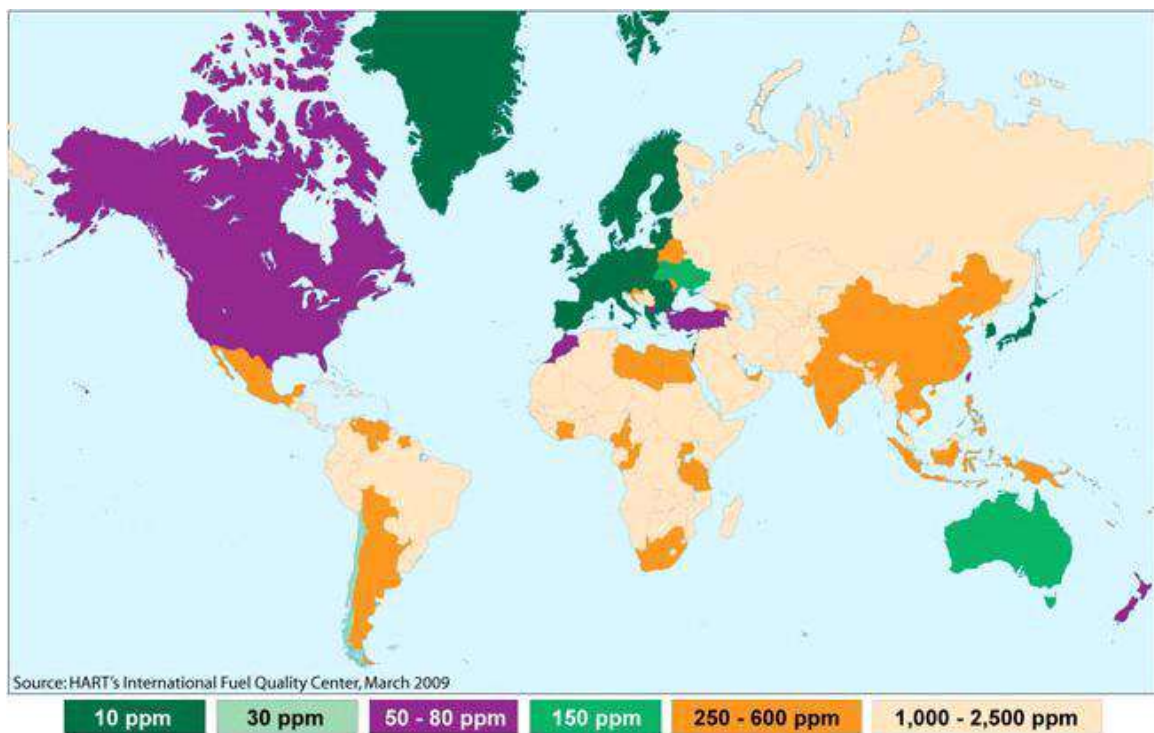


Figura 1.1: Limites de enxofre na gasolina ao redor do mundo - Fonte: International Fuel Quality Center

## **1.1 OBJETIVOS**

O objetivo do presente trabalho é a comparação de tecnologias para a dessulfurização da nafta de FCC, a fim de atender às questões ambientais, cumprir as legislações vigentes e, ainda, fazê-lo de forma mais rentável.



## 2 TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DE CORRENTES DE NAFTA

Os principais compostos sulfurados encontrados em correntes de nafta podem ser vistos na figura 2.1

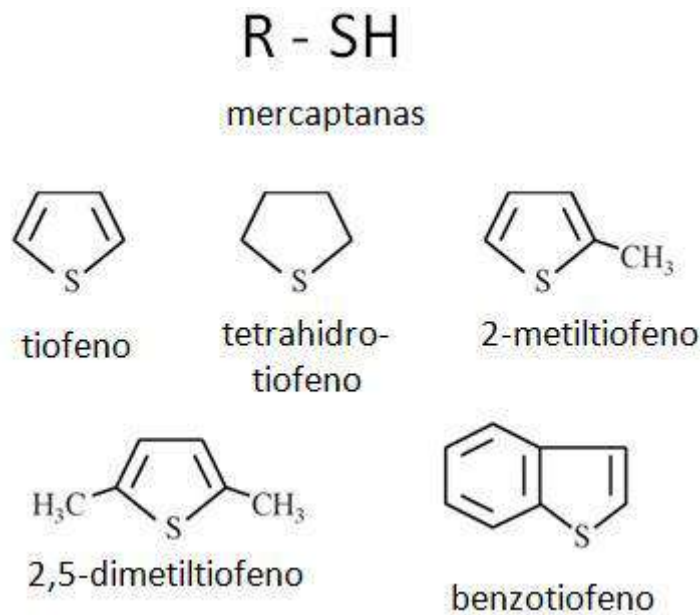


Figura 2.1: Contaminantes sulfurados típicos da corrente de nafta de FCC

Existem diversas formas para realizar a dessulfurização da corrente de nafta, entre elas estão: processo de hidrodessulfurização catalítica (HDS), adsorção não-reativa, adsorção seletiva (processo S-Zorb), alquilação de compostos sulfurados, destilação catalítica e processos de separação por membranas.

A maioria destes processos não chega a ser empregado industrialmente, seja por dificuldades técnicas ou econômicas. Desta forma, este trabalho visa comparar os principais processos utilizados na indústria atualmente, além de sugerir novos processos e combinações vantajosas ao tratamento desta corrente e que atendam às novas regulamentações e resoluções para maior proteção do meio ambiente.

## 2.1 ADSORÇÃO REATIVA

O processo S-Zorb, historicamente, é o primeiro processo comercial importante e é baseado na adsorção reativa. A adsorção reativa consiste em duas etapas básicas: na primeira o composto sulfurado adsorve-se nas partículas de NiO/ZnO, a seguir o enxofre reage com o níquel e o hidrocarboneto desorve-se. A Figura 2.2, da Shell, apresenta um esquema simplificado do processo.

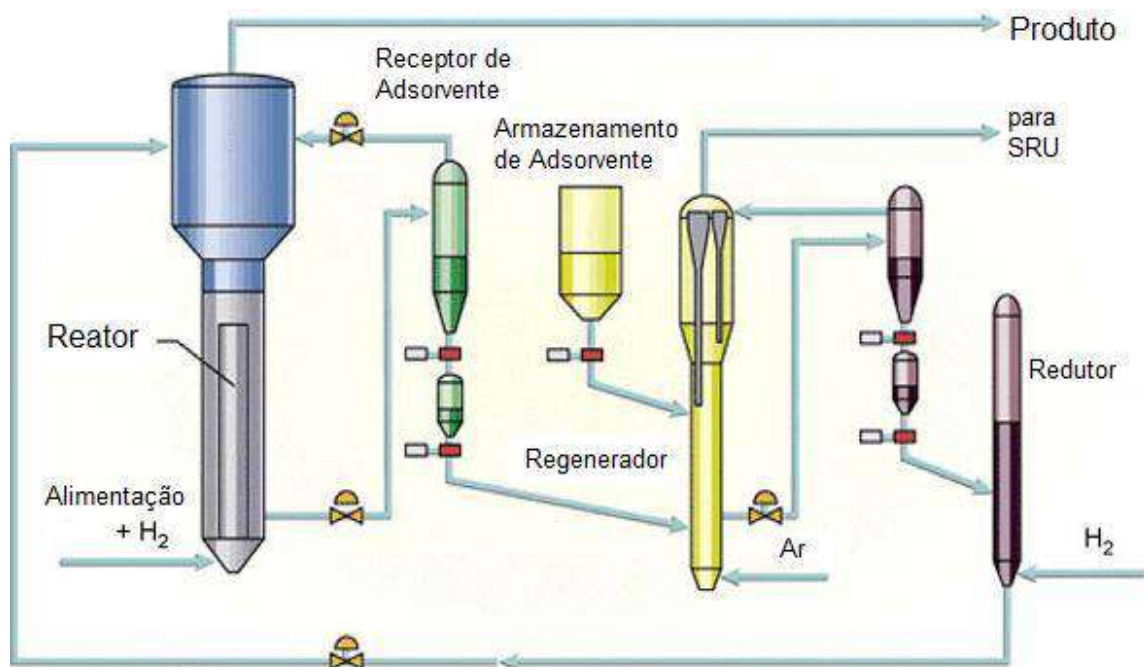


Figura 2.2: Fluxograma do Processo S-Zorb - Fonte: Shell Research & Technology Centre

O processo S-Zorb consiste, basicamente, em uma unidade de dessulfurização e uma seção de regeneração do adsorvente. É muito semelhante a uma unidade de FCC, onde as partículas de adsorvente fluidizadas são transportadas do reator para o regenerador. No caso do processo de adsorção o tempo de residência (e circulação) é bem maior do que no FCC, sendo de alguns dias. O adsorvente (carregado de enxofre) é regenerado numa atmosfera oxidativa.

O processo mantém alta octanagem da nafta e remove efetivamente compostos sulfurados. A Figura 2.3, a seguir, mostra o esquema ilustrativo da adsorção reativa, utilizando NiO-ZnO como adsorvente:

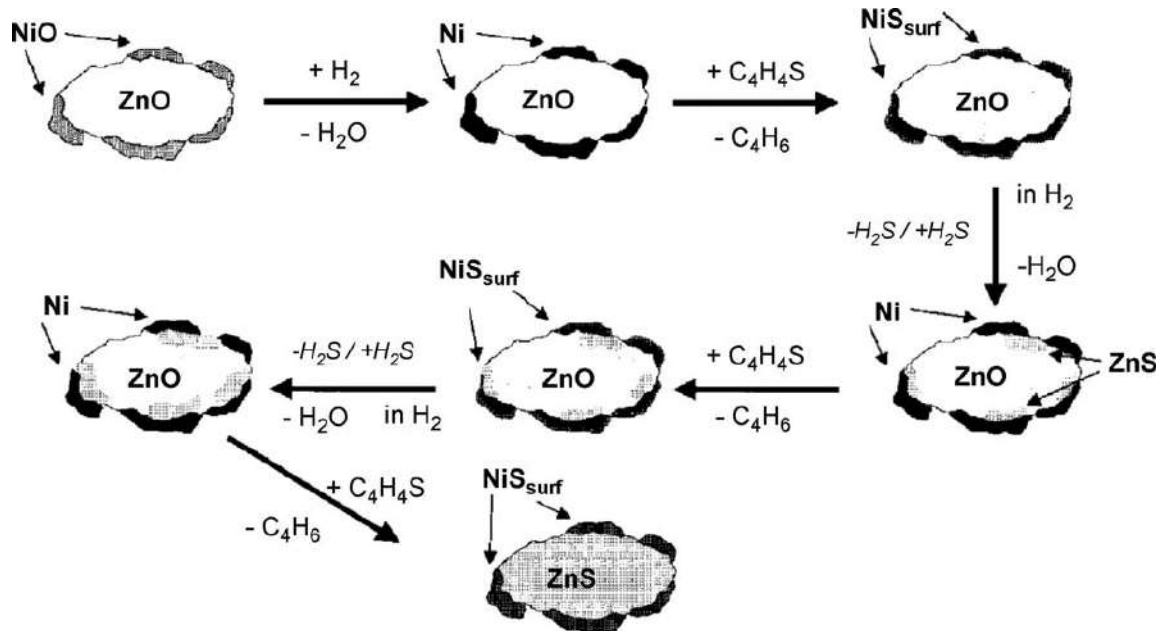


Figura 2.3: Representação simplificada das reações no processo S-Zorb - Fonte: Shell Research & Technology Centre

Os adsorventes geralmente consistem em metais de transição suportados numa base de óxidos, geralmente Ni suportado em ZnO, como mostrado na Figura 2.3. Neste caso, o níquel funciona como sitio de dessulfurização, enquanto o ZnO captura o H<sub>2</sub>S resultante e transforma em ZnS. Após a transformação de ZnO em ZnS, descarta-se ou regenera-se o adsorvente.

A principal característica e vantagem deste processo é a utilização de uma temperatura de reação que balanceia o equilíbrio hidrogenação/desidrogenação e, assim, minimiza o consumo de hidrogênio e, conseqüentemente, a hidrogenação das olefinas. A formação de coque não acarreta em problemas, pois a regeneração do adsorvente deve ser efetuada periodicamente, eliminando os depósitos superficiais do adsorvente.

Apesar de alguns atrativos, este processo (S-Zorb) não foi implementado, o que foi atribuído a sua complexidade, a necessidade da utilização de muitos equipamentos. Além disso, existe um grande fator de risco devido à proximidade entre reatores de adsorção (presença de  $H_2$ ) e de regeneração (presença de  $O_2$ ). Outro problema é o adsorvente saturado com ZnS, muito difícil de ser tratado e que em escala industrial pode-se considerar impraticável.

## 2.2 ADSORÇÃO NÃO-REATIVA

Neste caso, os compostos sulfurados são adsorvidos gerando um adsorvente saturado em enxofre que deve ser tratado ou descartado. Neste processo, há algum tempo se utilizam zeólitas, como 5A e 13X, e carvão ativado como adsorventes para remoção de mercaptanas, sulfatos e tiofeno.

Um dos primeiros processos foi denominado como processo Irvad, desenvolvido pela companhia de engenharia Veatch Pritchard, e encontrado no trabalho de Rob Van Veen (2006). O qual se assemelha ao processo S-Zorb, porém sem a utilização de hidrogênio. Entretanto, as vantagens do processo S-Zorb se mostraram superiores, inviabilizando sua utilização.

Atualmente, muitas pesquisas são feitas nesta área. Por exemplo, a adsorção de sulfurados foi estudada por Yang et al., 2004, citado por Rob Van Veen (2006), que pesquisaram intensamente sobre a adsorção usando  $Cu^{1+}Y$  como adsorvente. Dentre os diferentes cátions investigados ( $Na^{1+}$ ,  $Ag^{1+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Cu^{1+}$ ) o  $Cu^{1+}$  mostrou a maior seletividade para se ligar a tiofenos. Os autores mostraram que a seletividade aumenta quando um grupo alquila está ligado aos tiofenos, obedecendo à seguinte seqüência: 4,6-DMDBT>DBT>2-metil-Tiofeno>Tiofeno. Um

aspecto interessante é o sentido inverso da seqüência de compostos para a seletividade, quando comparada com aquela observada para a hidrogenação no HDS. Procura-se, então, aumentar a quantidade de  $\text{Cu}^{1+}$ , incorporando-o via troca em fase vapor ao invés de usá-lo apenas na fase líquida (que é o mais usual). Adiciona-se também um adsorvente, geralmente carvão ativado, para aumentar a capacidade de adsorção do  $\text{Cu}^{1+}$ .

Os processos de adsorção não-reativa, porém, ainda têm muitos problemas técnicos a serem superados. Primeiro, a capacidade de fixação dos compostos sulfurados é muito reduzida. Em geral, 1 g de adsorvente permite tratar 15 mL de gasolina, e como numa refinaria a produção diária é muito elevada, o consumo de adsorvente inviabiliza economicamente o processo já que seriam necessárias toneladas de adsorvente diariamente.

Outras desvantagens que podem ser mencionadas são (a) afinidade de compostos aromáticos da gasolina pelo adsorvente, competindo com os tiofenos pelos sítios ativos; (b) tratamento das espécies orgânicas sulfuradas adsorvidas; e (c) instabilidade do  $\text{Cu}^{1+}$  ao ar, com possibilidade de oxidação para  $\text{Cu}^{2+}$ , o que pode levar a um tratamento muito complexo do catalisador; (d) perda de massa da corrente de nafta.

## **2.3 ALQUILAÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS**

A alquilação de tiofenos em catalisadores ácidos também pode ser utilizada para promover a redução de sulfurados na nafta. Esta reação promove a mudança da volatilidade do composto sulfurado até a faixa do diesel, reduzindo simultaneamente o conteúdo de enxofre para valores esperados para a faixa da

gasolina. Porém este processo apresenta alguns problemas e desvantagens, como sua utilização estar limitada apenas para algumas faixas de nafta, a elevação da volatilidade e a perda de rendimento de nafta.

## 2.4 HIDRODESSULFURIZAÇÃO CATALÍTICA (HDS)

Este é o processo utilizado industrialmente em todo o mundo, principalmente nas refinarias de países europeus e dos Estados Unidos, onde os limites de enxofre na gasolina são mais baixos. No Brasil o processo de hidrodessulfurização de nafta de FCC está sendo implantado na maioria das refinarias. A Figura 2.4 apresenta um fluxograma simplificado do processo comercial da AXENS/IFP denominada Prime-G+:

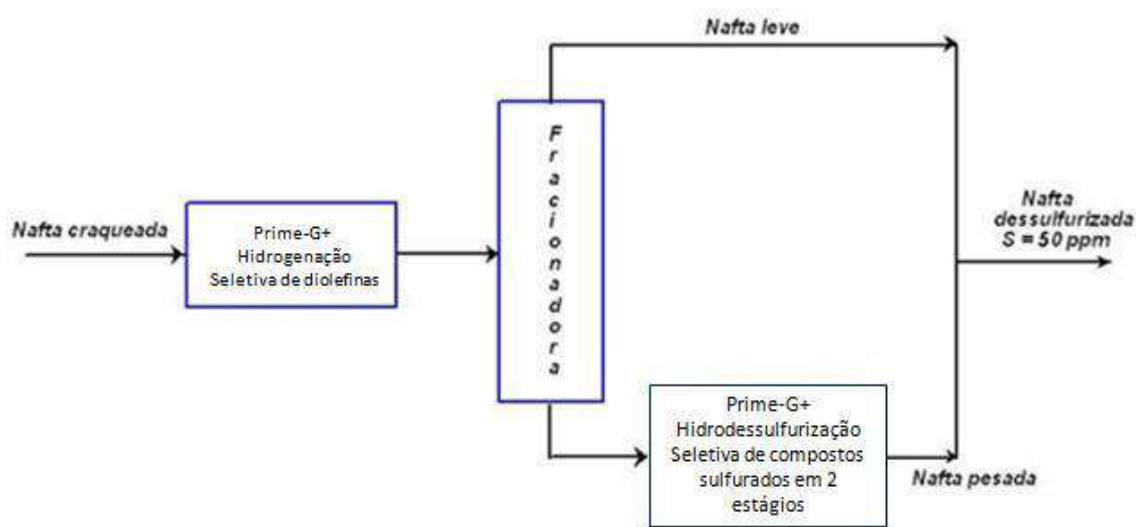


Figura 2.4: Fluxograma simplificado do processo de HDS

A corrente de nafta oriunda do processo de FCC é misturada a uma corrente de hidrogênio. Esta corrente passa por reatores de hidrogenação seletiva, que tem

como objetivos a conversão de diolefinas a olefinas (para estabilização da nafta), a conversão completa de mercaptanas, a conversão parcial de sulfetos em componentes pesados de enxofre e a isomerização de olefinas para elevação do índice de octanos.

Na coluna de destilação, a fração mais leve da nafta é retirada e pode ser enviada diretamente para o *pool* da gasolina. A outra parte da nafta, mais pesada e mais rica em enxofre, é enviada para o primeiro estágio de hidrodessulfurização, onde cerca de 90% da dessulfurização requerida é realizada. A seguir, a corrente de saída do primeiro estágio de HDS passa por um processo de *stripping* para retirada do H<sub>2</sub>S formado, então, passa para o segundo estágio de HDS, onde ocorre a diminuição do teor de enxofre até o valor desejado.

Este processo permite alcançar baixíssimos níveis de enxofre e sulfurados na corrente de nafta de FCC, porém causa uma grande hidrogenação de olefinas, que acarreta em perdas no índice de octanagem. Para solucionar este problema, vários processos mais seletivos e com diferentes configurações vêm sendo implantados de maneira a maximizar o nível de olefinas e alcançar baixos teores de compostos sulfurados na nafta. As configurações podem ser feitas de várias formas como, por exemplo, separar a nafta em cortes leves e pesados, com diferentes teores de olefinas, e fazendo uma hidrogenação maior da fração mais pesada. Após a mistura das frações, deve-se obter um maior teor de olefinas e uma maior octanagem da gasolina produzida.

Essa tecnologia é muito bem aceita em refinarias. Porém existem alguns problemas que podem ser explorados permitindo melhores possibilidades para manter a melhor relação entre o teor de sulfurados e o teor de olefinas. Entre estes problemas estão o alto custo de capital, as dificuldades de manter a qualidade da

gasolina e algumas dificuldades técnicas no processo como a formação de coque no catalisador que pode levar ao entupimento do reator.

## 2.5 PROCESSO S-BRANE

O processo S-Brane, de propriedade da Grace-Davison, se baseia na separação por membrana seletiva que fraciona uma corrente de alimentação de nafta craqueada em duas correntes, chamadas de retido (rentável) e permeado. Os compostos sulfurados permeiam através da membrana seletiva e são retirados na corrente permeada. Desta forma, retira-se uma corrente rentável (geralmente 75% da alimentação) pobre em sulfurados e com alto teor de olefinas. A Figura 2.5 ilustra o processo S-Brane.

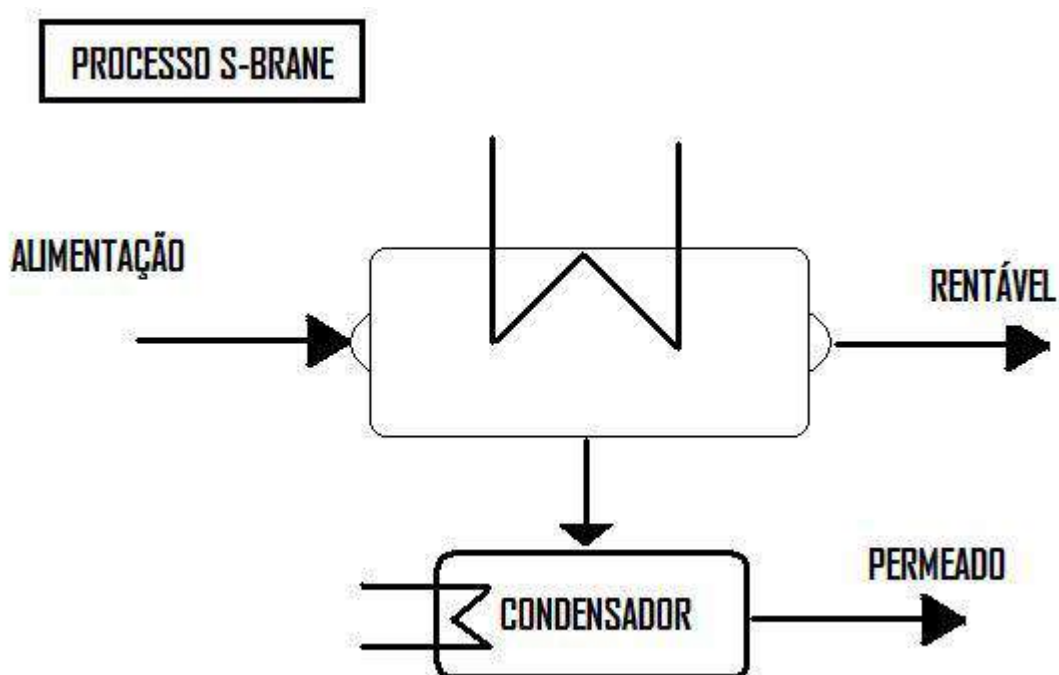


Figura 2.5: Representação de 1 módulo de membrana no processo S-Brane

Os processos de separação por membrana, especialmente a pervaporação, podem remover seletivamente os compostos sulfurados da corrente de alimentação, gerando duas correntes, uma chamada de retido, ou rentável quando a corrente



desejada for esta, pobre em enxofre e outra chamada de permeado, rica em enxofre. Desta forma, pode-se integrar esta etapa a uma unidade de HDS. A unidade de hidrodesulfurização usa hidrogênio a alta temperatura e pressão, na presença de catalisador, para converter o enxofre presente nos compostos sulfurados em sulfeto de hidrogênio. Nestas unidades, a hidrogenação também ocorre sobre as olefinas, transformando-as em alcanos e reduzindo o número de octanos, pois alta octanagem é uma característica das olefinas. Como a pervaporação promove a remoção seletiva dos compostos sulfurados da corrente de alimentação, uma grande parte da corrente de nafta não é tratada pela unidade integrada de HDS, representando muitas vantagens no processo como a manutenção da octanagem e redução dos custos com energia e catalisador. Além de vantagens operacionais e ambientais devido à redução da quantidade de utilidades e reagentes utilizados. A Figura 2.6 ilustra a integração da pervaporação ao processo de HDS da corrente de permeado.

