



# **Recuperação de Óleos Leves a partir do Resíduo Atmosférico**

Lívia Braga Meirelles

## **Projeto Final de Curso**

Orientadora

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

Março de 2013

# RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS LEVES A PARTIR DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO

*Livia Braga Meirelles*

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

Aprovado por:

---

Prof. Bernardo Dias Ribeiro, D. Sc.

---

Prof. Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

---

Prof. Raquel Massad Cavalcante, M. Sc.

Orientado por:

---

Profª. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, Dsc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2013

Meirelles, Livia Braga.

Simulação da unidade de extração de óleos leves a partir do resíduo atmosférico / Livia Braga Meirelles. Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2013.

XIII, 62 páginas p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadora: Sílvia Maria Cruzeiro da Silva

1. Resíduo atmosférico. 2. Destilação a vácuo. 3. Simulação. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/ EQ). 5. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva. I. Recuperação de Óleos Leves a partir do Resíduo Atmosférico.

Aos meus pais, que me deram a vida e  
me ensinaram a vivê-la com dignidade.

"Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,  
nunca tem medo e nunca se arrepende".

Leonardo da Vinci

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por tudo que tenho, por este momento e pelas pessoas que fizeram ou fazem parte da minha vida.

A todos os meus professores, que entre tantas outras profissões possíveis, se dedicaram a uma das mais belas. Principalmente a minha orientadora Sílvia, e ao seu grande auxílio e apoio neste projeto.

Aos meus amigos de faculdade, que compartilharam muitas alegrias, eu os tenho como uma família.

Ao Paolo, pelo apoio neste projeto, com sua inteligência e conhecimento que enriqueceram o meu trabalho, e por agregar aos meus dias mais felicidade.

A toda minha família, pelos momentos felizes e por fazerem parte da minha vida. Especialmente aos meus pais, por tudo que me proporcionaram, pela compreensão nos momentos difíceis, iluminando os meus dias com afeto e dedicação para que trilhasse sem medo e com esperança, muito obrigada pelo apoio de vocês por toda a graduação.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química

## **RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS LEVES A PARTIR DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO**

Lívia Braga Meirelles

Março, 2013

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Sílvia Maria Cruzeiro Da Silva, D.Sc.

O presente trabalho tem o objetivo de reproduzir a simulação do processamento do Resíduo Atmosférico de uma mistura de petróleos Marlim e Árabe Leve (na proporção mássica de 4:1), através da destilação a vácuo, produzindo os óleos lubrificantes neutro leve, neutro médio, neutro pesado e o resíduo de vácuo que será a corrente de alimentação da extração a propano em condições supercríticas. Os processos foram simulados através do software Honeywell's UniSim<sup>®</sup> Design Suite, utilizando condições de processo otimizadas baseadas em referências bibliográficas. O modelo desenvolvido para a destilação gerou correntes de óleos básicos lubrificantes com propriedades de viscosidade de acordo com as regulamentações nacionais. Com a simulação do processo de extração em condições supercríticas foram obtidas correntes de óleo desasfaltado e pesados (resíduo asfáltico), com uma recuperação de solvente próxima a 99,9%. Entretanto, a vazão obtida de óleo desasfaltado é baixa para um processo operando continuamente, sendo mais viável a produção em batelada. Com o objetivo de analisar os investimentos em equipamentos dos dois processos, foi realizado o dimensionamento dos principais parâmetros de projeto e seu respectivo cálculo de custos.

# ÍNDICE

<b>Capítulo I – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
I.1 – Objetivos .....	2
I.2 – Estrutura do Trabalho.....	2
<b>Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
I.1 – Petróleo.....	4
II.1.1 – Definição do petróleo .....	4
II.2 – Composição do Petróleo.....	5
II.2.1 – Hidrocarbonetos.....	5
II.2.2 – Outras Espécies .....	5
II.3 – Classificação e Caracterização do Petróleo .....	8
II.3.1 – Parâmetros de caracterização.....	8
II.3.2 – Curvas de destilação.....	8
II.3.3 – Frações (ou cortes).....	9
II.3.4 – Grau API.....	10
II.3.5 – Curvas PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) .....	11
II.4 – Processo de Separação do Refino .....	12
II.4.1 – Destilação .....	12
II.4.2 – Extração liquido-líquido.....	14
II.4.3 – Desasfaltação com Propano.....	15
II.5 – Derivados do petróleo .....	16
II.5.1 – Resíduo atmosférico.....	17
II.5.2 – Óleos Lubrificantes .....	17
II.5.3 – Resíduo de vácuo .....	19
II.5.4 – Óleo Desasfaltado .....	19
<b>Capítulo III – MODELAGEM TERMODINÂMICA.....</b>	<b>20</b>
III.1 – O Software UniSim Design® .....	20
III.2 – Modelos Termodinâmicos .....	20
<b>Capítulo IV – SIMULAÇÃO.....</b>	<b>30</b>



IV.1 –	Modelagem computacional do resíduo atmosférico .....	30
IV.2 –	Condições Operacionais da Coluna de Destilação a Vácuo.....	33
IV.2.1 –	Carga.....	33
IV.2.2 –	Vapor Superaquecido.....	35
IV.2.3 –	Especificações dos óleos lubrificantes.....	36
IV.2.4 –	Refluxo Circulante.....	38
IV.3 –	Condições Operacionais da Torre de Extração.....	39
IV.3.1 –	Solvente.....	39
IV.3.2 –	Carga.....	40
IV.3.3 –	Troca térmica.....	40
<b>Capítulo V –</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>42</b>
V.1 –	Coluna de Destilação a Vácuo.....	42
V.2 –	Coluna de Extração .....	46
<b>Capítulo VI –</b>	<b>DIMENSIONAMENTO E ANÁLISE DE INVESTIMENTOS.....</b>	<b>50</b>
VI.1 –	Dimensionamento dos equipamentos.....	50
VI.1.1 –	Destilação .....	50
VI.1.2 –	Extração .....	53
VI.2 –	Análise de investimentos.....	55
VI.2.1 –	Destilação .....	57
VI.2.2 –	Extração .....	58
VI.2.3 –	Total.....	58
<b>Capítulo VII –</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>60</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura II.1 – Exemplo de uma curva de destilação PEV e os diferentes cortes. Fonte: (SZKLO, 2005).</i> .....	9
<i>Figura II.2- Exemplo de corte e rendimento em querosene da destilação simples de dois diferentes óleos crus. Fonte: (SZKLO, 2005)</i> .....	10
<i>Figura III.1 – Modelo genérico de equilíbrio de um estágio de uma torre de fracionamento</i> .....	28
<i>Figura IV.1 - Curva de destilação PEV do Resíduo Atmosférico de Marlim e Árabe Leve (4:1)</i> .....	33
<i>Figura V.1 – Representação gráfica do UniSim Design da simulação</i> .....	42
<i>Figura V.2 – Representação gráfica do UniSim Design da simulação da coluna de destilação a vácuo</i> .....	43
<i>Figura V.3 – Representação gráfica da coluna de destilação a vácuo no “Ambiente da Coluna”</i> .....	43
<i>Figura V.4 – Curva PEV e ASTM D1160 (atm) para o óleo básico neutro leve gerado na simulação</i> .....	45
<i>Figura V.5 – Curva PEV e ASTM D1160 (atm) para o óleo básico neutro médio gerado na simulação</i> .....	46
<i>Figura V.6 – Curva PEV e ASTM D1160 (atm) para o óleo básico neutro pesado gerado na simulação</i> .....	46
<i>Figura V.7 – Representação gráfica do UniSim da simulação da coluna de extração a propano</i> .....	47
<i>Figura V.8 – Curva PEV e ASTM D1160 (atm) para o óleo desasfaltado sem o propano</i> .....	49
<i>Figura V.9 - Curva PEV e ASTM D1160 (atm) para os pesados (resíduo asfáltico) sem o propano</i> .....	49

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela II.1 – Frações Típicas do Petróleo Fonte: (SZKLO, 2005)</i> .....	5
<i>Tabela II.2 – Classificação do petróleo quanto ao °API segundo o American Petroleum Institute</i> .....	11
<i>Tabela II.3 – Óleos lubrificantes básicos comercializados no Brasil. (Fonte: ANP)</i> ..	18
<i>Tabela III.1 – Regras de aditividade de algumas propriedades</i> .....	27
<i>Tabela IV.1 – Propriedades do Resíduo Atmosférico Árabe Leve/Marlim</i> .....	31
<i>Tabela IV.2 – Curva de destilação PEV do Resíduo Atmosférico Árabe Leve/Marlim</i>	31
<i>Tabela IV.3 – Pseudocomponentes e suas principais propriedades</i> .....	32
<i>Tabela IV.4 – Condições operacionais da coluna de destilação a vácuo</i> .....	34
<i>Tabela IV.5 – Composição do RAT</i> .....	35
<i>Tabela IV.6 – Condições operacionais do vapor superaquecido</i> .....	36
<i>Tabela IV.7 – Condições operacionais da coluna de vácuo</i> .....	36
<i>Tabela IV.8 – Especificação da viscosidade dos óleos básicos lubrificantes</i> .....	37
<i>Tabela IV.9 – Especificações dos óleos lubrificantes utilizados na simulação</i> .....	38
<i>Tabela IV.10 – Propriedades físicas do propano puro</i> .....	40
<i>Tabela IV.11 – Condições operacionais do solvente</i> .....	40
<i>Tabela IV.12 – Condições operacionais do RV de alimentação a torre de extração</i> ..	40
<i>Tabela V.1 – Resumo das propriedades das correntes da destilação a vácuo</i> .....	44
<i>Tabela V.2 – Viscosidades dos óleos neutro leve, neutro médio e neutro pesado</i> .....	44
<i>Tabela V.3 – Resumo das propriedades das correntes da extração a propano</i> .....	47
<i>Tabela V.4 – Carga térmica dos permutadores utilizados na extração a propano</i> .....	48
<i>Tabela V.5 – Carga térmica dos permutadores utilizados na extração a propano</i> .....	48
<i>Tabela VI.1 – Principais dimensões da torre de destilação a vácuo</i> .....	51
<i>Tabela VI.2 – Dimensionamento do trocador de calor para a destilação a vácuo</i> .....	52
<i>Tabela VI.3 – Principais dimensões da torre de extração</i> .....	53
<i>Tabela VI.4 – Principais dimensões do vaso de separação</i> .....	54
<i>Tabela VI.5 – Dimensionamento dos trocadores de calor para a extração</i> .....	54
<i>Tabela VI.6 – Dimensionamento das bombas</i> .....	55
<i>Tabela VI.7 – Custos dos equipamentos da Unidade de destilação a vácuo</i> .....	57
<i>Tabela VI.8 – Custos dos equipamentos da Unidade de Extração a propano</i> .....	58

# NOMENCLATURA

## LETRAS LATINAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
<i>a</i>	Parâmetro de coesão entre as moléculas
<i>A</i>	Área
<i>b</i>	Co-volume
<i>C<sub>p</sub></i>	Capacidade calorífica a pressão constante
<i>C<sub>v</sub></i>	Capacidade calorífica a volume constante
<i>d</i>	Densidade relativa
<i>D</i>	Diâmetro
<i>F</i>	Vazão de carga de um estágio
<i>H</i>	Entalpia
<i>k<sub>ij</sub></i>	Parâmetro de interação binária
<i>K</i>	Razão de equilíbrio de fases
<i>L</i>	Comprimento
<i>M</i>	Massa molar
<i>P</i>	Pressão
<i>Q</i>	Carga térmica
<i>R</i>	Constante universal dos gases perfeitos
<i>S</i>	Tensão máxima admissível
<i>SV</i>	Vazão de retirada de vapor de um estágio de equilíbrio
<i>SL</i>	Vazão de retirada de líquido de um estágio de equilíbrio
<i>T</i>	Temperatura
<i>ΔT<sub>LM</sub></i>	Diferença de temperatura logarítmica
<i>t<sub>s</sub></i>	Espessura de parede
<i>U</i>	Coeficiente global de transferência de calor
<i>V</i>	Volume de fluido ou Vazão de vapor de um estágio
<i>W</i>	Peso do equipamento
<i>x</i>	Fração molar de um componente na fase líquida
<i>y</i>	Fração molar de um componente na fase vapor
<i>z</i>	Fração molar de um componente na carga

Z Fator de compressibilidade

### LETRAS GREGAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
$\varepsilon$	Eficiência de junta
$\lambda$	Condutividade térmica
$\eta$	Eficiência do estágio
$\mu$	Viscosidade dinâmica
$\nu$	Viscosidade cinemática
$\rho$	Massa específica
$\sigma$	Tensão superficial
$\omega$	Fator acêntrico

### SUBSCRITOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
$c$	Propriedade crítica
$i$	Componente
$j$	Estágio de equilíbrio
$r$	Propriedades reduzidas
$eb$	Ebulição

## **Capítulo I – INTRODUÇÃO**

Desde o início da comercialização do petróleo, seu uso vem se tornando cada vez mais indispensável para a sociedade moderna. Segundo Araújo *et al.* (2011), a partir deste insumo são produzidos diversos tipos de combustíveis (para automóveis, máquinas, embarcações e aviões), cimentos asfálticos de petróleo, insumos para a indústria de polímeros, solventes, óleos básicos lubrificantes e até enxofre para uso farmacêutico.

De acordo com Nicolato e Pinotti (2012), após a primeira crise do petróleo, na década de 70, seu preço praticamente quadruplicou causando um grande impacto na economia mundial, o que levou a uma nova tendência de diversificação da matriz energética mundial e uma racionalização do uso do petróleo.

O parque de refino brasileiro foi construído com base na importação de petróleos leves. Na medida em que a produção de óleo nacional cresceu, assim como também cresceu a demanda por derivados de maior estabilidade e qualidade, o esquema de refino brasileiro desenvolveu-se de forma a ser capaz de processar óleos mais pesados (NICOLATO e PINOTTI, 2012).

Na medida em que os óleos processados se tornam mais pesados, os resíduos da destilação atmosférica vão se tornando uma fração cada vez mais representativa da carga de uma refinaria (RODRIGUES, 2009). A este resíduo, vem se dando uma importância cada vez maior, de forma que o valor agregado desta corrente seja o maior possível. As correntes de vácuo podem ser utilizadas como matéria prima da produção de óleos básicos lubrificantes ou para a geração de cortes que podem servir de *blend* para a produção de combustíveis médios ou carga para unidades de conversão, como o Craqueamento Catalítico ou o Coqueamento Retardado. A produção de óleos lubrificantes no Brasil, apesar de relativamente pequena, gera grande valor agregado aos cortes de vácuo.

A destilação a vácuo ocorre em pressões sub-atmosféricas de forma que não haja o craqueamento das moléculas mais pesadas do petróleo em função das elevadas temperaturas que seriam necessárias para sua vaporização. Este processo está presente em quase todas as refinarias do Brasil (JUNGMANN e SALLES, 2009).

A extração a propano do resíduo atmosférico consiste na remoção das frações mais leves deste corte através da ação de um solvente responsável pela separação das fases seletivamente (RODRIGUES, 2009).

As diferentes rotas tecnológicas de processamento de correntes pesadas são constantemente avaliadas em um novo negócio de refino, de forma a se maximizar os ganhos com os produtos gerados, atendendo o mercado objetivado com a qualidade e quantidade adequadas e com os menores custos possíveis.

## **I.1 – Objetivos**

No presente trabalho, foram realizadas simulações, a partir do Resíduo Atmosférico (RAT), oriundo de uma mistura dos petróleos Marlim e Árabe Leve (na proporção de 4:1 em massa). Essa corrente é submetida a um processo de destilação a vácuo, para a produção de óleos básicos lubrificantes e o resíduo de vácuo produzido é processado em uma coluna de extração com propano.

Desta forma, a partir da caracterização do RAT e da simulação das condições operacionais de cada unidade, utilizando o software UniSim Design (2006), da Honeywell, Inc., foi avaliado a viabilidade de cada tecnologia.

Com base nos resultados obtidos e condições utilizadas, na segunda parte do trabalho, foi feita uma avaliação econômica para análise dos investimentos requeridos.

## **I.2 – Estrutura do Trabalho**

O capítulo 2 deste trabalho apresenta uma revisão bibliográfica, em que a definição, composição e caracterização do petróleo são descritas, assim como os processos de separação aos quais o óleo cru e suas frações são submetidos. Também são apresentados os principais produtos obtidos da destilação do petróleo.

No capítulo 3 é apresentado o programa utilizado para as simulações, o UniSim Design, e os modelos termodinâmicos e de predição de propriedades utilizados para a modelagem do problema de separação física do RAT.

As variáveis necessárias para as simulações, assim como a caracterização do Resíduo Atmosférico e das demais correntes envolvidas nos processos e condições operacionais estão apresentadas no capítulo 4. Os resultados das simulações, tanto da destilação a vácuo, quanto da extração a propano podem ser consultadas no capítulo 5.

