



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Projeto de equipamento para simulação do topo de uma coluna de fracionamento de petróleo para controle de corrosão**

*Autor: Fernanda Klauck*

*Orientador: Paula Bettio Staudt*

*Co-orientador: Rafael de Pelegrini Soares*

Porto Alegre, dezembro de 15

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 O petróleo	2
2.1.1 Constituintes do petróleo	3
2.2 Unidade de destilação na indústria do petróleo	3
2.3 Problemas de Corrosão	5
2.3.1 Corrosão pela formação de ácido clorídrico	6
2.3.2 Corrosão pela presença de ácido sulfídrico	7
2.3.3 Corrosão pela formação de sais de cloreto de amônio	7
2.4 Controle de corrosão no topo das colunas	7
2.5 Estudos dos problemas operacionais no topo de colunas	8
3 Formulação do Problema e Estudo de caso	13
3.1 O objeto de estudo	13
3.2 Simulações preliminares e Caracterização do topo	16
3.3 Características da coluna	17
3.3.1 Recheio da coluna de destilação	17
3.3.2 Dimensões da coluna	17
4 Resultados	19
4.1 Resultados da primeira simulação	19
4.2 Cálculo do diâmetro da coluna	19
4.3 Determinação do comprimento da coluna	24
4.4 Energia necessária	26
4.5 Alimentação	26
4.5.1 Alimentação do vapor da água	26
4.5.2 Alimentação da nafta	27
4.5.3 Alimentação do neutralizante	27
4.6 Controles	27
4.6.1 Controle de pH	27
4.6.2 Controle de corrosão	28
4.6.3 Controle de temperatura	28
4.7 Esquema representativo do equipamento	28
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	30



## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por todos os dias me fazer acreditar e trabalhar por um mundo melhor.

Aos meus pais agradeço por todo amor, dedicação e paciência que tiveram comigo. Certamente se trilhei esse caminho é por vocês! Obrigada por nunca terem deixado de acreditar em mim e a me motivar todos os dias, mesmo quando nem eu mais acreditava. Também estendo neste agradecimento o meu pedido de desculpas, pela minha ausência e que por vezes pensei em desistir.

Ao Henrique agradeço toda compreensão e companheirismo destes últimos cinco anos. Obrigada por todos os sábados e domingos, que incansavelmente tu passastes ao meu lado, esperando eu terminar minhas tarefas.

Meu agradecimento se estende também a todos os meus familiares e amigos, que sempre entenderam a minha ausência e me apoiaram para que eu estivesse dando o meu melhor. Obrigada Miche e Pedro por vir trazer sempre alegria aos meus finais de semana de prova, até porque o Pedro nasceu em um destes finais de semana. À Sara, Carla, Lili e Thaís, obrigada pela amizade incondicional e por estarem celebrando essa conquista comigo. À Ana Paula agradeço pela preocupação de todas as semanas, por estar sempre torcendo pelas minhas vitórias, e por dividir comigo essa dureza que é a engenharia.

Aos meus orientadores, Paula e Rafael, agradeço por toda dedicação, paciência e disposição. Agradeço também por toda motivação dos últimos meses, por acreditarem no meu trabalho e tratarem tudo com tanto otimismo e bom humor. Vocês são pessoas sensacionais e grandes mestres!

Aos meus colegas de faculdade, agradeço o nosso convívio diário, em que dividimos crises de desespero pré e pós prova, finais de semanas sentados em frente ao computador fazendo trabalhos e noites mal dormidas. Agradeço em especial as minhas colegas Flávia, Laura e Luana, que dividiram comigo tantas coisas nos últimos tempos e que fizeram de grandes preocupações muitas risadas.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, professores e funcionários, que mesmo diante de todas as dificuldades que o ensino público possui neste país, lutam para formar profissionais competentes e que possam agregar valor a sociedade.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante.”( Augusto Branco)

## Resumo

Diante da tendência de processamento de petróleos cada vez mais agressivos, as plantas de produção e refino vêm tendo que adequar seus equipamentos e condições de processo a fim de evitar danos ao sistema e problemas de segurança. A coluna de destilação atmosférica é um dos principais equipamentos dentro de uma refinaria de petróleo e também é um dos equipamentos que mais sujeitos à corrosão, principalmente em seu topo. A corrosão é responsável por cerca de um terço dos problemas de falhas em plantas industriais. No topo da coluna de destilação atmosférica, ocorre devido a formação de ácido clorídrico pela hidrólise dos sais contidos no petróleo. A fim de minimizar esta corrosão, as refinarias adicionam neutralizantes à base de aminas e outros aditivos. Porém, por vezes, apesar de as indústrias químicas fornecedoras deste tipo de produto apresentarem garantias de eficiência dos mesmos, as mudanças de condições de operação ou até mesmo a variação da composição do petróleo, fazem com que os neutralizantes não funcionem de forma eficaz ou ocorra a formação de sais que agravam ainda mais a corrosão. Tendo em vista os aspectos citados, o estudo teve como objetivo projetar um equipamento de dimensões em escala laboratorial que mantivesse as condições operacionais reais e que pudesse testar a eficiência de aditivos e neutralizantes na corrente de nafta do topo da coluna. Tomando como condições típicas de operação a temperatura no topo da fracionadora de 120 °C e a pressão de 1 atm, determinou-se as vazões de operação do experimento através do simulador iiSE. Avaliando a perda de carga ao longo da coluna foi então possível determinar as dimensões da mesma através de regras empíricas: diâmetro de 60 mm e o comprimento de 30 cm. Além disso, foi verificada a necessidade de outros acessórios importantes, como uma fonte externa de calor, uma fita de aquecimento, que gerasse 1500 W e controles de corrosão, temperatura e pH.

Palavras-chave: petróleo, topo da coluna de destilação e corrosão.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Formação de petróleo ao longo dos anos (Fonte: Rios, 2011). .....	2
<b>Figura 2.2:</b> Fluxograma de um processo de destilação de petróleo (Fonte: Bagdasarian <i>et al</i> , 1996).....	4
<b>Figura 2.3:</b> Fluxograma do sistema de topo de uma unidade de destilação atmosférica (Fonte: Merrick, 1996).....	6
<b>Figura 2.4:</b> Aparato de destilação do estudo de corrosão construído por Saxena <i>et al</i> (Fonte: Saxena <i>et al</i> , 2010).....	9
<b>Figura 2.5:</b> Autoclave utilizada nos ensaios de perda de massa no estudo de Gonçalves (2007).....	10
<b>Figura 2.6:</b> Fluxograma dos trechos monitorados por Neves (Fonte: Neves, 2009). .....	11
<b>Figura 2.7:</b> Esquema de teste utilizado por Neves (Fonte: Neves, 2009). .....	11
<b>Figura 2.8:</b> Foto do aparato utilizado por Neves (Fonte: Neves, 2009).....	12
<b>Figura 3.1:</b> Esquema de uma torre de destilação atmosférica de uma refinaria de petróleo (Diehl <i>et al</i> , 2009). .....	13
<b>Figura 3.2:</b> Detalhes do sistema de topo de uma torre de destilação atmosférica (Fonte: White e Barletta, 2002 <i>apud</i> Neves, 2009). .....	14
<b>Figura 3.3:</b> Esquema representativo do equipamento em estudo. ....	15
<b>Figura 3.4:</b> Curva característica da nafta objeto de estudo neste trabalho e sua representação em pseudocomponentes. ....	17
<b>Figura 4.1:</b> Resultados da corrente superior da simulação.....	19
<b>Figura 4.2:</b> Relação do fator F com a perda de carga para anéis de Pall Raschig de cerâmica de 25 mm (Fonte: Catálogo da empresa Raschig Jaeger Technologies) .....	21
<b>Figura 4.3:</b> Relação do fator F com a perda de carga para anéis de Pall Raschig de cerâmica de 35 mm (Fonte: Catálogo da empresa Raschig Jaeger Technologies) .....	21
<b>Figura 4.4:</b> Relação do fator F com a perda de carga para anéis de Pall Raschig de cerâmica de 50 mm (Fonte: Catálogo da empresa Raschig Jaeger Technologies) .....	22
<b>Figura 4.5:</b> Curva da aproximação dos dados da Tabela 4.1.....	22
<b>Figura 4.6:</b> Segunda simulação para verificação do número de pratos teóricos.....	24
<b>Figura 4.7:</b> HETP mínimo para sistemas de destilação de hidrocarbonetos segundo Maxwell (Fonte: Caldas <i>et al</i> , 2003) .....	25
<b>Figura 4.8:</b> Calor necessário no sistema.....	26
<b>Figura 4.9:</b> Bomba peristáltica série 200 multi canal da empresa Watson Marlow.....	27
<b>Figura 4.10:</b> Esquema representativo do equipamento em estudo com as correntes determinadas.....	29

---

## **Lista de Tabelas**

<b>Tabela 2.1:</b> Composição típica do petróleo (Fonte: Côrrea, 2009).....	3
<b>Tabela 2.2:</b> Principais mecanismos causadores de falhas em plantas industriais (Fonte: Ferrante, 2009).....	5
<b>Tabela 3.1:</b> Curva ASTM-D86 da nafta utilizada neste trabalho. ....	16
<b>Tabela 4.1:</b> Relação encontrada entre perda de carga e tamanho de anel.....	22
<b>Tabela 4.2:</b> HETP em torres industriais .....	25



## 1 Introdução

Seguramente o petróleo é um dos principais responsáveis pelo desenvolvimento tecnológico dos últimos dois séculos. Sendo uma mistura complexa de hidrocarbonetos, ele possui um alto poder energético, e passa por um processo de fracionamento, ou seja, um processo de refino, a fim de ter seu potencial energético plenamente aproveitado e poder ser fonte de matéria-prima para outras utilizações, como na fabricação de plásticos (Côrrea, 2009).

Dentro de uma refinaria, a destilação atmosférica é uma das principais etapas do processamento do petróleo. Esta coluna, principalmente o seu topo, sofre, frequentemente, com problemas de corrosão. Esta corrosão se deve à formação de ácido clorídrico e sais de cloreto de amônio, pois o petróleo ou óleo cru pode conter uma variação enorme no teor de sais, principalmente sais de cloreto de sódio, cloreto de magnésio e cloreto de cálcio. Mesmo com os processos mais eficientes de dessalgação do óleo, estes sais não são totalmente eliminados e então hidrolisam, formando ácido clorídrico (Morigaki *et al*, 2010).

Como o processo de destilação se baseia na diferença de volatilidade entre os componentes da mistura, os vapores de ácido clorídrico, sendo mais voláteis, sobem em direção ao topo da coluna. Estes vapores, ao encontrarem a superfície fria do metal, condensam e geram a corrosão.

Para evitar esta corrosão, as refinarias utilizam neutralizantes à base de amina, pois são substâncias solúveis em hidrocarbonetos, o que evita a deposição ao longo dos equipamentos, e possuem baixa volatilidade (Gonçalves, 2007). Normalmente os aditivos são adicionados na linha de topo da coluna de destilação atmosférica, antes da condensação da água.