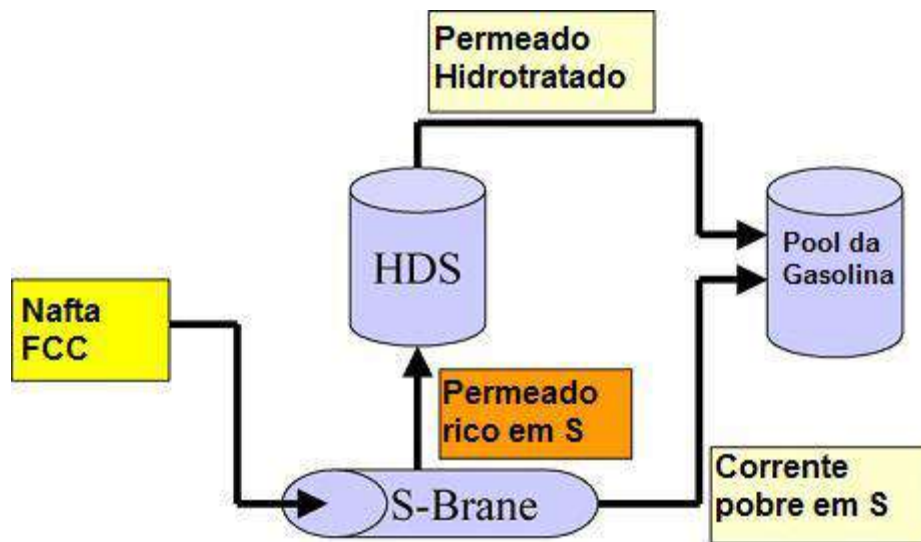


Figura 2.6: Processo S-Brane integrado ao processo HDS – Fonte: Grace-Davidson

Uma grande vantagem deste processo é a integração com as unidades de HDS já existentes nas refinarias, minimizando o custo de investimento. Nas Figuras 2.7 e 2.8, do folheto comercial do Processo S-Brane da Grace-Davidson, pode-se observar a remoção de enxofre para um corte de nafta média e a porcentagem de olefinas que não foi submetida ao hidrotreatamento (HDS).

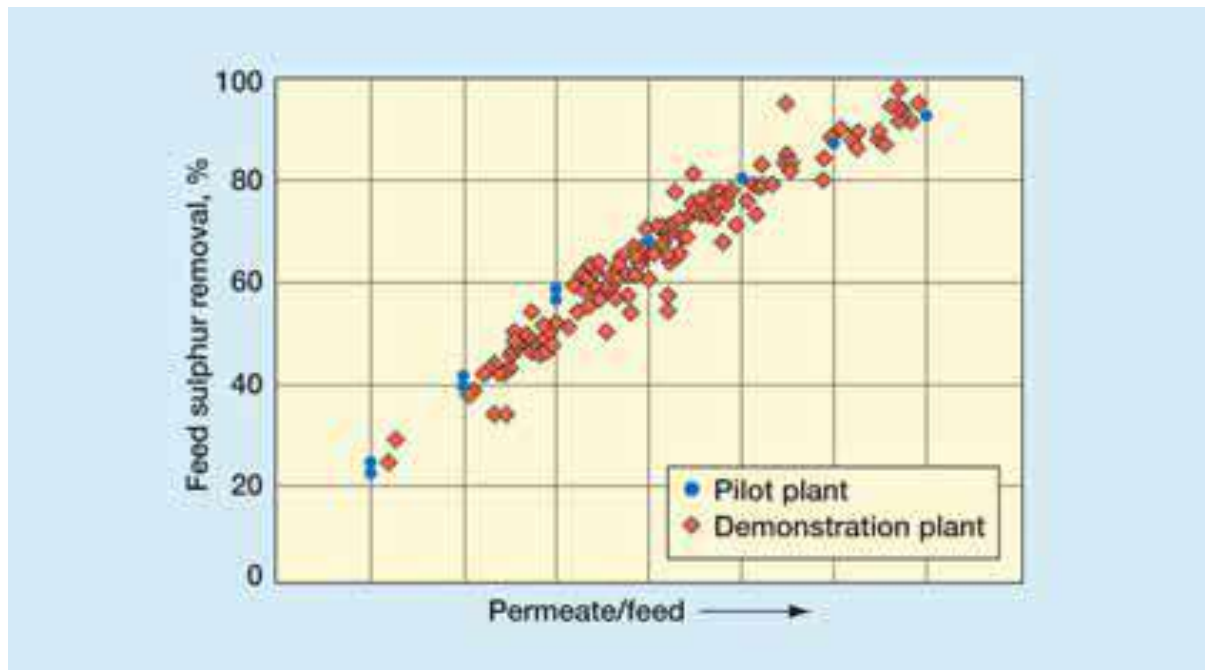


Figura 2.7: Remoção de enxofre para um corte de nafta média – Fonte: Folheto técnico do processo S-Brane

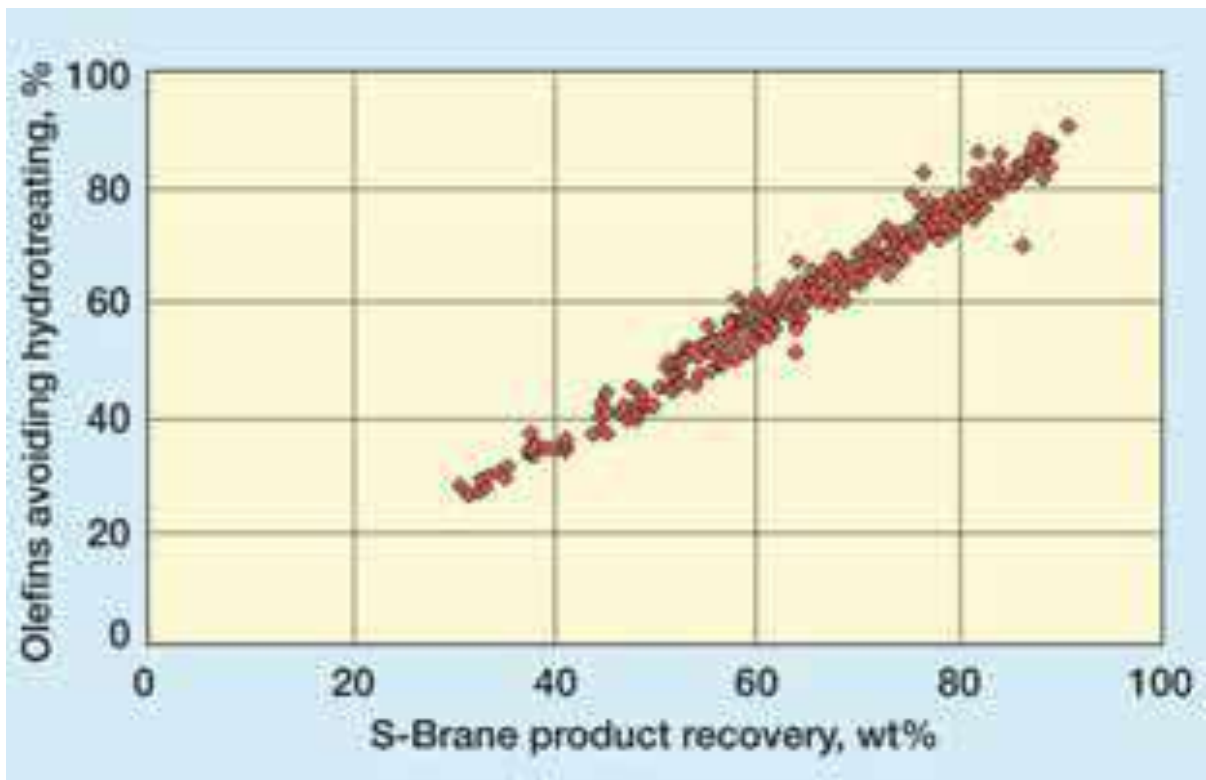


Figura 2.8: Quantidade de olefinas que deixa de ir à unidade de HDS – Fonte: Folheto técnico do processo S-Brane

A separação de compostos aromáticos por permeação seletiva pode ocorrer tanto por pervaporação como por nanofiltração. O menor custo do processo de nanofiltração sugere o seu uso para correntes com altos teores de aromáticos, mas para concentrações mais baixas o processo de pervaporação pode alcançar maior eficiência na separação dos compostos aromáticos da gasolina, reduzindo para teores de benzeno menores do que 1%. A escolha do tipo de separação empregada dependerá da seletividade desejada e do custo da operação.

Plantas comerciais do S-Brane foram propostas para sistemas entre 790 e 6.400 m<sup>3</sup>/dia e valores da ordem de 10.000 m<sup>2</sup> de membrana. A área total de membrana dependerá da composição de alimentação, do volume a ser tratado, da pureza desejada e da capacidade das unidades de hidrogenação já existentes.

Esta tecnologia possui algumas vantagens como: baixo custo de capital (com relação às outras tecnologias), simplicidade operacional, desenho modular que permite rápida expansão, baixo custo operacional com relação a outras tecnologias de dessulfurização.

### 3 HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS)

#### 3.1 ASPECTOS QUÍMICOS DO PROCESSO

A hidrogenação consiste em uma classe de reações químicas que promovem a adição de hidrogênio em um composto químico. Hidrogenólise é um tipo de hidrogenação que resulta na quebra da ligação química C-X, onde C é o átomo de carbono e X consiste em enxofre (S), nitrogênio (N) ou no átomo de oxigênio (O). O resultado global da hidrodessulfurização (HDS) é a formação das ligações químicas C-H e H-X.

Usando como exemplo o etanotiol ( $C_2H_5SH$ ), um composto de enxofre presente em muitos produtos do petróleo, a reação de hidrodessulfurização pode ser expressa de forma simplificada como:

Etanotiol + Hidrogênio  $\longrightarrow$  Etano + Sulfeto de Hidrogênio



Na Figura 3.1 pode-se observar a reação dos principais contaminantes dessa corrente no hidrotreamento.

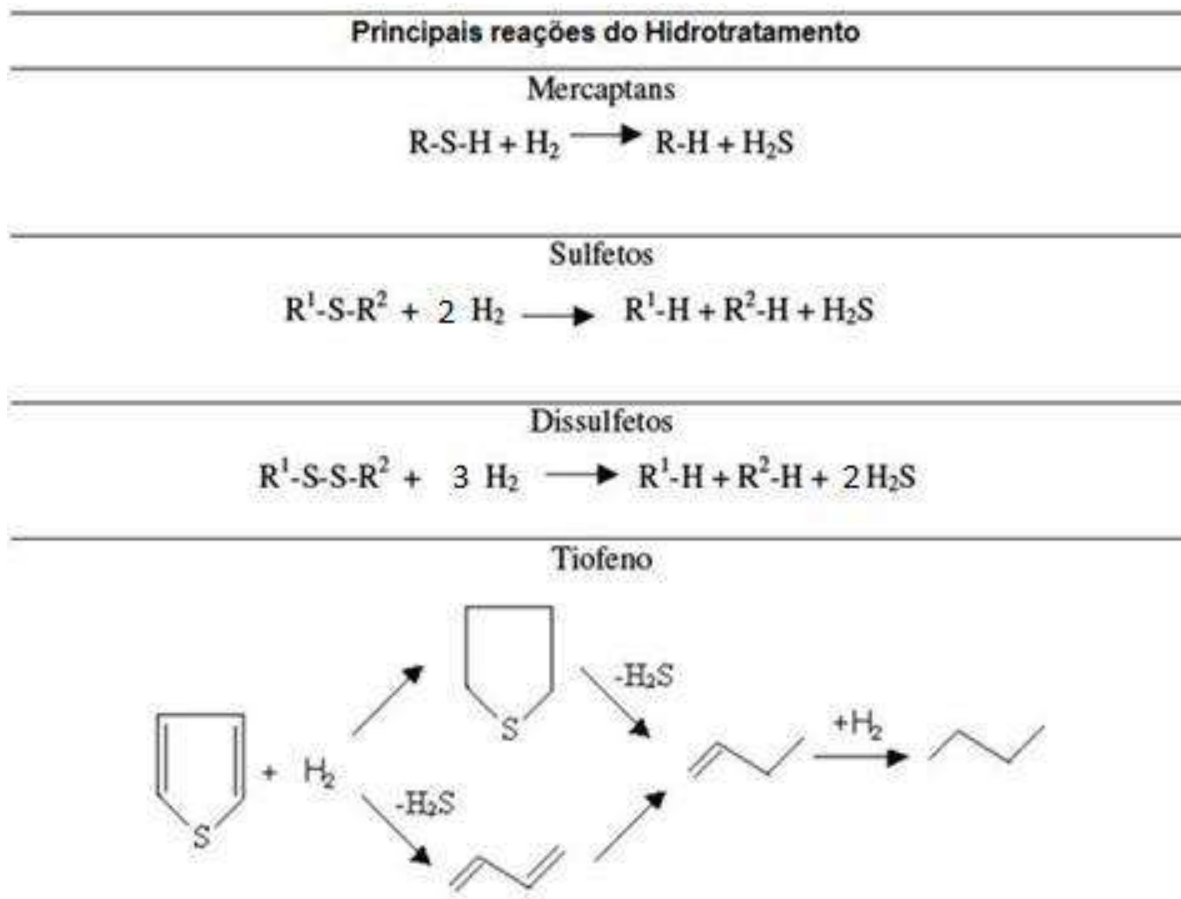


Figura 3.1: Principais Reações de Hidrodessulfurização em compostos na faixa da nafta

### 3.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

A Figura 3.2 apresenta o fluxograma simplificado do processo de hidrodessulfurização (HDS) de nafta de FCC de propriedade da Axens/IFP.

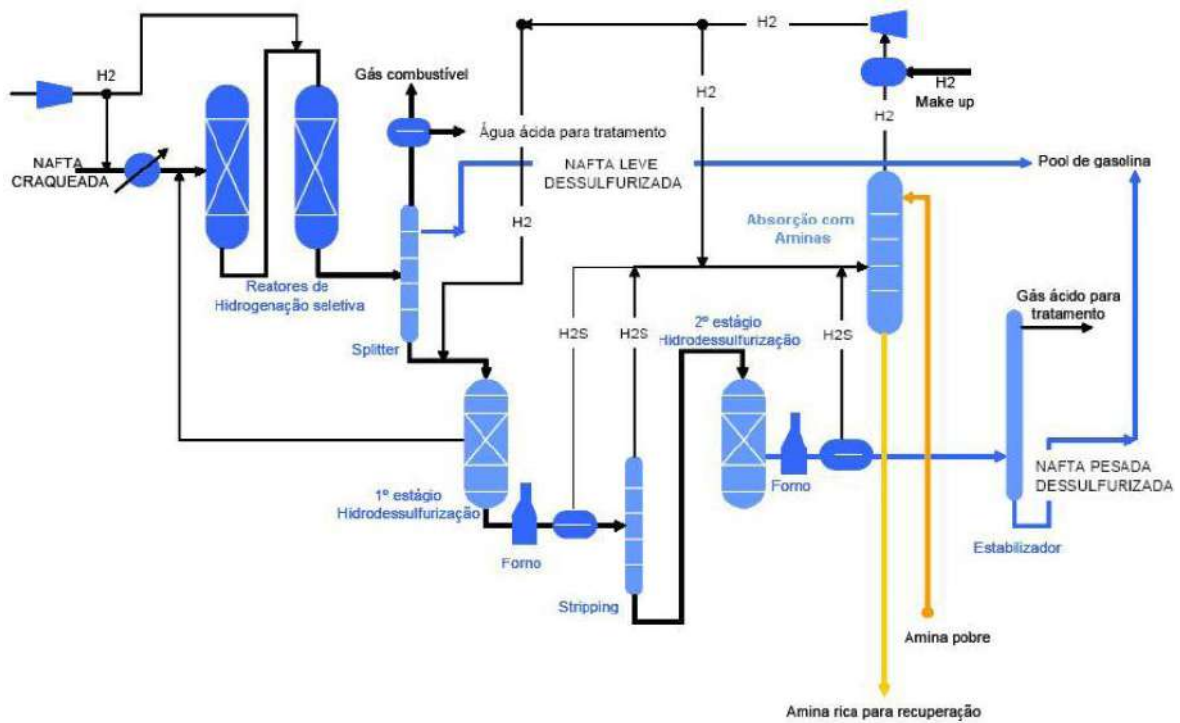


Figura 3.2: Fluxograma do processo de HDS de nafta de FCC (Prime-G+)

A alimentação (carga) da unidade vem diretamente das torres debutanizadoras das unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Recebe hidrogênio puro ou uma mistura equimolar de hidrogênio e nitrogênio através do compressor de reposição e é aquecida com a corrente de fundo dos reatores de hidrogenação seletiva, com a corrente de topo do vaso de separação quente da primeira seção de hidrodessulfurização e com o pré-aquecedor a vapor. Essa integração permite diminuir a demanda energética da unidade.

A carga é processada em dois reatores de hidrogenação que operam em série. Os reatores são intercambiáveis e podem ser operados individualmente, caso seja necessária a troca do catalisador. Esses reatores operam em fase líquida com

excesso de hidrogênio e, tradicionalmente, utilizam-se catalisadores de níquel-molibdênio suportados em alumina.

O efluente dos reatores é destilado em uma torre fracionadora (*splitter*), onde se obtêm uma corrente de gás, uma corrente de nafta leve, rica em olefinas e baixo teor de enxofre, e uma corrente de nafta pesada, rica em enxofre. O gás sai pelo topo da torre e vai para o sistema de gás combustível da refinaria. A nafta leve é uma corrente de retirada lateral da torre (nafta dessulfurizada, fração C5, com temperatura do estágio em torno de - 65 °C, o enxofre presente nesta corrente é composto, principalmente, por tiofeno). A corrente de nafta é enviada diretamente para o *pool* da gasolina. A nafta pesada, corrente de fundo da torre, segue para as seções de hidrodessulfurização.

A nafta pesada alimenta o reator da primeira seção de hidrodessulfurização, operado em temperaturas que variam entre 240 a 300°C. O reator é carregado com catalisadores de cobalto-molibdênio suportado em alumina ou alumina/magnésio. Nessa seção ocorre, aproximadamente, 90% da dessulfurização requerida da unidade.

O efluente do reator passa por um forno, que tem a função de aquecer a carga do próprio reator, e segue para o vaso separador quente. A fase vapor é resfriada e enviada para o vaso separador frio. As correntes líquidas dos dois vasos separadores (quente e frio) são enviadas para a torre retificadora para a remoção de H<sub>2</sub>S.

A corrente de fundo da torre retificadora, com baixa pressão parcial de H<sub>2</sub>S, alimenta a segunda seção de hidrodessulfurização, que é semelhante à primeira seção. No segundo reator completa-se a dessulfurização requerida.



As correntes gasosas dos dois vasos separadores e do topo da torre retificadora são enviadas para a torre absorvedora com amina em alta pressão, onde o  $H_2S$  é removido. O gás tratado constitui o gás de reciclo e é enviado para o vaso de carga do compressor de reciclo que recebe, também, hidrogênio de reposição vindo das unidades de geração de hidrogênio. O gás de reciclo é comprimido e segue para a entrada dos reatores de hidrogenação ou para os reatores do primeiro e segundo estágio de hidrodessulfurização ou, ainda, para a torre retificadora.

A corrente líquida da segunda seção de hidrodessulfurização é enviada para a torre estabilizadora. O  $H_2S$  é removido utilizando um trocador de calor aquecido com vapor, saindo pelo topo da torre em direção à unidade de tratamento com dietanolamina (DEA). A nafta pesada dessulfurizada, corrente de fundo da torre, é resfriada e, juntamente com a nafta leve, segue para o *pool* de gasolina.

De acordo com a patente PI 0601787-8 A (Petrobras), os resultados obtidos (teor de enxofre e quantidade de olefinas) na gasolina, dependem:

- da temperatura empregada na HDS, que pode ser de 240, 260 ou 280°C;
- do catalisador utilizado, Co-Mo, que pode ser suportado em alumina (mais ativo) ou alumina/magnésio (menos ativo);
- do gás injetado (hidrogênio puro ou mistura de hidrogênio/nitrogênio).

Os diagramas a seguir mostram os resultados obtidos na patente. Neste caso, a carga é uma corrente contendo 1.689 mg/kg de enxofre e 27,0 %m/m de olefinas.

		Concentração		Conversão (%)		
Valores iniciais Sulfurados=1689 ppm Olefinas=27%	Catalisador mais ativo (Co-Mo em alumina)	1	H <sub>2</sub> puro	Sulfurados	170 ppm	89,9
				Olefinas	22,3 % p/p	17,4
		2	Mistura H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	Sulfurados	165 ppm	90,2
			Olefinas	22,5 % p/p	16,7	
Catalisador menos ativo (Co-Mo em Mg/alumina)	3	H <sub>2</sub> puro	Sulfurados	171 ppm	89,9	
			Olefinas	21,3 % p/p	21,1	
	4	Mistura H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	Sulfurados	165 ppm	90,2	
		Olefinas	21,7 % p/p	19,6		

**Figura 3.3: Resultados dos teores de enxofre e olefinas para o primeiro estágio de HDS**

Cada uma das linhas da Figura 3.3 representa uma possibilidade de arranjo para o primeiro estágio, tendo como variáveis o tipo de catalisador e o gás utilizado. Cada linha pode alimentar o segundo estágio do processo de hidrodessulfurização, com suas variáveis (tipo de catalisador, tipo de gás utilizado e temperatura de operação) gerando diversos tipos de possibilidades para o processo.

Nas Figuras a seguir são apresentados diversos diagramas com os teores de enxofre e olefinas ao final de cada estágio, de acordo com a combinação de variáveis utilizada. Os valores apresentados de conversão foram obtidos levando em consideração os valores de entrada em cada estágio.

		Concentração		Conversão (%)		
1	Catalisador mais ativo (Co-Mo em alumina)	H <sub>2</sub> puro	240°C	Sulfurados	18 ppm	89,41
				Olefinas	19,1 % p/p	14,35
		260°C	Sulfurados	9 ppm	94,71	
			Olefinas	16,1 % p/p	27,80	
		280°C	Sulfurados	4 ppm	97,65	
			Olefinas	11,7 % p/p	38,74	
	Catalisador menos ativo (Co-Mo em Mg/alumina)	Mistura H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	240°C	Sulfurados	22 ppm	87,06
				Olefinas	20,7 % p/p	7,17
		260°C	Sulfurados	12 ppm	92,94	
			Olefinas	19,0 % p/p	14,80	
		280°C	Sulfurados	6 ppm	96,47	
			Olefinas	16,4 % p/p	20,77	
Catalisador mais ativo (Co-Mo em alumina)	H <sub>2</sub> puro	240°C	Sulfurados	33 ppm	80,59	
			Olefinas	21,4 % p/p	4,04	
	260°C	Sulfurados	16 ppm	90,59		
		Olefinas	19,7 % p/p	11,66		
	280°C	Sulfurados	8 ppm	95,29		
		Olefinas	17,1 % p/p	23,32		
Catalisador menos ativo (Co-Mo em Mg/alumina)	Mistura H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	240°C	Sulfurados	34 ppm	80,00	
			Olefinas	21,5 % p/p	3,59	
	260°C	Sulfurados	16 ppm	90,59		
		Olefinas	20,1 % p/p	9,87		
	280°C	Sulfurados	8 ppm	95,29		
		Olefinas	18,2 % p/p	18,39		

Figura 3.4: Resultados para os teores de enxofre e olefinas após o segundo estágio de HDS

O diagrama na Figura 3.4 representa os teores de enxofre e de olefinas de acordo com o arranjo utilizado para o segundo estágio de hidrodessulfurização. No primeiro estágio, utilizou-se o catalisador mais ativo e hidrogênio puro, obtendo 170 mg/kg de enxofre e 22,3% m/m de olefinas.

		Concentração		Conversão (%)		
2	Catalisador mais ativo (Co-Mo em alumina)	H <sub>2</sub> puro	240°C	Sulfurados	18 ppm	89,09
				Olefinas	19,3 % p/p	14,22
		260°C	Sulfurados	9 ppm	94,55	
			Olefinas	16,2 % p/p	28,00	
		280°C	Sulfurados	4 ppm	97,58	
			Olefinas	11,8 % p/p	38,86	
	Catalisador menos ativo (Co-Mo em Mg/alumina)	Mistura H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	240°C	Sulfurados	28 ppm	83,03
				Olefinas	20,9 % p/p	7,11
		260°C	Sulfurados	14 ppm	91,52	
			Olefinas	19,2 % p/p	14,67	
		280°C	Sulfurados	6 ppm	96,36	
			Olefinas	16,6 % p/p	20,57	
Catalisador mais ativo (Co-Mo em alumina)	H <sub>2</sub> puro	240°C	Sulfurados	57 ppm	65,45	
			Olefinas	21,6 % p/p	4,00	
	260°C	Sulfurados	23 ppm	86,06		
		Olefinas	19,9 % p/p	11,56		
	280°C	Sulfurados	9 ppm	94,55		
		Olefinas	17,3 % p/p	23,11		
Catalisador menos ativo (Co-Mo em Mg/alumina)	Mistura H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	240°C	Sulfurados	61 ppm	63,03	
			Olefinas	21,8 % p/p	3,11	
	260°C	Sulfurados	27 ppm	83,64		
		Olefinas	20,4 % p/p	9,33		
	280°C	Sulfurados	11 ppm	93,33		
		Olefinas	18,4 % p/p	18,22		

Figura 3.5: Resultados para os teores de enxofre e olefinas após o segundo estágio de HDS

O diagrama da Figura 3.5 apresenta os teores de enxofre e olefinas no segundo estágio de hidrodessulfurização, variando o catalisador e as condições operacionais. Para este diagrama, o primeiro estágio foi composto com o catalisador mais ativo e uma mistura equimolar de hidrogênio e nitrogênio, obtendo 165 mg/kg de enxofre e 22,5% m/m de olefinas.