No capítulo 6, são apresentados os cálculos de dimensionamento das principais propriedades dos equipamentos e os investimentos referentes aos equipamentos de cada processo.

No capítulo 7 encontram-se as conclusões obtidas com a realização do trabalho.



## **Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **I.1 – Petróleo**

#### **II.1.1 – Definição do petróleo**

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre negro e castanho claro. O petróleo é constituído, em sua maioria, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). Quando a mistura contém uma maior percentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão (THOMAS, 2001).

Segundo Abadie (2003), o petróleo bruto possui diversos tipos de cadeias de hidrocarbonetos cujas concentrações podem variar para diferentes óleos, o que define os diversos tipos de petróleo existentes no mundo. No seu estado natural tem valor mineral, e só pode ser reaproveitado para o fornecimento de energia por via de combustão. Para sua melhor utilização são realizadas operações industriais para o fracionamento e tratamento dos cortes de interesse ou para a conversão em produtos de alto valor agregado.

Conhecer a localidade de onde o petróleo é obtido pode propiciar estimativas sobre a densidade, faixas de temperatura de ebulição e teor de impurezas. Entretanto, esses parâmetros, para um mesmo reservatório, variam ao longo do tempo devido às condições de exploração e produção do petróleo.

Separar o petróleo em componentes puros é viável apenas para algumas frações gasosas de hidrocarbonetos leves, como o metano, etano, propano e propeno. De acordo com Szklo (2005), a separação do petróleo é realizada pela obtenção de frações, também chamadas de cortes, de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela II.1 mostra algumas frações típicas que são obtidas a partir da destilação do petróleo.

Tabela II.1 – Frações Típicas do Petróleo Fonte: (SZKLO, 2005)

<b>Fração</b>	<b>Temperatura de Ebulição (°C)</b>	<b>Faixa de hidrocarbonetos</b>	<b>Usos</b>
Gás Residual	-	C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>	Gás combustível
GLP	Até 40	C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>	Gás combustível
Gasolina	40 – 175	C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>	Combustível, Solvente
Querosene	175 – 235	C <sub>11</sub> –C <sub>12</sub>	Iluminação, combustível
Gasóleo Leve	235 – 305	C <sub>13</sub> - C <sub>17</sub>	Diesel, fornos
Gasóleo Pesado	305 – 400	C <sub>18</sub> –C <sub>25</sub>	Combustível, matéria prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 – 510	C <sub>26</sub> – C <sub>38</sub>	Óleos lubrificantes
Resíduos	Acima de 510	C <sub>38+</sub>	Asfalto, piche, impermeabilizantes

## **II.2 – Composição do Petróleo**

### **II.2.1 – Hidrocarbonetos**

Thomas (2001) descreve os principais constituintes do petróleo cru, os hidrocarbonetos, presentes basicamente na forma de grupos funcionais, cuja quantidade relativa de cada grupo varia muito em cada óleo, afetando as propriedades físico-químicas. A composição global do petróleo pode ser caracterizada pelo teor de:

- hidrocarbonetos saturados: constituem o maior grupo, formado por alcanos de cadeia normal (n-parafínicos) e ramificada, isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftênicos);
- hidrocarbonetos aromáticos: incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcanoaromáticos (naftenoaromáticos) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre.
- Normalmente os compostos insaturados não estão presentes no óleo cru.

### **II.2.2 – Outras Espécies**

O petróleo também possui em sua composição elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, que são considerados impurezas. Podem aparecer em toda faixa de

ebulição do petróleo, mas apresentam maior concentração em frações mais pesadas. Segundo Thomas (2001), as impurezas podem ser classificadas em compostos de acordo com suas características:

- Compostos sulfurados

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo (após o carbono e o hidrogênio), e sua concentração média é de 0,65% em peso, com uma faixa de valores entre 0,02% e 4,00%. O enxofre ocorre no petróleo nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar, este último menos frequente (THOMAS, 2001).

Esses compostos estão presentes em todos os tipos de petróleo, tendem a aumentar a densidade e polaridade dos óleos. São os responsáveis pela corrosividade dos derivados, contaminam os catalisadores utilizados nos processos e alteram a cor e o cheiro dos produtos finais.

Segundo Nicolato e Pinotti (2012), os óleos nacionais possuem baixo teor de enxofre. Considera-se um petróleo com alto teor de enxofre (ATE) aquele com teor total em peso maior que 0,5%.

A distribuição dos compostos de enxofre varia de acordo com o petróleo, porém normalmente se concentram mais nas frações mais pesadas, como nos asfaltenos e nas resinas. No refino, os compostos sulfurados normalmente são removidos através de processos de hidrotratamento, hidroconversão, absorção ou lavagem cáustica.

- Compostos Nitrogenados

O Nitrogênio apresenta uma composição média de 0,17% peso, normalmente com maior concentração nas frações mais pesadas. São mais comuns compostos na fase orgânica e são termicamente estáveis. Aumentam a capacidade do óleo de reter água em emulsão, e causam instabilidade dos produtos finais, devido à formação de gomas e alterando a coloração. São tóxicos para os catalisadores utilizados no processo. Aparecem nas formas de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas, e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais.

São considerados óleos de alto teor de nitrogênio aqueles que possuem teor, em massa, maior que 0,25% (NICOLATO e PINOTTI, 2012). Os óleos nacionais, geralmente possuem alto teor de nitrogênio. São normalmente removidos por processos de hidrotratamento e hidroconversão.

- Compostos oxigenados

De acordo com Thomas (2001), os compostos oxigenados são responsáveis pela acidez e coloração dos produtos (ácidos naftênicos), odor (fenóis), instabilidade (formação de gomas) e são corrosivos. Apresentam-se como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, amidas, cetonas e benzofuranos. Dentre os heteroátomos, são os mais fáceis de serem removidos nos processos de tratamento dos derivados de petróleo.

- Resinas e asfaltenos

São componentes de carbono e hidrogênio policíclicos, de alto peso molecular, com grande quantidade de heteroátomos (nitrogênio, enxofre e oxigênio).

As resinas e os asfaltenos distinguem-se através de procedimentos de solubilidade. Para Thomas (2001), classifica-se como resinas a fração do resíduo de vácuo solúvel em n-pentano ou n-hexano, enquanto que os asfaltenos são a fração não solúvel. A escolha do solvente define um maior ou menor rendimento da classe que se deseja separar. E os asfaltenos ficam dispersos na forma coloidal e não são voláteis. As resinas, ao contrário, são facilmente solúveis e tem praticamente a mesma volatilidade de um hidrocarboneto com molécula de tamanho similar.

- Compostos organometálicos

Podem estar presentes na forma de sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo (sendo removidos através do processo de dessalgação) e como compostos complexos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

Os compostos mais pesados, se não removidos, podem causar envenenamento dos catalisadores utilizados nos processo de refino. Os metais presentes mais comuns no petróleo são ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, argônio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio. (THOMAS, 2001)

## **II.3 – Classificação e Caracterização do Petróleo**

A classificação do petróleo, dependendo da sua estrutura predominante, é baseada na quantidade das diversas frações que podem ser obtidas, assim como sua composição e propriedades físicas.

Thomas (2001) define a classificação de petróleos crus, com base em seus constituintes, com três divisões: base parafínica, base mista e base asfáltica. Essa classificação é baseada primariamente, nas quantidades relativas de graxas parafínicas e asfalto, no óleo cru.

Os petróleos parafínicos, como os da Pensilvânia e o petróleo Baiano, contêm grandes quantidades de graxas parafínicas e, praticamente nenhum asfalto; o petróleo de base mista contém tanto graxas de parafina como asfaltos; e o petróleo de base asfáltica, contém altos teores de asfalto, mas quase nenhuma parafina, como alguns petróleos de poços terrestres do Espírito Santo e Venezuelanos (ROCHA, 2009).

### **II.3.1 – Parâmetros de caracterização**

Os parâmetros de caracterização do petróleo utilizados neste trabalho foram definidos com base no proposto por Szklo (2005) e é apropriado tanto para a caracterização do óleo, quanto para suas frações.

### **II.3.2 – Curvas de destilação**

Na curva de destilação de cada petróleo, identifica-se o percentual volumétrico típico que se pode extrair para uma determinada faixa de temperatura, que são denominadas temperaturas de corte para um derivado de petróleo. A Figura II.1 exemplifica uma curva de destilação de petróleo, e exemplifica através da curva PEV como é definido o percentual de cada fração.

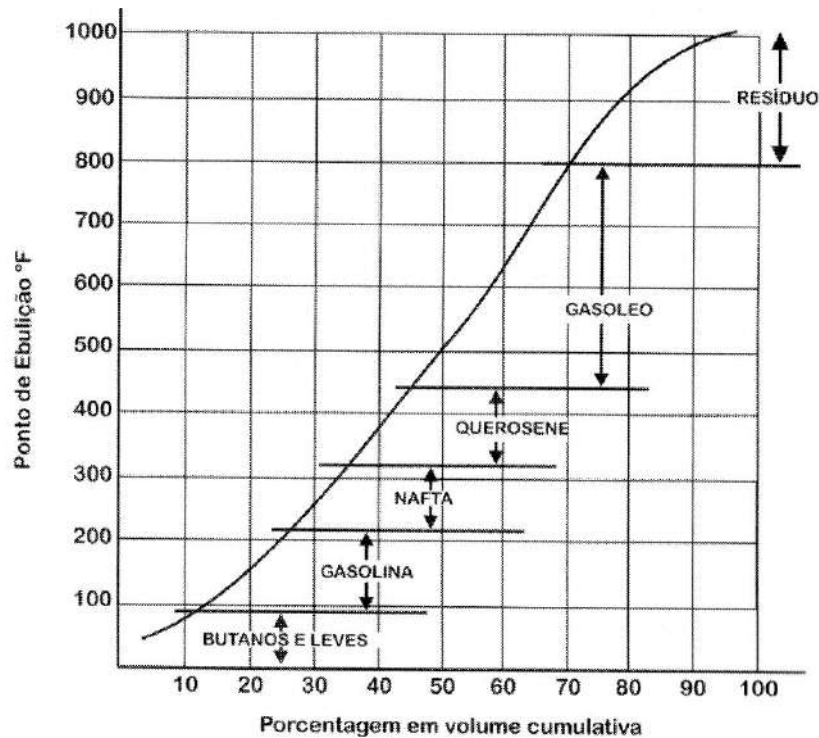


Figura II.1 – Exemplo de uma curva de destilação PEV e os diferentes cortes. Fonte: (SZKLO, 2005)

Compostos com hidrocarbonetos maiores (maior teor de carbono) possuem maior temperatura de ebulição e são menos voláteis. Para evitar a degradação dos compostos pesados nos procedimentos de determinação das curvas de destilação de amostras, prossegue-se para o procedimento de separação em vácuo. As curvas de destilação de amostras são padronizadas pela ASTM D-86 (pressão atmosférica) e ASTM D-1160 (pressão sub-atmosférica). Cada petróleo, ou fração, apresenta uma curva típica de destilação.

### II.3.3 – Frações (ou cortes)

Frações ou cortes na curva de destilação são representados por um grupo de hidrocarbonetos com ponto de ebulição dentro da faixa de temperatura. Um exemplo extraído de Szklo (2005), mostra que para um determinado querosene a especificação é sempre a mesma de 315°F a 450°F. No entanto, quando processados a partir de diferentes petróleos muda o quanto de cada produto e de cada componente para que se tenha a faixa de temperatura do corte pré-determinado. A eficiência do processo de destilação (fracionamento) pode também influenciar no teor dos componentes mais leves e mais pesados de um determinado corte. A destilação de petróleos com menor densidade (mais leves) possui uma

maior proporção de hidrocarbonetos de menor peso molecular, portanto fornece maior rendimento de destilados leves e médios.

Na Figura II.2 a seguir, verifica-se que para uma mesma especificação de querosene, entre as temperaturas de corte de 315°F a 450°F, a destilação simples de um petróleo leve fornece 18% de querosene, já num petróleo pesado obtém apenas 16% (SZKLO, 2005).

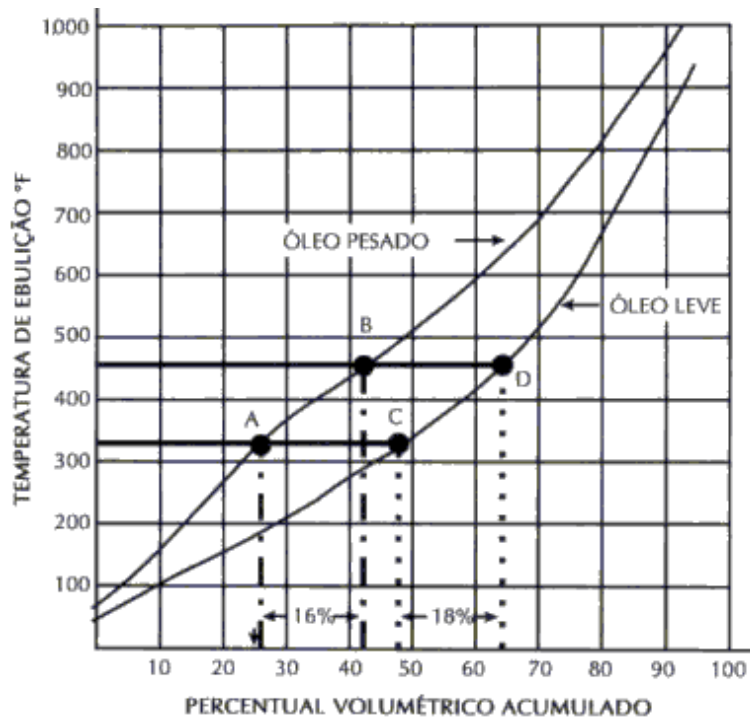


Figura II.2- Exemplo de corte e rendimento em querosene da destilação simples de dois diferentes óleos crus.  
Fonte: (SZKLO, 2005)

### II.3.4 – Grau API

De acordo com Brasil (2007), o grau API é uma escala usualmente empregada na indústria do petróleo, definida pelo *American Petroleum Institute* (API) para caracterizar uma amostra de petróleo, e suas frações, a partir de sua densidade, conforme a Equação 1:

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

onde  $d$  é a densidade relativa do óleo, propriedade adimensional, correspondente à razão entre a massa específica do óleo e a massa específica do fluido de referência, que para líquidos, é a água a 20°C (BRASIL, 2007).

Conforme mostra a equação acima, quanto maior a densidade do óleo, menor será seu grau API. A partir do valor obtido pode-se definir o óleo como leve ou pesado, no entanto não existe um consenso técnico sobre qual tipo de óleo constitui um petróleo pesado. Várias definições são utilizadas, como a do *Unitar Centre* e a do departamento de Energia do Governo dos Estados Unidos (DOE), que definem como óleos pesados com grau API inferior a 30. Entretanto, a mais aceita é a do American Petroleum Institute – API, que classifica os óleos de acordo com a sua massa específica ou com seu grau API, conforme apresentado na Tabela II.2:

Tabela II.2 – Classificação do petróleo quanto ao °API segundo o American Petroleum Institute

<b>Petróleos</b>	<b>Massa específica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>°API</b>
Leves	< 870	> 31,1
Médios	870 – 920	22,3 – 31,1
Pesados	920- 1.000	10,0 – 22,3
Ultra Pesados	> 1.000	< 10,0

### **II.3.5 – Curvas PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro)**

As curvas de Ponto de Ebulição Verdadeiro, também conhecida como Destilação Diferencial com Refluxo, segundo Szklo (2005) caracterizam uma amostra de óleo cru ou de um corte de petróleo. Através dos procedimentos estabelecidos pela ASTM D-2892 (pressões atmosféricas) e ASTM D-3207 (pressões sub-atmosféricas) obtém-se um ótimo grau de fracionamento em laboratório, utilizando elevadas razões de refluxo e elevado número de estágios de equilíbrio. As frações produzidas são recolhidas separadamente, pesadas e submetidas à determinação da densidade. Em razão da complexidade do procedimento, essa avaliação não é realizada cotidianamente para os petróleos e cortes, sendo normalmente realizada para a caracterização inicial de novos petróleos. Os dados obtidos permitem traçar a curva PEV, que identifica rendimentos de crus para condições equivalentes de destilação em uma unidade de bancada.



Nessas curvas, as temperaturas medidas correspondem ao equilíbrio líquido-vapor, no momento da condensação. Usualmente, para construção da curva PEV, aquece-se a amostra até 300-350°C, a uma pressão de 10 mmHg (0,013 atm), medindo-se as temperaturas e recolhendo as frações. Os dados obtidos permitem o traçado das curvas PEV de cada petróleo, sendo as frações obtidas recolhidas separadamente, pesadas e submetidas à determinação da densidade (SZKLO, 2005).

## **II.4 – Processo de Separação do Refino**

Os processos de separação têm como objetivo fracionar o petróleo, utilizando para a separação a diferença das propriedades físicas das espécies presentes. As propriedades mais comuns são a volatilidade relativa e a diferença de solubilidade em relação a um solvente. A separação da mistura homogênea é realizada pelo surgimento de uma nova fase no sistema. Esta nova fase pode surgir devido à adição de uma fase seletiva externa (solvente, adsorvente) ou pela adição de energia (aquecimento, resfriamento, compressão, expansão, etc.).