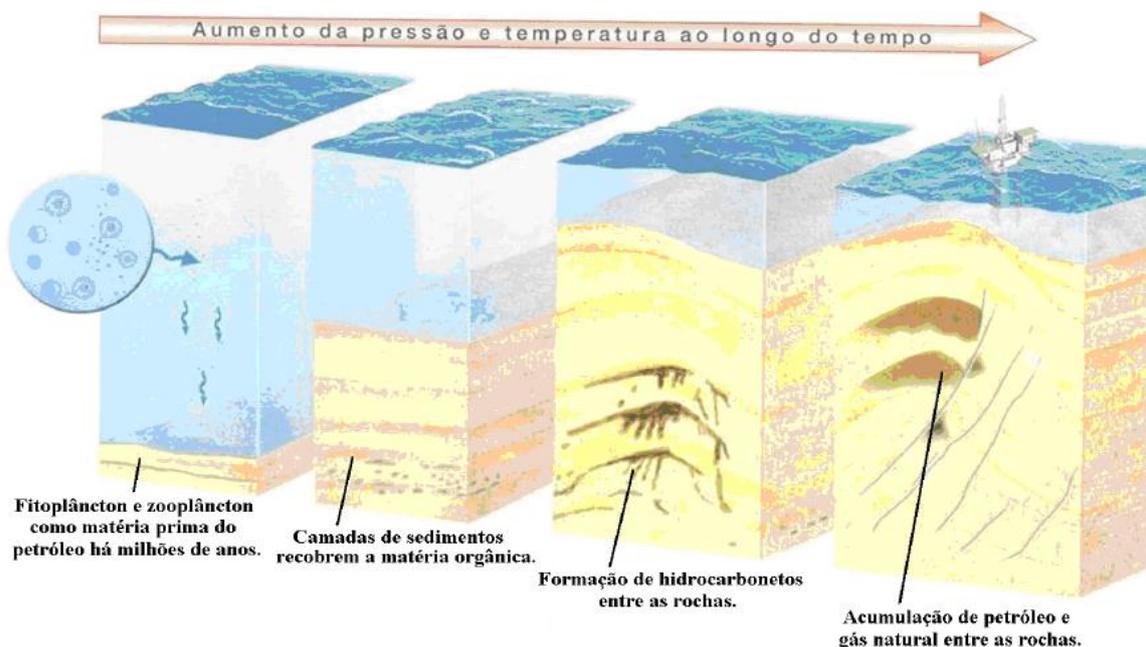
Em determinadas condições operacionais, mesmo os neutralizantes à base de amina sendo indicados para combater a corrosão no topo da coluna, não se mostram eficientes para a neutralização da corrente de topo. Desta forma, gera-se um custo elevado, visto que, além da compra de um neutralizante não eficiente, tem-se o gasto com a manutenção de equipamentos que sofrem a corrosão.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é a elaboração do projeto de um equipamento de pequeno porte que simule as condições do topo de uma torre de destilação atmosférica de petróleo. Esse equipamento deve ser capaz de determinar a eficiência de neutralizantes da corrente de topo, a fim de avaliar a sua aplicabilidade no combate à corrosão. Para alcançar este objetivo, será utilizado o simulador de processos iiSE, com o intuito de, simular o topo da fracionadora e, testar a redução da escala da torre, mantendo os parâmetros desse processo fiéis ao processo real.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 O petróleo

O petróleo foi um dos grandes responsáveis pelo desenvolvimento da economia mundial nos últimos dois séculos e permitiu o desenvolvimento de tecnologias como os automóveis, os fertilizantes e os plásticos (Azevedo, 2009). Esse recurso mineral é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos originados de transformações e decomposição de matéria orgânica por organismos marinhos e continentais sob condições de pressão e temperatura que foram mudando com o passar dos anos. Este processo é representado no esquema da Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Formação de petróleo ao longo dos anos (Fonte: Rios, 2011).

Rios (2011) salienta que os reservatórios de petróleo são constituídos não apenas por petróleo, mas também por água, gás e outros compostos orgânicos que estão normalmente em três fases distintas, distribuídos conforme as suas densidades. Na parte superior do reservatório temos uma camada de gás rica em metano ( $\text{CH}_4$ ), que é constituída também por hidrocarbonetos em estado gasoso e gases como dióxido de carbono e gás sulfídrico que são gases corrosivos. Já a fase intermediária é onde encontra-se o petróleo propriamente dito juntamente com água emulsionada. Nessa fase pode-se encontrar alguns contaminantes como na fase superior. A zona inferior é constituída de água rica em sais inorgânicos dissolvidos e uma grande quantidade de sedimentos.

A aparência do petróleo varia muito, dependendo da formação geológica do poço de onde este foi extraído. Ele pode ser bem líquido ou pastoso, pode ter cor amarelada ou preta e estas diferenças são ocasionadas pelas diferentes composições do óleo (Rios, 2011).

### 2.1.1 *Constituintes do petróleo*

Como citado acima, o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Além de hidrocarbonetos, ele também contém impurezas como enxofre, nitrogênio, oxigênio, organometálicos, resinas e asfaltenos, sedimentos (areias), sais e água salgada (Valle, 2007, *apud* Côrrea, 2009). Quanto aos hidrocarbonetos, temos percentuais distintos entre alcanos (parafinas normais), alcanos ramificados (parafinas ramificadas), cicloalcanos (naftênicos) e aromáticos. A Tabela 2.1 mostra os percentuais típicos dos componentes encontrados no petróleo.

**Tabela 2.1:** Composição típica do petróleo (Fonte: Côrrea, 2009).

Parafinas Normais	14%
Parafinas Ramificadas	16%
Naftênicos	30%
Aromáticos	30%
Resinas e Asfaltenos	10%

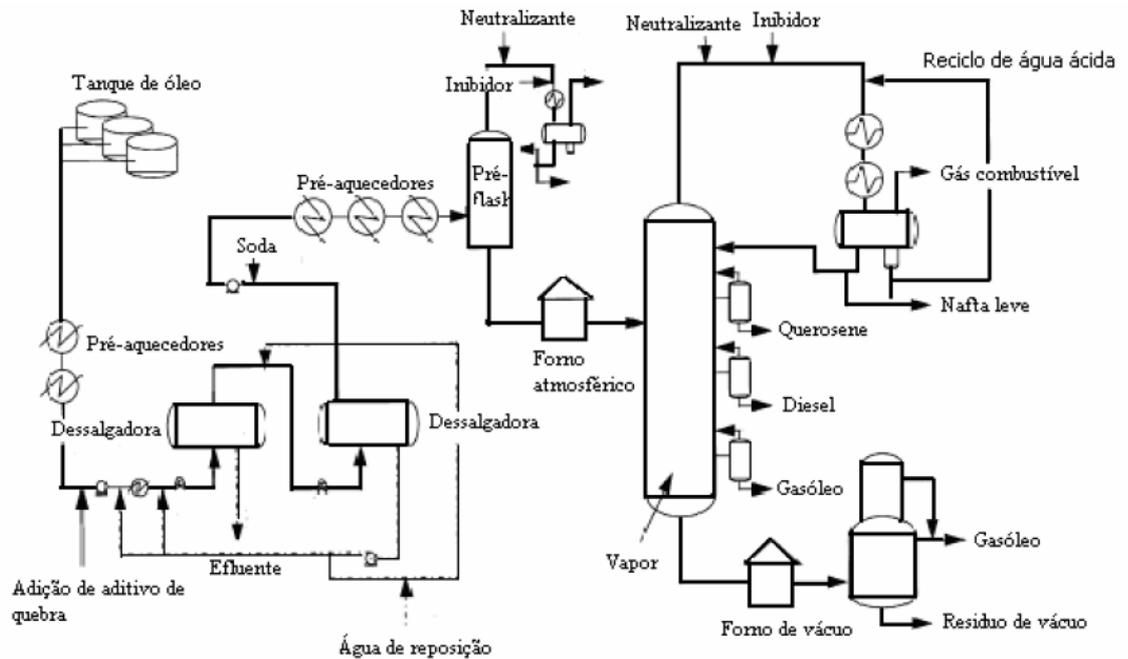
Côrrea (2009) salienta que para que o petróleo tenha seu potencial energético efetivamente aproveitado, ele precisa passar pelo tratamento de refino, que consiste em dividi-lo em partes contendo componentes com diferentes faixas de ebulição, chamadas de frações. Além do potencial energético, Farah (2012, *apud* Baptista e Cardoso, 2013) destaca o universo de matérias-primas e as utilidades das frações do petróleo, como por exemplo, o asfalto e as matérias-primas para a fabricação de plásticos e fibras, como eteno e buteno. O processo de destilação, ou fracionamento, é descrito no item 2.2.

## 2.2 **Unidade de destilação na indústria do petróleo**

Segundo Gonçalves (2007), a unidade de destilação atmosférica é um dos mais importantes conjuntos de equipamentos em uma planta de refino de petróleo e é constituída basicamente de torres de fracionamentos, retificadores, fornos, permutadores de calor, tambores de acúmulo e refluxo, bombas, tubulações e instrumentos de medição e de controle.

O processo de destilação pode ser dividido em três etapas, sendo elas: pré-aquecimento e dessalinização (dessalgação), destilação atmosférica e destilação a vácuo. Dependendo da capacidade da planta, se faz necessária a utilização de um pré-separador (*pré-flash*) para evitar possíveis sobrecargas nos fornos de aquecimento (Gonçalves, 2007).

O fluxograma da Figura 2.2 representa as principais etapas do processo de destilação do petróleo.



**Figura 2.2:** Fluxograma de um processo de destilação de petróleo (Fonte: Bagdasarian *et al.*, 1996).

Através da Figura 2.2 podemos ver que a primeira etapa constitui basicamente no armazenamento do óleo em tanques. Nesta etapa são feitos processos para minimizar possíveis problemas de corrosão, com a finalidade de que ocorra a decantação e drenagem da parte aquosa com os sais do petróleo, a chamada salmoura. A carga passa por agitação, aquecimento e injeção de desemulsificantes. Já na linha de processo, o petróleo é aquecido por permutadores de calor e é encaminhado para a dessalgadora para a remoção de sais, água e suspensões sólidas. Neves (2009) salienta que esses contaminantes causam sérios danos à unidade de destilação se não forem reduzidos a teores mínimos toleráveis. Alguns problemas que são citados por Abadie (2001, *apud* Neves, 2009) são os sais de cloro que formam ácido clorídrico nos sistemas de topo das colunas de destilação, os sais e sólidos que se depositam em equipamentos, como trocadores de calor, além de sais e sedimentos que podem atuar como catalisadores formando coque no interior de tubos de fornos e linhas de transferência.

Em seguida, o petróleo passa novamente por uma série de pré-aquecedores e posteriormente é encaminhado para o pré-flash ou torre de pré-fracionamento. A corrente de fundo desta primeira etapa de separação, contendo a fração pesada do óleo, é encaminhada para o forno atmosférico. Os fornos têm como objetivo elevar a temperatura da corrente de óleo cru para que as condições ideais de fracionamento sejam atingidas. Neste ponto do processamento é necessário ter o cuidado para que a temperatura do forno não ultrapasse 400 °C e não ocorra a decomposição térmica (Golçalves, 2007).