		Concentração		Conversão (%)		
3	Catalisador mais ativo (Co-Mo em alumina)	H <sub>2</sub> puro	240°C	Sulfurados	18 ppm	89,47
				Olefinas	18,3 % p/p	14,08
		260°C	Sulfurados	9 ppm	94,74	
			Olefinas	15,4 % p/p	27,70	
		280°C	Sulfurados	4 ppm	97,66	
			Olefinas	11,2 % p/p	38,80	
	Catalisador menos ativo (Co-Mo em Mg/alumina)	H <sub>2</sub> puro	240°C	Sulfurados	59 ppm	65,50
				Olefinas	20,6 % p/p	3,29
		260°C	Sulfurados	24 ppm	85,96	
			Olefinas	18,9 % p/p	11,27	
		280°C	Sulfurados	10 ppm	94,15	
			Olefinas	16,4 % p/p	23,00	
Catalisador mais ativo (Co-Mo em alumina)	Mistura H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	240°C	Sulfurados	28 ppm	83,63	
			Olefinas	19,8 % p/p	7,04	
	260°C	Sulfurados	14 ppm	91,81		
		Olefinas	18,2 % p/p	14,55		
	280°C	Sulfurados	6 ppm	96,49		
		Olefinas	15,7 % p/p	20,71		
Catalisador menos ativo (Co-Mo em Mg/alumina)	Mistura H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	240°C	Sulfurados	63 ppm	63,16	
			Olefinas	20,7 % p/p	2,82	
	260°C	Sulfurados	28 ppm	83,63		
		Olefinas	19,3 % p/p	9,39		
	280°C	Sulfurados	11 ppm	93,57		
		Olefinas	17,5 % p/p	17,84		

Figura 3.6: Resultados para os teores de enxofre e olefinas após o segundo estágio de HDS

No diagrama da Figura 3.6 o primeiro estágio foi composto com o catalisador menos ativo e hidrogênio puro, levando o teor de enxofre ao final do primeiro estágio para 171 mg/kg e o teor de olefinas para 21,3% m/m.

				Concentração	Conversão (%)	
4	Catalisador mais ativo (Co-Mo em alumina)	H <sub>2</sub> puro	240°C	Sulfurados	18 ppm	89,09
				Olefinas	18,6 % p/p	14,29
			260°C	Sulfurados	9 ppm	94,55
				Olefinas	15,6 % p/p	28,11
		280°C	Sulfurados	4 ppm	97,58	
			Olefinas	11,4 % p/p	38,71	
		Mistura H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	240°C	Sulfurados	30 ppm	81,82
				Olefinas	20,1 % p/p	7,37
	260°C		Sulfurados	14 ppm	91,52	
			Olefinas	18,5 % p/p	14,75	
	280°C	Sulfurados	6 ppm	96,36		
		Olefinas	16,0 % p/p	20,40		
	Catalisador menos ativo (Co-Mo em Mg/alumina)	H <sub>2</sub> puro	240°C	Sulfurados	65 ppm	60,61
				Olefinas	20,9 % p/p	3,69
			260°C	Sulfurados	25 ppm	84,85
				Olefinas	19,3 % p/p	11,06
280°C		Sulfurados	10 ppm	93,94		
		Olefinas	16,7 % p/p	23,04		
Mistura H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>		240°C	Sulfurados	69 ppm	58,18	
			Olefinas	21,0 % p/p	3,23	
	260°C	Sulfurados	30 ppm	81,82		
		Olefinas	19,7 % p/p	9,22		
280°C	Sulfurados	12 ppm	92,73			
	Olefinas	17,8 % p/p	17,97			

Figura 3.7: Resultados para os teores de enxofre e olefinas após o segundo estágio de HDS

A Figura 3.7 apresenta os resultados para os teores de enxofre e de olefinas para o segundo estágio de hidrodessulfurização. Neste caso, no primeiro estágio utilizou-se do catalisador menos ativo e mistura equimolar de hidrogênio e nitrogênio, obtendo 165mg/kg de enxofre e 21,7% m/m de olefinas.

Com estes diagramas é possível observar que quanto mais drástico é o procedimento empregado para a hidrodessulfurização, maior é a hidrogenação das olefinas, resultando em perdas de octanagem no produto final. É preciso encontrar a solução que atinja a meta no teor de enxofre, convertendo o mínimo possível de olefinas, sem deixar de lado os fatores operacionais e econômicos.

## 4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

### 4.1 INTRODUÇÃO

Como foi dito, a legislação ambiental vem se tornando cada vez mais restritiva, no que concerne aos limites de enxofre em correntes de refinarias e, também, para produtos acabados como diesel e gasolina. Com as novas normas e limites que vêm sendo implantados, os tratamentos convencionais, como o HDS (hidrotratamento), vão se tornando cada vez mais dispendiosos e tendo custos mais elevados. Além dos problemas tecnológicos e de custos, outros problemas aparecem com a diminuição do teor de enxofre. É o caso da gasolina, em que o tratamento da nafta realizado por HDS acarreta em significativa perda de octanagem e, assim, perda de valor no produto final.

Os processos de separação por membranas (PSM) são muito diversificados e espera-se ainda que muitos outros sejam desenvolvidos com as atuais perspectivas de crescimento na área. Entretanto, atualmente se podem destacar seis processos principais de separação por membranas, sendo quatro considerados bem desenvolvidos industrialmente: a microfiltração, a ultrafiltração, a osmose inversa e a eletrodialise. Esses processos são bem estabelecidos no mercado e são praticados por diversas empresas. Os outros dois processos, a separação gasosa e a pervaporação, são de grande potencial.

A pervaporação, processo no qual o atual projeto se baseia, é um processo relativamente novo e tem elementos em comum com a osmose inversa e a separação gasosa. A grande atratividade da pervaporação é que a separação obtida depende da afinidade físico-química dos componentes pela membrana e é



proporcional à permeabilidade destes, permitindo, assim, separar compostos de pontos de ebulição muito próximos e, ainda, misturas azeotrópicas.

Pouco se fala na literatura sobre a seletividade de membranas para separação de compostos sulfurados. Abaixo seguem algumas patentes que discorrem sobre o assunto:

- US Patent 4,921,611 – preparo de membrana de poli(urea uretano)
- US Patent 4,962,271 – discute a separação seletiva de aromáticos com vários anéis presentes em lubrificantes destilados e a separação de benzo-tiofenos com membrana de poli(urea uretano).
- US Patent 5,643,442 – diminuição do conteúdo de enxofre de um efluente de hidrotreamento por separação com membrana. Preferencialmente por pervaporação com uma membrana de poli(éster imida).
- US Patent 5,005,632 – separação de misturas aromáticos/não-aromáticos por membrana de poli(urea uretano).
- US Patent 6,896,796 – discute sobre a retirada de compostos sulfurados de corrente de hidrocarbonetos através de diversas membranas
- US 2004/0026321 A1 – remoção de sulfurados nafta leve craqueada por pervaporação
- AU 2002255584 B2 – separação de sulfurados por membrana. Nesta são dados vários tipos de membrana e a que mais se destaca é a de poli(urea uretano).
- WO 02/061016 A1 – remoção de sulfurados de correntes de hidrocarbonetos por membranas seletivas.
- WO 02/064529 A1 – remoção de tiofenos da gasolina por membrana

Assim, o presente trabalho pretende sugerir novas soluções ou novas configurações entre tecnologias já existentes, procurando simplificar o processo e, também, conseguir uma melhor relação custo/qualidade. Estas soluções foram aplicadas na remoção de sulfurados de uma corrente de nafta proveniente de craqueamento catalítico (unidade de FCC) que é a principal fonte de enxofre e olefinas na gasolina produzida no refino brasileiro.

## 4.2 DESCRIÇÃO DE MEMBRANAS

A alta seletividade, flexibilidade de operação, maior facilidade para separação de compostos termolábeis e outras inúmeras vantagens tornam os PSM muito atrativos para a indústria química e, também, para muitas outras áreas do conhecimento como medicina, farmácia e biotecnologia.

Dentre as vantagens de utilização dos PSM estão: o baixo consumo de energia, processos podem ser feitos de maneira contínua, facilidade de aumento de escala, possibilidades de combinações com processos de separação existentes de maneira a tornar alguns processos mais rentáveis, entre outras. Nos PSM podem-se destacar como fatores limitantes a formação de incrustações (*fouling*), que ocasiona a diminuição do fluxo ao longo do tempo e é causada pela deposição e acúmulo de partículas na superfície da membrana, e o fenômeno de polarização pela concentração, que é causada pela variação da concentração do soluto na camada limite de concentração próximo à superfície da membrana.

Dependendo da sua estrutura macroscópica, as membranas podem ser genericamente classificadas em dois tipos principais:

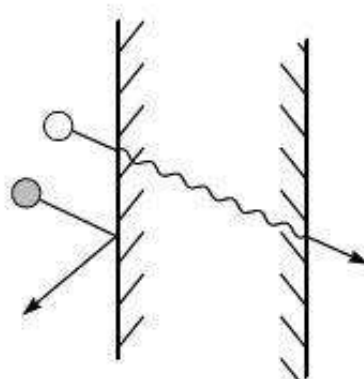
i) membranas microporosas, normalmente, empregadas em aplicações associadas à ultrafiltração e microfiltração;

ii) membranas que apresentam estrutura densa não porosa; utilizadas em processos de separação gasosa e pervaporação.

Membranas não porosas consistem de um filme denso pelo qual os permeantes são transportados por difusão guiados por uma força motriz baseada num gradiente de concentração ou elétrico.

### **4.3 MODELOS DE TRANSPORTE**

Existem dois modelos principais para explicar o transporte por membranas, o primeiro é baseado no escoamento em meios porosos. O segundo é o modelo da solução-difusão, no qual os componentes se dissolvem na membrana e se difundem através dela. Este modelo é o mais adequado para membranas densas como as usadas em pervaporação. A Figura 4.1 apresenta esquematicamente o transporte por uma membrana densa.



**Membranas densas de solução-difusão realizam a separação devido as diferenças na solubilidade e mobilidade dos permeantes no material da membrana.**

**Figura 3.1: Transporte por uma membrana densa**

O modelo da solução-difusão relaciona a força motriz (em geral, concentração) com o fluxo e a seletividade. Porém, para considerar as propriedades físico-química e morfológica da membrana é necessário conhecer os coeficientes de difusão e de sorção na membrana, relacionando-os com as interações a nível molecular dos permeantes com a membrana, bem como com suas mobilidades pela matriz da membrana.

#### **4.4 PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO**

Na pervaporação um líquido é alimentado ao módulo contendo a membrana e o componente que tem afinidade com a membrana é retirado no permeado na fase vapor. A força motriz deste processo é o gradiente de pressão parcial do componente no permeado e na alimentação. Desta forma, a pervaporação possibilita separar continuamente e de forma seletiva uma mistura usando uma membrana polimérica não porosa; a separação não é somente dependente da volatilidade relativa como na destilação ou na evaporação, mas é função também da

permeabilidade dos componentes através da membrana. Neste sentido, o modelo mais aceito para o mecanismo de transporte da pervaporação é o da solução-difusão. Neste modelo definem-se quatro etapas características: difusão do componente pelo seio do líquido da alimentação até a superfície da membrana, sorção seletiva dos componentes na alimentação para a membrana, difusão através da membrana e dessorção para a fase vapor no lado do permeado. Frequentemente, o transporte de massa é determinado pelas três últimas: sorção, difusão e dessorção.

A permeabilidade dos componentes através da membrana, em geral, aumenta com a temperatura. A resistência ou a facilidade para a permeação depende do tipo de permeante (tamanho e forma) e da morfologia da membrana.

A permeabilidade de um dado componente na mistura deve ser expressa como o produto da solubilidade (propriedade termodinâmica) e da difusividade (propriedade cinética) no polímero. Estes parâmetros são dependentes da concentração, e estudos experimentais são essenciais para a previsão da separação e do efeito das variáveis do processo.

O fluxo de um componente  $i$  por uma membrana num processo de pervaporação pode ser expresso em termos das pressões de vapor parciais de cada lado da membrana, representadas por  $Pi_o$ , pressão parcial de vapor do componente na fase líquida e  $Pi_l$ , pressão parcial de vapor do componente no permeado como pode ser visto na equação 4.1:

$$Ji = \frac{Pi^G}{l} (Pi_o - Pi_l)$$

Equação 4.1

Onde,  $J_i$  é o fluxo,  $l$  é a espessura da membrana e  $P_i^G$  é o coeficiente de permeabilidade de separação do gás. A separação alcançada num processo de pervaporação por membranas é proporcional aos fluxos  $J_i$ 's através da membrana.

A equação acima separa as duas contribuições para o fluxo pela membrana: a força motriz  $(P_{i_o} - P_{i_l})$  e a contribuição do par membrana-permeante  $\frac{P_i^G}{l}$ . Para calcular as permeabilidades dos componentes pela membrana é necessário saber a pressão parcial de vapor dos componentes em ambos os lados da membrana e o fluxo de permeado.

Para um sistema de dois componentes pode-se definir um fator de separação  $\beta_{pervap}$ , que é a razão dos dois componentes no lado do permeado dividida pela razão dos componentes na alimentação, assim pode-se escrever este termo de diversas maneiras:

$$\beta_{pervap} = \frac{\frac{c_{i_l}}{c_{j_l}}}{\frac{c_{i_o}}{c_{j_o}}} = \frac{\frac{n_{i_l}}{n_{j_l}}}{\frac{n_{i_o}}{n_{j_o}}} = \frac{\frac{p_{i_l}}{p_{j_l}}}{\frac{p_{i_o}}{p_{j_o}}}$$

**Equação 4.2**

Onde  $c_i$  e  $c_j$  são as concentrações de cada espécie,  $n_i$  e  $n_j$  representam a fração molar e  $p_i$  e  $p_j$  representam a pressão de vapor de cada componente. Este fator de separação,  $\beta_{pervap}$ , depende de propriedades intrínsecas de permeabilidade da membrana, da composição e temperatura de alimentação e da pressão no permeado.

Para melhor entender estas contribuições, pode-se dividir esquematicamente a pervaporação em 2 etapas, a primeira etapa é uma etapa de

“vaporização” do líquido alimentado para formar uma fase de vapor saturado em equilíbrio com o líquido. O segundo passo é a permeação dos componentes na fase vapor pela membrana. A força motriz no processo de permeação é a diferença nas pressões de vapor na alimentação e no permeado. Esta representação em 2 etapas é apenas uma representação conceitual. A Figura 4.2 mostra uma representação esquemática deste processo hipotético:

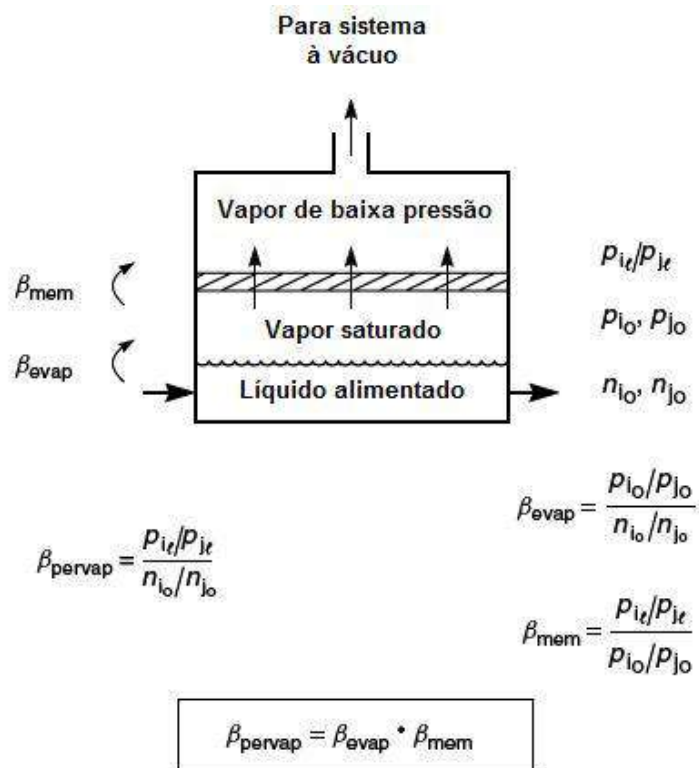


Figura 4.2: Representação termodinâmica do processo de pervaporação

Nesta Figura pode-se ver que o fator de separação,  $\beta_{pervap}$ , é composto de uma etapa de vaporização ( $\beta_{evap}$ ) e uma etapa de difusão/permeação pela membrana ( $\beta_{mem}$ ).

A seletividade é a medida da eficiência de separação da membrana e também pode ser representada pela razão da fração de componentes A e B para a alimentação e para o permeado:

$$\alpha_{A,B} = \left( \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \right) \left( \frac{\delta_A}{\delta_B} \right)$$

**Equação 4.3**

Onde,  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$  correspondem à fração (em massa) do componente A e B no permeado;  $\delta_A$  e  $\delta_B$  são as frações (em massa) dos componentes A e B na alimentação;

A equação 4.3 é usada para a permeação seletiva de A; valor de  $\alpha_{A,B} > 1$  indica permeação seletiva de A sobre B e valor menor que a unidade resulta em permeação seletiva de B sobre A. A seletividade é adimensional sendo às vezes descrita como um fator de enriquecimento,  $\beta$ :

$$\beta_A = \left( \frac{\gamma_A}{\delta_A} \right)$$

**Equação 4.4**

Os valores numéricos dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser relacionados pelas equações 4.5 e 4.6.

$$\alpha = \left[ \frac{(1 - \delta)}{(1 - \beta\delta)} \right] \beta$$

**Equação 4.5**



$$\beta = \alpha / [1 + (\alpha - 1)\delta]$$

Equação 4.6

A equação 4.6 é usada quando existe a necessidade de se indicar o rendimento do processo de pervaporação, pois expressa o fator de enriquecimento do processo.

## 4.5 ESTRUTURAS DAS MEMBRANAS

As estruturas das membranas podem ser classificadas em isotrópicas e anisotrópicas e quanto ao material são classificadas em poliméricas, metálicas, cerâmicas e líquidas. No presente trabalho foi identificado que a principal membrana para remoção dos compostos sulfurados é baseada no poli(urea uretano), PUU. Esta membrana tem uma estrutura densa anisotrópica ou assimétrica, denominada membrana composta, que consiste em camadas laminadas, diferentes estruturalmente, e com diferentes permeabilidades. Uma membrana anisotrópica densa típica tem uma camada superficial fina e densa depositada num suporte microporoso mais espesso. A camada superficial realiza a separação e é a principal barreira ao transporte pela membrana. O suporte confere resistência mecânica à membrana.

Tabela 4.1: Membranas de pervaporação mais usadas

Membranas de pervaporação mais usadas	
Desidratação de orgânicos <ul style="list-style-type: none"> <li>• Água/Etanol</li> <li>• Água/Isopropanol</li> <li>• Água/Glicol</li> </ul>	Membranas micro-porosas de poliacrilonitrila com uma camada de 5-20µm de poli(álcool vinílico) são as mais comuns de serem usadas comercialmente. Chitosan e membranas de polieletrólitos como a Nafion têm propriedades equivalentes.
Separação de água <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tolueno/Água</li> <li>• Tricloroetileno/Água</li> <li>• Cloreto de metileno/Água</li> </ul>	Membranas de polidimetilsiloxano suportadas em polímidas, poliacrilonitrila, ou outros suportes micro-porosos são largamente usados. Outros elastômeros como etileno e propileno também mostraram boas propriedades de separação
Separação orgânico/orgânico	A membrana depende da natureza dos orgânicos. Poli(álcool vinílico) e celulose vêm sendo usados para separar alcoóis de éteres. Poliuretanos e polímidas para separar aromáticos e alifáticos.

Manipulando a estrutura química da membrana é possível obter melhores características de sorção, permeabilidade, entre outros, para devidos compostos. A maioria das membranas de pervaporação são anisotrópicas compostas. Na Tabela 4.1 estão citadas as membranas mais comuns.

A seletividade de membranas ( $\alpha_{mem}$ ) de pervaporação afeta diretamente a separação alcançada e depende do material da membrana. Como em outros tipos de membrana baseadas em solução/difusão, a permeabilidade de um componente é o produto do coeficiente de sorção da membrana e do coeficiente de difusão. Desta forma, a seletividade da membrana pode ser escrita como:

$$\alpha_{mem} = \frac{P_i^G}{P_j^G} = \left(\frac{D_i}{D_j}\right) \left(\frac{K_i}{K_j}\right)$$

Equação 4.7

A Equação 4.7 mostra que a seletividade é produto da mobilidade,  $\left(\frac{D_i}{D_j}\right)$ , dos componentes  $i$  e  $j$  que permeiam a membrana, pela solubilidade  $\left(\frac{K_i}{K_j}\right)$ , que geralmente é governada pela natureza química da membrana.

Na separação de misturas orgânicas as membranas atuais são apenas moderadamente seletivas, pois as diferenças entre a sorção de moléculas orgânicas é muito pequena, e ainda os materiais das membranas não se comportam bem a temperaturas mais altas. Para tentar controlar estes problemas vem se investindo cada vez mais em polímeros mais resistentes, ou em polímeros de blocos rígidos e segmentos mais flexíveis. A permeabilidade pode ser alterada pela combinação das propriedades químicas e físicas desses blocos construtores das membranas.

## 4.6 PROCESSO E CONFIGURAÇÃO MODULAR

Como foi relatado, uma das grandes vantagens dos processos de separação por membranas é a facilidade no aumento de escala, devido à natureza modular do processo. Apesar de não ocorrer ganhos de escala, como em processos como a destilação, por exemplo, a introdução de mais módulos pode rapidamente aumentar a capacidade de tratamento de uma planta industrial. Isto é ainda mais útil na indústria do petróleo que requer uma grande flexibilidade nas capacidades de produção e tratamento em suas plantas.

O transporte por membranas de pervaporação é conseguido pela manutenção de um gradiente de pressão de vapor pela membrana. Como em separações de gases, o fluxo pela membrana é proporcional a diferença da pressão de vapor, mas a separação obtida é determinada pela seletividade da membrana.

No laboratório, a pressão baixa no permeado pode ser alcançada pelo uso de uma bomba de vácuo (caso a na Figura 4.3). Porém em escalas comerciais, não é econômico gerar tal vácuo. Em geral, uma alternativa é resfriar o permeado para condensá-lo (caso b na Figura 4.3), a condensação do permeado gera um vácuo espontaneamente. Pode-se ainda aquecer a alimentação para aumentar a força motriz (pressão de vapor).

Outra possibilidade (caso c na Figura 4.3) é passar um gás em contracorrente no lado do permeado da membrana. Pode-se, ainda, ter outros processos baseados num gás de arraste no permeado e, ainda, configurações que incluem reciclo estão entre os processos mais comuns de pervaporação.