A base dos processos de refino é comumente constituída pela sequência destilação *flash*, destilação atmosférica e destilação a vácuo. Outros exemplos de processos de separação em uma refinaria são:

- Desparafinação de lubrificantes – cristalização;
- Tratamento de gases do refino para separar gases ácidos – absorção gás-líquido;
- Desaromatização a furfural, Desoleificação a MBIC e extração de aromáticos – absorção líquido-líquido;
- Estabilização de Nafta – destilação.

### **II.4.1 – Destilação**

A unidade de destilação é, normalmente, a primeira etapa do processamento do petróleo, baseia-se em uma separação física, através da ação da temperatura e pressão sobre os componentes do óleo cru (hidrocarbonetos e impurezas), e fundamentado nas diferenças dos seus pontos de ebulição.

A partir de uma corrente de entrada são obtidas várias correntes de saída, que serão submetidas a operações unitárias, utilizando diversos equipamentos como trocadores de calor,

fornos e colunas de fracionamento. A esse conjunto são denominadas unidades de destilação. As mais comumente encontradas em refinarias, de acordo com Abadie (2003), são:

- Unidade de destilação atmosférica (UDA):

O óleo cru passa pelo processo de dessalgação, para remoção de sais corrosivos e de água, e depois é aquecido em trocadores de calor e fornos, onde grande parte da carga é vaporizada, seguindo então para a coluna de destilação à pressão atmosférica. Na coluna há o fracionamento em correntes de GLP, naftas, querosenes, gasóleo leve e resíduo atmosférico (RAT). Com exceção do RAT, que será destinado à seção de vácuo para o desmembramento em cortes básicos, os demais produtos podem ser tratados como produto acabado ou ser enviados para *blends* ou *pools*, que são misturas de correntes de processos de forma a especificar determinadas características dos derivados de petróleo.

A unidade é constituída de equipamentos de pré-aquecimento, dessalgação, fornos e torres. As condições de operação da torre dependem das propriedades do óleo e produtos acabados (quantidades e qualidades desejadas).

- Unidade destilação a vácuo (UDV):

Na destilação a vácuo, a corrente menos volátil proveniente da destilação atmosférica, o RAT, é fracionada e é submetida ao processo de destilação sub-atmosférica. Quanto menor a pressão, menor é a temperatura de ebulição de uma determinada substância, o que é importante para a destilação das frações mais pesadas para permitir a separação a temperaturas menores, sem a decomposição dos hidrocarbonetos e sem a formação de coque. O vácuo é obtido através de ejetores a vapor ou bombas de vácuo, além de condensadores barométricos. Há também injeção de vapor na base da coluna (vapor de retificação) com o objetivo de reduzir a pressão parcial dos hidrocarbonetos, facilitando a sua evaporação. Nas colunas de destilação atmosférica a injeção de vapor de retificação também é comum.

Nas unidades de vácuo para a produção de combustíveis, os produtos obtidos são o gasóleo médio, o gasóleo pesado e o resíduo de vácuo (RV), que normalmente seguem para unidades de Craqueamento Catalítico, Hidrocraqueamento ou Coqueamento Retardado, com o objetivo de transformar em derivados de maior valor agregado. Os produtos obtidos de unidades voltadas para a produção de óleos lubrificantes básicos são: *Spindle*, Neutro Leve, médio e pesado, *Bright Stock* e *Cylinder Stock*.

## **II.4.2 – Extração líquido-líquido**

Wauquier (2000) define a extração líquido-líquido como uma técnica de separação baseada na diferença da solubilidade entre os componentes de uma mistura homogênea em um solvente apropriado. A adição de um solvente parcialmente miscível à carga gera uma segunda fase líquida no sistema, na qual os componentes mais solúveis são seletivamente transferidos. As fases são normalmente separadas por decantação, seguida pela eliminação do solvente, gerando duas frações cujas composições dependem dos parâmetros de extração.

A extração é normalmente aplicada em processos onde a destilação simples não provém uma solução economicamente satisfatória, especialmente em casos de azeotropia, ou em casos em que a diferença de volatilidade dos componentes da mistura é muito pequena. A extração através de solventes também é amplamente utilizada na separação de componentes pelas suas famílias químicas, já que há uma forte relação entre a solubilidade com a natureza química das substâncias.

Na Indústria do petróleo, tem-se usado amplamente os processos de extração, como nos casos de desaromatização de gasóleos e lubrificantes, a desasfaltação (apresentado no item II.4.3 – a seguir) e extração de BTX (benzeno, tolueno e xileno) de aromáticos.

O processo de extração por solventes pode ser subdividido em duas principais etapas: a própria extração em si, podendo ser um processo contínuo ou em bateladas; e a regeneração do solvente, em que este é separado dos componentes solubilizados, normalmente por destilação ou simples decantação (WAUQUIER, 2000).

Define-se como refinado a fase pobre em solvente, e o extrato a fase rica em solvente e nas substâncias solúveis neste. A extração pode ser realizada em um único estágio, similar a um *flash* na destilação, sendo possível a configuração em co-corrente ou em contra-corrente, de forma a fornecer ao refinado a especificação adequada de pureza, com um rendimento limitado. O tipo contra-corrente é usualmente mais aplicado por ser mais econômico para o solvente. A extração em contra-corrente com refluxo (interno ou externo) possui grande eficiência e, dentro de certas condições, fornece a pureza e o rendimento desejados para o refinado e o extrato.

A recuperação do solvente normalmente é baseada na vaporização do mesmo, podendo ser em um único estágio, ou em diversos estágios de pressão e temperatura. Um

maior número de estágios permite uma integração energética mais efetiva, levando a uma grande recuperação de calor. Os processos de recuperação tradicional, normalmente envolvem uma elevada demanda energética, correspondente aos calores de vaporização do solvente e posterior condensação do mesmo. Um processo que vem sendo desenvolvido de forma a minimizar os gastos energéticos com a mudança de fase do solvente consiste em operar em condições supercríticas. O propano, por exemplo, possui temperatura crítica de 96,75°C e pressão crítica de 4.256,7 kPa (42,00 atm) e o butano, temperatura crítica de 152,05°C e pressão de 2.796,62 kPa (27,60 atm), que não são condições de operação difíceis de serem atingidas em uma planta de uma unidade de refino (RODRIGUES, 2009).

Os internos das torres de extração utilizados no processo, segundo Wauquier (2000) devem promover uma grande área de contato entre as fases de forma a promover uma efetiva transferência de massa. Também deve propiciar a formação de filmes de líquido de pequena profundidade para evitar perdas de eficiência dos processos de difusão de massa e minimizar a dispersão do perfil de velocidades em cada fase, para que o tempo de contato seja o mais homogêneo possível.

#### **II.4.3 – Desasfaltação com Propano**

O processo de desasfaltação é um exemplo de extração muito utilizado no refino de petróleo. É empregada a ação de um solvente, normalmente o propano líquido, em alta pressão e utilizando como carga o resíduo de destilação a vácuo ou petróleos extremamente pesados, para obter um gasóleo de alta viscosidade (óleo desasfaltado), e como subproduto o Resíduo Asfáltico.

O óleo desasfaltado é composto basicamente por parafinas e resinas (composição essencialmente aromática). O Resíduo Asfáltico é formado por resinas e asfaltenos que não foram solubilizados no solvente.

O solvente mais comumente utilizado é o propano, e o processo denominado desasfaltação a propano é constituído das principais seções: extração, retificação do refinado, retificação do extrato e recuperação do solvente, descritos conforme Garcia (2008).

- **Extração**: a carga é alimentada na seção superior da torre extratora e o solvente entra próximo à base. Através da diferença de solubilidade entre os dois líquidos, no contato

entre eles são formadas duas fases distintas, de densidades diferentes. A fase de baixa densidade, rica em solvente sai no topo da coluna, composta de propano e óleo desasfaltado, é conhecida como fase extrato. A outra fase é retirada pelo fundo da coluna, composta de asfalto e de uma pequena quantidade de propano, pobre em solvente e de alta densidade, conhecida como refinado.

- Retificação do Refinado: o refinado após deixar a extratora é submetido ao processo de vaporização, onde quase todo o propano é vaporizado, e é enviado para retificação para eliminar o teor residual de propano, através da injeção de vapor da água, e obter o asfalto retificado.
- Retificação do Extrato: processo de recuperação do solvente em torre de *flash*. O propano pode ser vaporizado progressivamente em consecutivas torres.
- Recuperação do solvente: o solvente oriundo das retificações e vaporizações deve ser novamente liquefeitos para retornar ao processo.

As principais variáveis operacionais relacionadas com o processo de desasfaltação do resíduo de vácuo são razão solvente/carga e temperatura. A relação solvente/carga tem um importante papel no processo de desasfaltação. Ela é influenciada pela característica da carga e a qualidade desejável dos produtos. Para cada tipo de carga haverá uma razão solvente/carga ótima para uma operação eficiente e econômica. A elevação da relação solvente/óleo normalmente melhora a qualidade de óleo desasfaltado para um dado rendimento. É muito importante procurar a relação ótima no projeto da planta. (ABADIE, 2003).

## **II.5 – Derivados do petróleo**

O fracionamento atmosférico do petróleo gera diversos cortes utilizados principalmente como combustível, como: o Gás Combustível, utilizados em fornos; o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), de comum aplicação como combustível para a cocção; a Nafta, matéria prima da indústria petroquímica e composto do *pool* de gasolina de uma Refinaria; o Querosene usado na aviação e iluminação e os Gasóleos atmosféricos que serão convertidos em diesel (ABADIE, 2003). Neste tópico serão detalhadas as características das frações processadas e as obtidas nas simulações das unidades de destilação a vácuo e extração com propano, desenvolvidas neste trabalho.

### **II.5.1 – Resíduo atmosférico**

De acordo com Abadie (2003) o resíduo atmosférico (RAT) é a fração mais pesada obtida da unidade de destilação atmosférica, e com temperatura de destilação aproximadamente superior a 420°C. O RAT é composto das frações de gasóleos médios e pesados, além do Resíduo de Vácuo (RV). Esta corrente é utilizada como fração de alimentação da coluna de destilação a vácuo.

Em unidades que não possuem Destilação a Vácuo, o Resíduo Atmosférico é utilizado na produção de cimentos asfálticos de petróleo, óleo combustível, ou como carga de Unidades de Coqueamento Retardado, para a conversão em produtos de maior valor agregado (ABADIE, 2003).

### **II.5.2 – Óleos Lubrificantes**

Em relação ao processo de obtenção, os óleos lubrificantes podem ser: destilados, que são cortes laterais da torre de vácuo, ou residuais, que são obtidos da torre de vácuo. Levando-se em conta a predominância dos tipos básicos de hidrocarbonetos existentes nos lubrificantes, eles podem ser classificados em: parafínicos, naftênicos, aromáticos e asfálticos (VALLE, 2007).

De acordo com a Portaria ANP nº 129, de 30/07/1999 (DOU 02/08/1999), da Agência Nacional do Petróleo, os óleos lubrificantes básicos provenientes do refino do petróleo têm como finalidade diminuir o atrito e o desgaste entre superfícies metálicas ou plásticas que se movam uma contra a outra. Usualmente são adicionados aditivos químicos com a finalidade de atender as necessidades as quais se destinam. São características regulamentadas: cor, viscosidade cinemática @40°C e @100°C, índice de viscosidade, ponto de fulgor, ponto de fluidez, índice de acidez total, cinzas, resíduo de carbono Ramsbottom, corrosividade ao cobre, estabilidade à oxidação, emulsão e perda por evaporação. Os óleos lubrificantes básicos, comercializados no Brasil, são listados na Tabela II.3.

Tabela II.3 – Óleos lubrificantes básicos comercializados no Brasil. (Fonte: ANP)

<b>ÓLEO</b>	<b>ABREVIACÃO</b>
Parafínico Spindle 09	PSP 09
Parafínico Neutro Leve 30	PNL 30
Parafínico Neutro Médio 55	PNM 55
Parafínico Neutro Médio 80	PNM 80
Parafínico Neutro Pesado 95	PNP 95
Parafínico Bright Stock 30	PBS 30
Parafínico Bright Stock 33	PBS 33
Parafínico Turbina Leve 25	PTL 25
Parafínico Turbina Pesado 85	PTL 85
Parafínico Cilindro 45	PCL 45
Parafínico Cilindro 60	PCL 60
Naftênico Hidrogenado 10	NH 10
Naftênico Hidrogenado 20	NH 20
Naftênico Hidrogenado 30	NH 30

Fonte: Portaria ANP N°129, de 30.7.1999 – DOU 2.8.1999 – Republicada DOU 30.9.1999

As abreviações são estabelecidas usando o seguinte critério:

- a) Código alfanumérico de duas ou três letras e dois ou três números.
- b) A primeira letra “P” ou “N” indica se o óleo é Parafínico ou Naftênico respectivamente.
- c) A letra ou letras seguintes resumem os nomes dos óleos.
- d) Os números expressam a viscosidade cinemática típica a 40°C de cada um dos óleos.

Este trabalho tem como objetivo a produção de óleos básicos lubrificantes, respeitando as especificações de viscosidade conforme estabelecidos pela portaria.

Segundo Valle (2007), os critérios requeridos para a escolha de um óleo lubrificante para aplicação na indústria, com base no parâmetro de viscosidade são: velocidade de rotação, pressão (carga), temperatura de utilização, folgas mecânicas e acabamento.

Outro parâmetro também importante para a escolha do lubrificante é o índice de acidez total que impacta na escolha do material utilizado para a construção dos equipamentos, já que está diretamente associado à corrosividade do petróleo.

### **II.5.3 – Resíduo de vácuo**

O Resíduo de Vácuo (RV), de acordo com Abadie (2003), é o corte mais pesado do petróleo, que já não é mais processado por destilação e possui diversas aplicações, sendo a mais antiga a utilização como óleo combustível para a geração de energia térmica. O RV pode ser empregado como matéria prima em diversos processos, sendo enviado para unidade de coqueamento retardado (a fim de gerar mais diesel) e desasfaltação a propano. Dependendo do petróleo, é possível obter asfalto direto da destilação a vácuo, a partir do RV.

### **II.5.4 – Óleo Desasfaltado**

O óleo desasfaltado, segundo Araújo *et al.* (2011), provém dos processos de desasfaltação que consistem na extração de correntes pesadas (como o Resíduo de Vácuo, ou Resíduo Atmosférico) com um solvente adequado. Normalmente são utilizados n-propano e n-butano. A utilização de solventes mais leves leva a um menor rendimento de óleo desasfaltado, devido à menor transferência das resinas para a fase refinado. O óleo desasfaltado, nas refinarias, é normalmente utilizado como carga de processos de conversão ou como óleo combustível.



## **Capítulo III – MODELAGEM TERMODINÂMICA**

### **III.1 – O Software UniSim Design®**

O UniSim Design ® (versão 2006) desenvolvido pela Honeywell é o programa de simulação de processos utilizado neste trabalho. É um programa de grande robustez que reproduz as condições operacionais de uma unidade de processamento da indústria química ou de petróleo. O UniSim Design é um simulador do tipo sequencial-modular, o que significa que o programa calcula as operações unitárias individualmente, alimentando as operações unitárias seguintes com os dados das correntes de processo, em uma sequência estabelecida. É capaz de reproduzir simulações estáticas, ou seja, condições em regime estacionário, incluindo operações de otimização, além de simulações dinâmicas, que levam em consideração as variações das propriedades no tempo.

O programa possui uma base robusta de cálculo de propriedades de compostos químicos fornecendo dados termodinâmicos, físicos e predição de propriedades de transporte para hidrocarbonetos, não-hidrocarbonetos, petroquímicos e outras substâncias, além de permitir a substituição de propriedades específicas para cálculos mais precisos. Há a possibilidade da inserção de substâncias hipotéticas através de métodos estimativos de propriedades, por meio da extrapolação de dados ou inserção de curvas de propriedades termodinâmicas.

O UniSim Design também possui um módulo de manipulação de óleo em que podem ser inseridos dados de uma amostra (petróleo, *blend*, fração ou derivado, por exemplo) para a criação de pseudocomponentes e adicioná-los a um pacote de fluidos existente.

### **III.2 – Modelos Termodinâmicos**

Todos os dados necessários neste trabalho pertencentes a componentes puros e os cálculos de propriedades físicas estão contidos no pacote de fluidos do UniSim Design. O pacote de fluidos possui métodos de cálculo de propriedades baseado em equações de estado, modelos de atividade, modelos Shao Seader (baseados em modelos empíricos), modelos de pressão de vapor (K-value), além de modelos específicos como pacotes de amina e eletrólitos.