Após passar pelos fornos, grande parte do óleo cru se encontra no estado vapor e é então encaminhada a torre de destilação atmosférica. Na torre, ocorre a separação da carga em duas correntes: uma corrente que sobe em direção ao topo na forma vaporizada e outra na forma líquida que se dirige para o fundo da coluna, conhecida também como resíduo atmosférico. Conforme Perry *et al* (1986), tem-se a retirada de

produtos residuais no fundo da coluna, a cerca de 430 °C, destilados e parafinas leves, a cerca de 320 °C, uma sangria de querosene a 220 °C e uma corrente lateral de gasolina pesada a 170 °C. Os autores também afirmam que no topo da destiladora há a retirada de gasolina leve e nafta leve em torno de 120 °C.

O resíduo atmosférico é enviado à outra coluna de destilação, que opera a vácuo. Como esta fracionadora opera em uma pressão menor que a pressão atmosférica, é possível a retirada de produtos mais pesados que o óleo diesel, pelas laterais da coluna. Estes produtos são, por exemplo, lubrificantes e gasóleos e possuem alto valor agregado (Neves, 2009).

### 2.3 Problemas de Corrosão

Gentil (2012) define corrosão como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A corrosão é atualmente um dos principais problemas da indústria, visto que se encontra em diversas áreas, como nas indústrias químicas, petrolíferas, naval e civil e gera problemas tanto econômicos quanto em relação à preservação da segurança dos trabalhadores.

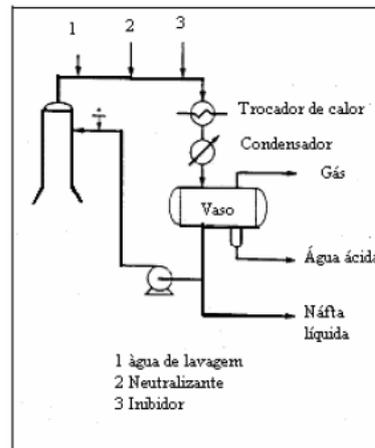
Com exceção das indústrias de produção primária de alimentos e vestuário, nenhuma indústria orgânica é mais importante para a civilização moderna que a indústria do petróleo (Shreve e Brink, 1997). Por isso tamanha preocupação com a segurança e manutenção dos equipamentos deste tipo de indústria. De acordo com Ferrante (2009), um terço dos problemas de falhas em plantas industriais está relacionado diretamente com problemas de corrosão, como pode ser visto na Tabela 2.2:

**Tabela 2.2:** Principais mecanismos causadores de falhas em plantas industriais (Fonte: Ferrante, 2009).

Mecanismo	%
Corrosão	29
Fadiga	25
Fratura frágil	16
Sobrecarga	11
Corrosão em alta temperatura	7
Corrosão sob tensão/fadiga combinada com corrosão/fragilização por hidrogênio	6
Fluência	3
Desgaste, abrasão e erosão	3

Em uma refinaria de petróleo os problemas de corrosão ocorrem em diversos equipamentos, devido aos componentes do petróleo e às condições de processamento do mesmo. A unidade de destilação atmosférica é um dos principais equipamentos que sofre com problemas de corrosão, principalmente no topo da coluna (Gonçalves, 2007). O sistema de topo de uma coluna de destilação atmosférica engloba toda tubulação e equipamentos como trocadores de calor, condensadores, vasos acumuladores, válvulas e

bombas. Na Figura 2.3 é possível visualizar um fluxograma do sistema de topo de uma unidade de destilação.



**Figura 2.3:** Fluxograma do sistema de topo de uma unidade de destilação atmosférica (Fonte: Merrick, 1996).

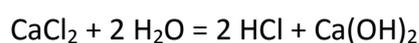
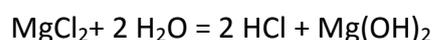
Os problemas de corrosão no topo da coluna são principalmente associados à formação de ácido clorídrico e por sais de cloreto de amônio, que serão explicados a seguir.

### 2.3.1 Corrosão pela formação de ácido clorídrico

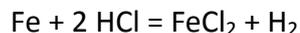
É importante observar que diante da tendência de processamento de petróleos cada vez mais agressivos, há necessidade no Brasil de adequação de plantas de produção e refino para o processamento de petróleos intermediários e pesados, que são cerca de 90% das nossas reservas (Rios, 2011).

O petróleo ou óleo cru pode conter uma variação enorme no teor de sais que o compõem. Rios (2011) afirma que essa variação depende principalmente da fonte e dos poços de produção. Entre os principais sais, Neves (2009) cita o cloreto de sódio (NaCl), o cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) e cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), apresentando-se normalmente em uma proporção de 75%, 10% e 15%, respectivamente. Estes sais estão frequentemente dissolvidos na fase aquosa, porém alguns cristais de sais são encontrados misturados ao óleo. Neste caso, mesmo com o processo de dessalgação, não são possíveis de serem eliminados e acabam entrando na coluna de destilação atmosférica.

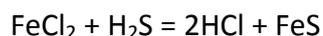
Valenzuela e Dewan (1999) destacam que enquanto os sais de cloreto de magnésio e cloreto de cálcio tendem a hidrolisar no aquecedor de alimentação e na seção inferior da coluna de destilação, o sal de cloreto de sódio é mais estável e não sofre hidrólise. As hidrólises do cloreto de cálcio e do cloreto de magnésio ocorrem conforme as equações abaixo:



Como Caldas *et al* (2003) afirmam, a destilação é um processo de separação que se baseia na diferença de volatilidade entre os componentes da mistura. Assim, como os vapores de ácido clorídrico (HCl), ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e de água são produtos mais voláteis na coluna atmosférica, estes componentes sobem em direção ao topo. Ao encontrar a superfície fria do metal, ocorre a condensação da água, que, juntamente com o HCl, formam um condensado ácido com pH em torno de 1,5. Segundo Valenzuela e Dewan (1999), essa corrosão se dá pela seguinte equação:



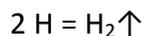
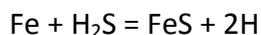
A corrosão se torna mais severa com a presença de ácido sulfídrico, pois forma um ciclo regenerador do HCl, aumentando a sua concentração (Gonçalves, 2007).



### 2.3.2 Corrosão pela presença de ácido sulfídrico

Como comentado acima, quando há presença de ácido sulfídrico a corrosão se torna mais severa. O enxofre que aparece sob a forma de vários compostos presentes no petróleo pode ser gerado durante os processos de aquecimento, assim como na forma de contaminantes oriundos da recirculação de água de processos de outras unidades da refinaria (Gonçalves, 2007).

Gentil (2012) afirma que o gás sulfídrico ataca o ferro resultando em sulfeto de ferro (FeS) e hidrogênio atômico (H), que depois passa a hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>), se desprendendo, conforme as equações abaixo:



Porém, em meio à presença de sulfeto, o hidrogênio atômico não passa rapidamente a hidrogênio molecular e se difunde para o interior do metal, podendo fragilizá-lo.

### 2.3.3 Corrosão pela formação de sais de cloreto de amônio

A presença de vapores de ácido clorídrico e concentrações elevadas de amônia gasosa podem levar a formação de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl). Esse sal, em meio alcalino, pode se depositar e originar incrustações na linha de vapor, no condensador do topo e próximo ao permutador de calor (Gonçalves, 2007).

Pelo cloreto de amônio ser altamente higroscópico, o processo corrosivo é acelerado, ocorrendo a corrosão por pite, podendo perfurar tubulações e equipamentos (Gonçalves, 2007). A corrosão por pite, segundo Gentil (2012), ocorre em pontos ou pequenas áreas na superfície metálica, que são cavidades que possuem o fundo em forma angulosa e profundidade normalmente maior que o seu diâmetro.

## 2.4 Controle de corrosão no topo das colunas

Alguns métodos são estudados há décadas com o intuito de minimizar a corrosão no topo das colunas de destilação atmosférica. Dentre as medidas, Gonçalves (2007) cita quatro:

- Aumento da eficiência das dessalgadoras;

- Utilização de um agente neutralizante à base de amina;
- Utilização de água amoniacal;
- Utilização de inibidores de corrosão.

Durante muito tempo se utilizou o gás de amônio como agente anticorrosivo, porém este apresenta diversas desvantagens, principalmente a formação de cloreto de amônio, que como apresentado no item 2.4, forma incrustações. O gás de amônio apresenta ainda outra desvantagem, possui baixa solubilidade em água a altas temperaturas, o que acarreta a ineficiência próximo do ponto de orvalho da água (Gonçalves, 2007).

Segundo Saxena *et al* (2010), a utilização de neutralizantes à base de amina é uma prática comum nas refinarias e vem se desenvolvendo nas últimas duas décadas. Os aditivos de amina são solúveis em hidrocarbonetos (o que evita a deposição), possuem baixa volatilidade e os sais de cloreto de amina são altamente estáveis.

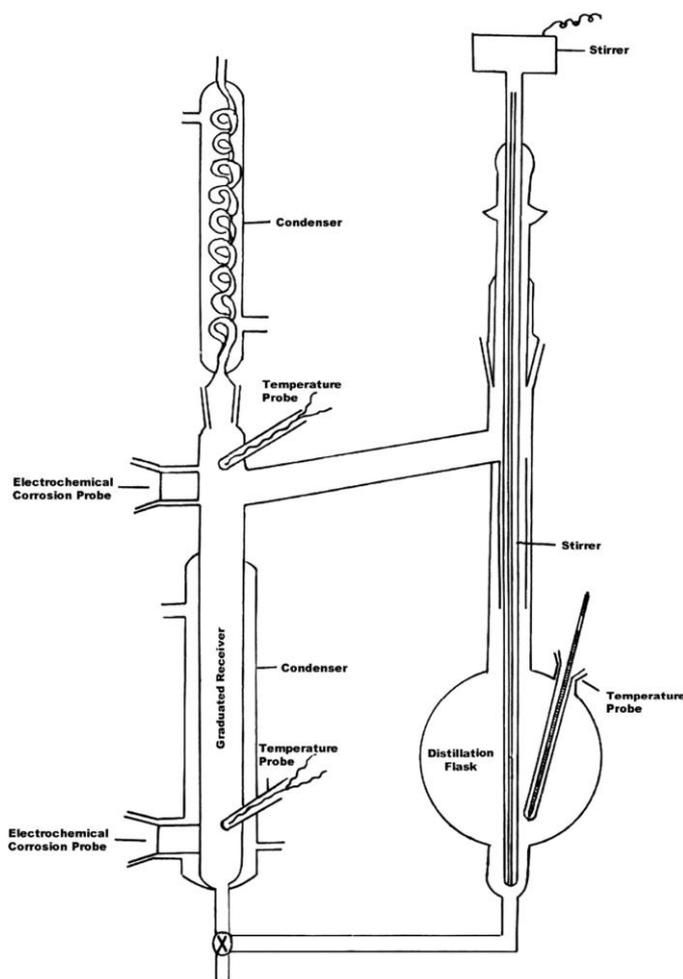
Normalmente, os neutralizantes de amina são adicionados na linha do topo, antes da condensação da água e o pH do condensado neutralizado com este tipo de agente, gira em torno de 5,5 a 6,5 (Gonçalves, 2007).