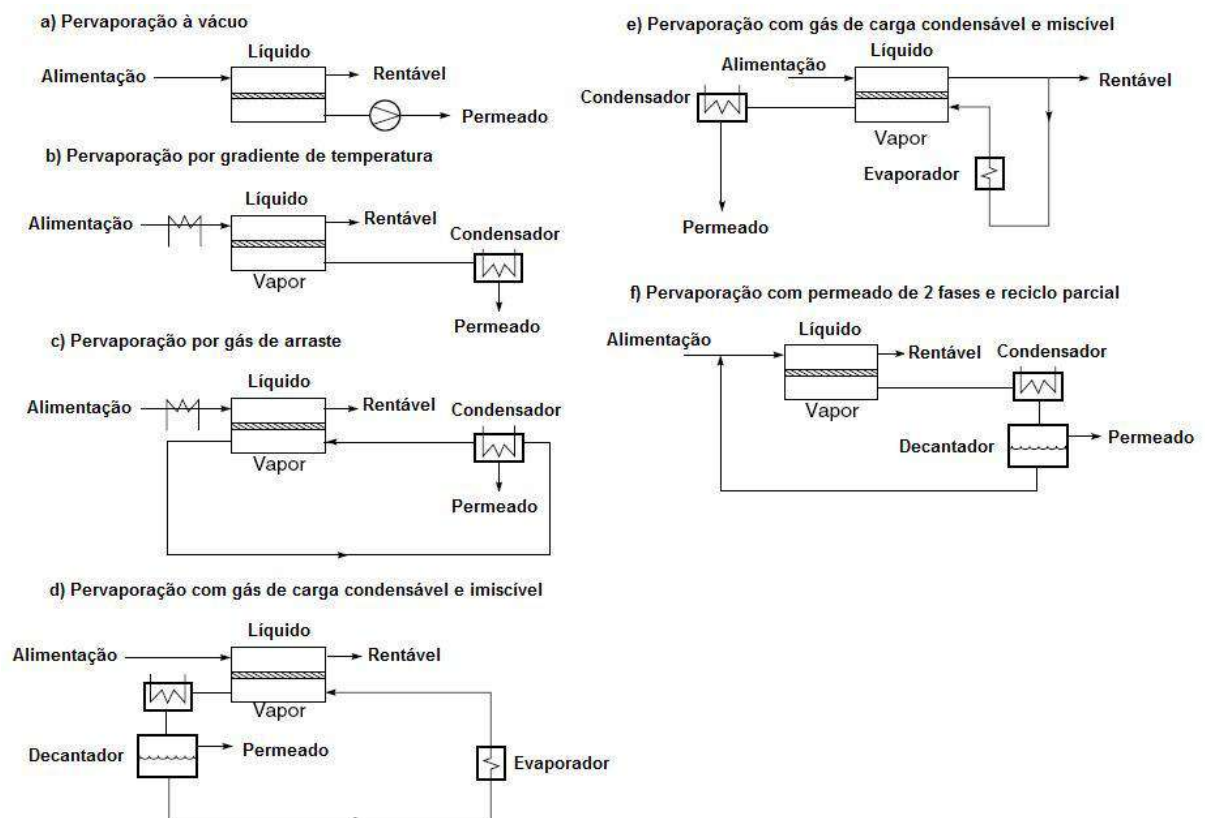
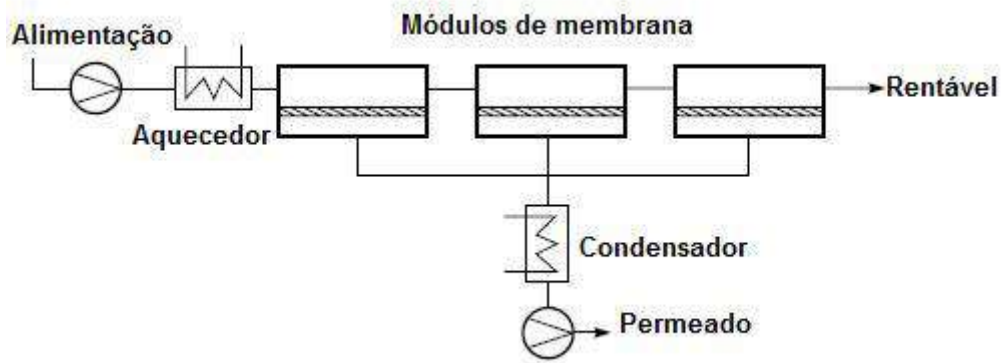


Figura 4.3: Configurações possíveis para o sistema de pervaporação

Outra configuração comum em processos de pervaporação é a disposição de módulos em série, conforme ilustra a Figura 4.4.



**Figura 4.4:** Configuração em série para o processo de pervaporação

Com base nas principais configurações, mostradas anteriormente, foi desenvolvido um processo visando à utilização das melhores tecnologias atualmente instaladas para se obter maiores graus de separação e purezas por custos mais baixos, fazendo assim com que se tenha um processo mais rentável.

A este processo dar-se-á o nome de Processo EGS, e sua descrição será feita no capítulo seguinte.

## 5 PROCESSO EGS

Conforme foi apresentado anteriormente, em virtude de novas regulamentações e limites de poluentes mais restritivos, se torna cada vez mais dispendioso alcançar os graus de pureza e qualidade desejados com as tecnologias atuais. Além disso, deve-se considerar a necessidade de flexibilidade da indústria do petróleo no momento de se desenvolver um processo, principalmente um processo que afeta um dos segmentos mais importantes da área, que é a produção da gasolina.

A nafta proveniente de craqueamento catalítico representa grande parte do *pool* da gasolina no refino brasileiro, e sem dúvida é a maior responsável pelo enxofre contaminante no produto final. Por isso este projeto visa analisar a combinação de processos para o tratamento desta corrente de maneira a obter um produto final de alta qualidade e muito mais rentável. A Figura 5.1 apresenta o fluxograma simplificado da combinação de processos proposta e denominada de processo EGS.

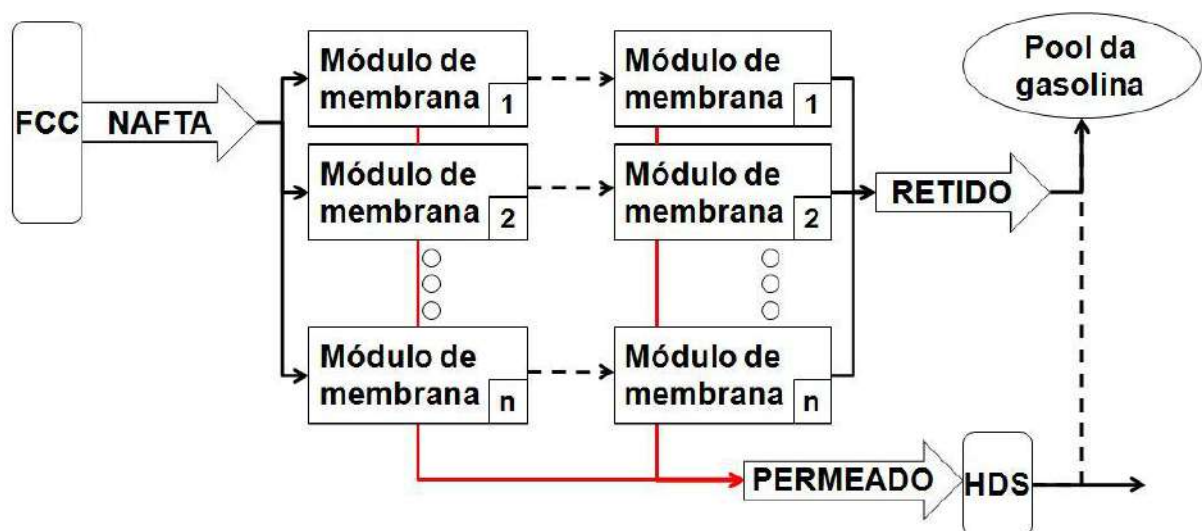


Figura 5.1: Fluxograma simplificado do processo EGS

Conforme a Figura 5.1, pode-se ver que a nafta craqueada é enviada aos módulos de membrana, obtendo-se uma corrente de permeado (rica em sulfurados) e uma corrente rentável (pobre em sulfurados). A corrente rentável com limite de enxofre dentro das especificações desejadas vai diretamente ao *pool* da gasolina e a corrente permeada pode ir ao tratamento convencional de HDS já existente nas instalações da refinaria. Com este processo, pode-se alcançar uma grande remoção de enxofre e manter o alto nível de olefinas e a alta octanagem da gasolina.

## 5.1 DETERMINAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DO PROCESSO

Para estimar uma possível corrente de entrada no processo, usou-se a REPLAN (maior refinaria do Brasil, responsável por 20% do refino de petróleo) como modelo. Nos últimos 4 anos a REPLAN teve a seguinte produção de gasolina A (gasolina pura, sem adição de álcool anidro):

Tabela 5.1: Produção de gasolina A da REPLAN

Produção (m <sup>3</sup> ) gasolina A – REPLAN				
Ano	2005	2006	2007	2008
Janeiro	348.801	386.855	253.463	356.940
Fevereiro	254.270	304.402	260.042	304.562
Março	237.284	366.067	432.572	313.774
Abril	342.439	380.433	376.034	386.916
Maio	357.684	383.356	405.538	416.973
Junho	262.506	383.795	400.584	436.325
Julho	358.674	328.874	402.593	395.961
Agosto	410.217	359.391	303.615	413.446
Setembro	397.598	345.811	364.714	398.837
Outubro	448.482	413.536	378.696	406.770
Novembro	415.730	375.755	374.657	353.807
Dezembro	358.235	357.935	364.521	394.570
<b>Total do Ano</b>	<b>4.191.920</b>	<b>4.386.210</b>	<b>4.317.029</b>	<b>4.578.881</b>

Valores que resultam nas seguintes produções horárias e diárias, considerando operação por 365 dias/ano e 24 horas/dia:

**Tabela 5.2: Produção de gasolina A da REPLAN**

<b>Produção</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
<b>m<sup>3</sup>/dia</b>	11.484,71	12.017,01	11.827,48	12.544,88
<b>m<sup>3</sup>/h</b>	478,53	500,71	492,81	522,70

Porém conforme foi dito, o *pool* da gasolina não é composta apenas por nafta craqueada e uma estimativa usual, de acordo com a Fábrica Carioca de Catalisadores, é considerar uma média de 70% de gasolina proveniente de nafta de craqueamento catalítico, obtendo-se os seguintes valores mostrados na Tabela 5.3:

**Tabela 5.3: Estimativa da produção de nafta de FCC da REPLAN**

<b>Produção</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
<b>m<sup>3</sup>/dia</b>	8.039,3	8.411,9	8.279,2	8.781,4
<b>m<sup>3</sup>/h</b>	335,0	350,5	345,0	365,9

Todos os valores encontram-se dentro da realidade uma vez que a REPLAN tem capacidade total de 8.800 m<sup>3</sup>/dia sendo instalada para a hidrodessulfurização, sendo duas unidades com capacidades de 4.400 m<sup>3</sup>/dia. Sempre ressaltando que a REPLAN tem a maior capacidade de produção no Brasil. Só por comparação, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a produção de gasolina A na REPLAN nos últimos quatro anos foi 2,3 vezes maior que na Refinaria de Duque de Caxias (REDUC).



Estes dados indicam o volume que deve ser alimentado às unidades de membrana. Estudos da própria REPLAN indicam a composição da nafta de craqueamento catalítico, incluindo teor de enxofre, nitrogênio, densidade, entre outras características. Assim, podem-se conhecer as condições para a alimentação do processo.

Características da nafta craqueada (alimentação do processo EGS):

- Teor de enxofre – 1345 mg/kg
- Teor de nitrogênio – 220 mg/kg
- Densidade a 15/4 °C – 0,7636 g/cm<sup>3</sup>
- Composição básica da carga (% m/m):

**Tabela 5.4: Composição mássica básica da carga da unidade de HDS - Fonte: REPLAN, 2006**

<b>N° de carbonos</b>	<b>Naftênicos</b>	<b>Olefinas</b>	<b>Parafinas</b>	<b>Isoparafinas</b>	<b>Aromáticos</b>	<b>TOTAL</b>
<b>4</b>	0,00	2,76	0,67	0,28	0,00	<b>3,71</b>
<b>5</b>	0,25	12,05	1,83	3,60	0,00	<b>17,73</b>
<b>6</b>	1,42	8,08	1,28	3,22	0,69	<b>14,69</b>
<b>7</b>	1,95	5,53	1,53	2,21	3,15	<b>14,37</b>
<b>8</b>	2,06	3,48	1,19	3,54	6,31	<b>16,58</b>
<b>9</b>	2,51	0,25	0,68	1,94	7,13	<b>12,51</b>
<b>10</b>	1,03	0,00	0,58	1,33	7,70	<b>10,64</b>
<b>11+</b>	0,08	0,00	0,43	0,13	4,03	<b>4,67</b>
<b>TOTAL</b>	<b>9,30</b>	<b>32,15</b>	<b>8,19</b>	<b>16,25</b>	<b>29,01</b>	<b>94,90</b>

O processo EGS considera a possibilidade de tratar todas as frações de nafta. Assim, de acordo com a patente AU 2002255584 B2 da Grace, a nafta possui a seguinte composição média (% m/m) de contaminantes sulfurados, apresentada a seguir na Tabela 5.5:

Tabela 5.5: Concentração média de contaminantes sulfurados

Mercaptanas	0,75%
Tiofeno	4,57%
Metil-tiofenos	13,23%
Tetrahidro-tiofenos	1,30%
C2-tiofenos	17,33%
Tiofenol	0,56%
C3-tiofenos	9,60%
Metil-tiofenol	1,86%
C4-tiofenos	5,78%
Benzotiofeno	9,41%
Alquil benzotiofenos	35,51%
Outros sulfurados	0,09%
<b>Enxofre Total</b>	<b>100,00%</b>

Com esses valores, uma composição geral da nafta proveniente da unidade de FCC pode ser obtida normalizando a tabela 5.4. Os resultados são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Composição estimada da nafta de FCC

<b>Composição da nafta (% m/m)</b>	
<b>Parafinas</b>	<b>8,62</b>
<b>Isoparafinas</b>	<b>17,10</b>
<b>Aromáticos</b>	<b>30,53</b>
<b>Naftenos</b>	<b>9,79</b>
<b>Olefinas</b>	<b>33,83</b>
<b>Sulfurados</b>	<b>0,13</b>

Conforme estimado, uma unidade de pervaporação na REPLAN necessitaria tratar cerca de 350 m<sup>3</sup>/h com a composição representada pela Tabela 5.6.

## 5.2 ESCOLHA DA MEMBRANA UTILIZADA NO PROCESSO EGS

A análise de várias patentes foi realizada de maneira a definir o melhor material para a membrana e as melhores condições operacionais para o processo de pervaporação de maneira a atingir maiores remoções de compostos sulfurados. Assim, foram estudadas membranas de diferentes materiais como polimidas, membranas comerciais (como por exemplo, a PERVAP, da Sulzer), mas apenas a membrana de poli(uréia uretano), PUU, é seletiva a todos os compostos sulfurados mostrados na Tabela 5.5 e, ainda, apresenta uma pequena seletividade para aromáticos, que também são indesejáveis na gasolina, principalmente em grandes quantidades.

Os fatores de enriquecimento para algumas membranas citadas podem ser vistos na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7: Fatores de enriquecimento para algumas membranas**

	Polimida	PERVAP 1060 (Sulzer)	Poli(urea uretano)
Mercaptanas	3,5	2,4	4,2
Tiofeno	4,7	2,5	9,7
Metil-tiofenos	3,2	1,4	7,1
Tetrahidro-tiofenos	3,1	1,4	4,5
C2-tiofenos	1,5	0,8	3,9
Tiofenol	0,8	0,4	2,0
C3-tiofenos	0,8	0,4	2,6
Metil tiofenol	0,7	0,0	1,6
C4-tiofenos	0,3	0,1	4,8
Benzotiofeno	0,4	0,0	5,6
Alquil benzotiofenos	0,2	0,1	5,6
Outros sulfurados	5,0	19,5	11,0
<b>Total S</b>	<b>1,4</b>	<b>0,6</b>	<b>5,1</b>
Parafinas	1,0		0,5
Isoparafinas	0,6		0,3
Aromáticos	1,2		2,2
Naftenos	0,7		0,5
Olefinas	1,4		0,8

Para esta membrana, a partir de dados disponíveis nas patentes, então, foram feitos vários balanços de massa e extrapolações, de maneira a determinar o fator de enriquecimento da membrana para cada componente.

Conforme estudos das patentes, o maior fluxo global encontrado para a membrana de PUU foi de 3 kg/m<sup>2</sup>/h. Como a vazão de alimentação é de 350 m<sup>3</sup>/h, com massa específica média de 763,6 kg/m<sup>3</sup>, obtêm-se a vazão mássica de 267,26 t/h.

Usando uma recuperação de 99% para a corrente rentável e uma temperatura de 80°C, com a alimentação acima especificada, tem-se os seguintes fatores de enriquecimento básicos, mostrados na tabela 5.8.

**Tabela 5.8: Fatores de enriquecimento ( $\beta$ ) para membrana de PUU a 80°C**

Fonte: Patente AU 2002255584 B2 (Grace)

<b>Fatores de enriquecimento (80°C)</b>	
<b>Sulfurados</b>	
Mercaptanas	4,20
Tiofeno	9,73
Metil-tiofenos	7,08
Tetrahydro-tiofenos	4,50
C2-tiofenos	3,93
Tiofenol	2,00
C3-tiofenos	2,60
Metil tiofenol	1,58
C4-tiofenos	4,83
Benzotiofeno	5,61
Alquil benzotiofenos	5,57
Outros sulfurados	11,00
<b>Hidrocarbonetos</b>	
Parafinas	0,48
Isoparafinas	0,35
Aromáticos	2,21
Naftenos	0,48
Olefinas	0,83

Como explicado no capítulo 4, valores maiores que 1 para o fator de enriquecimento ( $\beta$ ) indicam que a membrana é seletiva àquele dado componente, e será tanto mais seletiva quanto maior for o valor deste fator.

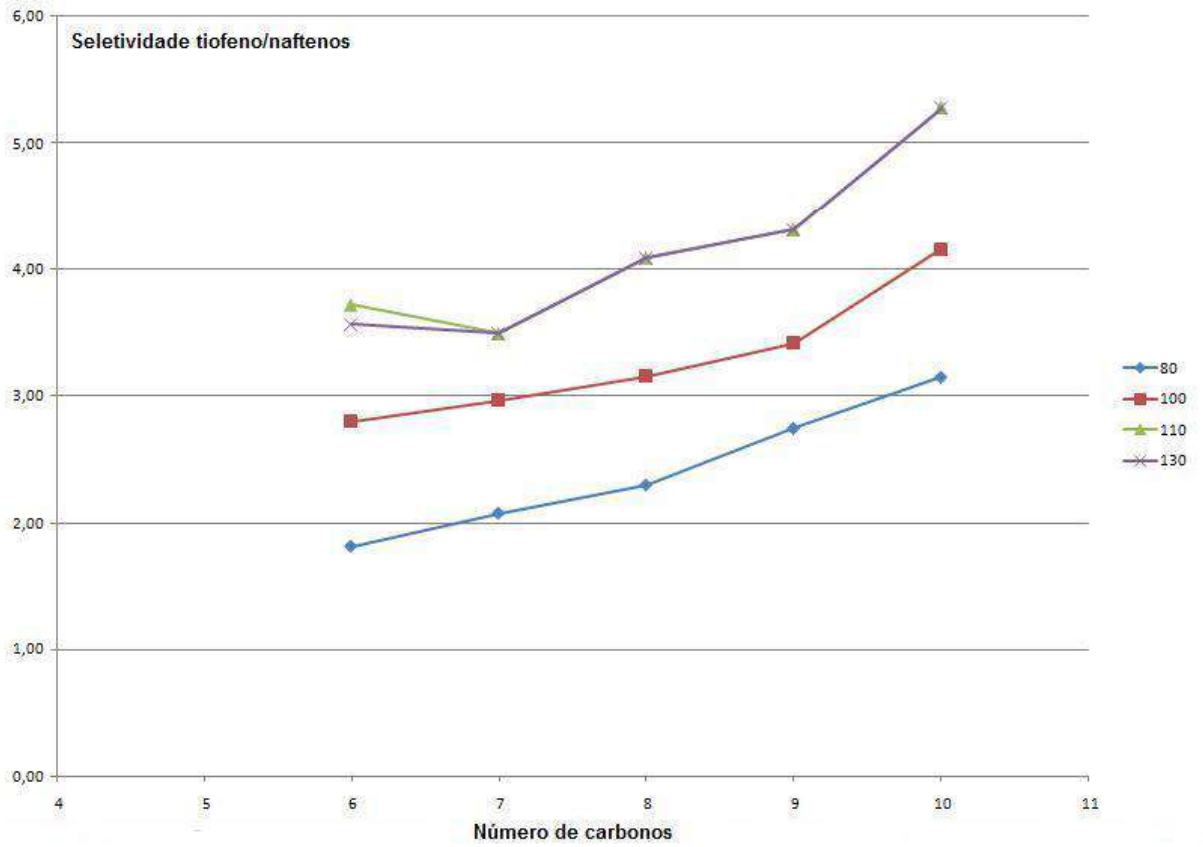
Estes valores serão considerados valores básicos e, ainda, pode-se trabalhar sobre eles de maneira a alcançar melhores seletividades para os compostos sulfurados. Algumas medidas como: aumento da temperatura de alimentação, investimento em novas membranas (mais seletivas), tipo de técnica de pervaporação aplicada, entre outras, podem alcançar maiores fatores de enriquecimento para os componentes sulfurados.

As condições de operação foram escolhidas de acordo com análise das patentes. A alimentação aos módulos será feita a de 80°C e pressão de 4,5 bar. No permeado mantém-se uma pressão baixa em torno de 2,6 mmHg.

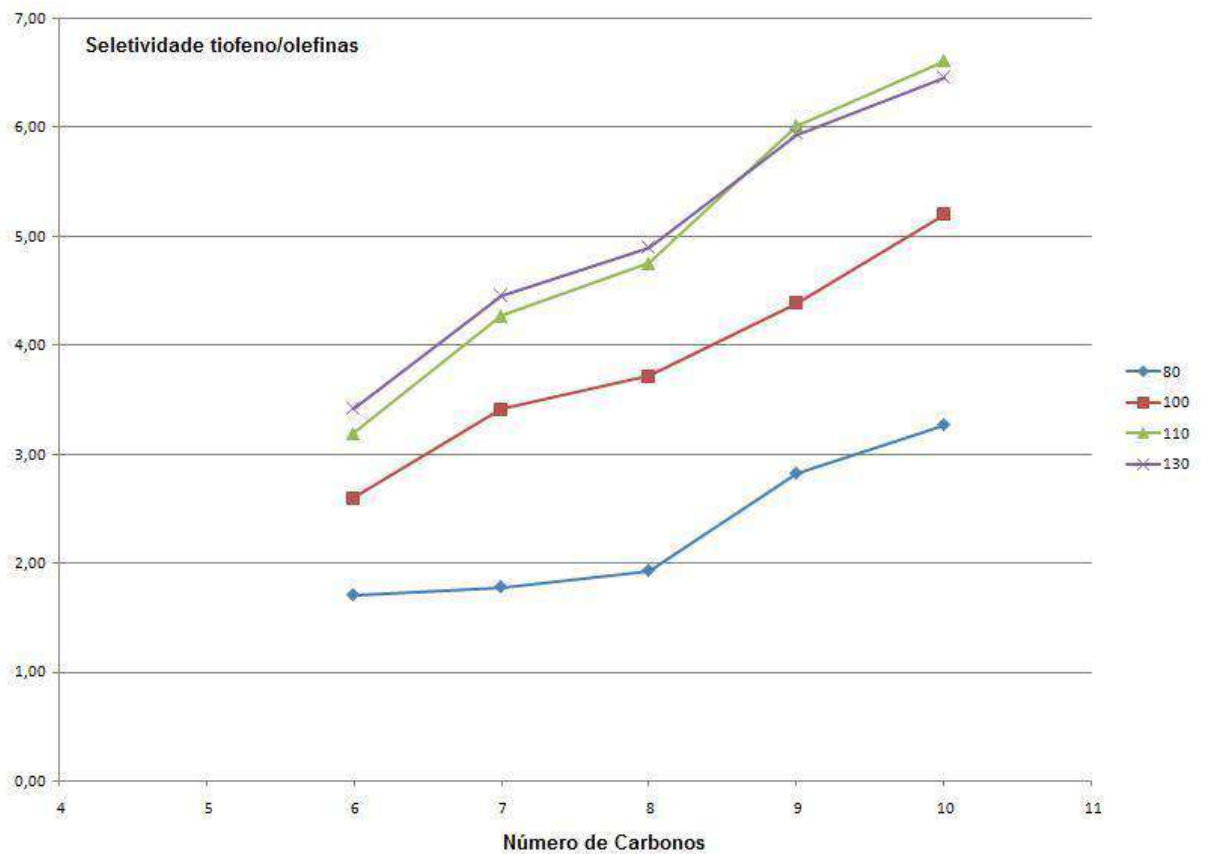
### **5.3 EFEITO DA TEMPERATURA**

Com base nas análises de artigos e patentes de membranas, como a patente da Grace (AU 2002255584 B2), pode-se inferir o comportamento das membranas de pervaporação para separação de compostos sulfurados de correntes de hidrocarbonetos (como a nafta). A análise dos dados apresentados nas patentes confirma a conclusão anterior, que dos materiais expostos nas patentes, a membrana mais seletiva a todos compostos sulfurados é a membrana de PUU. Esta membrana foi escolhida para a análise do desempenho do processo proposto. Membranas de outros materiais são bastante seletivas a tiofenos, porém não permeiam os compostos sulfurados mais pesados.