As equações e relações enunciadas a seguir representam um memorial de cálculo do simulador de processo utilizado neste trabalho. O software em questão disponibiliza uma grande variedade de modelos termodinâmicos para cálculo das variáveis necessárias. A descrição neste estudo tem como foco os modelos e equações selecionados para modelar o sistema proposto neste trabalho, que trabalha principalmente com hidrocarbonetos em condições de operação brandas.

- Equações de estado

A equação de estado utilizada para a caracterização dos componentes deste trabalho foi a de Peng-Robinson, que é um modelo ideal para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor, assim como para o cálculo de densidades para sistemas de hidrocarbonetos. Algumas melhorias foram incorporadas ao modelo original, pela Aspentech, de modo a estender a aplicabilidade e melhorar a predição de sistemas de pequenos desvios da idealidade.

A equação de Peng-Robinson contida no software contém parâmetros de interação binária para todos os pares de hidrocarbonetos do seu banco de dados, além de vários pares de hidrocarbonetos/ não-hidrocarbonetos.

As equações cúbicas de estado são modelos empíricos que podem ser escritas da forma genérica da Equação 2, de acordo com Aspen Technology (2005):

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

onde  $u$  e  $w$  são constantes. A equação de estado também pode ser escrita na forma do fator de compressibilidade:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (3)$$

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (4)$$

Para a forma específica para a equação de Peng-Robinson, as constantes  $u$  e  $w$  assumem os valores de 2 e -1, respectivamente, e apresentado a seguir. A equação para o fator de compressibilidade é apresentada na Eq. 6.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b) + b(V-b)} \quad (5)$$

$$Z^3 - (Bu - B - 1)Z^2 + (B^2w - B^2u - Bu + A)Z - (AB + wB^2 + wB^3) = 0 \quad (6)$$

De acordo com Aspen Technology (2005):

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

$$a_i = 0,457235 \frac{(RT_{c,i})^2}{P_{c,i}} \sqrt{1 + m_i (1 - T_{r,i}^{0,5})} \quad (8)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (9)$$

$$b_i = 0,077796 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} m_i &= 0,37464 + 1,54266\varpi_i - 0,26992\varpi_i^2 \quad \therefore \varpi < 0,49 \\ &= 0,37964 + (1,4850 - (0,16442 - 1,0167\varpi_i)\varpi_i)\varpi_i \quad \therefore \varpi > 0,49 \end{aligned} \quad (11)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad e \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (12)$$

Os parâmetros  $a$  e  $b$  (Equações 9 e 7, respectivamente) são constantes empíricas características para cada tipo de substância. O parâmetro “a”, também conhecido como parâmetro de energia, está relacionado à coesão das moléculas decorrente das forças de atração intermolecular. O parâmetro “b”, por sua vez, representa a influência do empacotamento das moléculas, também chamado de co-volume.

- Entalpia

As entalpias das correntes no simulador são calculadas a partir dos modelos termodinâmicos rigorosos, conforme as equações a seguir:

$$\frac{H - H^{ID}}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{RT_{\infty}} \int_0^V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (13)$$

onde a condição de referência para a entalpia do gás ideal ( $H^{ID}$ ) utilizada pelo UniSim Design é igual à entalpia de formação de gás ideal a 25°C.

Para a equação de estado de Peng-Robinson, pode ser demonstrado que a equação acima se reduz à forma:

$$\frac{H - H^{ID}}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{2^{1.5} bRT} \left[ a - T \frac{da}{dT} \right] \ln \left( \frac{V + (2^{0.5} + 1)b}{B + (2^{0.5} - 1)b} \right) \quad (14)$$

O método de Lee e Kesler para a determinação da entalpia das substâncias é resultante de um esforço para estender a aplicação de modelos anteriores para temperaturas inferiores a 80% da temperatura reduzida (razão entre a temperatura e a temperatura crítica em escala absoluta). O modelo de Lee-Kesler expressa o fator de compressibilidade conforme definido em Aspen Technology (2005):

$$Z = Z^0 + \frac{\omega}{\omega_r} (Z^r - Z^0) \quad (15)$$

onde  $Z^0$  é o fator de compressibilidade de um fluido simples e  $Z^r$ , de um fluido de referência.

Lee e Kesler escolheram a forma reduzida da equação de estado de BWR (Benedict-Webb-Rubin) para representar  $Z^0$  e  $Z^r$ .

$$Z = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{D}{T_r^3 V_r^3} \left( \beta - \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp \left( - \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad (16)$$

onde:

$$V_r = \frac{VP_C}{RT_C} \quad (17)$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^4} \quad (18)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} - \frac{c_3}{T_r^3} \quad (19)$$

$$D = d_1 - \frac{d_2}{T_r} \quad (20)$$

As constantes das equações acima foram determinadas usando-se dados experimentais de compressibilidade e entalpia para dois conjuntos de constantes, sendo um para o fluido simples ( $\omega^0=0$ ) e um para o fluido de referência ( $\omega^r=0,3978$ , n-octano). Desta forma, as variações de entalpia, segundo o modelo de Lee-Kesler, são computadas da forma definida por Aspen Technology (2005):

$$\frac{H - H^{ID}}{RT_c} = T_r \left\{ Z - 1 - \frac{b_2 + 2\frac{b_3}{T_r} + 3\frac{b_4}{T_r^2}}{T_r V_r} - \frac{c_2 - 3\frac{c_3}{T_r^2}}{2T_r V_r^2} - \frac{d_2}{5T_r V_r^5} + 3E \right\} \quad (21)$$

$$E = \frac{c_4}{2T_r^3 \gamma} \left\{ \beta + 1 - \left( \beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \right\} \exp \left( -\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad (22)$$

- **Propriedades Físicas e de Transporte**

As propriedades físicas e de transporte calculas pelo software, utilizadas nas simulações deste trabalho, são a viscosidade, a massa específica, a condutividade térmica e a tensão superficial. Os modelos utilizados para os cálculos destas propriedades devem ser pré-selecionados de forma a se obter a melhor adequação à realidade do sistema simulado, aplicando-se sempre as correlações adequadas às suas faixas de validação.

O volume específico de líquidos saturados é obtido através do uso direto das equações de estado. Componentes hipotéticos gerados no ambiente de caracterização de óleos têm suas massas específicas calculadas a partir de correlações internas ou geradas através de curvas de

dados de entrada. Dada a densidade da fase *bulk*, as massas específicas dos componentes hipotéticos são ajustadas de forma que:

$$\rho_{bulk} = \left( \sum x_i / \rho_i \right)^{-1} \quad (23)$$

A densidade da fase bulk é ajustada por simples aditividade por se tratar de pseudocomponentes caracterizados por hidrocarbonetos em que os efeitos de polaridade e variação volumétrica das misturas são mínimos.

O modelo do cálculo da viscosidade é selecionado em função das características do fluido e de sua fase. Os modelos utilizados para o cálculo de viscosidade de hidrocarbonetos leves e hidrocarbonetos pesados na fase vapor são baseados no modelo de Ely & Hanley (ELY, JAMES H., HANLEY, H. J. M., 1981). Este modelo preditivo é usado para estimar a viscosidade de fluidos apolares puros e misturas e é baseado no princípio dos estados correspondentes e requer apenas os dados das constantes críticas e do fator acêntrico de Pitzer para cada componente.

Para hidrocarbonetos líquidos pesados, o software utiliza o método de Twu para a estimativa da viscosidade (TWU, C.H., 1985). Este modelo também é baseado no princípio dos estados correspondentes, porém correlaciona a viscosidade com n-alcenos como fluido de referência. Em seu trabalho, Twu descreve relações matemáticas para a predição de viscosidades cinemáticas em temperaturas estabelecidas, para n-alcenos, em função de sua temperatura normal de ebulição, temperatura crítica e sua massa específica.

A seleção do modelo de cálculo das condutividades térmicas também dependerá da substância e sua fase. Para sistemas de hidrocarbonetos, o modelo dos estados correspondentes proposto por Ely e Hanley é usado. O método calcula a propriedade a partir do peso molecular, fator acêntrico e da condutividade térmica ideal para cada componente (ELY, JAMES H., HANLEY, H. J. M., 1983). Estes parâmetros são tabelados para todos os componentes do banco de dados do software ou podem ser calculados para componentes hipotéticos.

A tensão superficial para sistemas de hidrocarbonetos é calculada usando uma forma modificada da equação de Brock e Bird. A equação apresenta a tensão superficial em função de propriedades críticas e propriedades reduzidas:

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} \left[ 0,1207 \left( 1 + \frac{T_{eb,R} \cdot \ln(P_c)}{1,0 - T_{eb,R}} \right) - 0,281 \right] \cdot (1 - T_R)^a \cdot b \quad (24)$$

onde a e b são parâmetros de adequação para cada classe química, incluídas no banco de dados do programa.

A capacidade calorífica é calculada a partir do modelo rigoroso, determinado pela equação a seguir:

$$C_p - C_v = T \cdot \frac{(dP/dT)_v}{(dV/dT)_p} \quad (25)$$

- Regras de mistura

As propriedades de uma mistura de componentes químicas podem ser classificadas como aditivas e não-aditivas. Define-se como uma propriedade de mistura aditiva aquela que representa o somatório da contribuição dos diversos componentes que constituem a mistura em uma determinada base: volumétrica, mássica ou molar. Para uma propriedade  $P$  e uma fração  $f$  volumétrica, mássica ou molar de um componente  $i$ , define-se a propriedade da mistura  $P_M$  através da relação:

$$P_M = \sum_{i=1}^N P_i f_i \quad (26)$$

A densidade, a massa específica, e a porcentagem vaporizada em volume de uma curva PEV são exemplos de propriedades aditivas em base volumétrica. Qualquer propriedade cuja unidade seja expressa em base mássica é aditiva nesta base, como é o caso do teor de enxofre, poder calorífico, entalpia, entropia e grau API. As propriedades, quando expressas em base molar, são aditivas nesta base, como a massa molar, o volume molar, a entalpia molar e a pressão de vapor.

Existem propriedades que, em misturas, não refletem linearmente a contribuição de cada componente, sofrendo influências das interações intermoleculares, comportando-se de forma não-ideal. Desta forma existem metodologias específicas para prever o comportamento

de misturas. As equações da Tabela III.1 a seguir apresentam as equações para a determinação de algumas propriedades de mistura não-aditivas.

Tabela III.1 – Regras de aditividade de algumas propriedades

Propriedade	Regra de Aditividade	Eq
	$V_c = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3})^3$	(27)
Volume crítico	$V_{c_i} = \frac{Z_{c_i} RT_{c_i}}{P_{c_i}}$	(28)
	$Z_{c_i} = 0,2905 - 0,0851 \varpi_i$	(29)
Temperatura crítica	$T_c = \frac{1}{8V_c} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3})^3 (T_{c_i} T_{c_j})^{0,5}$	(30)
Pressão crítica	$P_c = (0,2905 - 0,085 \varpi) \frac{RT_c}{V_c}$	(31)
Capacidade calorífica	$c_p = (0,2905 - 0,085 \varpi) \frac{RT_c}{V_c}$	(32)
Condutividade térmica	$\lambda_{mix} = \left( \sum_{i=1}^N x_i \lambda_i^{1/3} \right)^3$	(33)

Os índices de mistura são correlações em funções da propriedade que são aditivas em base volumétrica. Define-se um índice para uma propriedade não aditiva, calculando-o para cada componente da mistura, obtendo-se o índice da propriedade para a mistura através da aditividade volumétrica dos índices. A propriedade da mistura é então conhecida aplicando-se a correlação inversa. Um exemplo da aplicação dos índices é para o cálculo da viscosidade da mistura.

- Destilação

O princípio operacional de uma coluna de destilação se baseia no equilíbrio de fases por meio de um gradiente de temperatura criado por uma fonte de resfriamento (condensadores ou refluxos circulantes – *pumparounds*) que causam um escoamento descendente de uma corrente fria e uma corrente de fluido quente ascendente, gerado por uma fonte quente, que pode ser um refulvedor ou um forno de carga, por exemplo. O equilíbrio



entre as fases se dá pela transferência de massa e de calor entre as correntes dentro de uma coluna, através de seus internos que promovem o contato adequado das fases, podendo ser pratos ou recheios.

Os modelos termodinâmicos para a modelagem de uma coluna de fracionamento são definidos a partir de modelos de balanço de massa e energia, somatório unitário das frações molares e equações de equilíbrio líquido-vapor. A Figura III.1 apresenta um modelo genérico de um estágio de equilíbrio de uma torre de destilação. A simbologia utilizada na figura pode ser consultada na seção de nomenclatura deste trabalho.

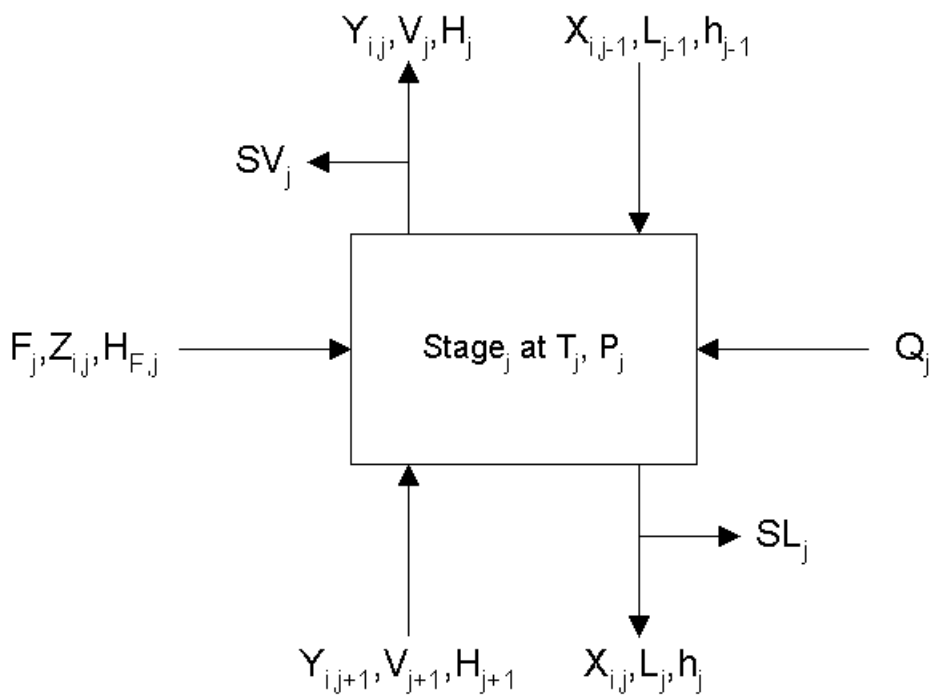


Figura III.1 – Modelo genérico de equilíbrio de um estágio de uma torre de fracionamento

Considerando que uma coluna de fracionamento é um somatório de estágios de equilíbrio consecutivos, pode-se definir termodinamicamente um sistema de destilação a partir das seguintes equações:

Balanço Material Global:

$$F_j + L_{j-1} - (L_j + SL_j) - (V_j + SV_j) = 0 \quad (34)$$

Balço Material por componente:

$$F_j z_{i,j} + L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} Y_{i,j+1} - (L_j + SL_j) x_{i,j} - (V_j + SV_j) y_{i,j} = 0 \quad (35)$$

Balço Energético:

$$F_j H_{F,j} + Q_j + L_{j-1} h_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1} - (L_j + SL_j) h_j - (V_j + SV_j) H_j = 0 \quad (36)$$

Relação de Equilíbrio:

$$\eta_{i,j} K_{i,j} x_{i,j} (V_j + SV_j) - (V_j + SV_j) y_{i,j} + (1 - \eta_{i,j}) V_{j+1} y_{i,j+1} = 0 \quad (37)$$

Somatório das frações molares:

$$\sum_{i=1}^N y_{i,j} = 0 \quad (38)$$

Define-se este conjunto de equações governantes como modelo MESH – balanço de massa (M), equações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S) e balanço energético ou de entalpia (H). Existem diversos modelos para cálculo de equilíbrio de um sistema de destilação, tanto analíticos, quanto empíricos e gráficos. Os softwares comerciais normalmente possuem rotinas de cálculo específicas, capazes de representar estas operações unitárias com um grande grau de precisão. O solver utilizado neste trabalho foi o Hysim Inside-Out, capaz de lidar com parâmetros de eficiência de fracionamento, retiradas laterais, refluxos-circulantes, retificadoras laterais e escoamento trifásico.

## **Capítulo IV – SIMULAÇÃO**

### **IV.1 – Modelagem computacional do resíduo atmosférico**

A fração de resíduo atmosférico e as demais frações provenientes do óleo cru possuem complexa composição, sendo utilizados métodos de caracterização convencionais e modernos, que buscam identificar melhor as suas propriedades. Diversos modelos matemáticos para caracterização dos cortes a partir de algumas propriedades básicas são incorporados aos simuladores de processo, como no UniSim Design, utilizado neste projeto, e que foram descritos no capítulo de modelagem termodinâmica.