Por outro lado, Cardoso (2006) alerta que além do custo elevado deste agente neutralizante, ele não vem apresentando resultados satisfatórios no ponto de condensação da água.

## **2.5 Estudos dos problemas operacionais no topo de colunas**

Diversos estudos já foram feitos quanto à corrosão no sistema de topo de colunas de destilação atmosférica. Estes estudos trataram de parâmetros e métodos diferentes de determinar e quantificar a corrosão, assim como observar a real eficiência dos inibidores geralmente utilizados.

Saxena *et al* (2010) montaram um aparato experimental em escala de laboratório a fim de estudar o controle de corrosão das frações de nafta na parte superior da coluna fracionadora. Esse aparato era composto por um balão de destilação que continha sondas de temperatura, aquecimento e agitação. Na parte superior os vapores eram condensados e iam para um receptor graduado que possuía uma sonda eletroquímica de avaliação da corrosão e um sensor de temperatura. Um esquema do aparato proposto pode ser observado na Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Aparato de destilação do estudo de corrosão construído por Saxena *et al* (Fonte: Saxena *et al*, 2010).

Os autores monitoraram a corrosão provocada pela mistura destilada através da técnica de polarização potenciodinâmica e através da análise de ferro por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICPAES). Os ensaios foram realizados durante 6 horas tendo cupons de aço carbono instalados na zona de condensação do vapor, a fim de quantificar o ferro dissolvido no líquido. Fez-se um teste em branco, apenas com a nafta em pH 4 e com 5 a 15% de ácido clorídrico, e outro teste injetando um neutralizante de amina em concentrações de 3, 4 e 5 ppm.

Saxena *et al* apesar de terem usado a nafta em seu experimento, não tiveram o intuito de simular a corrente de topo, e sim, verificar a taxa de corrosão para um óleo cru e a nafta. Assim, esse aparato, não simulou a corrente de topo, que seria a água vaporizada, o neutralizante e a nafta.

Gonçalves (2007), por outro lado, utilizou para os ensaios de corrosão o aço UNS-G41300 e o aço UNS-G10200. As misturas para a formação do meio ácido foram preparadas a partir de ácido clorídrico e ácido sulfídrico e foram utilizados três tipos de neutralizantes no teste: mistura de aminas neutralizantes de origem comercial, amônia em solução aquosa e inibidor comercial à base de imidazolina.

Gonçalves (2007) determinou a eficiência dos neutralizantes através de ensaio de titulação volumétrica e do ensaio de perda de massa de corpos de prova, que foi realizado em autoclaves cilíndricas revestidas com teflon como mostrado na Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Autoclave utilizada nos ensaios de perda de massa no estudo de Gonçalves (2007).

As autoclaves continham três corpos de provas em um meio ácido durante 6 horas na temperatura de 90 °C. Os resultados dos ensaios foram expressos em taxa de corrosão, calculados através da equação:

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \times W) / (A \times t \times d)$$

Onde:

K = constante de conversão (para mm/ano =  $8,76 \times 10^4$ )

W = perda de massa do corpo de prova (g)

A = área superficial do corpo de prova (cm<sup>2</sup>)

t = tempo de exposição (h)

d = densidade do material do corpo de prova (g/cm<sup>3</sup>)

O desempenho do inibidor foi medido pela sua eficiência em diminuir a corrosão, através da equação:

$$E = (T_0 - T_i) / T_0 \times 100\%$$

Onde:

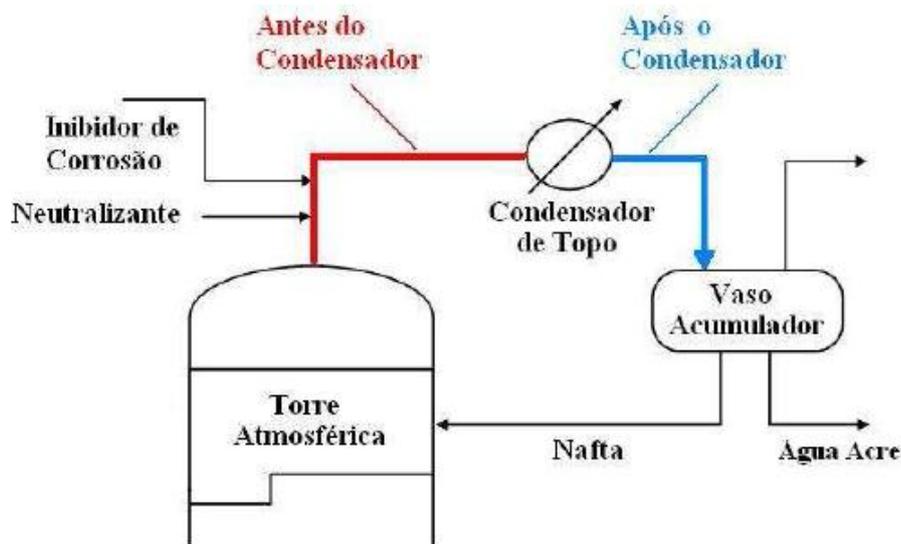
E = eficiência do inibidor

T<sub>0</sub> = taxa de corrosão sem inibidor

T<sub>i</sub> = taxa de corrosão com inibidor

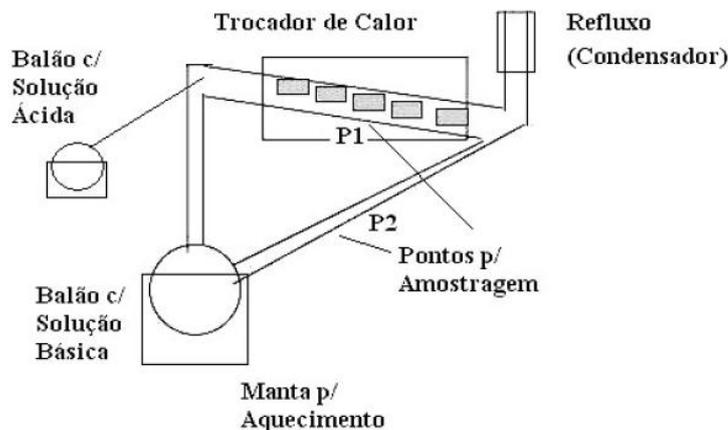
Dos testes realizados, Gonçalves (2007) concluiu que quanto maior é concentração de cloretos, menor é o pH e maior foi a perda de massa dos corpos de prova. Quanto à morfologia da corrosão, o autor notou que a corrosão ocorreu em toda extensão do corpo de prova de aço, caracterizando uma corrosão uniforme. Gonçalves (2007) ainda conclui que o uso de somente um agente neutralizante não se mostrou eficiente e que a utilização de água amoniacal e um produto comercial à base de uma mistura de amins obtiveram resultados similares para as condições de meio com ácido clorídrico 40 ppm e temperatura de 90 °C.

Neves (2009) monitorou a corrosão em uma unidade de uma refinaria tomando dois trechos de tubulação: entre o topo da torre atmosférica e a entrada dos condensadores de topo e entre o fundo dos condensadores de topo e a entrada do vaso acumulador. A Figura 2.6 mostra os trechos analisados.



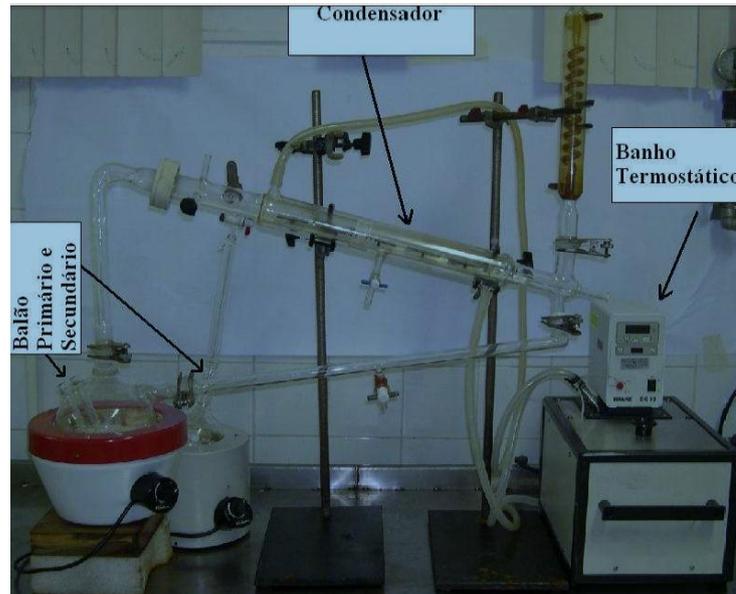
**Figura 2.6:** Fluxograma dos trechos monitorados por Neves (Fonte: Neves, 2009).

Em paralelo com este teste, foram feitos testes em laboratório, em um aparato construído conforme o esquema da Figura 2.7. No balão com solução ácida foi adicionada uma solução de 6M de ácido clorídrico. Já no balão com solução básica, foram adicionados três tipos diferentes de neutralizantes comumente utilizados nas refinarias. A solução básica foi aquecida por uma manta e ao evaporar foi conduzida por uma tubulação de 200 mm de comprimento, até encontrar a curva que direciona o vapor para o condensador. Antes de o vapor ir para o condensador, foi feita a injeção de ácido clorídrico.



**Figura 2.7:** Esquema de teste utilizado por Neves (Fonte: Neves, 2009).

O ponto P1 de amostragem, mostrado na Figura 2.7, simula o condensador do topo. O ponto P2 simula o vaso acumulador, onde não existe mais a fase vapor, ou seja, toda mistura foi condensada. Nestes pontos foram inseridos cupons de aço carbono. O equipamento montado no estudo de Neves (2009) pode ser visualizado na Figura 2.8, sendo que o autor não utilizou amostras de nafta na análise da operação e corrosão.



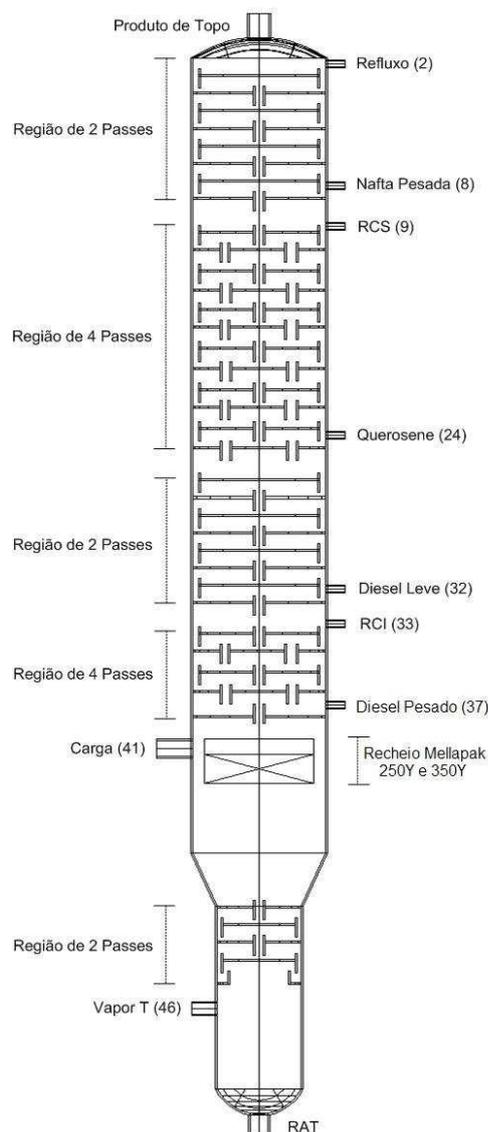
**Figura 2.8:** Foto do aparato utilizado por Neves (Fonte: Neves, 2009).