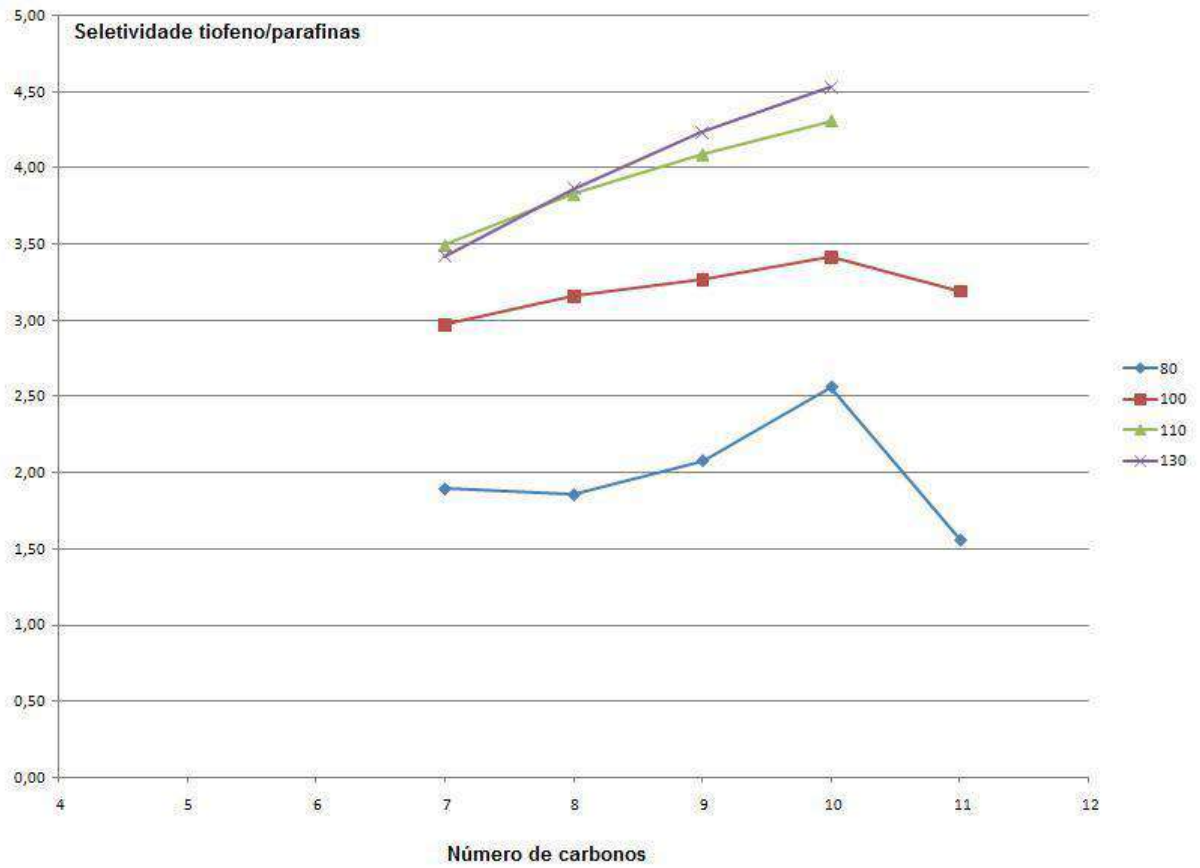
A patente internacional WO 02/064529 A1 apresenta o efeito da temperatura sobre a seletividade de compostos sulfurados numa membrana de poli(vinil pirrolidona), PVP. Nas Figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 pode-se observar em diferentes temperaturas, o comportamento da seletividade na membrana de PVP em função do número de carbonos em um dado grupo de hidrocarbonetos.



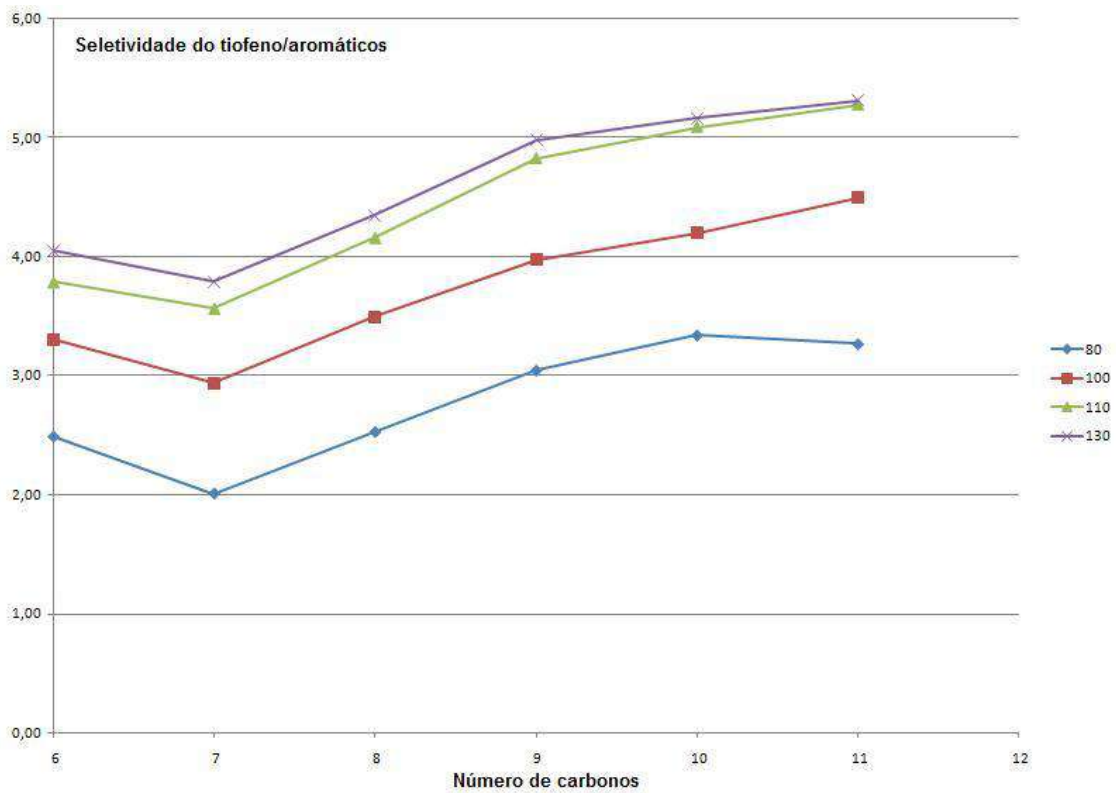
**Figura 5.2: Seletividade da membrana de PVP para tiofeno/naftenos**



**Figura 5.3: Seletividade da membrana de PVP para tiofeno/olefinas**



**Figura 5.4: Seletividade da membrana de PVP para tiofeno/parafinas**



**Figura 5.5: Seletividade da membrana de PVP para tiofeno/aromáticos**



Com os resultados apresentados nessas Figuras é possível obter a seletividade da membrana de PVP e compará-la com a membrana de PUU. Considerando que as energias de ativação aparente para ambas as membranas (seletivas aos sulfurados) são iguais ou muito semelhantes, pode-se estimar a variação da seletividade da membrana de PUU com o aumento da temperatura.

A Tabela 5.9 apresenta a estimativa dos fatores relativos à temperatura (seletividade na temperatura atual / seletividade na temperatura de 80°C) que irão influenciar diretamente no desempenho do processo. Multiplicando estes fatores de temperatura pelos fatores de enriquecimento de cada componente sulfurado têm-se fatores de enriquecimento mais altos.

**Tabela 5.9: Fatores de temperatura**

Temperatura (°C)	Fatores de temperatura			
	Naftênicos	Olefinas	Parafinas	Aromáticos
80	1	1	1	1
100	2,34	3,23	3,07	2,48
110	5,88	7,44	5,56	5,13
130	5,82	8,92	6,00	6,04

Fazendo uma análise simples desses valores, os fatores das olefinas foram excluídos por serem muito superiores aos demais componentes, tornando a estimativa obtida mais conservadora. Os seguintes valores médios e os desvios padrão e médio são apresentados na Tabela 5.10.

**Tabela 5.10: Análise estatística dos fatores de temperatura**

Temperatura (°C)	Excluindo as olefinas		
	Média	Desvio Padrão	Desvio Médio
80	<b>1,00</b>	0,00	0,00
100	<b>2,63</b>	0,39	0,29
110	<b>5,52</b>	0,38	0,26
130	<b>5,95</b>	0,12	0,09

Estes valores médios são então multiplicados pelos fatores de enriquecimento da Tabela 5.8, obtendo-se o valor da seletividade da membrana em temperaturas mais altas.

## 5.4 BALANÇOS DE MASSA

Como mencionado anteriormente, várias modificações podem ser implementadas na membrana de PUU para alcançar melhores fatores de enriquecimento dos componentes desejados para o permeado. Neste sentido, para analisar a sensibilidade do processo, foram feitos vários balanços de massa considerando diferentes fatores de enriquecimento para os compostos sulfurados.

Os balanços de massa foram feitos levando em conta perdas no fluxo global, problemas na membrana, etc. Assim, admitiu-se que cada módulo de permeação possui  $1.000 \text{ m}^2$  e que, para atingir o grau de qualidade desejado,  $n$  módulos são dispostos em série. A área para cada módulo foi escolhida para que o fluxo permeado inicial se aproxime do valor de  $3 \text{ kg/h.m}^2$ , como relatado nas patentes analisadas. Cabe mencionar que, como esperado, o fluxo de permeado vai caindo pela redução na força motriz (remoção dos compostos sulfurados). A Figura 5.6 representa o sistema de pervaporação.

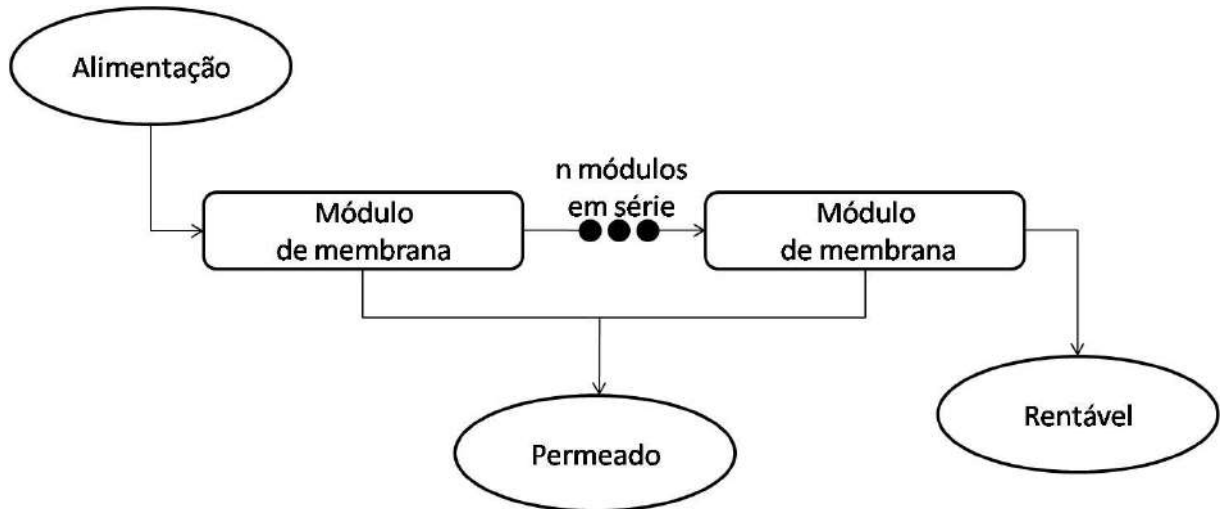


Figura 5.6: Representação de módulos em série para o balanço de massa

A alimentação para todas as situações simuladas é especificada na Tabela 5.11, onde para cada módulo considerou-se a recuperação de 99%, conforme os dados de patentes.

Tabela 5.11: Especificação da alimentação do processo de dessulfurização,

<b>Carga na alimentação</b>	<b>350</b>	<b>m<sup>3</sup>/h</b>
Sulfurados totais (mg/kg)	1345,0	
Parafinas	8,62	% m/m
Isoparafinas	17,10	
Aromáticos	30,53	
Naftenos	9,79	
Olefinas	33,83	
Densidade nafta	763,6	kg/m <sup>3</sup>
Vazão alimentação	267.260	kg/h
Recuperação	0,9900	
Recuperação olefinas	0,9917	
Fluxo Global no 1° módulo	2,6726	Kg/m <sup>2</sup> /h
Área modular	1.000	m <sup>2</sup>

A Figura 5.7 apresenta a variação da área de membrana necessária para atingir a especificação desejada para os compostos sulfurados, na corrente rentável, menor que 50 mg/kg, em função do fator de enriquecimento apresentado pela membrana.

A área total de membrana requerida para atingir o teor de enxofre desejado (menor que 50 mg/kg) na corrente retida dependerá dos fatores de enriquecimento dos compostos sulfurados. Para isso, uma série de balanços de massa foram realizados variando os fatores de enriquecimento, multiplicando-os por um número  $n$ , para encontrar a área total para cada caso. A Figura 5.7, a seguir, mostra o gráfico encontrado.

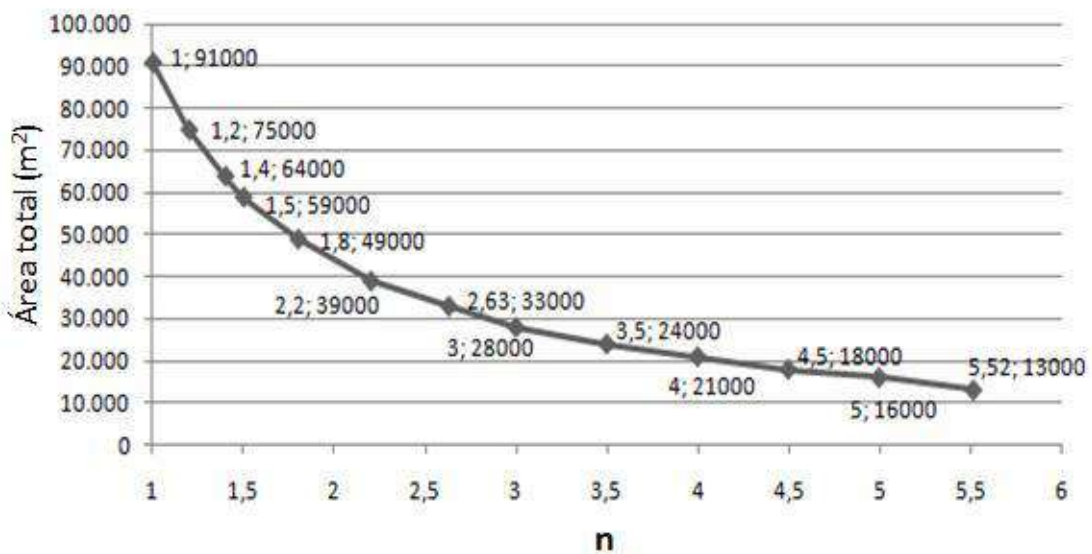


Figura 5.7: Gráfico de área total X  $f^n$

A análise dos resultados apresentados na Figura 5.7 indica que para o menor fator de enriquecimento há uma demanda de 91 módulos em série. Com isso temos uma recuperação global de 40,5% e uma recuperação de olefinas de 42,3%. Estes valores tornam o processo não muito vantajoso em relação ao convencional, mas como mencionado, pode-se trabalhar na membrana para alcançar melhores fatores de separação e, assim, melhorar a seletividade aos compostos sulfurados.

Com base nestas informações e nos estudos das patentes, escolheu-se uma configuração que parece ser viável tecnicamente para poder fazer a análise

econômica do processo e, assim, avaliar as vantagens e desvantagens da aplicação de membranas na dessulfurização de nafta craqueada.

Em virtude do que foi discutido, fatores de enriquecimento mais elevados podem ser obtidos através de modificações na membrana, operação em temperaturas de operação mais altas e pressões parciais no permeado mais baixas. Com base nestas possibilidades, utilizou-se para representar o desempenho da membrana os fatores de enriquecimento encontrados na patente multiplicados por 2,2, o que parece ser uma estimativa conservadora. A Tabela 5.12 apresenta os fatores de enriquecimento corrigidos.

**Tabela 5.12: Fatores de enriquecimento modificados.**

<b>Fatores de enriquecimento (2,2 x fator)</b>	
<b>Compostos Sulfurados</b>	
Mercaptanas	9,2
Tiofeno	21,4
Metil-tiofenos	15,6
Tetrahydro-tiofenos	9,9
C2-tiofenos	8,7
Tiofenol	4,4
C3-tiofenos	5,7
Metil tiofenol	3,5
C4-tiofenos	10,6
Benzotiofeno	12,4
Alquil benzotiofenos	12,3
Outros sulfurados	24,2
<b>Hidrocarbonetos</b>	
Parafinas	0,48
Isoparafinas	0,35
Aromáticos	2,21
Naftenos	0,48
Olefinas	0,83

Com os fatores de enriquecimento modificados e o mesmo procedimento adotado anteriormente para o balanço de massa, a carga definida no item 5.1 é alimentada a n módulos de permeação em série até que a corrente rentável alcance a especificação de 50 mg/kg. Pela Figura 5.7, para uma alimentação de 350 m<sup>3</sup>/h,

pode-se observar que são necessários 39 módulos com 1.000 m<sup>2</sup> de área cada. Estes valores resultam em 67,6% de recuperação global e 72,4% de recuperação de olefinas. Estes valores são utilizados para a análise econômica do processo proposto e para comparação com o processo convencional de hidrotratamento.

## **6 ANÁLISE ECONÔMICA**

A comparação econômica dos processos foi realizada considerando apenas as plantas de produção de nafta tratada, pois apesar das refinarias, serem altamente integradas, está fora do escopo deste projeto fazer um estudo econômico do impacto em toda a cadeia produtiva. O estudo da unidade de dessulfurização isoladamente pode mostrar mais claramente as vantagens e desvantagens da utilização dos processos de separação por membrana.

Neste capítulo, as estimativas econômicas anuais foram realizadas considerando 340 dias de operação nas plantas.

### **6.1 INVESTIMENTO TOTAL**

Para a análise econômica, primeiramente, deve-se calcular o investimento total da planta, o que representa os gastos com equipamentos, tubulações, controle, instalações, entre outros, e até seguros. Os modelos para estimativas destes gastos muitas vezes estão associados à capacidade dos equipamentos, principalmente quando estes possuem possibilidades de ganhos de escala. No caso das plantas convencionais de hidrotreatamento há ganho de escala, porém a mesma situação não ocorre no processo de pervaporação com membranas.

Na indústria química, em geral, existem muitos métodos de estimativas de investimento e de custos, como os métodos de Riestra (1983), Peters e Timmerhaus (1991), etc. Os métodos são bastante semelhantes, porém possuem pequenas diferenças dando mais (ou menos) importância a algum fator dependendo da área em que se fará o projeto. Por área, entende-se operação com compostos orgânicos, inorgânicos, refino, etc.

No presente trabalho se utilizou uma abordagem mais simples, pois havia disponibilidade de valores de investimento total da Petrobras em plantas recentes, que ainda estão sendo instaladas. Assim, as estimativas serviram apenas para determinar os custos de operação das plantas de hidrotreatamento (HDS) e do Processo EGS, que usa separação por membranas.

Para as estimativas de custo são usados os métodos propostos por SHEPERD, 2000, para o processo de pervaporação. Nestes, o capital de giro corresponde a 15% do investimento total e o investimento na partida corresponde a 8% do investimento fixo. No caso do processo proposto, utilizou-se 10% para este valor, pois a unidade de hidrotreatamento tem uma partida complicada e, assim, mantém-se o caráter conservador das estimativas.

O investimento total corresponde à soma dos investimentos fixos, do capital de giro e da partida da planta. O investimento fixo é a soma dos investimentos diretos e indiretos. Os investimentos diretos são relativos a equipamentos ISBL (“Inside battery limits”) e OSBL (“Outside battery limits”), que são os equipamentos principais, válvulas, tubulações entre outros envolvidos no processo e os equipamentos auxiliares.

A Figura 6.1 mostra as estimativas para os investimentos, considerando que se utiliza um investimento total conhecido.



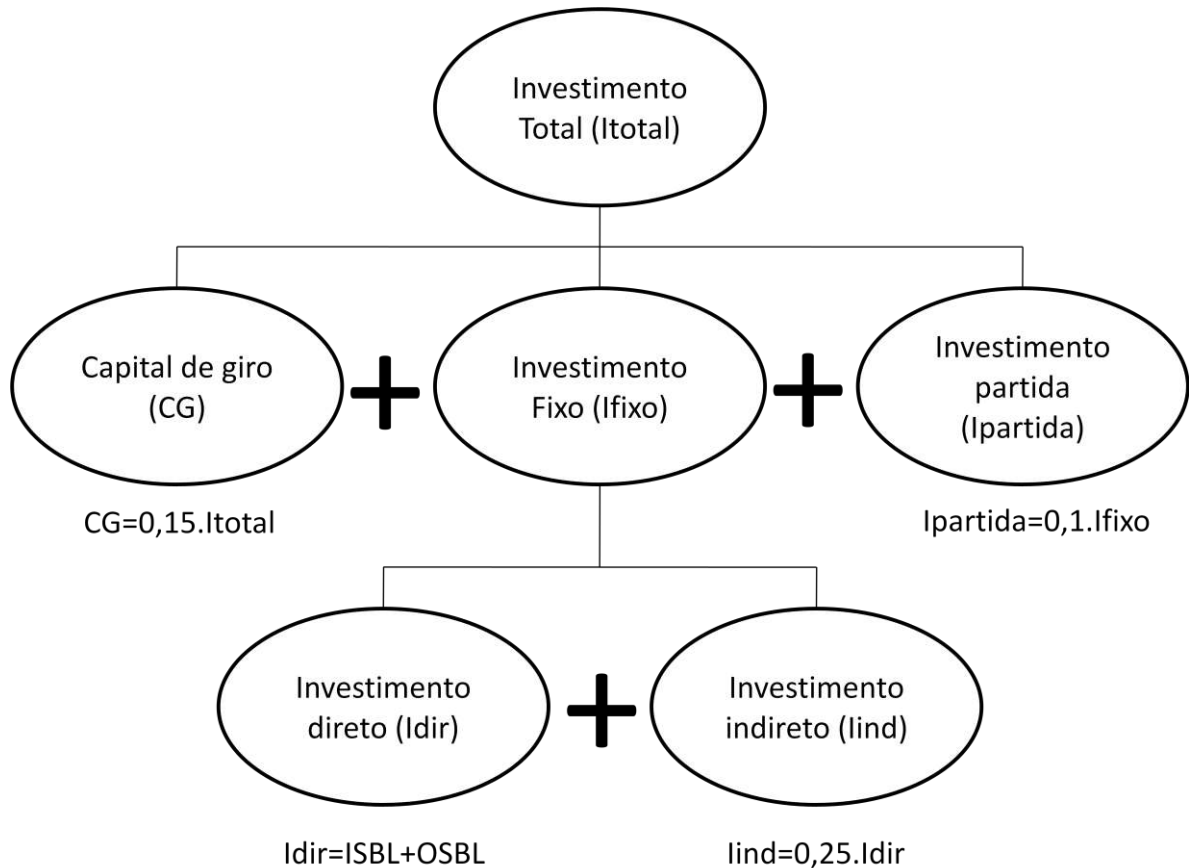


Figura 6.1: Estimativas para cada tipo de investimento

### 6.1.1 Investimento para a Unidade de HDS

Várias plantas de HDS encomendadas ou em fase de implantação vêm sendo instaladas nas refinarias da Petrobras no Brasil para ampliar a produção de gasolina com melhor qualidade. Cabe mencionar que todas as refinarias contam com HDS para a produção do diesel. Nas unidades de HDS para gasolina o investimento total para o processamento de uma carga diária de  $4.400 \text{ m}^3$  foi de US\$ 150 milhões. Este valor foi obtido de vários boletins informativos da Petrobras.

Assim, aplicando a metodologia de estimativas acima expostas, obteve-se os componentes do investimento total, conforme representado na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Estimativas de investimento para a unidade de HDS

<b>Estimativa</b>	<b>Milhões US\$</b>
<b>Itotal</b>	<b>150,0</b>
lfixo	115,9
ldir	92,7
lind	23,2
CG	22,5
lpartida	11,6

### 6.1.2 Investimento da Unidade EGS

Para avaliar o investimento necessário para a unidade de pervaporação destinada à dessulfurização, bem como a viabilidade do processo proposto, adotou-se considerações bastante conservadoras.