Identificar as frações em termos dos seus componentes puros, ainda que fosse possível resultaria em um número tão grande de componentes, que inviabilizaria o cálculo de equilíbrio líquido-vapor em programas computacionais. O método convencional, muito utilizado na indústria do óleo e gás, é baseado no agrupamento de componentes, os denominados pseudocomponentes, definido por seu (pseudo) ponto de ebulição e por alguns parâmetros adicionais, principalmente pela massa específica, massa molar ou viscosidade. As demais propriedades físicas necessárias para cálculos de simulação são determinadas conforme os modelos matemáticos de predição de propriedades descritos no capítulo anterior.

Para a criação dos pseudocomponentes, primeiro insere-se os dados da curva PEV (obtida experimentalmente) e as propriedades físicas (massa específica e viscosidade em duas temperaturas). Posteriormente, determina-se os pseudocomponentes que criados para determinados intervalos de temperatura de forma que a curva PEV criada esteja adequada aos dados originais.

Para as simulações, será analisado o Resíduo Atmosférico oriundo de uma mistura de petróleo Marlim, da Bacia de Campos (RJ), e do petróleo Árabe Leve, produzido na Arábia Saudita, na proporção mássica de 4:1. Esta carga de referência foi utilizada em virtude da disponibilidade dos dados fornecidos pela Petrobras. A Tabela IV.1 e a Tabela IV.2, definem as propriedades do Resíduo Atmosférico utilizadas neste trabalho.

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

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Densidade (70/4°C)	0,8354
Viscosidade @ 40°C (cSt)	135,8
Viscosidade @ 100°C (cSt)	13,36

Tabela IV.2 – Curva de destilação PEV do Resíduo Atmosférico Árabe Leve/Marlim

<b>% Mássica Vaporizada</b>	<b>T (°C)</b>
0	351
5	387
10	405
20	437
30	470
40	499
50	527
60	552
70	577
80	604
90	638
95	667
Fim	728

Na ferramenta de manipulação de óleos (*Oil Manager*) da base de simulação do software UniSim Design, foram inseridas as propriedades e os dados da curva PEV do Resíduo Atmosférico, após ter sido selecionada a equação de estado de Peng-Robinson, que é um modelo ideal para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor de hidrocarbonetos. Na ferramenta *Cut/ Blend* (utilizada para compor os pseudocomponentes de um óleo, fração ou mistura) foram definidos seis pseudocomponentes com ponto de ebulição até 400°C, dez com ponto de ebulição até 600°C e cinco com ponto de ebulição acima de 600°C. Os resultados obtidos estão representados na Tabela IV.3 e na Figura IV.1.

A Figura IV.1 representa as curvas de destilação PEV. A curva vermelha (“*Calc TBP*”) representa os dados inseridos no programa (apresentados na Tabela IV.2) e a curva indicada em verde (“*Input*”), foi calculada pelo UniSim Design. A comparação entre as duas apresenta resultados com uma precisão satisfatória para a caracterização do RAT em relação aos valores reais, quanto ao número de pseudocomponentes definidos.

Tabela IV.3 – Pseudocomponentes e suas principais propriedades.

<b>Pseudocomponente</b>	<b>Ponto de ebulição normal (°C)</b>	<b>Massa molar (g/gmol)</b>	<b>Massa específica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Viscosidade a 40°C (cP)</b>	<b>Viscosidade a 100°C (cP)</b>
NBP_355	355,2	337,0	774,0	14,132	2,446
NBP_363	363,4	345,1	776,4	15,056	2,563
NBP_372	371,6	358,0	780,1	16,675	2,762
NBP_380	379,8	370,5	783,6	18,446	2,973
NBP_388	388,0	382,8	787,1	20,454	3,204
NBP_396	396,2	395,2	790,6	22,735	3,457
NBP_410	409,6	418,8	795,5	26,471	3,852
NBP_430	429,9	455,6	803,0	33,901	4,581
NBP_450	450,0	493,3	810,5	44,353	5,511
NBP_470	470,3	532,6	818,1	59,701	6,734
NBP_490	490,1	571,1	825,5	81,462	8,269
NBP_510	510,1	609,8	832,7	113,506	10,250
NBP_530	530,3	650,1	839,9	163,590	12,925
NBP_550	550,0	690,4	846,8	239,845	16,413
NBP_570	569,9	732,2	853,6	362,020	21,127
NBP_590	589,7	775,5	860,2	487,089	27,494
NBP_612	611,6	826,8	867,4	598,995	37,500
NBP_638	637,6	888,2	875,7	783,331	55,631
NBP_662	661,5	938,3	882,7	1004,026	79,665
NBP_687	687,4	994,6	890,3	1354,458	122,158
NBP_714	714,1	1048,4	897,4	1842,551	188,564

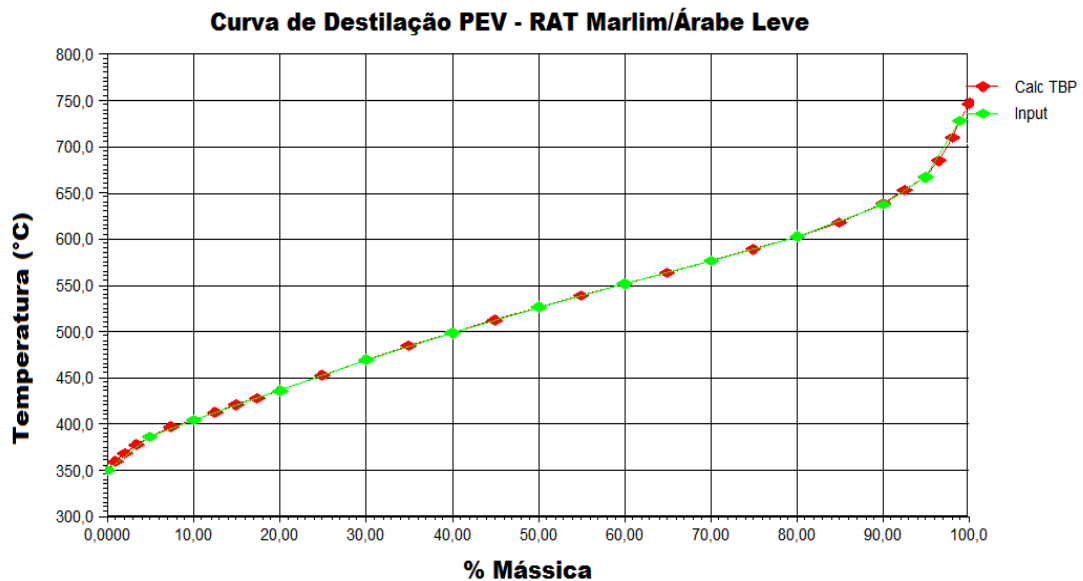


Figura IV.1 - Curva de destilação PEV do Resíduo Atmosférico de Marlim e Árabe Leve (4:1)

## IV.2 – Condições Operacionais da Coluna de Destilação a Vácuo

A etapa após a definição dos pseudocomponentes consiste na definição das variáveis necessárias para a operação unitária no simulador, como a temperatura, a pressão, a vazão mássica ou molar e a composição das correntes de alimentação. Além disto, também é necessário definir as condições operacionais da coluna de destilação a vácuo como a pressão de topo e a perda de carga dos estágios e as especificações desejadas que serão responsáveis pela eficiência do processo, neste caso, as viscosidades de retirada dos óleos lubrificantes.

### IV.2.1 – Carga

Os dados operacionais deste trabalho foram os mesmos utilizados no projeto “Estudo de viabilidade de separação do RAT através da destilação a vácuo” de Jungmann e Salles (2009). O mesmo RAT, ou seja, um resíduo atmosférico com a mesma composição foi utilizado neste trabalho, entretanto os pseudocomponentes gerados se diferenciam do trabalho de referência, pelo fato de, neste estudo, ter sido optado por trabalhar com pseudocomponentes com temperatura de ebulição entre os limites da curva de destilação do RAT. Jungmann e Salles (2009) optaram por considerar pseudocomponentes com temperatura

de ebulição inferior ao ponto de ebulição inicial do resíduo atmosférico. Neste trabalho, os óleos básicos lubrificantes obtidos são diferentes dos de Jungmann e Salles, com o objetivo de atender as especificações de viscosidade cinemática regulamentadas pela ANP.

O valor típico de pressão para colunas a vácuo “úmidas” empregado pela Petrobras nas proximidades da zona flash é de 15 kPa, de acordo com Abadie (1987). Denomina-se colunas “úmidas” aquelas que possuem injeção vapor de retificação, para a redução da pressão parcial dos hidrocarbonetos, facilitando sua vaporização.

Para temperatura de carga, foram consultados Wauquier (2000), Brasil (1987) e Szklo (1987), sendo indicado em todos os casos, um valor em torno de 400°C, correspondente a uma fração vaporizada de 0,4411 de acordo com o simulador. Entretanto, Jungmann e Salles (2009), viabilizaram a otimização da fração de vapor, variando a carga do ponto de bolha até o ponto de orvalho, em intervalos de 0,05 de fração vaporizada, monitorando a vazão mássica dos óleos lubrificantes e concluíram que a elevação da fração vaporizada da carga promoveu um aumento significativo na vazão mássica das retiradas. Portanto, de acordo com a referência 0,95 é a quantidade ideal de fração vaporizada, que representa a temperatura de 461,6°C. Consequentemente, uma maior temperatura de carga exigirá maior carga térmica dos refluxos circulantes da coluna.

A vazão de alimentação foi determinada a partir da produção anual de óleo básico parafínico de 750.000 m<sup>3</sup>/ano, de acordo com Jungmann e Salles (2009). A Tabela IV.4 e a Tabela IV.5 resumem as condições operacionais empregadas na simulação.

Tabela IV.4 – Condições operacionais da coluna de destilação a vácuo

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Temperatura	461,6°C
Pressão	15 kPa
Fração Vaporizada	0,95
Vazão	263,5 kg/h

Tabela IV.5 – Composição do RAT

<b>Pseudocomponentes</b>	<b>Fração mássica</b>
NBP_355	0,0088
NBP_363	0,0099
NBP_372	0,0114
NBP_380	0,0136
NBP_388	0,0168
NBP_396	0,0222
NBP_410	0,0631
NBP_430	0,0633
NBP_450	0,0600
NBP_470	0,0644
NBP_490	0,0700
NBP_510	0,0708
NBP_530	0,0770
NBP_550	0,0811
NBP_570	0,0794
NBP_590	0,0742
NBP_612	0,0841
NBP_638	0,0560
NBP_662	0,0327
NBP_687	0,0233
NBP_714	0,0179

#### **IV.2.2 – Vapor Superaquecido**

Na coluna de destilação a vácuo é injetado vapor superaquecido a fim de promover um refluxo adequado entre a zona de *flash* e a região de alimentação, parcialmente vaporizada, e diminuir a pressão parcial dos componentes facilitando o processo de separação. (PARKASH, 2003)

Foram adotados nessa simulação, valores de temperatura e pressão conforme recomendação de Abadie (1987), Wauquier (2000) e Brasil (1987), característicos de vapor superaquecido de baixa pressão. Jungmann e Salles (2009), realizaram um estudo para vazões de injeção de vapor de retificação entre 2 kg/h a 5 kg/h, na mesma condição de operação da coluna, em degressos de 0,5 kg/h, sendo que o único resultado que atingiu a convergência foi o



de 3 kg/h. Também foi observado que variações de 0,1 kg/h não causam significantes variações na vazão de lubrificantes.

Tabela IV.6 – Condições operacionais do vapor superaquecido

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Temperatura (°C)	150,0
Pressão (kPa)	15,0
Vazão (kg/h)	3,0

Com base no projeto de Jungmann e Salles (2009), como regra heurística, as orientações fornecidas por Brasil (1987) para as variáveis do topo e fundo para pressão utilizada em colunas úmidas está situada na faixa de 8,3 kPa a 11 kPa para o topo, sendo adotado 11 kPa. Para o fundo será considerado a pressão no topo adicionando a perda de carga por prato da torre, 0,25 kPa/prato.

Jungmann e Salles (2009) determinaram nove estágios de equilíbrio para a coluna de destilação a vácuo. Desta forma a pressão no fundo deve ser de 13,25 kPa.

Tabela IV.7 – Condições operacionais da coluna de vácuo

<b>Propriedade</b>	<b>Topo</b>	<b>Fundo</b>
Temperatura	-	370°C
Pressão	11,0 kPa	13,25 kPa
Vazão	3,0 kg/h	-

### **IV.2.3 – Especificações dos óleos lubrificantes**

Para atingir a convergência no simulador, é necessário zerar os graus de liberdade da torre, de acordo com a regra das fases, especificando alguns parâmetros específicos para a unidade desejada. Jungmann e Salles (2009) estimaram a vazão dos produtos da coluna de destilação a vácuo a partir de curvas de destilação ASTM D1160 dos óleos produzidos. Neste trabalho as vazões de retirada dos óleos básicos lubrificantes produzidos (neutro leve, neutro médio e neutro pesado) foram determinadas de forma inversa, sendo resultados da especificação das viscosidades cinemáticas dos cortes desejados.

A Portaria da ANP nº 129, de 30/7/1999 define as especificações de viscosidade cinemática de óleos básicos lubrificantes conforme a Tabela IV.8, a seguir. Os valores

indicados como “não informados” se referem às propriedades cujos valores devem ser anotados para registro, mas que não possuem seu valor absoluto regulamentado.

Tabela IV.8 – Especificação da viscosidade dos óleos básicos lubrificantes

<b>Óleo Básico Lubrificante</b>	<b>Viscosidade cinemática, cSt @ 40°C</b>	<b>Viscosidade cinemática, cSt @ 100°C</b>
Parafínico Neutro Leve 30	27 – 33	<b>não informado</b>
Parafínico Neutro Médio 55	50 – 62	<b>não informado</b>
Parafínico Neutro Pesado 95	94 – 102	<b>não informado</b>

O software UniSim Design, no ambiente de especificação de uma coluna de destilação Permite estabelecer as propriedades físicas das correntes de retirada da torre como uma especificação. Desta forma, foram estabelecidos os valores de viscosidade cinemática para o estágio da torre da onde o corte é removido.

A simulação da coluna de destilação a vácuo foi realizada de forma iterativa. A inserção das restrições de viscosidade de todas as correntes de retirada limita os graus de liberdade da simulação de tal forma que não é possível avaliar previamente se é possível produzir os óleos lubrificantes selecionados.

Desta forma, primeiro foi especificada a viscosidade cinemática do corte mais leve, o neutro leve, como o valor médio da faixa permitida segundo a Portaria da ANP, ou seja, 30 cSt @ 40°C. Para que se atinja a convergência da simulação, a vazão de retirada das demais correntes foi arbitrada, acompanhando a viscosidade cinemática das seções de retirada de produto.

Atingida a convergência do primeiro corte, partiu-se para a definição do segundo corte de lubrificante. O óleo básico parafínico lubrificante imediatamente mais pesado que o Neutro Leve é o Neutro Médio 55, com viscosidade cinemática @ 40°C variando de 50 cSt a 62cSt. Inicialmente tentou-se simular com o valor de viscosidade do prato de retirada do Neutro Médio como 56 cSt (valor intermediário), porém com este valor, o corte subsequente (Neutro Pesado) não teria a viscosidade adequada de acordo com a especificação, sendo maior que o 102 cSt.

Desta forma, prosseguiu-se reduzindo o valor da especificação da viscosidade do Neutro Médio, ainda dentro da sua faixa aceitável, de forma que a viscosidade do corte imediatamente inferior fosse reduzindo da mesma forma. Quando se diminui a valor da

especificação da viscosidade do Neutro Médio, a concentração dos pseudocomponentes mais pesados da faixa deste lubrificante vai reduzindo. Estes pseudocomponentes são então incorporados ao corte inferior, reduzindo a viscosidade do Neutro Pesado.

O valor que permitiu a especificação do Neutro Médio e que gerava uma vazão representativa de Neutro Pesado é para uma viscosidade de 52 cSt. Neste caso a viscosidade cinemática do Neutro Pesado foi estabelecida como o valor máximo admitido para a produção deste corte (102 cSt) de forma a maximizar sua produção.

Os resultados para a determinação das viscosidades cinemáticas dos cortes e os estágios de retirada dos mesmo, na coluna de destilação a vácuo, estão na Tabela IV.9.