Com este teste, Neves (2009) concluiu, da mesma forma que Gonçalves (2007), que quanto maior é concentração de cloretos, menor é o pH e maior foi a perda de massa dos corpos de prova, assim, quanto menor for a concentração de cloretos, mais estável tende a ser o controle de pH. Além disso, observando os três neutralizantes utilizados, a solução de aminas, água amoniacal e água acre oriunda da unidade de craqueamento, a solução de aminas teve um melhor desempenho quando comparado à água amoniacal. Outra conclusão importante do autor foi que a principal variável de controle no topo é o pH, pois pequenas variações podem levar a impactos relevantes nas taxas de corrosão.

### 3 Formulação do Problema e Estudo de caso

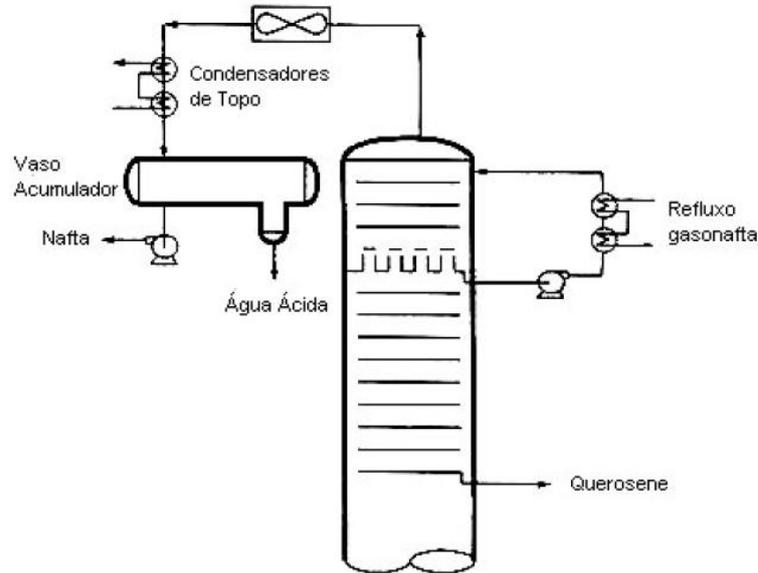
#### 3.1 O objeto de estudo

A Figura 3.1 apresenta esquematicamente uma torre de destilação atmosférica completa, indicando através dos números das correntes o estágio em que se encontram na coluna, considerando o condensador como o primeiro estágio. De acordo com o esquema da Figura 3.1, a torre em estudo, possui 45 pratos com válvulas Glitsh de duas polegadas e na alimentação utiliza-se um recheio estruturado comercial. A coluna possui 57 metros de altura, diâmetro superior de 7,5 e diâmetro inferior de 4,5 metros (Perry *et al*, 1986).



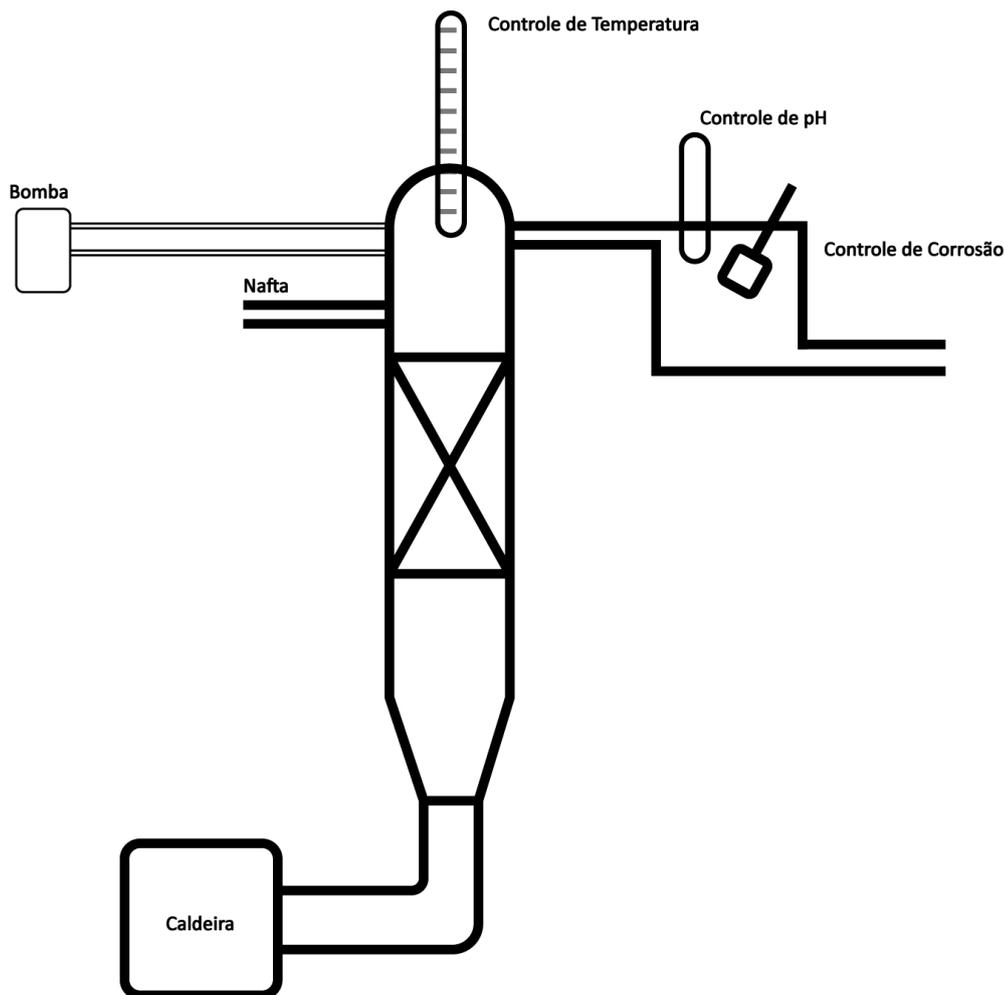
**Figura 3.1:** Esquema de uma torre de destilação atmosférica de uma refinaria de petróleo (Diehl et al, 2009).

Neste trabalho, o objeto de estudo é o sistema de topo de uma coluna fracionadora de petróleo. Um esquema detalhado do topo da coluna é apresentado na Figura 3.2. Este sistema é composto pelo estágio superior da coluna de destilação atmosférica, condensador e vaso acumulador.



**Figura 3.2:** Detalhes do sistema de topo de uma torre de destilação atmosférica (Fonte: White e Barletta, 2002 *apud* Neves, 2009).

Para representar o sistema de estudo, mostrado na Figura 3.2, foi considerado o estágio superior da coluna de destilação atmosférica, de onde sai uma corrente de nafta e água de *stripping* totalmente vaporizada, um condensador e um vaso acumulador. A representação do aparato experimental, proposto neste trabalho, que deverá reproduzir as condições do topo de colunas fracionadoras é apresentada na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Esquema representativo do equipamento em estudo.

É importante salientar, que no equipamento em estudo não será realizada a separação da corrente de nafta, muito pelo contrário, deseja-se obter uma nafta 100% vaporizada saindo pelo topo da coluna em conjunto com vapor d'água e neutralizantes ou aditivos. Na medida em que esta corrente de vapor for condensada serão feitas as análises de corrosão.

Dados de operação típicos deste equipamento foram utilizados neste estudo. A vazão de alimentação típica total dessa coluna é de 721 t/h, sendo que 120 t/h correspondem à corrente de nafta que sai pelo topo, vaporizada. O topo dessa coluna opera com uma temperatura de aproximadamente 120 °C e pressão de 1 atm. A vazão de água de *stripping* correspondente para esta condição de operação é de 19 t/h.

O método de neutralização mais utilizado atualmente consiste no uso de neutralizantes à base de amina ou água amoniacal do próprio processo. Estes neutralizantes são injetados na corrente de topo da coluna. Para as correntes típicas apresentadas, a vazão destes neutralizantes é de 0,738 kg/h.

Diante dessas condições, o problema se dá na ineficiência de alguns neutralizantes vendidos para as refinarias. Apesar de as indústrias químicas fornecedoras deste tipo de produto apresentarem garantias de que os mesmos são eficientes, muitas vezes, mudanças de condições de operação por variações de carga da fracionadora ou mesmo diferentes produtos, fazem com que a neutralização não ocorra ou que haja a formação indesejada de sais. Assim, a elaboração de um experimento que represente fidedignamente o sistema industrial é de muito interesse para a indústria do petróleo.

Com um aparato, seria possível avaliar previamente novas possibilidades de neutralizantes e melhores condições para utilização dos produtos disponíveis atualmente.

Para analisar a eficiência dos neutralizantes e aditivos comercializados para as refinaria fez-se necessário o estudo das condições da torre de destilação atmosférica para que esta pudesse ser simulada em laboratório e os neutralizantes pudessem ser testados. De posse das condições, ferramentas de simulação foram utilizadas para calcular as vazões proporcionais à operação industrial e demais parâmetros para o projeto da coluna.