As unidades de pervaporação ainda têm um custo relativamente alto, quando comparadas com outros processos com membranas. Segundo informações de fabricantes de equipamentos e membranas para pervaporação, o preço da membrana pode ser estimado entre 100 e 1.000 US\$/m<sup>2</sup>, representando aproximadamente 20 a 30% do custo total de investimento. Desta forma, adotando premissas conservadoras, utilizou-se o custo da membrana correspondendo a 20% do custo total do investimento na unidade. A faixa de preço da membrana foi utilizada para análise de sensibilidade sobre o investimento total no sistema. Desta maneira, calculando-se a capacidade requerida para o equipamento de pervaporação, obtêm-se a estimativa do investimento necessário para implantação do processo para a separação de compostos sulfurados.

As unidades de pervaporação foram calculadas para uma corrente de alimentação de 350 m<sup>3</sup>/h, ou seja, uma carga diária de 8.400 m<sup>3</sup>, capacidade 1,91 vezes maior do que a capacidade de tratamento da planta de HDS. Conforme citado

anteriormente, este valor foi escolhido, pois representa a carga diária a ser tratada na REPLAN (maior refinaria brasileira em capacidade de produção).

#### **6.1.2.1 Investimentos para instalação em plantas existentes de HDS de nafta de FCC**

O projeto se concentra nas plantas existentes em refinarias, pois o investimento para a instalação de unidades de HDS já está sendo efetivado. Nesta situação o investimento em equipamentos para processamento do permeado (rico em sulfurados) é desnecessário. Assim, o investimento se restringe à unidade de pervaporação a ser instalada e a sua interligação com as demais unidades da planta industrial. Os valores relativos a esta interligação estão computados nos custos de investimento total do projeto.

Nas unidades de HDS das refinarias, haverá redução da vazão de alimentação destas unidades, reduzindo o consumo de catalisador, que é o maior responsável pelo custo operacional do processo de hidrotratamento. Além disso, o reator de hidrogenação funcionará em condições mais brandas e seguras, aumentando-se sua vida útil e reduzindo os custos com a depreciação dos equipamentos.

Em resumo, antes da análise de custos, pode-se notar claramente que existem muitas vantagens possíveis na implantação do processo de pervaporação.

As estimativas foram realizadas para diferentes custos da membrana e para membranas com diferentes seletividades, obtendo-se uma faixa de valores que permitem avaliar a sensibilidade destes fatores sobre o investimento total. Nas Tabelas 6.3 e 6.4 a seguinte legenda para as cores é adotada.

**Tabela 6.2: Legenda das cores utilizadas nas Tabelas 6.3 e 6.4 que definem faixas de investimento**

<b>Valor do investimento total (US\$)</b>
< 50 Milhões
50 - 100 Milhões
100 - 150 Milhões
150 - 200 Milhões
200 - 250 Milhões
250 - 300 Milhões
300 - 400 Milhões
> 400 Milhões

#### 6.1.2.1.1 Cenário pessimista

Na composição do cenário pessimista, usou-se o custo da membrana representando 20% do investimento total. Este é um cenário conservador para o processo de pervaporação, principalmente se levarmos em consideração que em plantas de grande porte a participação do custo da membrana é usualmente muito menor. Para o preço da membrana utilizou-se a faixa de 100 a 1000 US\$/m<sup>2</sup>.

A Tabela 6.3 mostra o valor do investimento total variando o preço da membrana e o fator de enriquecimento da membrana para compostos sulfurados, que influencia a área total de membrana necessária.

Tabela 6.3: Investimento total no cenário pessimista

INVESTIMENTO TOTAL (Milhões de US\$)										
Cenários pessimistas (Custo membrana=0,2*Investimento total)										
f*n	Custo Membrana (US\$/m <sup>2</sup> )									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	45,5	91,0	136,5	182,0	227,5	273,0	318,5	364,0	409,5	455,0
1,2	37,5	75,0	112,5	150,0	187,5	225,0	262,5	300,0	337,5	375,0
1,4	32,0	64,0	96,0	128,0	160,0	192,0	224,0	256,0	288,0	320,0
1,5	29,5	59,0	88,5	118,0	147,5	177,0	206,5	236,0	265,5	295,0
1,8	24,5	49,0	73,5	98,0	122,5	147,0	171,5	196,0	220,5	245,0
2,2	<b>19,5</b>	<b>39,0</b>	<b>58,5</b>	<b>78,0</b>	<b>97,5</b>	<b>117,0</b>	<b>136,5</b>	<b>156,0</b>	<b>175,5</b>	<b>195,0</b>
2,63	16,5	33,0	49,5	66,0	82,5	99,0	115,5	132,0	148,5	165,0
3	14,0	28,0	42,0	56,0	70,0	84,0	98,0	112,0	126,0	140,0
3,5	12,0	24,0	36,0	48,0	60,0	72,0	84,0	96,0	108,0	120,0
4	10,5	21,0	31,5	42,0	52,5	63,0	73,5	84,0	94,5	105,0
4,5	9,0	18,0	27,0	36,0	45,0	54,0	63,0	72,0	81,0	90,0
5	8,0	16,0	24,0	32,0	40,0	48,0	56,0	64,0	72,0	80,0
5,52	6,5	13,0	19,5	26,0	32,5	39,0	45,5	52,0	58,5	65,0

Como pode-se verificar, para uma capacidade de 350 m<sup>3</sup>/h, a instalação do processo de pervaporação numa planta já existente, considerando fatores de enriquecimento 2,2 vezes melhores que os fatores básicos mostrados na Tabela 5.7, resultam num valor máximo para o Investimento total de US\$ 195 milhões.

#### 6.1.2.1.2 Cenário otimista

No cenário otimista, considera-se que o custo da membrana chega a 30% do investimento total. Novamente, as estimativas foram realizadas variando o preço da membrana entre 100 e 1.000 US\$/m<sup>2</sup>, e o fator de separação multiplicado de 1 (caso base) a 5,52. A Tabela 6.4 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 6.4: Investimento total para o cenário otimista

INVESTIMENTO TOTAL (Milhões de US\$)										
Cenários otimistas (Custo membrana=0,3*Investimento total)										
f*n	Custo Membrana (US\$/m <sup>2</sup> )									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	30,3	60,7	91,0	121,3	151,7	182,0	212,3	242,7	273,0	303,3
1,2	25,0	50,0	75,0	100,0	125,0	150,0	175,0	200,0	225,0	250,0
1,4	21,3	42,7	64,0	85,3	106,7	128,0	149,3	170,7	192,0	213,3
1,5	19,7	39,3	59,0	78,7	98,3	118,0	137,7	157,3	177,0	196,7
1,8	16,3	32,7	49,0	65,3	81,7	98,0	114,3	130,7	147,0	163,3
<b>2,2</b>	<b>13,0</b>	<b>26,0</b>	<b>39,0</b>	<b>52,0</b>	<b>65,0</b>	<b>78,0</b>	<b>91,0</b>	<b>104,0</b>	<b>117,0</b>	<b>130,0</b>
2,63	11,0	22,0	33,0	44,0	55,0	66,0	77,0	88,0	99,0	110,0
3	9,3	18,7	28,0	37,3	46,7	56,0	65,3	74,7	84,0	93,3
3,5	8,0	16,0	24,0	32,0	40,0	48,0	56,0	64,0	72,0	80,0
4	7,0	14,0	21,0	28,0	35,0	42,0	49,0	56,0	63,0	70,0
4,5	6,0	12,0	18,0	24,0	30,0	36,0	42,0	48,0	54,0	60,0
5	5,3	10,7	16,0	21,3	26,7	32,0	37,3	42,7	48,0	53,3
5,52	4,3	8,7	13,0	17,3	21,7	26,0	30,3	34,7	39,0	43,3

Neste cenário a instalação do processo de pervaporação numa planta já existente, considerando fatores de enriquecimento 2,2 vezes melhores que os fatores básicos mostrados na Tabela 5.7, resultam num valor máximo para o Investimento total de US\$ 130 milhões.

#### 6.1.2.2 Investimento em novas plantas do processo EGS

O investimento em novas plantas do processo EGS depende muito da eficiência de separação dos compostos de enxofre pela unidade de pervaporação, isto é, dos fatores de enriquecimento de enxofre. Dependendo destes valores, o permeado terá maior ou menor volume total e, é claro, maior ou menor quantidade de compostos de interesse.

Para cargas pequenas, uma unidade de HDS não se justificaria, uma vez que os altos investimentos em equipamentos não se justificam para pequenas

escalas. Sabe-se que é mais razoável uma hidrogenação bruta de toda a carga em uma unidade de HDT de diesel e posterior venda da mesma como nafta petroquímica. Pode-se, ainda, reenviar este volume ao craqueamento para se obter frações mais leves e mais rentáveis (petroquímicos básicos)

No caso de investimento para novas plantas, considera-se o investimento para a unidade de pervaporação similar ao calculado para as plantas existentes, adicionando-se o investimento necessário para o processo escolhido para o tratamento da corrente permeada, caso esse seja necessário de ser instalado.

## **6.2 CUSTOS DE PRODUÇÃO/OPERAÇÃO**

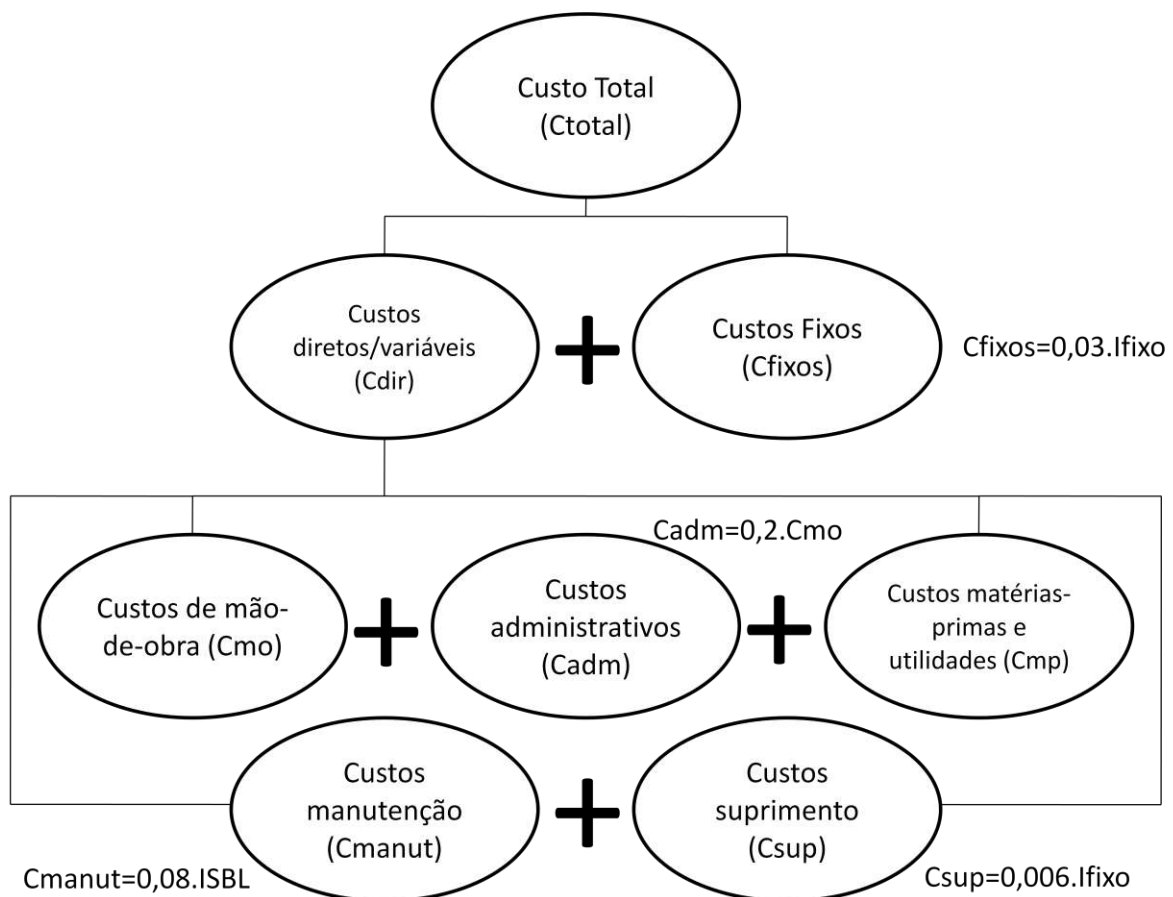
As estimativas econômicas para implantação e operação envolvem também os cálculos dos custos totais de produção. Similarmente ao cálculo do investimento, há diversas propostas de métodos para a estimativa dos custos de produção e as condições mais conservadoras serão utilizadas.

O custo total de produção e operação é a soma dos custos fixos e dos custos diretos (variáveis). Os custos fixos são estimados como 3% do investimento fixo. Já os custos diretos correspondem à soma dos custos de matéria-prima e utilidades, custos de manutenção (8% do ISBL – este valor foi superestimado para contabilizar custos de depreciação, seguros e outros), de suprimentos (0,6% do investimento fixo), de mão-de-obra e custos administrativos em geral (20% da mão-de-obra). Os custos de mão-de-obra foram estimados da seguinte forma: 5 operadores com salários de 500 US\$/mês, 1 chefe de turno com salário de 1.000 US\$/mês e 1 supervisor geral com salário de 2.500 US\$/mês. Assim, tem-se um custo de mão-de-obra anual de US\$ 72.000.

Com estes valores (custos fixos, de mão-de-obra, de manutenção e administrativos) resta apenas calcular os custos de matérias-primas e de utilidades do processo de HDS e do processo por pervaporação, para determinar os custos totais de operação de cada planta.

Para analisar a rentabilidade do investimento, deve-se considerar que toda a nafta proveniente do craqueamento e que entra no processo seja parte dos custos de matéria-prima. O preço da nafta foi estimado em 300 US\$/m<sup>3</sup>, utilizando como referência o valor do barril de petróleo (US\$ 70 / barril em 03/09/09).

A Figura 6.2 mostra a metodologia de custos utilizada.



**Figura 6.2: Estimativas para custos de operação**



### 6.2.1 Custos de produção da planta de HDS

Os custos foram estimados de acordo com a Figura 6.2, restando apenas fazer as estimativas de gastos com mão-de-obra e matérias-primas. Para o cálculo dos custos relacionados às matérias-primas e utilidades, utilizou-se como base o volume de utilidades gasto pela unidade de HDS de nafta de FCC da REPLAN, conforme apresentado na Tabela 6.5.

**Tabela 6.5: Estimativas do custo de produção da planta de HDS**

Utilidades			Preço (US\$/unidade)	US\$/ano
- Energia Elétrica	2500	kWh	0,045	918.000
- Gás combustível	1000	kg/h	0,080	652.800
- Água de resfriamento	300	m <sup>3</sup> /h	0,018	44.064
- Vapor de pressão média	40	ton/h	11	3.590.400
- Água de lavagem de sais	1	m <sup>3</sup> /h	2	16.320
- Vapor de pressão baixa	2	ton/h	10	163.200
			<b>TOTAL</b>	<b>5.384.784</b>

A partir da Tabela 6.5, pode-se observar que o gasto anual com utilidades está em torno de 5,38 milhões de dólares, sem computar, ainda, os custos com hidrogênio e catalisador. As quantidades de utilidades, hidrogênio e catalisador usadas no processo de HDS foram retiradas de estudo da REPLAN.

De acordo com o estudo da REPLAN para a unidade de HDS, a quantidade requerida de catalisador no processo pode ser estimada e os preços foram obtidos através de informações da FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores). A Tabela 6.6 apresenta os valores obtidos.

Tabela 6.6: Custo de catalisadores

Catalisador (ciclo de 4 anos)			US\$	US\$/ano
- Hidrogenação seletiva	90	m <sup>3</sup>	1.080.000	270.000
- Hidrodessulfurização seletiva	150	m <sup>3</sup>	1.800.000	450.000
Densidade do carregamento	800	kg/m <sup>3</sup>	-	-
Preço (de 10000 a 15000 US\$/ton)	15	US\$/kg	<b>TOTAL</b>	<b>720.000</b>

Como pode ser observado na Tabela 6.6, o ciclo do catalisador é de quatro anos, após o qual este deve ser descartado e um novo carregamento deve ser feito no reator. Assim, o custo anual de catalisador é estimado em US\$ 720.000.

No caso do hidrogênio não foi possível obter informação da Petrobras sobre a quantidade necessária para os reatores de HDS e foi preciso estimar tal número. Através de um estudo de caso da MathPro, uma empresa de consultoria especializada em estudos econômicos na área de energia, obteve-se o consumo de hidrogênio por nafta tratada produzida no processo. Este valor é de 25 Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> nafta produzida.

O preço do hidrogênio foi estimado em 800 US\$/ton com base em um estudo setorial do BNDES para plantas de produção de eteno. Na indústria americana, por exemplo, os preços de hidrogênio variam dentro dos segmentos industriais entre 350 e 950 US\$/ton. Assim, o gasto anual total com hidrogênio fica em torno de US\$ 2,7 milhões, conforme mostra a Tabela 6.7.

Tabela 6.7: Preço e quantidade de hidrogênio

Hidrogênio - 0,0899 kg/Nm <sup>3</sup>		
Nm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> por m <sup>3</sup> de nafta	Preço (US\$/ton)	US\$/ano
25	800	2.689.808

Com esses valores é possível fazer a estimativa geral dos custos anuais da unidade de HDS:

**Tabela 6.8: Metodologia para estimativa dos custos totais da unidade de HDS**

<b>Metodologia para estimativa dos custos totais</b>		<b>Milhões US\$/ano</b>
Ctotal	Cdir+Cfixos	360,9
Cdir	Cmp+Cutil+Cmanut+Csup+Cmo+Cadm	357,4
Cmp+Cutil		351,5
Cmanut	0,08.ISBL	5,116
Csup	0,006.Ifixo	0,6955
Cmo	0,2.Ctotal	0,072
Cadm	0,2.Cmo	0,0144
Cfixo	0,03.Ifixo	3,4773

Conforme mostra a Tabela 6.8, a estimativa de custos anuais para uma planta de HDS com capacidade diária de 4.400 m<sup>3</sup> foi de US\$ 360,9 milhões.

### 6.2.2 Custos de produção do processo EGS

Os custos do processo EGS se dividem em duas partes, o custo relativo à unidade de pervaporação e o custo relativo à HDS do permeado. Como discutido anteriormente, para um fator de enriquecimento 2,2 vezes superior ao caso base, a área requerida total para a membrana é de 39 mil m<sup>2</sup>, que produzirá aproximadamente 32,4% da corrente de alimentação como permeado do processo de pervaporação. Desta forma, para a unidade de HDS o custo das utilidades e matérias-primas (incluindo catalisador) será estimado simplesmente como 32,4% do custo do processo HDS convencional.

O restante dos custos foi calculado de maneira semelhante ao apresentado no Item 6.2.1. Sendo necessário estimar a quantidade de água de resfriamento requerida para o processo de pervaporação, o que foi realizado com o auxílio do programa Hysys em que o valor necessário de carga energética num condensador simples foi fornecido. Esta carga energética necessária foi estimada em  $6,5 \cdot 10^6$  kcal/h, correspondendo a  $2.105 \text{ m}^3/\text{h}$  de água de refrigeração. Para efeito da estimativa econômica, utilizou-se o valor de  $2.500 \text{ m}^3/\text{h}$ . A Tabela 6.9 apresenta os custos relativos às utilidades e matérias-primas no processo EGS.

**Tabela 6.9: Custos de produção do processo EGS**

Utilidades			Preço (US\$/unidade)	US\$/ano
- Energia Elétrica	810,7	kWh	0,045	297.681
- Gás combustível	324,3	kg/h	0,080	211.684
- Água de resfriamento (Pervaporação)	2.500	$\text{m}^3/\text{h}$	0,018	367.200
- Água de resfriamento (HDS)	97,3	$\text{m}^3/\text{h}$	0,018	14.289
- Vapor de pressão media	13,0	ton/h	11	1.164.262
- Água de lavagem de sais	0,32	$\text{m}^3/\text{h}$	2	5.292
- Vapor de pressão baixa	0,65	ton/h	10	52.921
			<b>TOTAL</b>	<b>2.113.329</b>

Catalisador (ciclo de 4 anos)			US\$	US\$/ano
- Hidrogenação seletiva	29,2	$\text{m}^3$	350.213	87.553
- Hidrodessulfurização seletiva	48,6	$\text{m}^3$	583.688	145.922
Densidade	800	$\text{kg}/\text{m}^3$	-	-
Preço (15000 US\$/ton)	15	US\$/kg	<b>TOTAL</b>	<b>233.475</b>

Hidrogênio			Preço (US\$/unidade)	US\$/ano
			800,000	872.227

O custo total de matérias-primas e utilidades no processo EGS foi estimado em 653,4 milhões de dólares. A Tabela 6.10 apresenta os custos associados com cada unidade do processo EGS, a pervaporação e a HDS.

**Tabela 6.10: Estimativa dos custos do processo EGS**

<b>Metodologia para estimativa dos custos do Processo EGS</b>		
<b>Membranas</b>		<b>Milhões US\$/ano</b>
Ctotal	Cdiretos+Cfixos	665,6
Cdiretos	Cmp+Cutil+Cmanut+Csup+Cmo+Cadm	661,0
Cmp+Cutil		653,4
Cmanut	0,08.ISBL	6,65
Csup	0,006.Ifixo	0,904
Cmo	0,2.Ctotal	0,072
Cadm	0,2.Cmo	0,014
Cfixo	0,03.Ifixo	4,521
<b>HDS</b>		<b>Milhões US\$/ano</b>
Ctotal	Cdiretos+Cfixos	12,6
Cdiretos	Cmp+Cutil+Cmanut+Csup+Cmo+Cadm	9,1
Cmp+Cutil		3,2
Cmanut	0,08.ISBL	5,116
Csup	0,006.Ifixo	0,696
Cmo	0,2.Ctotal	0,072
Cadm	0,2.Cmo	0,014
Cfixo	0,03.Ifixo	3,477
<b>Custo total (Milhões US\$/ano)</b>		<b>678,1</b>

O custo total anual obtido para uma planta do processo EGS com capacidade de 350 m<sup>3</sup>/h foi de US\$ 678,1 milhões, ou US\$ 237,4/m<sup>3</sup>. A planta de HDS analisada anteriormente apresentava um custo de US\$ 241,2/m<sup>3</sup>, demonstrando a competitividade do processo proposto.

### 6.3 LUCRO DA PLANTA

Para obter o lucro da planta, deve-se estimar a receita anual em função da quantidade de gasolina vendida. Para isto foi necessário conhecer o preço interno às refinarias da gasolina, que foi estimado como aproximadamente 30% do preço da gasolina comercial, fonte ANP.

Utilizam-se aqui duas gasolinas produzidas pela Petrobras como referência, as características destas duas estão descritas a seguir:

#### ❖ Gasolina Comum:

- É a gasolina mais simples (IAD = 87);
- Não recebe aditivo;
- Recebe adição de álcool anidro, conforme legislação vigente;
- Possui teor de enxofre de 1000 mg/kg;
- Não recebe corante, possuindo coloração natural das gasolinas (incolor a amarelada);
- Composição:
  - Hidrocarbonetos saturados: 27 - 47 % (v/v);
  - Hidrocarbonetos olefínicos: 15 - 28 % (v/v);
  - Hidrocarbonetos aromáticos: 26 - 35 % (v/v);
  - Benzeno (CAS 71-43-2): < 1 % (v/v).

#### ❖ Gasolina Podium:

- Maior octanagem (IAD = 95)
- Contém detergentes/dispersantes que mantêm limpo todo o sistema de combustão (bicos injetores, válvulas de injeção, etc);

- Recebe adição de álcool anidro, conforme legislação vigente;
- Menos poluente, apresentando Teor de Enxofre de 30 mg/kg;
- Levemente alaranjada devido ao corante laranja adicionado ao álcool anidro;
- Composição:
  - Hidrocarbonetos saturados: 20 - 53 % (v/v);
  - Hidrocarbonetos olefínicos: 19 - 32 % (v/v);
  - Hidrocarbonetos aromáticos: 28 - 48 % (v/v);
  - Benzeno (CAS 71-43-2): < 1 % (v/v).
  - Aditivos: máx. 0,5 %.

A gasolina Podium tem como principais características uma alta octanagem e baixa concentração de enxofre. Neste trabalho, espera-se que o processo proposto (EGS) produza uma gasolina de melhor qualidade, isto é, menor teor de enxofre e maior octanagem. Desta forma, para a comparação do processo de HDS convencional com o processo proposto, pode-se utilizar os valores relativos à gasolina Podium e a gasolina comum para obter a margem de lucro para a gasolina de melhor qualidade produzida pelo processo EGS.