Tabela IV.9 – Especificações dos óleos lubrificantes utilizados na simulação

<b>Óleo Básico Lubrificante</b>	<b>Viscosidade cinemática, cSt @ 40°C</b>	<b>Estágio de Retirada</b>
Parafínico Neutro Leve 30	30	2
Parafínico Neutro Médio 55	52	4
Parafínico Neutro Pesado 95	102	6

#### **IV.2.4 – Refluxo Circulante**

Para verificar a influência da remoção de calor através do refluxo circulante, ou *pumparound*, e o seu impacto sobre a viscosidade dos cortes, Jungmann e Salles (2009) simularam utilizando um a três refluxos circulantes ao longo da coluna de destilação a vácuo e concluíram que, com relação à viscosidade dos cortes, a adição de refluxos circulantes não produz benefícios que justificassem o seu aumento, sendo que o emprego de dois a três *pumparounds* só aumentaria os custos fixos e operacionais da unidade de vácuo. Outro fator importante a ser considerado no aumento dos refluxos, seria o crescimento na demanda de vapor a ser utilizada no processo. Por conseguinte, a unidade de destilação com apenas um refluxo circulante é a escolhida para o projeto. O refluxo circulante foi projetado para uma variação de temperatura de 50°C, valor típico de queda de temperatura. A corrente é retirada da segunda seção da coluna e retorna para a primeira seção. Desta forma, a primeira seção da coluna de vácuo se caracteriza como uma seção de troca térmica para a geração de um refluxo interno saturado, que trocará calor e massa com a corrente ascendente, levando ao fracionamento desejado das correntes de carga.

## **IV.3 – Condições Operacionais da Torre de Extração**

### **IV.3.1 – Solvente**

O tipo de solvente utilizado e sua composição são as variáveis mais importantes do processo de extração, pois serão determinantes para a qualidade do óleo extraído (fase refinado). De acordo com Wauquier (2000), dentre os solventes que podem ser utilizados (etano, propano, butano e pentano), o propano é o mais adequado para produção de lubrificantes, pois fornece o maior rendimento de óleo desasfaltado sem solubilizar os asfaltenos e resinas e não precipita o óleo médio.

A razão de solvente/ carga impacta na seletividade do processo, podendo ser significativamente melhorada com o aumento do volume de solvente alimentado. Essa variável deve ser otimizada na torre com o objetivo de determinar os valores em que a quantidade de solvente utilizada seja a menor possível e a quantidade recuperada maximizada. Rodrigues (2009), através de sucessivas simulações utilizando propano como solvente, determinou a melhor razão de solvente/ carga, que está de acordo com Waintraub (2000), variando de 9:1 a 12:1. A variação é analisada através da conversão de uma planta de desasfaltação a propano funcionando com recuperação de solvente convencional para uma planta de recuperação de solvente em condições supercríticas. No trabalho de Rodrigues (2009) foi estudado um processo de separação supercrítica, com o objetivo de se estudar um processo de regeneração do solvente com baixos custos energéticos. Desta forma, os parâmetros operacionais a simulação da coluna de extração estão otimizados para a operação nestas condições, o que leva à utilização da razão solvente/carga de 12:1.

Temperaturas mais brandas do solvente na alimentação favorecem o poder de solvência, devido ao aumento da tensão superficial. Para não se atingir a temperatura crítica do propano na carga, a temperatura de operação situa-se entre 55°C e 90°C. Rodrigues (2009), em seu trabalho, contempla toda a faixa, em sucessivas simulações, e identifica a temperatura ótima de 65°C.

Waulquier (2000) afirma que a pressão de operação dever ser mais elevada que a pressão crítica do solvente utilizado. Rodrigues (2009) confirmou em seu projeto, através de sucessivas simulações com diferentes pressões, que a variação não aumenta

significativamente o percentual recuperado de compostos leves. E que para o propano, a pressão ótima de operação é de 4.257 kPa (42,01 atm).

A Tabela IV.10 representa as propriedades físicas do solvente utilizado neste projeto, o propano, e a Tabela IV.11 resume as condições operacionais da coluna de extração deste projeto.

Tabela IV.10 – Propriedades físicas do propano puro

<b>Solvente</b>	<b>T<sub>eb</sub> (°C)</b>	<b>M (g/mol)</b>	<b><math>\rho</math> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>P<sub>c</sub> (kPa)</b>
<b>Propano</b>	-42,1	44,097	506,68	96,75	4.256,7

Tabela IV.11 – Condições operacionais do solvente

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Temperatura	65,0°C
Pressão	4.257 kPa
Vazão	2.001,6 kg/h

#### **IV.3.2 – Carga**

O resíduo de vácuo, proveniente da destilação a vácuo, é alimentado no primeiro estágio da coluna de extração, com as condições de temperatura e pressão que obedecem aos limites de operação do solvente, a fim de que as condições críticas não sejam ultrapassadas na alimentação. A temperatura é a mesma do solvente, de 65°C. Na Tabela IV.12, estão resumidas as condições de carga empregadas.

Tabela IV.12 – Condições operacionais do RV de alimentação a torre de extração

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Temperatura	65°C
Pressão	4.277 kPa
Fração Vaporizada	0,0
Vazão	166,8 kg/h

#### **IV.3.3 – Troca térmica**

A seção de recuperação do solvente consiste na separação por diferença de densidade em condições de temperatura e pressão apropriadas. Para isso, a corrente que contém o extrato

mais o solvente deve ser aquecida, após a torre de extração, de forma a atingir as temperaturas adequadas para a separação, no caso, supercríticas. Para ser reutilizado no processo, o solvente recuperado deve ser resfriado e pressurizado até as condições de injeção na coluna de extração, sendo que o solvente que não é recuperado deve ser repostado por uma corrente denominada de *make-up*.

No caso de um aquecimento em um único estágio a vapor, seguido por um resfriamento com água de resfriamento, também em um único estágio, seria necessário uma grande quantidade de utilidades no processo, diminuindo consideravelmente a eficiência energética do mesmo. Desta forma é uma prática comum um projeto integrado de recuperação de calor, em que a corrente que deve ser aquecida é pré-aquecida com a corrente que deve ser resfriada.

É interessante também que cada corrente também possua um permutador de calor que opere com as utilidades de processo (vapor e água de resfriamento), pois estes propiciam uma grande vantagem no controle e na estabilidade operacional de uma unidade. Desta forma, a simulação desenvolvida neste trabalho, assim como em Rodrigues (2009) foram feitas considerando a maximização da troca térmica no permutador de integração energética, e concentrando uma pequena variação de temperatura nos aquecedores e resfriadores.



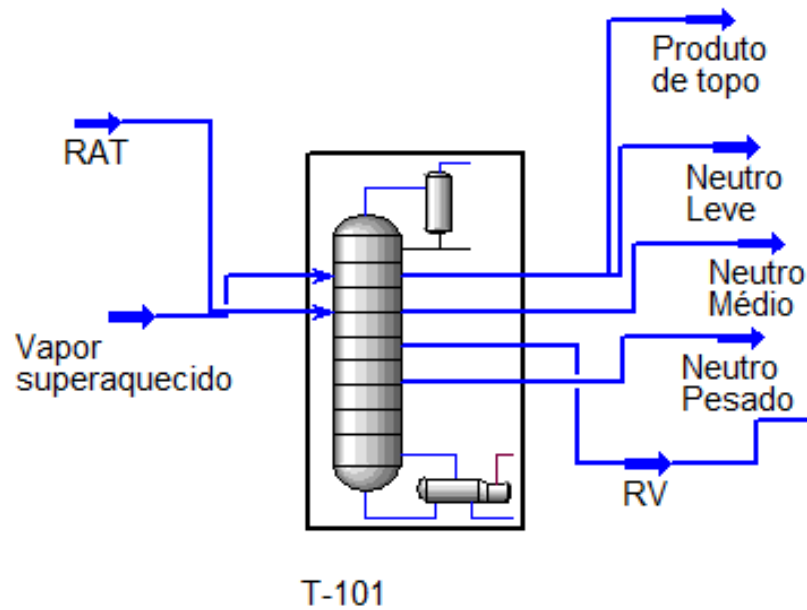


Figura V.2 – Representação gráfica do UniSim Design da simulação da coluna de destilação a vácuo

Apesar de indicados graficamente na interface gráfica do simulador (Figura V.2), não existem refeedor e condensador no esquema da coluna de destilação utilizado. O refluxo circulante, ou *pumparound*, pode ser observado na Figura V.3 e é responsável pela geração do refluxo interno da torre, gerando o fracionamento desejado dos produtos finais.

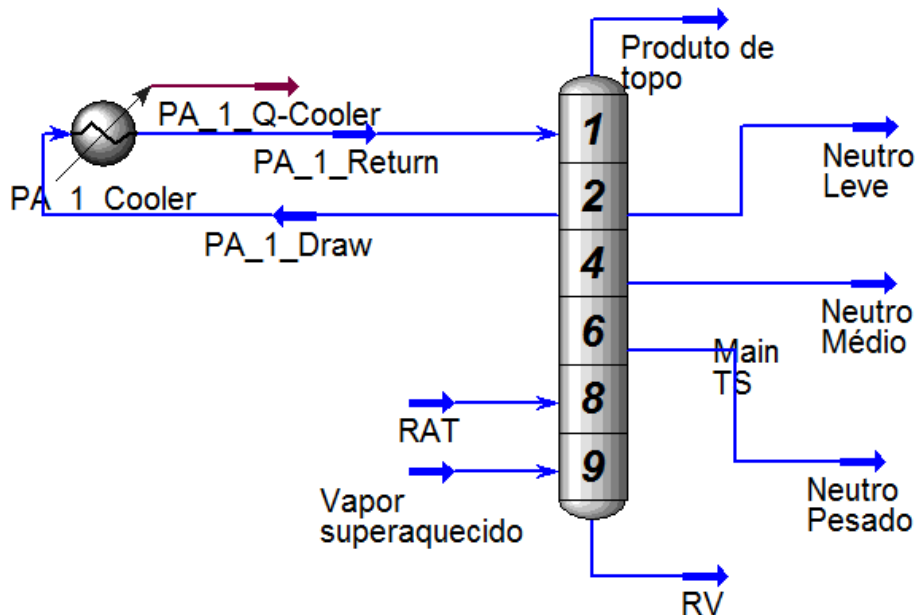


Figura V.3 – Representação gráfica da coluna de destilação a vácuo no “Ambiente da Coluna”



A convergência numérica da coluna foi atingida sem problemas, antes de se atingir o número máximo de iterações, definido como 10.000, com uma tolerância do erro das equações de equilíbrio de  $1 \cdot 10^{-5}$  e uma tolerância de erro para as equações de conservação de energia de  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Os resultados da simulação estão apresentados resumidamente na Tabela V.1. Os valores das viscosidades são referentes à temperatura da respectiva corrente.

Tabela V.1 – Resumo das propriedades das correntes da destilação a vácuo

<b>Corrente</b>	<b>Vazão (kg/h)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Pressão (kPa)</b>	<b>Viscosidade cinemática (cSt) @ T</b>	<b>Prato de Retirada (R) ou Alimentação (A)</b>
RAT	263,5	461,6	15,0	14,97	8 (A)
Vapor	3,0	150,0	150,0	N/A	9 (A)
Produto de Topo	3,0	97,1	11,0	N/A	1 (R)
Neutro Leve	14,1	147,5	11,3	1,524	2 (R)
Neutro Médio	74,7	319,6	11,8	0,2008	4 (R)
Neutro Pesado	7,9	364,1	12,4	0,2252	6 (R)
Resíduo de vácuo	166,8	392,3	13,3	0,5777	9 (R)

Na Tabela V.2 estão representadas as viscosidades dos lubrificantes neutro leve, neutro médio e neutro pesado a 40°C, temperatura para qual existe especificação regulamentada, de acordo com a Portaria ANP N°129, de 30.7.1999 – DOU2.8.1999 – Republicada DOU 30.9.1999.

Tabela V.2 – Viscosidades dos óleos neutro leve, neutro médio e neutro pesado

<b>Corrente</b>	<b>Viscosidade cinemática @ 40°C (cSt)</b>	<b>Viscosidade cinemática @ 40°C (cSt) - ANP</b>
Neutro Leve	30,00	27 - 33
Neutro Médio	52,01	50 - 62
Neutro Pesado	102,0	94 -102

As curvas PEV e ASTM D1160 das correntes de óleos básicos lubrificantes gerados na destilação a vácuo simulada podem ser observadas na Figura V.4, na Figura V.5 e na Figura V.6. Através das figuras é possível identificar a faixa de temperatura de ebulição dos óleos, sendo aproximadamente entre 350,0 °C e 470,0°C para o neutro leve, entre 350,0°C e 520°C para o neutro médio, entre 385°C e 580°C, a diferença nos intervalos de temperatura entre as correntes representa a possibilidade de fracionamento do RAT nas correntes desejadas.

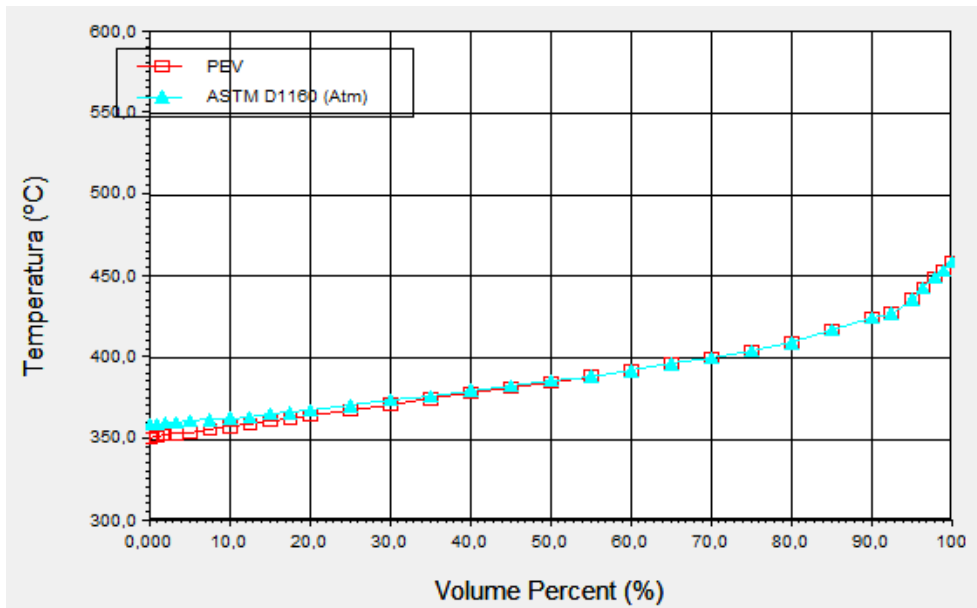


Figura V.4 – Curva PEV e ASTM D1160 (atm) para o óleo básico neutro leve gerado na simulação

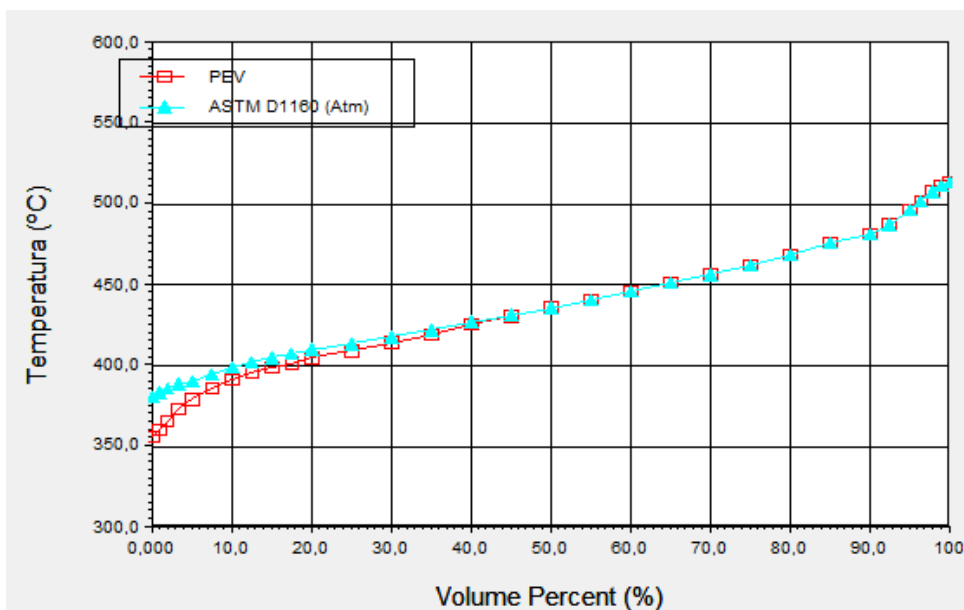


Figura V.5 – Curva PEV e ASTM D1160 (atm) para o óleo básico neutro médio gerado na simulação

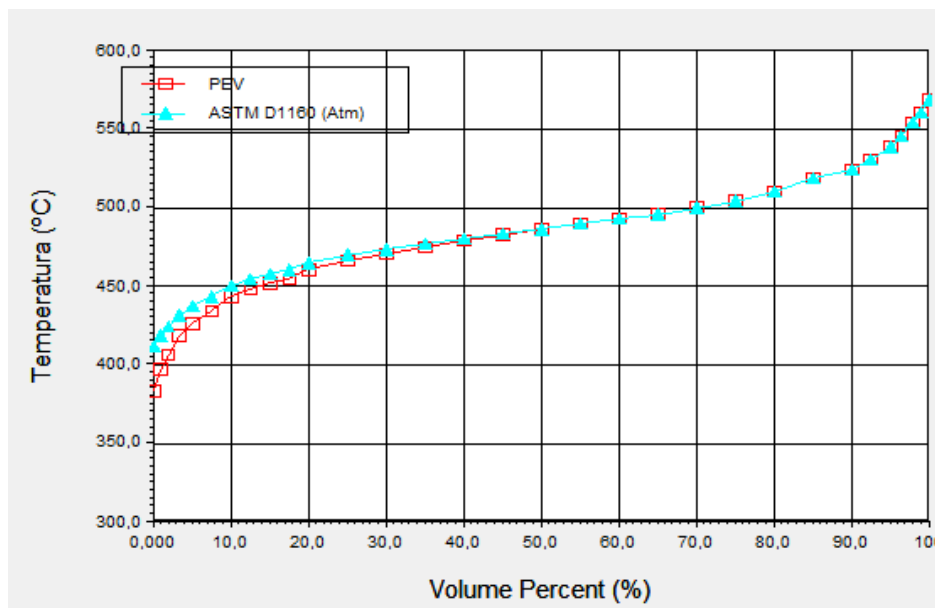


Figura V.6 – Curva PEV e ASTM D1160 (atm) para o óleo básico neutro pesado gerado na simulação

## **V.2 – Coluna de Extração**

As condições operacionais descritas na seção IV.3 – foram transcritas para o simulador de processo. A Figura V.7 mostra a interface gráfica do UniSim Design do processo de extração a propano.