### 3.2 Simulações preliminares e Caracterização do topo

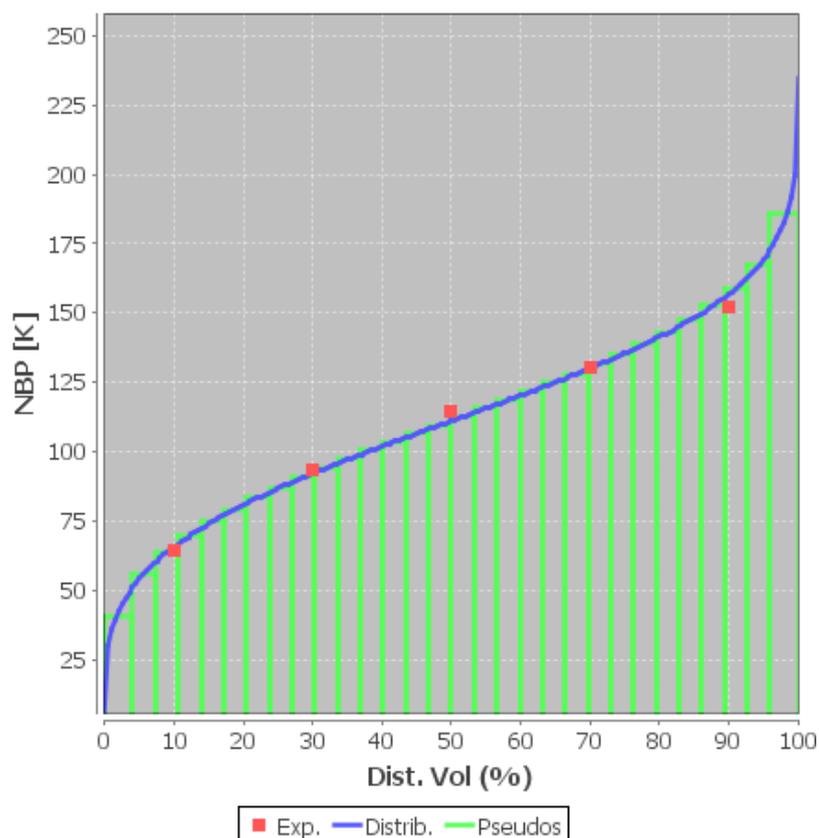
Primeiramente fez-se necessária a utilização do *software* iiSE para determinar as vazões ideais do projeto do topo da coluna de destilação. O programa iiSE foi utilizado pela sua disponibilidade, possibilidade de simulação de processos envolvendo misturas de composição desconhecida e facilidade de uso. Além disso, este *software* é desenvolvido em colaboração com o Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e é um simulador para cálculos em estado estacionário, baseado em equações e conta com uma biblioteca de modelos rigorosos (baseado em primeiros princípios).

Para determinar a vazão de injeção do neutralizante, foi preciso determinar a velocidade da corrente de nafta que passa pelo topo da coluna. É importante salientar que a nafta é uma mistura de hidrocarbonetos leves e tem sua composição variada dependendo das características do petróleo que está sendo refinado.

Neste estudo, utilizou-se a equação de estado de Peng-Robinson para os cálculos de propriedades termodinâmicas e equilíbrio de fases do sistema. A fim de caracterizar a corrente de topo foi escolhida uma nafta típica caracterizada pela metodologia ASTM-D86. Os dados da curva de destilação ASTM-D86 da nafta estão mostrados na Tabela 3.1. Na Figura 3.4 é apresentada a representação gráfica dos dados da Tabela 3.1 e o corte da nafta em pseudocomponentes, gerados automaticamente pelo simulador iiSE.

**Tabela 3.1:** Curva ASTM-D86 da nafta utilizada neste trabalho.

ASTM D86	Temperatura (°C)
0%	33
10%	78
30%	101
50%	117
70%	132
90%	151
100%	186



**Figura 3.4:** Curva característica da nafta objeto de estudo neste trabalho e sua representação em pseudocomponentes.

### 3.3 Características da coluna

#### 3.3.1 Recheio da coluna de destilação

Os recheios das colunas de destilação industriais podem ser fabricados de quatro tipos diferentes de materiais: metálicos, cerâmicos, plásticos e de carvão. Escolheu-se trabalhar com recheios cerâmicos devido a sua alta resistência à corrosão e à temperatura (Caldas *et al*, 2003).

Como o objetivo do trabalho não é a separação e sim a garantia de que tudo que entre na coluna vaporize e vá para o topo, optou-se por trabalhar com anéis de raschig cerâmicos, que possuem uma eficiência um pouco menor do que os outros tipos de recheios randômicos, por possuir menor área de contato. Além disso, esse tipo de recheio possui baixo custo e é indicado para misturas que apresentem potencial problema de corrosão.

#### 3.3.2 Dimensões da coluna

A partir do recheio pode-se então procurar por relações de seus fabricantes para perda de carga. Foi escolhido trabalhar com a perda de carga com o intuito de determinar até que ponto podia-se reduzir o tamanho do equipamento, visto que um dos objetivos do trabalho era projetar um equipamento de dimensões em escala laboratorial que ainda mantivesse as condições operacionais reais.

Diante das vazões encontradas na primeira simulação e das condições da coluna, foi possível estimar o diâmetro da coluna de destilação através dos gráficos de perda de carga de catálogos do fabricante Raschig Jaeger Technologies.

Para determinar a altura da coluna fez-se necessário uma segunda simulação para determinar a quantidade de pratos teóricos. Esta segunda simulação utilizou-se do mesmo programa e dos mesmos parâmetros da primeira simulação, tomando-se apenas como diferença a utilização de uma coluna de destilação com pratos ao invés de um *flash*. A partir do resultado desta segunda simulação, calculou-se por regras empíricas a altura equivalente de um prato teórico.

## 4 Resultados

### 4.1 Resultados da primeira simulação

Com a primeira simulação, buscou-se determinar vazões compatíveis com as vazões típicas encontradas em uma fracionadora real. Para tal, representou-se o sistema por um separador trifásico, correntes contendo os aditivos, nafta e vapor e uma fonte de energia. Nesta simulação tomou-se como corrente inicial a mesma proporção da coluna de destilação atmosférica em estudo de 120 t/h de nafta e 20 t/h de água vaporizada e 0,738 kg/h de aditivo de amina, porém estes valores para escala laboratorial, ou seja, a vazão deve ser de 12 kg/h de nafta, 2 kg/h de água e 73,8 g/h de neutralizante.

Como resultado, chegou-se a uma vazão de 0,2273 kgmol/h de vapor no topo da coluna, tomando como condição de que não ocorra gotejamento, ou seja, que não tenha nenhuma fração de líquido. Na Figura 4.1, é possível observar o resultado da simulação para a corrente de topo, como a temperatura de 120 °C e a pressão de 1 atm.

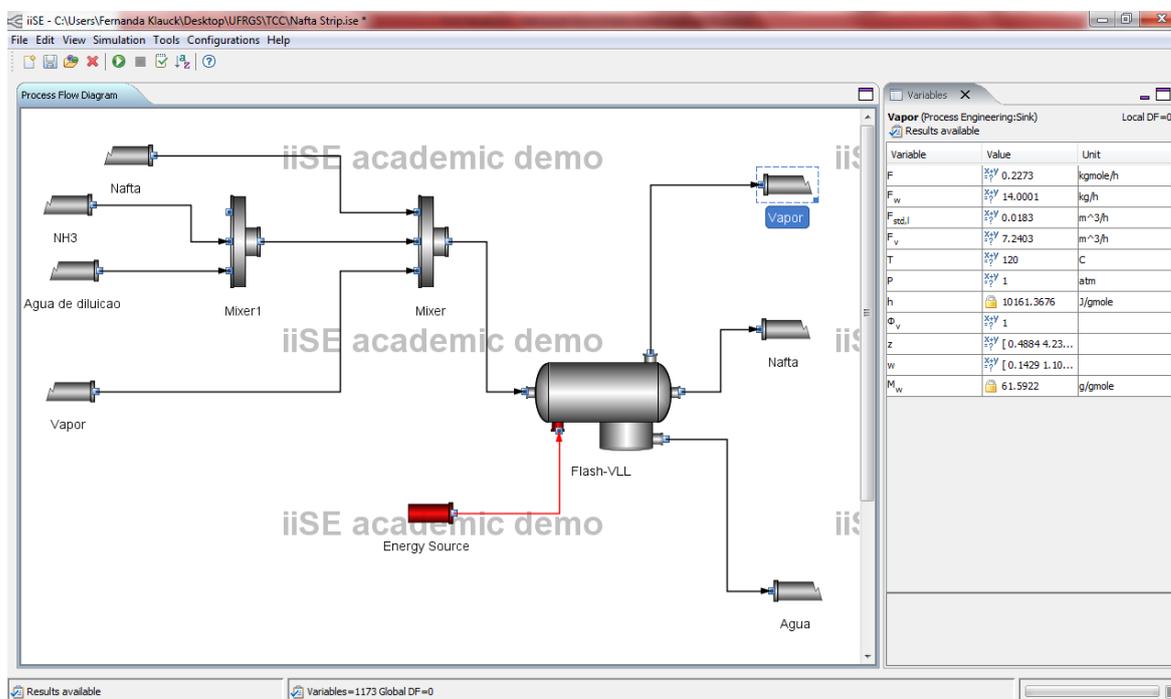


Figura 4.1: Resultados da corrente superior da simulação.

### 4.2 Cálculo do diâmetro da coluna

O diâmetro foi determinado com base em algumas colunas de destilação de escala laboratorial e foi comprovado como sendo o ideal através da perda de carga determinada por catálogos de empresas fabricantes de recheios randômicos.

Considerando a nafta arrastada pela água um gás ideal e tendo as condições de pressão e temperatura no topo coluna que são, respectivamente, 1 atm e 120 °C, pode-se calcular o volume molar do gás ( $V/n$ ):

$$PV = nRT \quad (4.1)$$

$$\frac{V}{n} = \frac{0,082 * 393,15}{1} = 32,2383 \frac{L}{mol} = 0,03224 \frac{m^3}{mol}$$

Onde P e T são, respectivamente, pressão e temperatura,  $n$  é número de mols e R é a constante universal dos gases (0,082 atm.L/mol.K).

Com o volume molar foi possível calcular a vazão volumétrica do gás ( $Q$ ) a partir da vazão molar que é de 0,2273 kgmol/h, como citado acima.

$$Q = 0,2273 * 0,03224 * 1000 = 7,3282 \text{ m}^3/\text{h} \quad (4.2)$$

De posse deste valor, pode-se calcular a velocidade do gás ( $W_G$ ), estimando que o diâmetro da coluna de destilação é de 90 mm. Este diâmetro foi estabelecido com base em outras colunas de escala laboratorial. Tomando a relação de que a velocidade é igual a vazão volumétrica dividido pela área da seção transversal da coluna de destilação (A):

$$W_G = \frac{Q}{A} = \frac{7,3282}{\pi * (0,045)^2} = 1151,92 \frac{m}{h} = 0,32 \frac{m}{s} \quad (4.3)$$

Foi possível ainda calcular a densidade do gás ( $\rho_G$ ) através do volume molar (equação 4.1) e com o valor da massa molar média do gás ( $\bar{M} = 61,5964 \frac{kg}{kgmol}$ ), obtida através da simulação feita no item 4.1 deste capítulo.