No Rio de Janeiro o preço médio da gasolina comum é de 2,50 R\$/L, enquanto a gasolina Premium (Podium) da Petrobras é vendida a aproximadamente 3,20 R\$/L. Como os valores para as gasolinas na refinaria são menores que no mercado, utilizou-se como estimativa 30% do preço de mercado, assim, considera-se os seguintes preços para as gasolinas comum e Podium, respectivamente:

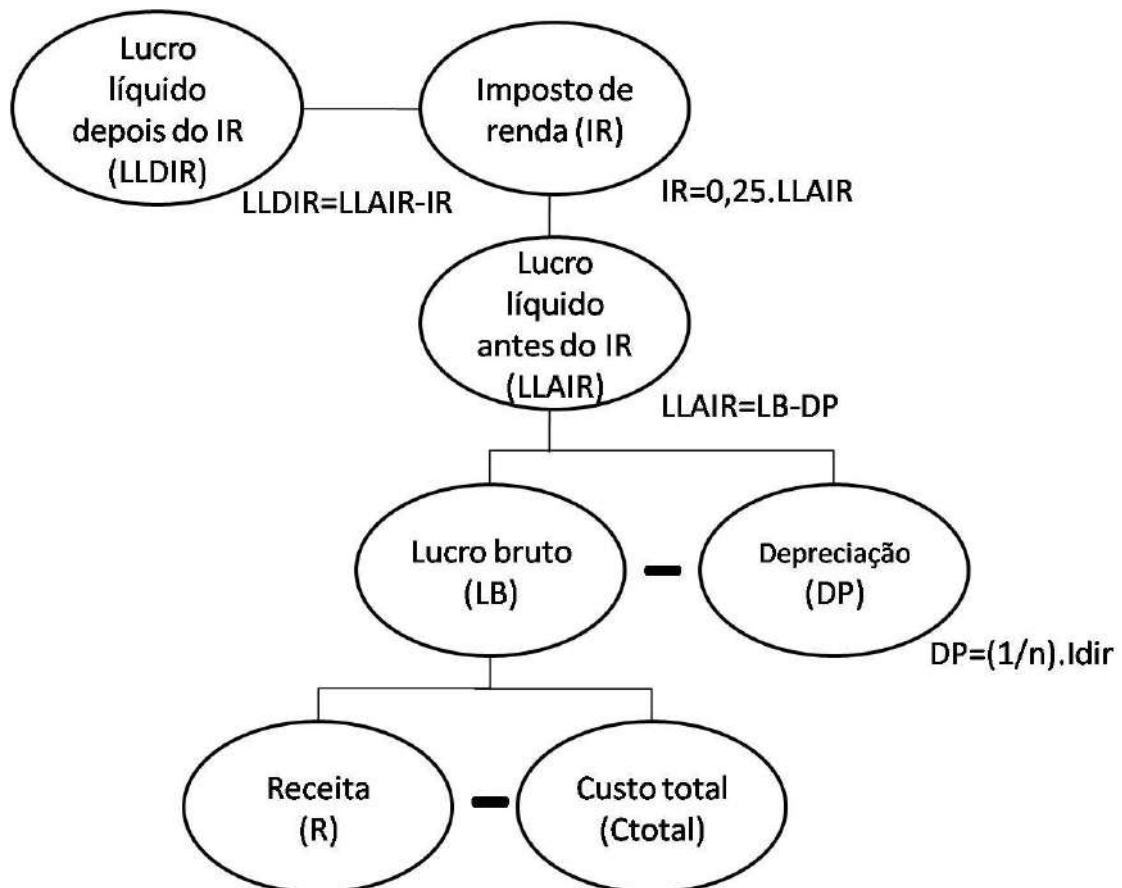
- 30% de R\$ 2,50 = 0,75 R\$/L
- 30% de R\$ 3,20 = 0,96 R\$/L

Estes valores resultam numa diferença de 21 centavos de Real por litro. A Tabela 6.11 compara os valores em dólar da gasolina gerada nos processos de HDS ou na pervaporação.

**Tabela 6.11: Preços por litro de gasolina produzidas em cada processo**

Gasolina do processo	US\$/l
HDS (Comum)	0,39
Pervaporação (Podium)	0,51

A partir destes preços para a gasolina, obtêm-se as receitas para cada caso e, assim, pode-se fazer uma estimativa de lucro para cada planta. Os lucros foram estimados de acordo com a Figura 6.3



**Figura 6.3: Estimativa do lucro líquido**



### 6.3.1 Processo de HDS

A planta de HDS tem uma produção diária de 4.400 m<sup>3</sup> e o seguinte quadro de lucro:

**Tabela 6.12: Estimativa do lucro líquido da planta de HDS**

<b>Metodologia para estimativa do lucro da planta de HDS</b>		<b>Milhões US\$/ano</b>
LB	R-Ctotal	229,7
LLAIR	LB-DP	215,7
DP	(1/n)*I <sub>dir</sub>	13,9
N	15 anos	-
IR	0,25.LLAIR	53,9
LLDIR	LLAIR-IR	<b>161,8</b>

Com esses valores e com a produção anual pode-se calcular o lucro unitário, isto é, o lucro por m<sup>3</sup> de produto comercializado, que para o processo de HDS foi de 108,16 US\$/m<sup>3</sup> de gasolina.

### 6.3.2 Processo EGS

Assim como no processo HDS convencional, pode-se calcular o custo por metro cúbico de gasolina produzida no processo EGS, conforme apresentado na Tabela 6.13. Cabe mencionar que o processo EGS visa o tratamento de uma corrente de alimentação de 350 m<sup>3</sup>/h.

Tabela 6.13: Estimativa do lucro líquido do processo EGS

Metodologia para estimativa do lucro da planta		Milhões US\$/ano
LB	R-Ctotal	662,5
LLAIR	LB-DP	644,4
DP	(1/n)*Idir	18,1
Vida útil do projeto (n)	15 anos	-
IR	0,25.LLAIR	161,1
LLDIR	LLAIR-IR	<b>483,3</b>

Os valores obtidos correspondem a lucro unitário de 169,23 US\$/m<sup>3</sup> de gasolina.

Os valores para o lucro de cada processo, HDS, processo EGS e processo EGS com fatores de enriquecimento melhorados encontram-se na tabela 6.14

Tabela 6.14: Estimativa de lucro para os processos HDS e EGS

Metodologia para estimativa do lucro da planta (Valores em milhões de US\$/ano)		HDS	Membranas	Membranas modificado
LB	R-Ctotal	229,7	557,6	662,5
LLAIR	LB-DP	215,7	515,4	644,4
DP	(1/n)*Idir	13,9	42,2	18,1
n	15 anos	-	-	-
IR	0,25.LLAIR	53,9	128,9	161,1
<b>LLDIR</b>	<b>LLAIR-IR</b>	<b>161,8</b>	<b>386,6</b>	<b>483,3</b>
<b>Lucro unitário</b>	<b>(US\$/m<sup>3</sup>)</b>	<b>108,16</b>	<b>135,36</b>	<b>169,23</b>

## 6.4 TAXA INTERNA DE RETORNO (TIR)

Para o cálculo da TIR, considerou-se um período de implantação de 2 anos e um período de operação de 5 anos. Durante a implantação não houve produção. Considerou-se ainda, que 50% do investimento total foi financiado, com uma taxa de juros linear anual de 10% sobre o valor do investimento e uma amortização (linear) num espaço de 5 anos a partir do início da operação da planta.

A partir das metodologias de custos e de lucro mostradas nos Itens 6.2 e 6.3, respectivamente, foi possível calcular o saldo anual no período de implantação e de operação para a planta de HDS, para o processo EGS com os fatores base, apresentados na Tabela 5.7, e para o processo EGS com os fatores de enriquecimento melhorados, conforme apresentados na Tabela 5.11. Com estes valores, foi possível determinar o valor presente líquido (VPL) e a taxa interna de retorno (TIR) para cada planta, conforme a Tabela 6.14, a seguir:

**Tabela 6.14: Valores para VPL e TIR para os diferentes processos**

Sistema de amortização constante (SAC)									
Parcela financiada		<b>50%</b>							
Prazo de carência (anos):		<b>2,0</b>							
Prazo de amortização (anos):		<b>5,0</b>							
Taxa anual de juros:		<b>10%</b>							
		Período de implantação		5 Anos de operação					
		Anos	1	2	3	4	5	6	7
Saldo (Milhões de US\$)	HDS	-24,5	-74,3	141,8	146,4	147,4	148,5	149,5	
	EGS	-74,2	-225,2	359,9	361,5	364,7	367,9	371,1	
	EGS x 2,2	-31,8	-96,5	451,5	390,7	392,1	393,4	394,8	
			VPL (Milhões US\$)	TIR					
		HDS	375,0	<b>111,7%</b>					
		EGS	888,3	<b>94,4%</b>					
		EGS x 2,2	1.165,5	<b>218,2%</b>					

A planta de HDS com lucro anual estimado em 161,8 milhões de dólares por unidade com capacidade de 4.400 m<sup>3</sup> diários possui uma TIR de 111,7%, que pode ser considerado um valor bastante atrativo para o investimento, muito acima das taxas de mercado.

Apesar desse valor favorável para a taxa de retorno do Processo HDS, as plantas do processo EGS têm um lucro anual maior, mesmo para o caso da membrana menos seletiva. O VPL do Processo EGS, para ambos os casos, também é muito maior que o do Processo HDS conforme apresentado na Tabela 6.14.

Para a membrana menos seletiva, a TIR é menor que no processo de HDS, porém à medida que se aumentam os fatores de enriquecimento para compostos sulfurados, a TIR aumenta consideravelmente, chegando a 218,2% para o caso com fatores 2,2 vezes melhores, membrana mais seletiva considerada no estudo econômico.

Para a membrana menos seletiva, a recuperação global é cerca de 40%, assim o restante é enviado ao hidrotreatamento aumentando os custos. Neste caso, tem-se um lucro líquido anual de 386,6 milhões de dólares, que resulta num lucro de 135,36 US\$/m<sup>3</sup> de gasolina e numa TIR de 94,4%, conforme a Tabela 6,14.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De uma forma geral, pode-se afirmar que a única maneira, tecnologicamente aplicável, de se remover compostos sulfurados em correntes de hidrocarbonetos é através da hidrogenação. Apesar de esta afirmativa ir aparentemente contra o processo proposto, que usa membranas seletivas para promover a remoção de enxofre, ela é apenas uma afirmativa tecnológica, ou seja, no processo proposto separa-se o enxofre da corrente desejada, chamada de rentável, mas continua na corrente de hidrocarbonetos permeada, de maneira muito mais concentrada. A corrente permeada é então processada por hidrogenação e o enxofre é removido sob a forma de  $H_2S$ .

Desta forma, pode-se dizer que o hidrogênio é imprescindível no processo de dessulfurização, caso deseje-se não perder frações de interesse. Mas sua alta periculosidade, dificuldades técnicas como armazenamento e estocagem e principalmente ao seu alto custo, que tem perspectivas de preços cada vez mais altos por aumento da demanda, mostram que as novas soluções na dessulfurização de correntes devem ser propostas de maneira a minimizar a necessidade de utilização de hidrogênio, assim como proposto no Processo EGS. Por isso quanto mais se investir em soluções alternativas como membranas para reduzir a necessidade de  $H_2$ , em termos de quantidade, melhores serão as rentabilidades dos processos.

O presente trabalho tem por objetivo aplicar uma tecnologia mais simples e rentável em unidades já existentes. Assim, as unidades para hidrogenação já estão nas refinarias e não é necessário este investimento. Apesar de manter esse objetivo em foco, pode-se discorrer sobre possíveis soluções para não tornar o processo tão caro para um investimento em plantas novas.

Pode-se sugerir o uso de uma hidrogenação total, com equipamentos mais simples e catalisador menos específico, sobre essa corrente permeada. É importante ressaltar que o volume de permeado é bastante reduzido, em comparação ao volume total da nafta craqueada na unidade de FCC. Pode-se ainda enviar o permeado (dependendo da quantidade) de volta para unidade de FCC para gerar leves de maior interesse e ainda pode-se misturar o permeado ao diesel que vai para a unidade de HDS. Todas as soluções podem ser viáveis dependendo das quantidades e valores envolvidos.

## **7.1 CONCLUSÃO**

Com base nas análises tecnológicas feitas em consultas a artigos, livros, internet e patentes e ainda, com base nos resultados econômicos lucrativos alcançados (mesmo com valores conservadores), pode-se afirmar que as tecnologias de separação por membrana e, principalmente, a pervaporação, processo escolhido no presente trabalho, tem grande papel a desempenhar na indústria do petróleo.

Além da rentabilidade financeira, o processo proposto apresenta várias características desejáveis como a flexibilidade desejada pela indústria do petróleo em geral, a capacidade de expansão de escala de maneira simples, a simplicidade de operação, dentre outros.

O alto valor da TIR para os processos por membrana confirma a potencialidade do processo EGS. E quanto mais desenvolvidas forem as membranas e os módulos, melhores separações podem ser alcançadas e cada vez mais lucrativo será o processo.

Como a indústria do petróleo tem seus produtos, especialmente os combustíveis, totalmente consumidos, estes tipos de investimentos podem ser considerados como investimento de baixo risco. Com isso as taxas de retorno calculadas são ainda mais atrativas. Além disso, as refinarias trabalham com cargas diárias muito grandes, logo, quando é feita uma análise econômica anual, margens pequenas já resultam em grandes valores. Assim, o retorno do investimento tende a ser rápido.

## **7.2 SUGESTÕES**

As propriedades das membranas no processo proposto baseiam-se em informações de patentes, assim abre-se um caminho para os testes das membranas em laboratório, tanto para o desenvolvimento de membranas mais seletivas quanto para a comprovação das características relatadas nos artigos base.

Os processos de separação por membranas podem ser estendidos também para a denitrogenação. O nitrogênio é um dos principais contaminantes no petróleo brasileiro, tendo uma concentração mais alta que a média mundial em nitrogenados. Pode-se então fazer um estudo muito mais amplo a fim de encontrar membranas e materiais seletivos a ambos contaminantes.

## 8 BIBLIOGRAFIA

- Baker, Richard W; Membrane technology and applications, Second Ed.
- Huang, R.Y.M; "Pervaporation Membrane Separation Processes", Elsevier, Amsterdam, 1991
- Hickey, P.; Stewart- Slater, C.; Sep. Puif. Methods, 1990
- Valle-Riestra, J. Frank; Project evaluation in the Chemical Process Industries
- Timmerhaus, Klaus D. and Peters, Max S.; Plant design and economics for chemical engineers, 1991
- Sheperd, A.G., 2000, "Projeto, construção e avaliação de módulos de fibras-ocas para a recuperação por pervaporação de aromas de suco de laranja". Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- di Luccio, M. 2001, "Produção de etanol e frutose em biorreator integrado à processos com membranas". Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- Chunshan Song, Xiaoliang Ma. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization.
- Eri Ito, J.A. Rob van Veen, On novel process for removing sulphur from refinery streams
- Chunshan Song, Na overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel and jet-fuel
- Lloyd S. White, Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining process
- Matriz Energética de Minas Gerais, 2007-2030, Estudo setorial, sumário executivo
- Estudo de Impacto Ambiental, REPLAN, 2006, <http://www.comitepcj.sp.gov.br/comitespcj.htm>, acessado em 15 de julho de 2009
- Agência Nacional do Petróleo, [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), acessado pela última vez em 30 de agosto de 2009
- Petrobras, [www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br), acessado pela última vez em 30 de agosto de 2009



- Petrobras Distribuidora, [www.br.com.br](http://www.br.com.br), acessado pela última vez em 30 de agosto de 2009
- [www.portalh2.com.br](http://www.portalh2.com.br), acessado em 31 de agosto de 2009
- [http://www.mathproinc.com/pdf/2.1.3\\_FCCNaphDesulf.pdf](http://www.mathproinc.com/pdf/2.1.3_FCCNaphDesulf.pdf) Consultoria Energética – MathPro, acessado em 31 de agosto de 2009
- [http://www.fccsa.com.br/upload/fccsa/arquivo/artigo\\_tecnico\\_en\\_revista\\_ed54.pdf](http://www.fccsa.com.br/upload/fccsa/arquivo/artigo_tecnico_en_revista_ed54.pdf) da Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC), acessado em 12 de julho de 2009
- [http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=NAFTA%20SOLVENTE](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=NAFTA%20SOLVENTE), acessado em 31 de agosto de 2009
- <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?wo=2004003112&IA=GB2003002742&DISPLAY=DESC>, acessado em 31 de agosto de 2009
- [http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1207.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1207.pdf), acessado em 31 de agosto de 2009
- Patentes:
  - de Almeida, R. M., Gomes, J. R., de Souza, G. L. M., Hu, X. Processo de hidrodessulfurização seletiva de nafta. PI 0601787-8 A, filed May, 17, 2006, and issued Jan. 22, 2008
  - Bhupender, S. M., Chuba, M. R., Saxton, R. J. Membrane process for separating sulfur compounds from FCC light naphta. US 2004/0026321 A1, filed Aug. 7, 2003, and issued Feb. 12, 2004
  - Bhupender, S. M., Saxton, R. J. Removal of tiophenic sulfur from gasoline by membrane separation process. WO 02/064529 A1, filed Dec. 21, 2001, and issued Aug. 22, 2002
  - Black, L. E., Schucker, R. C. Selective separation of multi-ring aromatic hydrocarbons from distillates by perstraction. US Patent 4,962,271, filed Dec. 19, 1989, and issued Oct. 9, 1990
  - Henderson, S., Perry, R. M. Method and apparatus for cooling a flow of molten material. US Patent 5,005,632, filed Oct. 10, 1989, and issued Apr. 9, 1991
  - Lesemann, M., White, L. S., Wormsbecher, R. F. Membrane Separation for Sulfur Reduction. Patent AU 2002255584 B2, filed Feb. 13, 2002, and issued Jun. 28, 2007

- Plummer, M. A., Bonelli, R. F., Jr.; Removal of sulfur from hydrocarbon through a selective membrane. WO 02/061016 A1, filed in Jan. 30, 2001, and issued Aug. 8, 2002.
- Schucker, R. C. 1989. Thin film composite membrane prepared by deposition from a solution. US Patent 4,921,611, filed Feb. 9, 1989, and issued May 1, 1990
- Sweet, J. S., Chen, T. J., Darnell C. P. Membrane process for enhanced distillate or hydrotreated distillate aromatics reduction. US Patent 5,643,442, filed Jul. 10, 1995, and issued Jul. 1, 1997
- White, L. S., Wormbecher, R. F., Lesemann, M. 2001. Membrane separation for sulfur reduction. US Patent 6,896,796, filed Feb. 16, 2001, and issued May 24, 2005.

APÊNDICE A – CÁLCULOS PARA OS BALANÇOS DE MASSA DA  
MEMBRANA DE PUU DO PROCESSO EGS

Recuperação	0,9900
Recuperação olefinas	0,992
Área do módulo (m <sup>2</sup> )	1000

**BALANÇO DE MASSA PARA A PERVAPORAÇÃO COM FATORES DE ENRIQUECIMENTO 2,2  
VEZES MAIORES**

<b>Resultados da pervaporação com Nafta de refinaria</b>					
		Alimentação	Permeado		
Temperatura Alimentação	(°C)		80		
Pressão Alimentação	(bar)		4,5		
Pressão Permeado	(mmHg)		2,6	fator de enriquecimento	
Mercaptanas	ppm (mg/kg)	10,03	92,7	9,2	
Tiofeno		61,42	1314,4	21,4	
Metil-tiofenos		178,00	2774,2	15,6	
Tetrahydro-tiofenos		17,55	173,7	9,9	
C2-tiofenos		233,15	2017,5	8,7	
Tiofenol		7,52	33,1	4,4	
C3-tiofenos		129,11	738,5	5,7	
Metil tiofenol		25,07	87,3	3,5	
C4-tiofenos		77,72	826,4	10,6	
Benzotiofeno		126,60	1563,5	12,4	
Alquil benzotiofenos		477,58	5850,4	12,3	
Outros sulfurados		1,25	30,3	24,2	
<b>Total S</b>			1345	15502,1	11,3
Parafinas		% p/p	8,62	4,1	0,48
Isoparafinas	17,10		6,0	0,35	
Aromáticos	30,53		67,5	2,21	
Naftenos	9,79		4,7	0,48	
Olefinas	33,83		28,2	0,83	
Fluxo	Kg/m <sup>2</sup> /h		~ 3		

	Base volumétrica (m <sup>3</sup> /h)	350			
	Densidade nafta (kg/m <sup>3</sup> )	763,6			
	Vazão alimentação (kg/h)	267260	264587,4	261941,5	259322,1
	Recuperação	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900
	Recuperação olefinas	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917
	Vazão permeado (kg/h)	2672,60	2645,9	2619,4	2593,2
	Vazão rentável (kg/h)	264587,4000	261941,5	259322,1	256728,9
	Fluxo (kg/m <sup>2</sup> /h)	2,6726	2,6459	2,6194	2,5932
	Área (m <sup>2</sup> )	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
	Alimentação olefinas (kg/h)	90419,9	89665,8	88918,0	88176,4
	Recuperação olefinas (kg/h)	89665,8	88918,0	88176,4	87441,1
	Olefinas permeadas (kg/h)	754,1	747,8	741,6	735,4
	<b>Módulos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
	<b>Alim. S (kg/h)</b>	<b>Rentavel Kg/h</b>			
Vazão Sulfurados para o retido (kg/h)	2,680	2,4590	2,2549	2,0667	1,8932
	16,415	13,2791	10,7269	8,6532	6,9708
	47,571	40,9518	35,2196	30,2610	25,9760
	4,690	4,2756	3,8954	3,5471	3,2280
	62,312	57,4976	53,0291	48,8839	45,0407
	2,010	1,9311	1,8548	1,7811	1,7099
	34,506	32,7438	31,0617	29,4567	27,9259
	6,700	6,4918	6,2887	6,0908	5,8981
	20,771	18,7987	17,0034	15,3702	13,8853
	33,836	30,1051	26,7660	23,7799	21,1117
	127,638	113,6788	101,1720	89,9764	79,9625
	0,335	0,262627	0,205547	0,160613	0,125300
	<b>359,465</b>	<b>322,475</b>	<b>289,478</b>	<b>260,027</b>	<b>233,727</b>
Vazão hidrocarbonetos no retido (kg/h)	23033,9	22936,199	22838,353	22740,356	22642,220
	45702,1	45559,584	45416,623	45273,280	45129,569
	81588,9	79977,869	78389,296	76823,198	75279,579
	26155,7	26044,065	25932,256	25820,278	25708,144
	90419,9	89747,209	89075,520	88404,971	87735,650
<b>ppm total S</b>	<b>1345,0</b>	<b>1218,8</b>	<b>1105,1</b>	<b>1002,7</b>	<b>910,4</b>
Vazão Sulfurados no permeado (kg/h)	0,22109	0,20406	0,18822	0,17350	
	3,13635	2,55218	2,07368	1,68241	
	6,61950	5,73222	4,95860	4,28493	
	0,41455	0,38015	0,34837	0,31904	
	4,81405	4,46850	4,14525	3,84315	
	0,07896	0,07631	0,07372	0,07120	
	1,76217	1,68210	1,60500	1,53080	
	0,20837	0,20309	0,19788	0,19276	
	1,97186	1,79525	1,63328	1,48486	
	3,73081	3,33915	2,98609	2,66818	
	13,95969	12,50673	11,19566	10,01390	
	0,07238	0,05708	0,04493	0,03531	
<b>36,98979</b>	<b>32,99682</b>	<b>29,45069</b>	<b>26,30004</b>		
Vazão hidrocarbonetos no permeado (kg/h)	97,68298	97,84607	97,99674	98,13629	
	142,56223	142,96108	143,34343	143,71115	
	1611,00922	1588,57267	1566,09790	1543,61883	
	111,62530	111,80865	111,97778	112,13418	
	672,73048	671,68870	670,54872	669,32062	
<b>ppm S</b>	<b>13840,38</b>	<b>12471,05</b>	<b>11243,23</b>	<b>10141,84</b>	