O RV, produzido processo na destilação, é resfriado e bombeado até as condições de alimentação da torre, em sua seção de topo, enquanto que o propano (recuperado e o *make-up*) é alimentado no fundo da torre. O extrato e o solvente são removidos no topo da torre e devem ser aquecidos para a adequada recuperação do solvente, através da recuperação de calor e aquecimento em outro permutador de calor. O vaso promove a separação das fases nas condições operacionais adequadas, permitindo a recuperação do óleo desasfaltado e do solvente que é resfriado através de dois permutadores, sendo um deles de integração energética do processo.

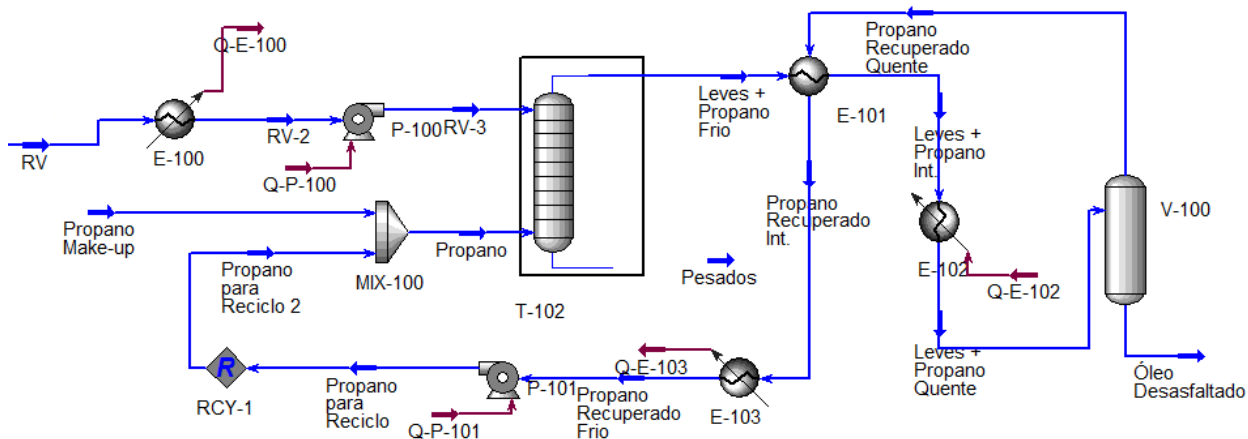


Figura V.7 – Representação gráfica do UniSim da simulação da coluna de extração a propano

A Tabela V.3 apresenta as principais propriedades das correntes obtidas na simulação de processo de extração a propano do Resíduo de Vácuo do petróleo Marlim: Árabe Leve (4:1 massa). As colunas em *itálico* correspondem às correntes intermediárias do processo.

Tabela V.3 – Resumo das propriedades das correntes da extração a propano

Corrente	<b>RV</b>	<i>RV-3</i>	<i>Propano</i>	<i>Leves + Propano Frio</i>	<b>Pesados</b>	<i>Leves + Propano Int.</i>
Vazão mássica (kg/h)	166,8	166,8	2000,0	1994,0	173,1	1994,0
Vazão molar (kgmol/h)	0,2283	0,2283	45,36	45,04	0,5443	45,04
Temperatura (°C)	392,3	64,3	64,0	63,75	63,92	97,0
Pressão (kPa)	13,25	4277	4277	4257	4277	4247
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	556,2	818,1	439,2	440,1	682,2	165,1
Corrente	<i>Propano Recuperado Quente</i>	<i>Propano Recuperado Int.</i>	<i>Leves + Propano Quente</i>	<b>Óleo Desasfaltado</b>	<i>Propano Recuperado Frio</i>	<b>Propano Make-up</b>
Vazão mássica (kg/h)	1984	1984	1994	9,613	1984	8,205
Vazão molar (kgmol/h)	44,99	44,99	45,04	0,0494	44,99	0,1861
Temperatura (°C)	100,0	72,87	100,0	100,0	64,0	64,0
Pressão (kPa)	4237	4227	4237	4237	4217	4277
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	131,3	417,4	131,8	599,1	438,7	439,1

Como pode ser observado nos resultados da Tabela V.3, a vazão de óleo desasfaltado é muito menor do que a vazão de pesados (resíduo asfáltico). Esta vazão baixa pode

comprometer o investimento em uma unidade contínua de extração do Resíduo de vácuo, já que o resíduo de vácuo é composto basicamente de resíduo asfáltico.

O processo de extração é baseado na recuperação do solvente em estado supercrítico, o que reduz os gastos de energia do processo, devido à redução dos gastos de energia para vaporização do solvente. No processo apresentado o permutador de integração energética possui uma carga térmica de 444,4 MJ/h. A Tabela V.4 apresenta um resumo das cargas térmicas dos permutadores envolvidos no processo.

Tabela V.4 – Carga térmica dos permutadores utilizados na extração a propano

<b>Permutador</b>	<b>Função</b>	<b>Carga Térmica (MJ/h)</b>
E-100	Resfriar o RV para as condições de extração	159,9
E-101	Integração energética. Recuperação do calor da corrente de solvente recuperado para aquecimento do extrato	444,4
E-102	Aquecimento do extrato para separação supercrítica	65,3
E-103	Resfriamento do solvente reciclado	63,2

A recuperação do solvente no processo atingiu um patamar superior a 99%, como pode ser observado nos dados da Tabela V.5 a seguir:

Tabela V.5 – Carga térmica dos permutadores utilizados na extração a propano

<b>Corrente</b>	<b>Vazão de propano na corrente (kgmol/h)</b>	<b>Recuperação do solvente no vaso</b>
<b>Leves + Propano Quente</b>	45,021	99,92%
<b>Propano Recuperado Quente</b>	44,985	
<b>Óleo Desasfaltado</b>	0,035	-

A Figura V.8 e a Figura V.9 apresentam, respectivamente, as curvas PEV e ASTM D-1160 (atm) para as correntes de óleo desasfaltado e pesados (resíduo asfáltico). O propano que é carregado pelas correntes não foi incluído na geração das curvas para que seja possível uma melhor visualização da separação dos cortes. Como se pode observar o óleo desasfaltado possui ponto de ebulição de seus componentes principalmente na faixa de 400°C a 550°C,

enquanto que o resíduo asfáltico se concentra na faixa de 500°C a 700°C, esta diferença nos intervalos de temperatura representa a viabilidade da separação.

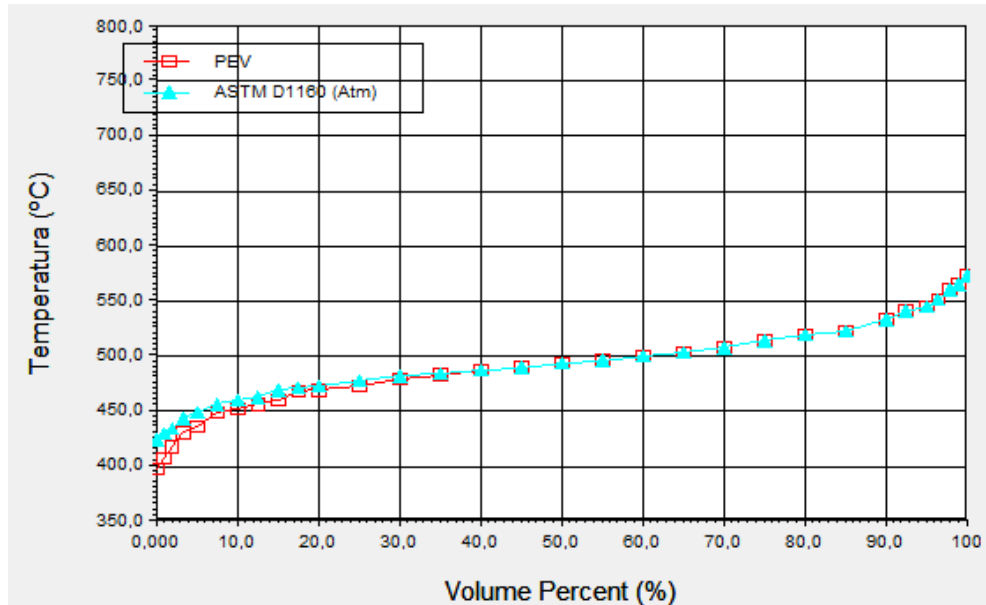


Figura V.8 – Curva PEV e ASTM D1160 (atm) para o óleo desasfaltado sem o propano

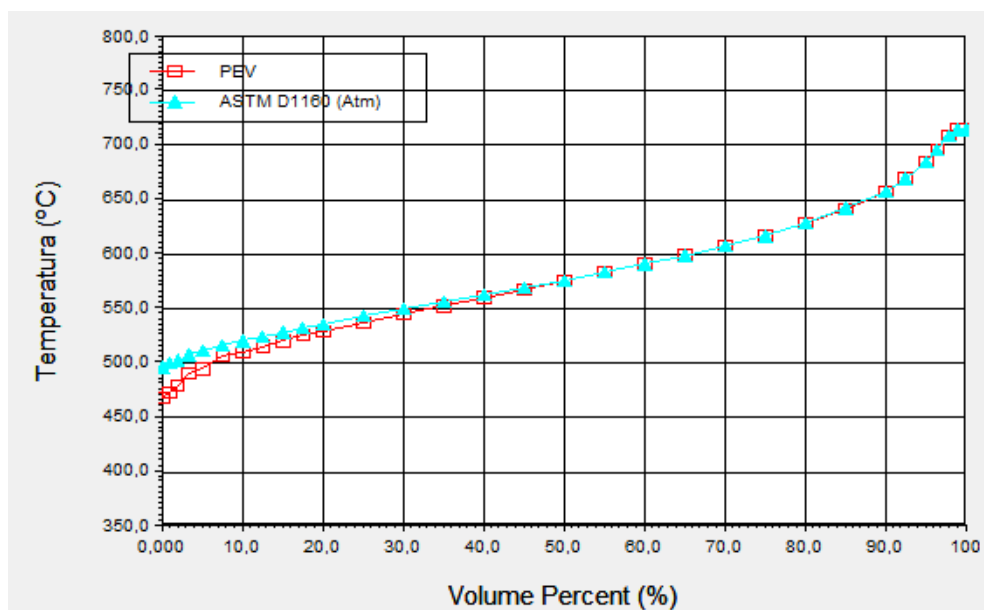


Figura V.9 - Curva PEV e ASTM D1160 (atm) para os pesados (resíduo asfáltico) sem o propano

## **Capítulo VI – DIMENSIONAMENTO E ANÁLISE DE INVESTIMENTOS**

Um dos objetivos do presente trabalho é comparar a viabilidade técnica e econômica dos processos integrados de destilação a vácuo do Resíduo Atmosféricos e de desasfaltação a propano (com a recuperação do solvente em condições críticas) do Resíduo de Vácuo.

A avaliação econômica dos processos será fundamentada no investimento necessário para cada planta, cujo fator fundamental é o custo dos equipamentos e custos de instalação, função de alguns parâmetros como dimensão, material de construção, pressão e temperatura de operação.

O dimensionamento dos equipamentos, abordado neste capítulo, visa determinar apenas os parâmetros requeridos para o cálculo do investimento. As variáveis do processo para o dimensionamento de alguns parâmetros dos equipamentos, como pressão e temperatura, foram definidas nos capítulos anteriores.

O material de construção empregado em todos os equipamentos e trechos é o aço carbono, de ampla empregabilidade na indústria do petróleo e com menores custos. Não serão avaliados neste trabalho, os aspectos referentes à corrosão que pode ser provocado pela temperatura elevada das correntes na seção de destilação e o trecho de envio para o resfriamento, na seção de desasfaltação. Não há informações disponíveis sobre a corrosividade da carga utilizada neste trabalho. Para estudos mais detalhados é recomendada a avaliação quanto à necessidade de empregar uma material com maior custo e suportabilidade a corrosão.

### **VI.1 – Dimensionamento dos equipamentos**

#### **VI.1.1 – Destilação**

##### **VI.1.1.1 – Torre de destilação**

O dimensionamento da torre de destilação foi calculado com a ferramenta de projeto do UniSim Design denominada *Tray sizing*. Para o caso da torre, a utilização de pratos perfurados, válvulas ou com *bubble caps*, não foi recomendada pelo programa devido ao

tamanho reduzido da torre que seria gerada (menor que 1 ft). Foi utilizado recheio metálico de anéis de *Rasching* de duas polegadas da *Glitsch*.

O cálculo da espessura da torre foi realizado com base nas equações de Silla (2003):

$$t_s = \frac{PD}{\varepsilon S - P} \quad (39)$$

De acordo com os dados disponíveis em Silla (2003), a eficiência de junta ( $\varepsilon$ ) utilizada nos cálculos deste projeto foi de 1,0 e a pressão de projeto definida com 110% da pressão de operação. A tensão máxima admissível (S) para o aço carbono é  $1,05 \cdot 10^5$  kPa. Foram respeitados os critérios de espessura mínima para garantir que a torre ou o vaso sejam suficientemente rígidos para suportar o próprio peso.

O peso do equipamento pode ser estimado segundo a equação:

$$W = \pi \cdot (D + t_s) \cdot (L + 0,8D) \cdot t_s \cdot \rho_{material} \quad (40)$$

Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela VI.1:

Tabela VI.1 – Principais dimensões da torre de destilação a vácuo

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Diâmetro da seção dimensionante da torre (D)	0,4572 m / 1,5 ft
Altura total (L)	5,465 m / 17,93 ft
Densidade do aço carbono ( $\rho$ )	490 lb/ft <sup>3</sup>
Espessura ( $t_s$ )	0,005 m
Peso (W)	732,54 lb

#### **VI.1.1.2 – Trocadores de calor**

Para os trocadores de calor é necessário determinar a área necessária (A) para a transferência quantidade de calor determinada, que pode ser calculada através da equação:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{LM} \quad (41)$$



onde  $Q$  é a carga térmica (kJ/h) e  $U$  é o coeficiente global de transferência de calor (kJ/h m<sup>2</sup> C), ambos são fornecidos pelo UniSim Design.

A diferença média de temperatura logarítmica ( $\Delta T_{LM}$ ) é definida por:

$$\Delta T_{LM} = \frac{(t_4 - t_1) - (t_3 - t_2)}{\ln((t_4 - t_1)/(t_3 - t_2))} \quad (42)$$

onde:

$t_1$  e  $t_2$ : temperaturas de entrada e saída do fluido frio;

$t_3$  e  $t_4$ : temperaturas de e saída do fluido quente.

Para estimar a diferença de temperatura média logarítmica foi considerado que nos permutadores em que fluido de processo é aquecido, é utilizado vapor saturado de baixa pressão (normalmente utilizado nas refinarias, com nível de pressão manométrica de 3 kgf/cm<sup>2</sup>) com temperatura média em torno de 130°C. Não foi considerado troca de calor sensível, apenas latente, logo a temperatura de saída do fluido quente é igual à temperatura de entrada.

Para resfriamento, foi considerado como utilidade, a água de resfriamento, que no refino, normalmente, é alimentada nos permutadores com temperatura próxima a 40°C, e projetada para um *approach* de 20°C, ou seja, temperatura de saída de 60°C.