256728,9	254161,6	251620,0	249103,8	246612,7	244146,6	241705,2
0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900
0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917
2567,3	2541,6	2516,2	2491,0	2466,1	2441,5	2417,1
254161,6	251620,0	249103,8	246612,7	244146,6	241705,2	239288,1
2,5673	2,5416	2,5162	2,4910	2,4661	2,4415	2,4171
1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
87441,1	86711,8	85988,6	85271,5	84560,3	83855,1	83155,7
86711,8	85988,6	85271,5	84560,3	83855,1	83155,7	82462,2
729,3	723,2	717,1	711,2	705,2	699,4	693,5
<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
Rentavel Kg/h						
1,7334	1,5862	1,4508	1,3263	1,2118	1,1067	1,0101
5,6079	4,5052	3,6145	2,8960	2,3172	1,8515	1,4774
22,2770	19,0870	16,3387	13,9732	11,9391	10,1918	8,6922
2,9360	2,6690	2,4249	2,2019	1,9983	1,8125	1,6431
41,4797	38,1818	35,1294	32,3055	29,6946	27,2816	25,0529
1,6411	1,5748	1,5108	1,4490	1,3895	1,3321	1,2767
26,4664	25,0755	23,7504	22,4884	21,2870	20,1436	19,0558
5,7104	5,5276	5,3497	5,1766	5,0082	4,8444	4,6851
12,5363	11,3115	10,2003	9,1928	8,2798	7,4530	6,7049
18,7295	16,6043	14,7097	13,0222	11,5201	10,1841	8,9967
71,0127	63,0201	55,8879	49,5282	43,8615	38,8160	34,3269
0,097595	0,075895	0,058927	0,045680	0,035355	0,027321	0,021079
<b>210,228</b>	<b>189,219</b>	<b>170,426</b>	<b>153,606</b>	<b>138,542</b>	<b>125,045</b>	<b>112,943</b>
22543,954	22445,567	22347,068	22248,463	22149,759	22050,961	21952,076
44985,503	44841,094	44696,351	44551,285	44405,903	44260,212	44114,218
73758,414	72259,652	70783,218	69329,019	67896,945	66486,870	65098,657
25595,865	25483,451	25370,911	25258,254	25145,487	25032,616	24919,648
87067,637	86401,003	85735,811	85072,120	84409,984	83749,449	83090,561
<b>827,1</b>	<b>752,0</b>	<b>684,2</b>	<b>622,9</b>	<b>567,5</b>	<b>517,3</b>	<b>472,0</b>
0,15983	0,14716	0,13541	0,12453	0,11446	0,10515	0,09654
1,36298	1,10261	0,89072	0,71854	0,57883	0,46564	0,37407
3,69901	3,19001	2,74833	2,36550	2,03404	1,74734	1,49963
0,29199	0,26706	0,24411	0,22300	0,20359	0,18577	0,16940
3,56106	3,29785	3,05245	2,82383	2,61097	2,41292	2,22877
0,06874	0,06634	0,06401	0,06175	0,05955	0,05741	0,05533
1,45946	1,39092	1,32512	1,26197	1,20142	1,14339	1,08779
0,18771	0,18276	0,17789	0,17311	0,16842	0,16382	0,15931
1,34901	1,22476	1,11122	1,00755	0,91297	0,82675	0,74819
2,38221	2,12523	1,89450	1,68755	1,50208	1,33600	1,18741
8,94978	7,99253	7,13222	6,35973	5,66670	5,04548	4,48909
0,02770	0,02170	0,01697	0,01325	0,01032	0,00803	0,00624
<b>23,49948</b>	<b>21,00893</b>	<b>18,79296</b>	<b>16,82031</b>	<b>15,06335</b>	<b>13,49769</b>	<b>12,10179</b>
98,26591	98,38663	98,49937	98,60495	98,70408	98,79741	98,88549
144,06589	144,40914	144,74220	145,06624	145,38228	145,69122	145,99388
1521,16512	1498,76265	1476,43397	1454,19874	1432,07402	1410,07463	1388,21341
112,27920	112,41402	112,53971	112,65719	112,76729	112,87072	112,96814
668,01330	666,63464	665,19164	663,69043	662,13646	660,53451	658,88882
<b>9153,42</b>	<b>8265,97</b>	<b>7468,79</b>	<b>6752,33</b>	<b>6108,10</b>	<b>5528,52</b>	<b>5006,84</b>

239288,1	236895,2	234526,3	232181,0	229859,2	227560,6	225285,0
0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900
0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917
2392,9	2369,0	2345,3	2321,8	2298,6	2275,6	2252,8
236895,2	234526,3	232181,0	229859,2	227560,6	225285,0	223032,1
2,3929	2,3690	2,3453	2,3218	2,2986	2,2756	2,2528
1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
82462,2	81774,5	81092,5	80416,2	79745,5	79080,4	78420,9
81774,5	81092,5	80416,2	79745,5	79080,4	78420,9	77766,9
687,7	682,0	676,3	670,7	665,1	659,5	654,0
<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
Rentavel Kg/h						
0,9216	0,8403	0,7658	0,6976	0,6351	0,5779	0,5256
1,1774	0,9369	0,7446	0,5909	0,4683	0,3707	0,2929
7,4064	6,3049	5,3623	4,5563	3,8679	3,2804	2,7795
1,4887	1,3481	1,2200	1,1036	0,9977	0,9014	0,8140
22,9952	21,0965	19,3453	17,7310	16,2435	14,8736	13,6127
1,2234	1,1720	1,1226	1,0749	1,0291	0,9850	0,9425
18,0212	17,0376	16,1028	15,2145	14,3708	13,5697	12,8093
4,5302	4,3796	4,2333	4,0911	3,9529	3,8187	3,6884
6,0282	5,4165	4,8640	4,3653	3,9153	3,5095	3,1439
7,9421	7,0062	6,1762	5,4406	4,7892	4,2128	3,7031
30,3358	26,7898	23,6418	20,8489	18,3729	16,1794	14,2376
0,016237	0,012488	0,009589	0,007351	0,005626	0,004299	0,003280
<b>102,086</b>	<b>92,341</b>	<b>83,588</b>	<b>75,722</b>	<b>68,648</b>	<b>62,283</b>	<b>56,553</b>
21853,107	21754,059	21654,936	21555,742	21456,480	21357,152	21257,762
43967,927	43821,344	43674,473	43527,318	43379,883	43232,172	43084,185
63732,155	62387,207	61063,645	59761,294	58479,975	57219,502	55979,685
24806,588	24693,441	24580,211	24466,903	24353,521	24240,067	24126,546
82433,358	81777,877	81124,153	80472,216	79822,097	79173,822	78527,417
<b>430,9</b>	<b>393,7</b>	<b>360,0</b>	<b>329,4</b>	<b>301,7</b>	<b>276,5</b>	<b>253,6</b>
0,08859	0,08125	0,07448	0,06824	0,06249	0,05719	0,05232
0,30009	0,24041	0,19234	0,15366	0,12260	0,09768	0,07771
1,28582	1,10145	0,94263	0,80595	0,68844	0,58751	0,50090
0,15439	0,14063	0,12802	0,11648	0,10592	0,09626	0,08743
2,05764	1,89871	1,75119	1,61434	1,48746	1,36988	1,26097
0,05332	0,05136	0,04947	0,04763	0,04585	0,04413	0,04246
1,03455	0,98360	0,93486	0,88825	0,84369	0,80112	0,76045
0,15490	0,15057	0,14634	0,14220	0,13815	0,13419	0,13032
0,67669	0,61164	0,55250	0,49877	0,45000	0,40574	0,36561
1,05458	0,93593	0,83002	0,73557	0,65139	0,57643	0,50973
3,99117	3,54592	3,14808	2,79288	2,47598	2,19347	1,94180
0,00484	0,00375	0,00290	0,00224	0,00172	0,00133	0,00102
<b>10,85658</b>	<b>9,74523</b>	<b>8,75283</b>	<b>7,86621</b>	<b>7,07369</b>	<b>6,36491</b>	<b>5,73072</b>
98,96881	99,04781	99,12287	99,19432	99,26245	99,32751	99,38973
146,29096	146,58307	146,87078	147,15456	147,43482	147,71194	147,98624
1366,50147	1344,94840	1323,56243	1302,35067	1281,31917	1260,47311	1239,81686
113,06010	113,14710	113,22958	113,30791	113,38242	113,45341	113,52112
657,20309	655,48059	653,72419	651,93639	650,11940	648,27515	646,40530
<b>4537,03</b>	<b>4113,73</b>	<b>3732,13</b>	<b>3387,97</b>	<b>3077,40</b>	<b>2797,02</b>	<b>2543,77</b>

223032,1	220801,8	218593,8	216407,9	214243,8	212101,4	209980,3
0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900
0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917
2230,3	2208,0	2185,9	2164,1	2142,4	2121,0	2099,8
220801,8	218593,8	216407,9	214243,8	212101,4	209980,3	207880,5
2,2303	2,2080	2,1859	2,1641	2,1424	2,1210	2,0998
1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
77766,9	77118,3	76475,1	75837,3	75204,8	74577,6	73955,6
77118,3	76475,1	75837,3	75204,8	74577,6	73955,6	73338,9
648,6	643,2	637,8	632,5	627,2	622,0	616,8
<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>
Rentavel Kg/h						
0,4778	0,4340	0,3941	0,3577	0,3244	0,2941	0,2665
0,2312	0,1822	0,1434	0,1127	0,0884	0,0693	0,0542
2,3528	1,9898	1,6811	1,4189	1,1965	1,0079	0,8482
0,7346	0,6626	0,5973	0,5381	0,4845	0,4360	0,3922
12,4525	11,3856	10,4050	9,5041	8,6769	7,9176	7,2212
0,9017	0,8624	0,8246	0,7883	0,7534	0,7199	0,6877
12,0877	11,4031	10,7539	10,1384	9,5551	9,0024	8,4790
3,5619	3,4390	3,3198	3,2041	3,0918	2,9829	2,8773
2,8147	2,5183	2,2518	2,0122	1,7970	1,6038	1,4304
3,2526	2,8549	2,5040	2,1946	1,9219	1,6819	1,4708
12,5199	11,0014	9,6600	8,4760	7,4316	6,5110	5,7003
0,002498	0,001900	0,001442	0,001093	0,000827	0,000625	0,000471
<b>51,390</b>	<b>46,735</b>	<b>42,536</b>	<b>38,746</b>	<b>35,322</b>	<b>32,228</b>	<b>29,428</b>
21158,313	21058,807	20959,246	20859,632	20759,969	20660,256	20560,498
42935,927	42787,400	42638,605	42489,545	42340,221	42190,636	42040,789
54760,331	53561,243	52382,222	51223,066	50083,573	48963,539	47862,757
24012,960	23899,313	23785,606	23671,843	23558,026	23444,157	23330,239
77882,905	77240,311	76599,655	75960,959	75324,242	74689,524	74056,824
<b>232,7</b>	<b>213,8</b>	<b>196,6</b>	<b>180,9</b>	<b>166,5</b>	<b>153,5</b>	<b>141,6</b>
0,04783	0,04371	0,03992	0,03644	0,03324	0,03031	0,02763
0,06174	0,04899	0,03881	0,03071	0,02426	0,01914	0,01508
0,42665	0,36307	0,30866	0,26216	0,22245	0,18856	0,15969
0,07937	0,07200	0,06529	0,05917	0,05359	0,04851	0,04388
1,16016	1,06688	0,98062	0,90090	0,82724	0,75923	0,69646
0,04084	0,03928	0,03777	0,03630	0,03489	0,03352	0,03220
0,72162	0,68456	0,64920	0,61547	0,58331	0,55266	0,52345
0,12654	0,12284	0,11923	0,11571	0,11226	0,10890	0,10562
0,32925	0,29633	0,26653	0,23958	0,21522	0,19322	0,17335
0,45042	0,39772	0,35093	0,30942	0,27262	0,24001	0,21115
1,71777	1,51849	1,34136	1,18403	1,04439	0,92055	0,81079
0,00078	0,00060	0,00046	0,00035	0,00027	0,00020	0,00015
<b>5,16298</b>	<b>4,65447</b>	<b>4,19878</b>	<b>3,79023</b>	<b>3,42374</b>	<b>3,09481</b>	<b>2,79945</b>
99,44928	99,50633	99,56103	99,61348	99,66378	99,71201	99,75824
148,25799	148,52743	148,79476	149,06016	149,32376	149,58569	149,84603
1219,35413	1199,08801	1179,02108	1159,15544	1139,49279	1120,03450	1100,78159
113,58578	113,64756	113,70662	113,76309	113,81709	113,86871	113,91801
644,51132	642,59446	640,65581	638,69631	636,71676	634,71782	632,70007
<b>2314,90</b>	<b>2107,99</b>	<b>1920,82</b>	<b>1751,43</b>	<b>1598,06</b>	<b>1459,12</b>	<b>1333,20</b>



207880,5	205801,7	203743,7	201706,3	199689,2	197692,3	195715,4
0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900
0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917
2078,8	2058,0	2037,4	2017,1	1996,9	1976,9	1957,2
205801,7	203743,7	201706,3	199689,2	197692,3	195715,4	193758,2
2,0788	2,0580	2,0374	2,0171	1,9969	1,9769	1,9572
1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
73338,9	72727,2	72120,7	71519,2	70922,7	70331,2	69744,6
72727,2	72120,7	71519,2	70922,7	70331,2	69744,6	69163,0
611,6	606,5	601,5	596,5	591,5	586,6	581,7
<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
Rentavel Kg/h						
0,2413	0,2184	0,1976	0,1786	0,1614	0,1458	0,1315
0,0424	0,0331	0,0257	0,0200	0,0156	0,0121	0,0093
0,7131	0,5990	0,5025	0,4212	0,3527	0,2950	0,2465
0,3525	0,3166	0,2843	0,2550	0,2287	0,2049	0,1835
6,5826	5,9974	5,4614	4,9707	4,5218	4,1112	3,7358
0,6568	0,6271	0,5986	0,5712	0,5450	0,5198	0,4957
7,9834	7,5142	7,0703	6,6504	6,2533	5,8780	5,5233
2,7749	2,6756	2,5793	2,4860	2,3956	2,3081	2,2232
1,2750	1,1357	1,0110	0,8994	0,7996	0,7103	0,6306
1,2852	1,1221	0,9790	0,8534	0,7434	0,6471	0,5628
4,9867	4,3591	3,8076	3,3233	2,8984	2,5258	2,1994
0,000354	0,000266	0,000200	0,000150	0,000112	0,000083	0,000062
<b>26,894</b>	<b>24,599</b>	<b>22,518</b>	<b>20,630</b>	<b>18,916</b>	<b>17,358</b>	<b>15,942</b>
20460,696	20360,851	20260,966	20161,042	20061,081	19961,086	19861,058
41890,685	41740,322	41589,704	41438,831	41287,705	41136,327	40984,699
46781,022	45718,128	44673,866	43648,030	42640,412	41650,806	40679,005
23216,274	23102,264	22988,212	22874,119	22759,988	22645,820	22531,619
73426,160	72797,550	72171,012	71546,563	70924,220	70304,001	69685,922
<b>130,7</b>	<b>120,7</b>	<b>111,6</b>	<b>103,3</b>	<b>95,7</b>	<b>88,7</b>	<b>82,3</b>
0,02516	0,02291	0,02084	0,01896	0,01723	0,01565	0,01421
0,01186	0,00931	0,00731	0,00572	0,00447	0,00349	0,00272
0,13510	0,11419	0,09641	0,08132	0,06853	0,05768	0,04851
0,03967	0,03585	0,03237	0,02922	0,02636	0,02376	0,02140
0,63857	0,58519	0,53599	0,49069	0,44898	0,41060	0,37531
0,03092	0,02969	0,02850	0,02735	0,02624	0,02516	0,02413
0,49563	0,46913	0,44391	0,41990	0,39707	0,37535	0,35471
0,10242	0,09930	0,09625	0,09329	0,09039	0,08757	0,08482
0,15544	0,13928	0,12472	0,11162	0,09982	0,08922	0,07969
0,18562	0,16306	0,14312	0,12553	0,11002	0,09635	0,08431
0,71358	0,62757	0,55150	0,48429	0,42494	0,37258	0,32642
0,00012	0,00009	0,00007	0,00005	0,00004	0,00003	0,00002
<b>2,53409</b>	<b>2,29555</b>	<b>2,08101</b>	<b>1,88793</b>	<b>1,71408</b>	<b>1,55745</b>	<b>1,41625</b>
99,80250	99,84485	99,88530	99,92387	99,96056	99,99537	100,02828
150,10488	150,36227	150,61825	150,87284	151,12605	151,37788	151,62830
1081,73486	1062,89483	1044,26184	1025,83603	1007,61741	989,60582	971,80102
113,96505	114,00989	114,05253	114,09300	114,13131	114,16744	114,20139
630,66398	628,60993	626,53822	624,44910	622,34273	620,21926	618,07875
<b>1219,01</b>	<b>1115,42</b>	<b>1021,38</b>	<b>935,98</b>	<b>858,37</b>	<b>787,82</b>	<b>723,63</b>

193758,2	191820,7	189902,5	188003,4	186123,4	184262,2	182419,5
0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900
0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917	0,9917
1937,6	1918,2	1899,0	1880,0	1861,2	1842,6	1824,2
191820,7	189902,5	188003,4	186123,4	184262,2	182419,5	180595,3
1,9376	1,9182	1,8990	1,8800	1,8612	1,8426	1,8242
1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0
69163,0	68586,2	68014,1	67446,9	66884,4	66326,6	65773,4
68586,2	68014,1	67446,9	66884,4	66326,6	65773,4	65224,9
576,8	572,0	567,2	562,5	557,8	553,2	548,6
<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>
Rentavel Kg/h						
0,1187	0,1070	0,0964	0,0868	0,0781	0,0702	0,0631
0,0072	0,0056	0,0043	0,0033	0,0025	0,0019	0,0015
0,2058	0,1716	0,1429	0,1189	0,0988	0,0820	0,0680
0,1643	0,1469	0,1313	0,1173	0,1047	0,0934	0,0833
3,3930	3,0799	2,7942	2,5336	2,2960	2,0796	1,8825
0,4726	0,4504	0,4292	0,4088	0,3893	0,3707	0,3528
5,1882	4,8718	4,5730	4,2911	4,0251	3,7743	3,5379
2,1411	2,0616	1,9846	1,9101	1,8380	1,7682	1,7008
0,5595	0,4961	0,4395	0,3892	0,3443	0,3044	0,2690
0,4891	0,4247	0,3684	0,3194	0,2767	0,2394	0,2070
1,9136	1,6637	1,4452	1,2544	1,0879	0,9427	0,8162
0,000046	0,000034	0,000025	0,000019	0,000014	0,000010	0,000007
<b>14,653</b>	<b>13,479</b>	<b>12,409</b>	<b>11,433</b>	<b>10,542</b>	<b>9,727</b>	<b>8,982</b>
19760,998	19660,910	19560,795	19460,654	19360,491	19260,306	19160,103
40832,822	40680,697	40528,326	40375,711	40222,853	40069,754	39916,415
39724,803	38787,993	37868,369	36965,728	36079,865	35210,576	34357,659
22417,386	22303,123	22188,833	22074,518	21960,181	21845,823	21731,448
69070,001	68456,254	67844,699	67235,353	66628,232	66023,355	65420,738
<b>76,4</b>	<b>71,0</b>	<b>66,0</b>	<b>61,4</b>	<b>57,2</b>	<b>53,3</b>	<b>49,7</b>
0,01289	0,01169	0,01060	0,00960	0,00869	0,00786	0,00711
0,00212	0,00165	0,00128	0,00099	0,00077	0,00059	0,00046
0,04075	0,03419	0,02866	0,02400	0,02008	0,01678	0,01400
0,01927	0,01734	0,01559	0,01401	0,01258	0,01129	0,01013
0,34287	0,31307	0,28571	0,26060	0,23756	0,21645	0,19710
0,02313	0,02217	0,02125	0,02035	0,01949	0,01866	0,01786
0,33508	0,31644	0,29873	0,28192	0,26596	0,25082	0,23646
0,08214	0,07953	0,07698	0,07451	0,07210	0,06975	0,06746
0,07112	0,06344	0,05655	0,05037	0,04484	0,03989	0,03546
0,07372	0,06440	0,05622	0,04904	0,04274	0,03722	0,03239
0,28576	0,24996	0,21848	0,19080	0,16650	0,14518	0,12648
0,00002	0,00001	0,00001	0,00001	0,00000	0,00000	0,00000
<b>1,28887</b>	<b>1,17390</b>	<b>1,07006</b>	<b>0,97620</b>	<b>0,89132</b>	<b>0,81449</b>	<b>0,74491</b>
100,05927	100,08833	100,11541	100,14049	100,16351	100,18443	100,20319
151,87730	152,12483	152,37084	152,61528	152,85808	153,09918	153,33849
954,20264	936,81023	919,62326	902,64114	885,86321	869,28877	852,91709
114,23313	114,26263	114,28987	114,31478	114,33733	114,35745	114,37510
615,92123	613,74670	611,55512	609,34643	607,12053	604,87730	602,61662
<b>665,20</b>	<b>611,98</b>	<b>563,48</b>	<b>519,25</b>	<b>478,89</b>	<b>442,03</b>	<b>408,35</b>

## APÊNDICE B – CONTATOS COM FORNECEDORES

- Preço da membrana e dos módulos de pervaporação

### Contato

**From:** e.estephan [mailto:e.estephan@bol.com.br]  
**Sent:** Monday, August 17, 2009 6:37 PM  
**To:** [REDACTED]  
**Subject:** Membrane technology

Dear Dr. [REDACTED], Director of research and development from [REDACTED]

Hi, my name is Estephan Corrêa Estephan, and I'm a student of chemical engineering, me and my partner, Gabriel da Silva, are doing final project to achieve graduation with Dr. Cristiano Piacsek Borges from COPPE/UFRJ and he has given your mail address to us.

Our project compares different technologies of separation and the most of it we had covered very well but we haven't found economical data about membranes, specially in gas separation and pervaporation processes.

So we would like to ask for some help about membrane costs for gas separations, specifically for H<sub>2</sub>S removal, that's a well established processes on your field of work. Could you please give us some help with this problem, or if that isn't possible, could you point some direction or give some help material.

The information's that we need are:membrane cost per area (US\$/m<sup>2</sup>) and the approximately percentage of membrane cost in the total unit cost. If is not possible to release this kind of information, an approximate value can be of much help. This would be a great help for us once this kind of data isn't normally published.

Thank you very much in advance for your kind cooperation and for your time.

## Resposta

Dear Estephan,

You are correct that this type of information is not normally published, because it is sensitive information.

Module cost per m2 membrane and percentage module cost relative to system cost both depend on the size of the system and the operating conditions (pressure, temperature, gas composition). Gas separation and pervaporation systems will be (substantially) more expensive than reverse osmosis systems. I will give you the following ranges:

Gas separation or pervaporation skid with pressure vessels and modules: \$100 to \$1000 per m2

Modules: \$20 to \$200 per m2

However, I request that you not reference [REDACTED] as a source for these numbers.

Please give my best regards to Professor Cristiano Borges!

Sincerely, [REDACTED]

- Preço de Catalisadores

## Contato

FCCSA - Fale Conosco Vendas <fccsa@fccsa.com.br>  
14/08/2009 11:29

Para Vendas <luzieduardo@fccsa.com.br>  
cc  
Assunto: FCCSA - Fale Conosco Vendas

Prezados senhores,  
Meu nome é Gabriel da Silva Azevedo Jorge e sou estudante de engenharia química na Universidade Federal do Rio de Janeiro.  
Para me graduar eu preciso apresentar um Projeto Final de Curso e o tema que escolhi foi comparar as tecnologias existentes para remoção de enxofre de nafta de FCC.  
Procurando na internet eu encontrei um relatório da refinaria REPLAN da Petrobras. Nesta nova planta ele vão utilizar dois tipos de catalisadores:  
-cobalto/molibdênio suportado em alumina  
-níquel/molibdênio suportado em alumina

Eu gostaria de saber se, por acaso os senhores têm uma estimativa do preço desses catalisadores.  
Grato pela atenção,  
Gabriel

## Resposta

**De:** "sidneymartins@fccsa.com.br" <sidneymartins@fccsa.com.br>

**Para:** gabriel\_equfrj@yahoo.com.br

**Cc:** luizeduardo@fccsa.com.br

**Enviadas:** Segunda-feira, 17 de Agosto de 2009 9:04:51

**Assunto:** Re: FCCSA - Fale Conosco Vendas

Prezado Gabriel,

A Fábrica Carioca de Catalisadore atualmente produz apenas catalisadores e aditivos para craqueamento catalítico de petróleo em leito fluidizado. Não produzimos nem comercializamos ainda catalisadores para HDT. Entretanto, nosso sócio americano, a Albemarle Corporation, possui produtos "benchmark" para este tipo de aplicação. Voce poderá encontrar algumas informações uteis no site deles. Apesar de não comercializarmos este tipo de produto, sei que eles possuem entre 20-30% em peso de óxidos metálicos, mas que 70-80% do seu custo refere-se ao custo destes metais incorporados, cujo preço varia muito e é cotado diariamente pela bolsa de metais de Londres (LME) ou outro organismo deste tipo. Com a crise economica recente, o preço dos metais caiu, está flutuando muito ( e o preço dos catalisadores também), mas a tendencia é recuperar. Em quanto vai parar, ninguém sabe. Existem também vários fabricantes, com tecnologias diferentes, com custos e preços diferentes. Se o objetivo da informação de preço para o seu trabalho é apenas ilustrativo, voce pode considerar algo da ordem de grandeza de US\$ 10000 - 15000 / tonelada FOB USA.

Espero ter ajudado

Atenciosamente,

Sidney Martins

Coordenação de Tecnologia - GETEC

---