Os resultados do permutador do refluxo circulante da torre de destilação estão na Tabela VI.2 a seguir:

Tabela VI.2 – Dimensionamento do trocador de calor para a destilação a vácuo

<b>Trocador</b>	<b>Pa_1_Cooler</b>
$t_1$ (°C)	40,00
$t_2$ (°C)	60,00
$t_3$ (°C)	153,60
$t_4$ (°C)	103,60
$\Delta T_{LM}$ (°C)	77,64
Q (kJ/h)	134.900,00
U (kJ/h m <sup>2</sup> C)	54,00
A (m <sup>2</sup> )	32,18

## **VI.1.2 – Extração**

### **VI.1.2.1 – Torre de extração**

O dimensionamento dos principais parâmetros de projeto da torre de extração também foi obtido através da ferramenta de projeto do UniSim Design denominada *tray sizing*. Para o caso da torre, a utilização de pratos, assim como no caso da destilação, não foi recomendada pelo programa. Da mesma forma, é mais comum refino de petróleo, a utilização de torres recheadas para processos de absorção. Foi utilizado recheio metálico de anéis de *Rasching* de duas polegadas da *Glitsch*.

O cálculo do peso do equipamento e da espessura da torre foi realizado conforme a equação descrita na seção de destilação. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela VI.3:

Tabela VI.3 – Principais dimensões da torre de extração

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Diâmetro da seção dimensionante da torre (D)	0,4572 m / 1,5 ft
Altura da seção (L/N)	0,4572 m / 1,5 ft
Número de seções (N)	3
Altura total (L)	1,3716 m / 4,5 ft
Densidade do aço carbono SA-105 ( $\rho$ )	490 lb/ft <sup>3</sup>
Espessura ( $t_s$ )	23,4 mm
Peso (W)	1063,70 lb

### **VI.1.2.2 – Vaso de separação**

Os principais parâmetros de dimensionamento do vaso de separação de solvente recuperado foram determinados a partir de relações de engenharia usualmente aplicadas em projetos de vaso: relação de comprimento e diâmetro (L/D) igual a três e tempo de residência médio de cinco minutos.

Os cálculos da espessura e do peso do vaso foram realizados da mesma forma que as estabelecidas na seção anterior. Os resultados podem ser observados na Tabela VI.4:

Tabela VI.4 – Principais dimensões do vaso de separação

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Vazão de carga do vaso separador (m <sup>3</sup> /h)	3,929
Tempo de residência (min)	5,0
Volume do vaso (m <sup>3</sup> )	0,3274
Diâmetro (D) (m)	0,5179
Comprimento (L) (=3*D) (m)	1,5540
Espessura de parede (t <sub>s</sub> ) (mm)	26,3
Peso (lb)	1530,72

### VI.1.2.3 – Trocadores de calor

O dimensionamento dos trocadores de calor foi feito conforme a metodologia descrita na seção de destilação (item VI.1.1.2 –) e os resultados estão apresentados na Tabela VI.5.

Tabela VI.5 – Dimensionamento dos trocadores de calor para a extração

<b>Trocador</b>	<b>E-100</b>	<b>E-101</b>	<b>E-102</b>	<b>E-103</b>
<b>T<sub>1</sub> (°C)</b>	40,00	63,75	97,00	40,00
<b>T<sub>2</sub> (°C)</b>	60,00	97,00	100,00	60,00
<b>T<sub>3</sub> (°C)</b>	392,28	130,00	130,00	72,87
<b>T<sub>4</sub> (°C)</b>	64,00	130,00	130,00	64,00
<b>ΔT<sub>LM</sub> (°C)</b>	117,31	47,71	31,48	17,86
<b>Q (kJ/h)</b>	159.922,65	444.400,00	65.290,10	63.240,00
<b>U (kJ/h m<sup>2</sup> C)</b>	54,00	30.731,55	54,00	54,00
<b>A (m<sup>2</sup>)</b>	25,25	26,27	38,41	65,57

### VI.1.2.4 – Bombas

A bomba P-100, requer um *head* extremamente elevado, de 5 kPa a 4277 kPa. Os dados necessários para o dimensionamento, e que serão utilizados na análise econômicas foram obtidos do UniSim Design e estão representados na Tabela VI.3.

Tabela VI.6 – Dimensionamento das bombas

<b>Parâmetro</b>	<b>Bomba P-100</b>	<b>Bomba P-101</b>
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	0,20	3,92
ΔP (kPa)	4.274,00	60,00
Massa Específica (kg/m <sup>3</sup> )	639,70	438,70
Altura Manométrica (m)	6.681,26	136,77
Potência (hp)	0,55	0,13

## VI.2 – Análise de investimentos

Os dados de preço utilizados para estimativa deste estudo foram obtidos de Walas (1990). O preço para diversas classes de equipamentos foram apresentados na forma de equações de correlação. Os preços são dados em função de características típicas para um determinado tipo de equipamento.

Os dados de preços foram retirados de inúmeras publicações e levado ao ano base de 1985, com os índices adequados do *Chemical Engineering Magazine*. Neste trabalho, como o objetivo é comparar os investimentos necessários para os dois processos, optou-se por não fazer a correção dos preços para o valor presente, já que o ajuste sobre os preços, baseado na inflação, incidiria com efeito semelhante sobre os equipamentos, não interferindo nas conclusões deste estudo.

Como foram considerados equipamentos construídos com aço carbono neste trabalho, os fatores utilizados para a correção dos valores em função do material assumem o valor unitário.

Segundo Walas (1990) a metodologia para o cálculo dos custos de torres de destilação e de absorção é dada pela equação:

$$C_t = f_1 C_b + N f_2 f_3 f_4 C_t + C_{p1} \quad (43)$$

Sendo que, para torres de destilação de pratos:

$$C_b = \exp[7,123 + 0,1478 \ln(W) + 0,02488 (\ln(w))^2 + 0,01580 (L/D) \ln(T_b/T_p)] \quad (44)$$

$$C_t = 375.8 \cdot \exp(0,1739 D) \quad (45)$$

$$C_{p1} = 204,9D^{0,6332}L^{0,8016} \quad (46)$$

onde  $N$  é o número de estágios da torre,  $T_b$  e  $T_p$  são as espessuras do casco no fundo e na pressão de operação, respectivamente,  $W$  é o peso de metal em lb e  $f_1, f_2, f_3$  e  $f_4$  são valores tabelados em função do material, tipo de interno e número de estágios, que podem ser consultados na bibliografia de referência.

Para torres de absorção de pratos:

$$C_b = \exp[6,629 + 0,1826 \ln(W) + 0,02297 (\ln(W))^2] \quad (47)$$

$$C_{p1} = 246,4D^{0,7396}L^{0,7068} \quad (48)$$

Para torres recheadas:

(49)

$$C_t = f_1 C_b + V_p C_p + C_{p1}$$

onde,  $V_p$  é o volume do recheio e  $C_p$  é o custo do recheio.

Para vasos horizontais, os custos podem ser estimados pela equação:

$$C = F_M C_b + C_a \quad (50)$$

$$C_b = \exp[8,571 - 0,2330 \ln(W) + 0,04333 (\ln(W))^2] \quad (51)$$

$$C_a = 1370 D^{0,2029} \quad (52)$$

onde o peso do equipamento é dado em lb e  $F_M$  é tabelado em função do material utilizado e pode ser consultado na bibliografia de referência.

Os custos de investimento de um trocador de calor podem ser calculados a partir da expressão:

$$C = f_d f_m f_p C_b \quad (53)$$

$$C_b = \exp[8,821 - 0,30863 \ln(A) + 0,0681 \cdot (\ln(A))^2] \quad (54)$$

onde  $f_d$ ,  $f_m$  e  $f_p$  são valores tabelados que dependem da área, da pressão de operação, tipo de permutador e material, que podem ser consultados na bibliografia de referência.

Os custos de bombas podem ser estimados pela equação a seguir:

$$C = F_M F_T C_b \quad (55)$$

$$C_b = 1,55 \exp[8,833 - 0,6019(\ln(Q\sqrt{H})) + 0,0519(\ln(Q\sqrt{H}))^2] \quad (56)$$

$$F_T = \exp[b_1 + b_2(\ln(Q\sqrt{H})) + b_3(\ln(Q\sqrt{H}))^2] \quad (57)$$

onde a vazão  $Q$  é dada em *gpm*, o *head* ( $H$ ), em ft,  $F_M$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  são tabelados em função da vazão, do *head*, da potência, rotação e material da bomba, que podem ser consultados na bibliografia de referência.

Os custos de instalação dos equipamentos foram estimados com base em fatores multiplicadores do custo do equipamento, retirados de Silla (2003), e indicados nas tabelas de contabilização de investimentos com os equipamentos.

### VI.2.1 – Destilação

Os custos dos equipamentos, incluindo os valores referentes à instalação para a destilação estão indicados na Tabela VI.7 a seguir.

Tabela VI.7 – Custos dos equipamentos da Unidade de destilação a vácuo

<b>Equipamento</b>	<b>Custo do equipamento</b>	<b>Fator para estimativa de custos de instalação</b>	<b>Custos de instalação + equipamento</b>
Torre de destilação	\$ 10.143,91	3	\$ 30.431,73
Permutador	\$ 93.594,56	2,1	\$ 196.548,58
Total			<b>\$ 226.980,31</b>

## VI.2.2 – Extração

Tabela VI.8 – Custos dos equipamentos da Unidade de Extração a propano

<b>Equipamento</b>	<b>Custo do equipamento</b>	<b>Fator para estimativa de custos de instalação</b>	<b>Custos de instalação + equipamento</b>
Torre de extração	\$ 9.390,93	3	\$ 28.172,79
Vaso de separação	\$ 11.349,67	2,8	\$ 31.779,08
Permutador (E-100)	\$ 82.482,29	2,1	\$ 173.212,81
Permutador (E-101)	\$ 44.067,42	2,1	\$ 92.541,59
Permutador (E-102)	\$ 138.625,69	2,1	\$ 291.113,94
Permutador (E-103)	\$ 188.368,89	2,1	\$ 395.574,66
Bomba P-100	\$ 5.978,92	2,8	\$ 16.740,97
Bomba P-101	\$ 1.112,42	2,8	\$ 3.114,79
	<b>Total</b>		<b>\$ 1.032.250,63</b>

O custo total da seção de extração é 454,8% superior ao custo da seção de destilação. Isto ocorre principalmente devido aos investimentos necessários com os trocadores de calor, que representam 92,3% do custo requerido para a seção de extração.

Um dos fatores que podem justificar a seção de extração requerer maior investimento se deve à maior espessura da parede necessária dos equipamentos, devido aos altos níveis de pressão empregados neste processo (da ordem de 42 atm).

## VI.2.3 – Total

O dimensionamento dos equipamentos apresenta um custo total no valor de \$ 1.259.230,94 no ano de referência de 1985.

A seção de extração representa quase 82% do custo total de investimento em equipamentos. A diferença dos níveis de pressão das seções de destilação e da extração com recuperação em estado supercrítico pode ser o principal fator que justifica os altos custos de investimentos na extração.

## **Capítulo VII – CONCLUSÕES**

O processamento do resíduo atmosférico é viável uma vez que a partir deste são obtidos óleos lubrificantes cuja especificidade vai depender de quanto pesado for o resíduo, ou seja, quanto mais pesado for o RAT serão obtidos óleos lubrificantes com maior viscosidade.

A separação por destilação do RAT além de obter óleos lubrificantes que apresentam um alto valor agregado é obtido o resíduo de vácuo que apresenta um baixo valor agregado.

Através do processamento do resíduo de vácuo por extração com propano é obtido uma corrente de óleo desasfaltado que também tem um valor agregado bem maior.

O processo de destilação requer um investimento menor que o necessário para a unidade de extração. Por este motivo, o processo de destilação é viável economicamente, e também os produtos apresentam maiores valores agregados. Na extração com propano, a baixa vazão de óleo desasfaltado obtida e o investimento para o processo contínuo é muito alto, portanto é interessante realizar a análise de um processo em batelada, se é viável economicamente. No processo de extração é necessário outro processo de separação: a recuperação do solvente, impactando ainda mais os custos.

Uma primeira sugestão de trabalho futuro é avaliar outros petróleos que possam gerar maiores rendimentos de óleos básicos lubrificantes na destilação a vácuo, atendendo as especificações de viscosidade dos cortes e fazer um estudo econômico mais rigoroso para verificar se o valor dos óleos lubrificantes não torna viável a unidade total. Outra possibilidade é verificar se podemos separar o óleo desasfaltado em frações que tenham um valor agregado maior.



## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABADIE, E. Processos de Refinação, PETROBRAS, CENPES – DIVEN, 1987.

ABADIE, E. Processos de Refinação, Apostila de Engenheiro de Processamento Júnior, PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2003.

ASPEN TECHNOLOGY, INC., Ansys Hysys Simulation Basis, 2005.

ARAÚJO, MARIA ADELINA S., SOUSA, ELISABETH C.M., BRASIL, NILO I., Processamento de Petróleo e Gás, Editora LTC, 1º Edição, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14724: informação e documentação: trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro, 2011. 6 p.

BRASIL, NILO I., Destilação do Petróleo. PETROBRAS, CENPES - DIVEN, 1987.

BRASIL, NILO I., Introdução à Engenharia Química. Interciência, 2ª Edição, 2007.

GARCIA, DANIELA S., Estudo do Processo de Desfaltação de Resíduos de Destilação a Vácuo utilizando Propano Supercrítico. Rio de Janeiro: Escola de Química – UFRJ – 2008. Exame de Qualificação.

ELY, JAMES F., HANLEY, H. J. M., Prediction of Transport Properties 1. Viscosity of Fluids and Mixtures, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 20 nº4, 1981.

ELY, JAMES F., HANLEY, H. J. M., Prediction of Transport Properties. 2. Thermal Conductivity of Pure Fluids and Mixtures, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 22 nº1, 1983.

JUNGMANN, ALEXANDRE R. e SALLES, MÁRIO H. G., Estudo da Viabilidade de Separação Leves do RAT através da Destilação a Vácuo. Rio de Janeiro: Escola de Química – UFRJ – 2009. Projeto final de curso.

NICOLATO, PAOLO C., PINOTTI, RAFAEL, Auxiliary Units for Refining of High Nitrogen Content Oils: Premium II Refinery Case. Rio Oil and Gas Expo and Conference, 2012.

ORTOPEZA, MARÍA VERÓNICA C., Avaliação do Método *Wavelet-Galerkin* Multi-Malha para Caracterização das Propriedades de Petróleo e Subprodutos. São Paulo: Escola Politécnica – USP – 2007. Dissertação de mestrado.

PARKASH S., Refining processes handbook. Elsevier, New York, 2003.

PERRY, H. Robert & CECIL, H. Chilton. Chemical engineer handbook. 4ª Edição. Tokyo, McGraw-Hill Book; Tosho Printing. 1963. n.p.

ROCHA, LUCAS B. Projeto de uma Unidade de Fracionamento Atmosférico de Petróleo Utilizando Hysys. Fortaleza: Centro de Tecnologia – Universidade Federal do Ceará – 2009. Projeto final de curso.

RODRIGUES, JULIANA B. Avaliação do Processo ROSE Usando Diferentes Solventes. Rio de Janeiro: Escola de Química – UFRJ – 2009. Monografia em Engenharia Química.

SILLA, HARRY. Chemical Process Engineering – Design and Economics; Marcel Dekker Inc.; 2003.

SPEIGHT, JAMES G. e ÖZUM, BAKI. Petroleum Refining Process. Marcel Dekker, Inc., 1ª Edição, 2002.

SPEIGHT, JAMES G. The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press, 4ª Edição, 2006.

SZKLO, ALEXANDER e ULLER, VICTOR C. Fundamentos do Refino de Petróleo. Editora Interciência, 2ª Edição, 2008.

THOMAS, JOSÉ E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Editora Interciência, 2ª Edição, 2001.

TWU, C. H. Internally Consistent Correlation for Predicting Liquid Viscosities of Petroleum Fractions. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 24, 1287, 1985.

VALLE, MARIA LETÍCIA MURTA. Produtos do Setor de Combustíveis e de Lubrificantes. Publit Soluções Editoriais, 2007.

WAINTRAUB, S.; FONSECA, C. N.; SOARES, G. M. G.; CAMPAGNOLO, E. A. – Conversion of a Desasphalting Unit for Use in the Process of Supercritical Solvent Recovery – Brasil – 2000.

WALLAS, STANLEY M., Chemical Process Equipment – Selection and Design, Department of Chemical and Petroleum Engineering University of Kansas. Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering 1990.

WAUQUIER, JEAN PIERRE, Petroleum Refining – Vol. 2 Separation Processes, Institut Français du Pétrole Publication, Editions TECHNIP, 2000.

ZILIO, EVALDO L. e PINTO, ULYSSES B. Identificação e Distribuição dos Principais Grupos de Compostos Presentes nos Petróleos Brasileiros. Rio de Janeiro – 2002. Boletim Técnico Petrobras (páginas 21-25).

## SITES

ANP (RESOLUÇÃO ANP Nº 18, DE 2.9.2004 - DOU 6.9.2004) – [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br) –  
acesso em 16/01/2013.

ANP (PORTARIA ANP Nº 129, DE 30.7.1999 - DOU 2.8.1999) – [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br) –  
acesso em 17/02/2013.