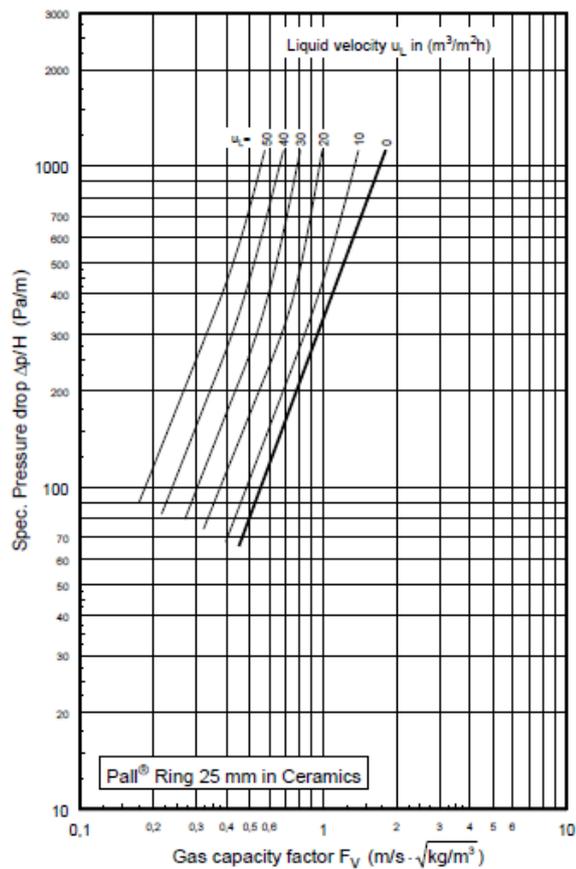
$$\rho_G = \frac{61,5964}{0,03224 * 1000} = 1,9105 \frac{kg}{m^3} \quad (4.4)$$

Diante do exposto, pode-se calcular o fator F ( $F$ ) que se dá pela seguinte relação:

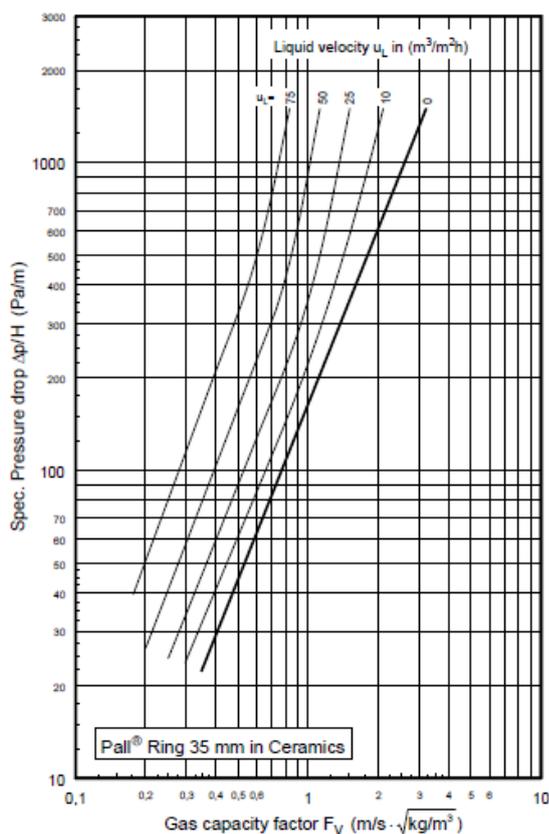
$$F = W_G \sqrt{\rho_G} = 0,32 \sqrt{1,9105} = 0,4423 \text{ m/s} \sqrt{\frac{kg}{m^3}} \quad (4.5)$$

Com este valor foi possível estimar a perda de carga da coluna através dos gráficos de anéis de Pall Raschig de cerâmica da empresa Raschig Jaeger Technologies, que são semelhantes aos anéis de raschig, porém com um formato interno modificado. Segundo Caldas *et al* (2003), o tamanho do recheio influencia no diâmetro e na altura da coluna. O tamanho nominal do recheio não pode ser maior que 1/8 do diâmetro da coluna. Assim, tomando como o diâmetro sendo 90 mm, o recheio não deve ser maior que 11,25 mm.

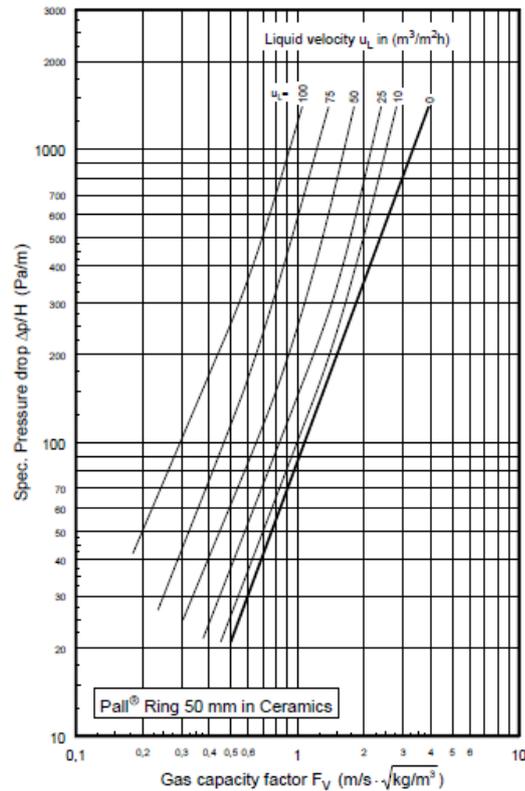
Caldas *et al* (2003) ainda afirma que em unidades industriais é raro o uso de recheios menores que 13 mm. Dessa forma, para a escala laboratorial foi necessário um ajuste dos valores encontrados nos gráficos, por uma curva polinomial. Os valores de perda de carga encontrados nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 estão na Tabela 4.1 e foram determinados para uma velocidade do líquido nula, visto que, no topo, o objetivo é que não se tenha líquido.



**Figura 4.2:** Relação do fator F com a perda de carga para anéis de Pall Raschig de cerâmica de 25 mm (Fonte: Catálogo da empresa Raschig Jaeger Technologies)



**Figura 4.3:** Relação do fator F com a perda de carga para anéis de Pall Raschig de cerâmica de 35 mm (Fonte: Catálogo da empresa Raschig Jaeger Technologies)

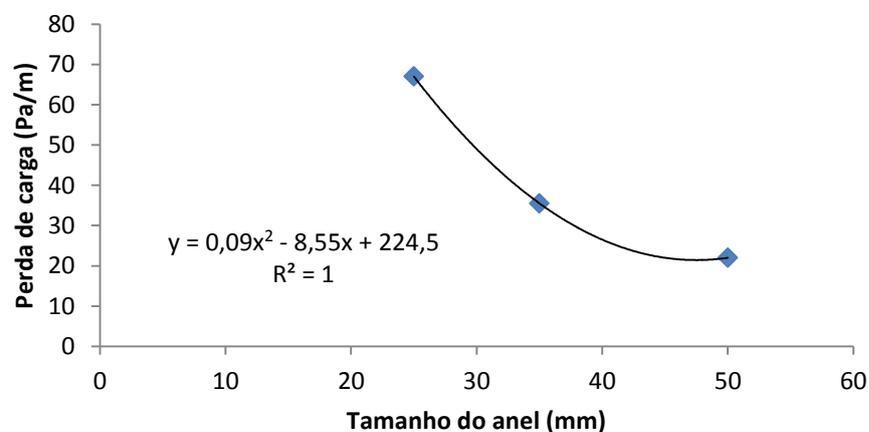


**Figura 4.4:** Relação do fator F com a perda de carga para anéis de Pall Raschig de cerâmica de 50 mm (Fonte: Catálogo da empresa Raschig Jaeger Technologies)

**Tabela 4.1:** Relação encontrada entre perda de carga e tamanho de anel.

Tamanho do anel (mm)	Perda de carga (Pa/m)
25	67
35	35,5
50	22

Através dos dados tabelados na Tabela 4.1, foi possível aproximar os dados através de uma curva polinomial que pode ser observada na Figura 4.5.



**Figura 4.5:** Curva da aproximação dos dados da Tabela 4.1

Com a equação encontrada calculou-se a perda de carga ( $y$ ) para um anel de raschig de 10 mm. O parâmetro  $x$  é o tamanho do anel.

$$y = 0,09 x^2 - 8,55x + 224,5 = 0,09 * (10)^2 - 8,55 * 10 + 224,5 = 148 \frac{\text{Pa}}{\text{m}} \quad (4.6)$$

Como citado acima, foi necessário fazer uma aproximação visto que o recheio para coluna de escala laboratorial não possui curvas de perda de carga em catálogos de fabricantes. Porém, é importante esclarecer que pelo fato de o recheio ser muito menor do que 25 mm, que é o menor diâmetro para os gráficos encontrados, a aproximação polinomial pode não ser satisfatória.

Diante dos resultados encontrados para perda de carga e demais parâmetros, visou-se testar diâmetros menores para analisar a influência desta redução, visto que o objetivo do trabalho é ter um equipamento de menores dimensões possíveis, mas que reproduza as condições de uma coluna de destilação de petróleo real.

Tomou-se então um diâmetro de 60 mm. O procedimento dos cálculos foi feito da mesma forma que para o diâmetro de 90 mm. Chegou-se aos resultados de 0,72 m/s para a velocidade e  $0,9951 \text{ m/s} \sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}$  para o fator F. O fator F foi então usado nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 e encontrou-se a seguinte equação polinomial:

$$y = 0,4693 * x^2 - 46,16 * x + 1220,7 \quad (4.7)$$

Seguindo o mesmo princípio de que o tamanho nominal do anel de raschig não pode ser maior que 1/8 do diâmetro da coluna, calculou-se a perda de carga para um anel de 7 mm.

$$y = 0,4693 * (7)^2 - 46,16 * 7 + 1220,7 = 920,57 \frac{\text{Pa}}{\text{m}} \quad (4.8)$$

O procedimento foi feito ainda para um diâmetro de 40 mm para verificar a possibilidade da utilização de uma coluna que o Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul já possui e que não está mais sendo utilizada.

Dessa maneira chegou-se a velocidade de 1,62 m/s e a um fator F de  $2,2390 \text{ m/s} \sqrt{\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}$ . Colocando estes valores novamente nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, chegou-se a equação polinomial:

$$y = 2,5333 * x^2 - 242 * x + 6266,7 \quad (4.9)$$

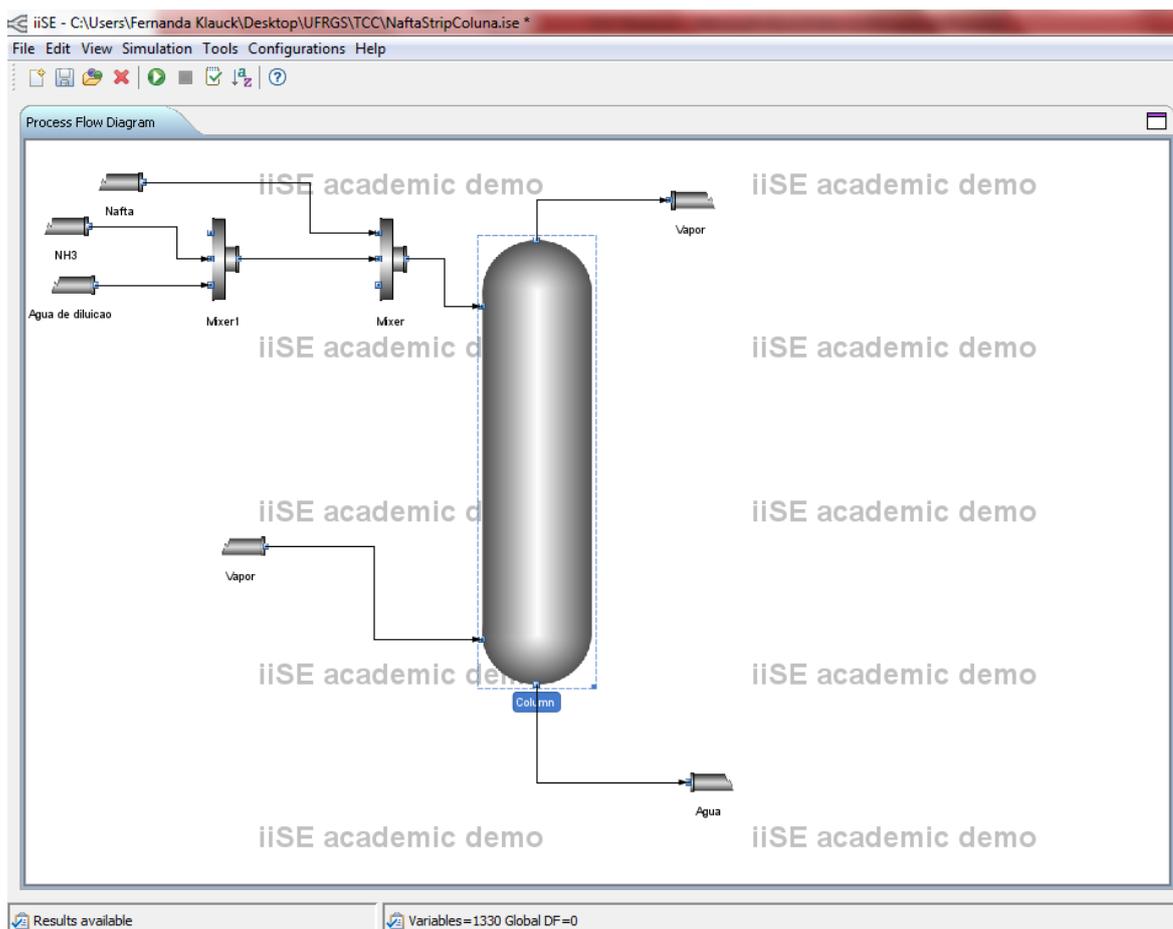
O tamanho do anel de rashig testado foi de 5 mm.

$$y = 2,5333 * (5)^2 - 242 * 5 + 6266,7 = 5120,03 \frac{\text{Pa}}{\text{m}} \quad (4.10)$$

Diante dos resultados obtidos, o melhor diâmetro, levando em consideração a perda de carga e o objetivo de se ter um equipamento nas menores dimensões possíveis, é de 60 mm.

### 4.3 Determinação do comprimento da coluna

Para determinar o comprimento da coluna o conceito mais usado é o de HETP (altura equivalente a um prato teórico). Desta forma, foi feita uma segunda simulação com o intuito de saber quantos pratos teóricos seriam necessários para o equipamento em estudo. Porém, chegou-se a conclusão que com apenas um prato, ou seja, apenas com o *flash* aplicado na primeira simulação, a corrente já era toda vaporizada nos parâmetros de temperatura e pressão ideais. A segunda simulação pode ser observada na Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Segunda simulação para verificação do número de pratos teóricos

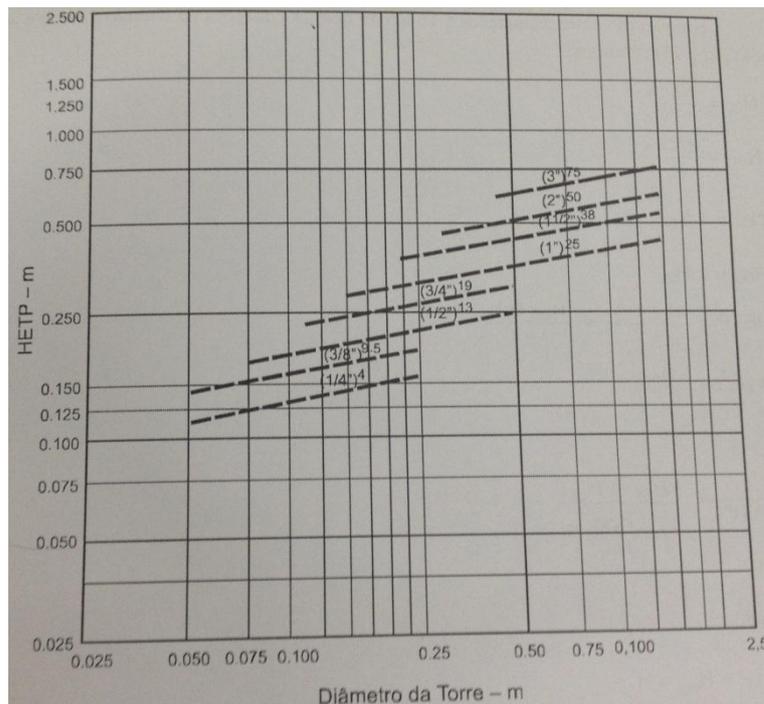
Assim para determinação do HETP baseou-se em regras empíricas. A regra empírica mais simples e uma das mais antigas para recheios do tipo anéis é a de que a altura do prato teórico é igual ao diâmetro.

$$\text{HETP} = \text{diâmetro da coluna}$$

Neste caso a altura da coluna seria 60 mm, visto que diante dos resultados expostos no item 4.2, foi a perda de carga aceitável para o menor tamanho de coluna possível. Só que neste caso esta regra não é aplicável diretamente, visto que o diâmetro da coluna é muito pequeno e é preciso garantir que o comprimento da coluna seja suficientemente grande para que a água vaporizada que entre pelo fundo arraste toda a carga de nafta.

Maxwell (1950, *apud* Caldas *et al*, 2003) elaborou um gráfico para plantas piloto de sistemas de destilação de hidrocarbonetos com recheios randômicos. Através da Figura

4.7 podemos ver este gráfico e determinar que o HETP é de aproximadamente 15 cm para uma coluna de 60mm de diâmetro.



**Figura 4.7:** HETP mínimo para sistemas de destilação de hidrocarbonetos segundo Maxwell (Fonte: Caldas et al, 2003)

Frank (1977, *apud* Caldas *et al*, 2003) também estipula algumas regras básicas e afirma ser razoável considerar que os valores de HETP são constantes para sistemas orgânicos e inorgânicos. Diante disso, ele reproduz em uma tabela alguns dados para torres industriais em que ocorra o fluxo de líquido, ou seja, em que o recheio é adequadamente molhado, que são mostrados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** HETP em torres industriais

RECHEIO (in)	HETP (m)
1,0	0,46
1,5	0,66
2,0	0,89

Como os valores são para recheios maiores, fez-se necessário uma aproximação linear. Com esta aproximação chegou-se a seguinte equação,  $x$  sendo o tamanho do recheio em milímetros e  $y$  sendo o HETP em centímetros.

$$y = 1,6929 * x + 2,5 \quad (4.11)$$

Então para anéis de raschig de 7 mm, chegamos ao HETP de:

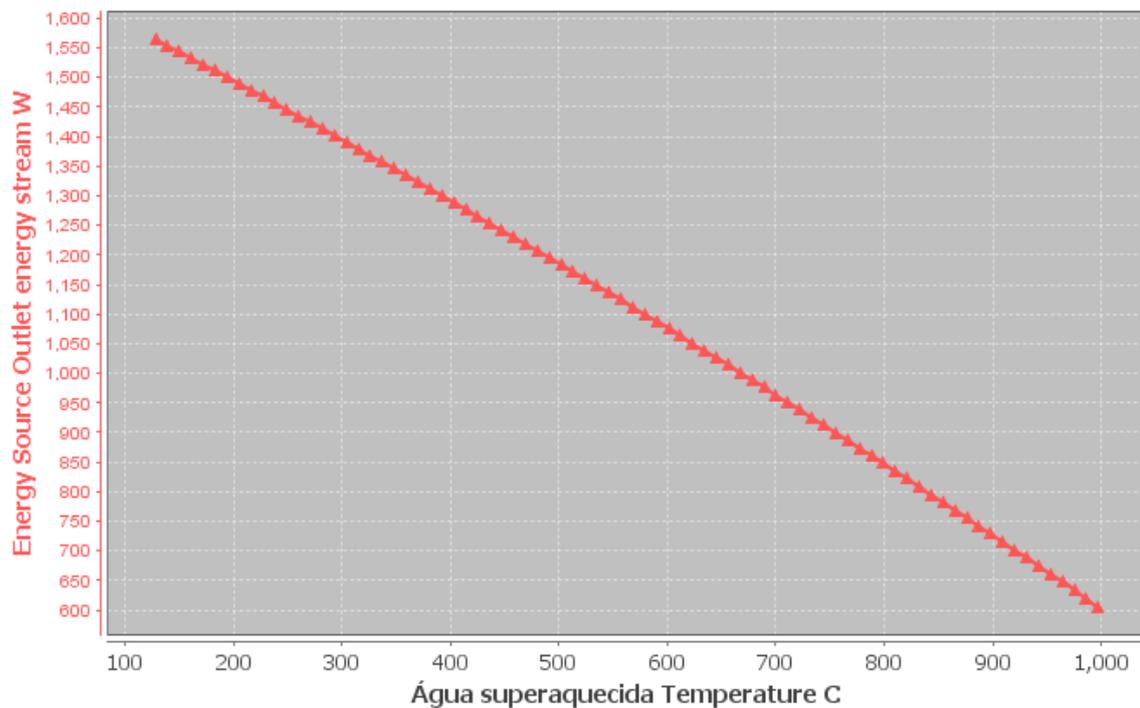
$$y = 1,6929 * x + 2,5 = 1,6929 * (7) + 2,5 = 14,35 \text{ cm} \quad (4.12)$$

Porém, este resultado se dá para colunas onde há frações de líquido no topo. Para colunas secas, Frank (1977) recomenda adicionar 0,15 metros aos valores de HETP listados na Tabela 4.2. Assim, o valor de HETP para a coluna em questão seria em torno de 30 cm.

Dessa forma, chega-se a conclusão que pelos métodos aplicados temos um comprimento em torno de 6 a 15 cm, todavia, assim como foi citado acima, quer-se garantir que o comprimento seja suficiente para que a água vaporizada possa arrastar toda a nafta para o topo da coluna, sem nenhum tipo de gotejamento. Portanto, seguindo o princípio de Frank, o comprimento mínimo da coluna será de 30 cm.

#### 4.4 Energia necessária

Fazendo uma análise da energia do sistema, pode-se observar através da Figura 4.8, que para que a água aquecida chegue à temperatura de 120 °C necessita-se de aproximadamente 1500 W. Sem este calor, a temperatura da água deveria ser de aproximadamente 1000 °C para conseguir arrastar a nafta e chegar ao topo com a temperatura de 120 °C. O gráfico da Figura 4.8 foi gerado na primeira simulação com 80 pontos.



**Figura 4.8:** Calor necessário no sistema

Assim, para que o sistema consiga chegar à temperatura de topo, necessita de uma fonte externa de calor visto que, mesmo aplicando altas pressões (em torno de 5 atm), não é possível fazer com que só pelo calor da água, a nafta seja arrastada e vaporize, tendo no topo a temperatura de 120 °C. Esta energia será fornecida através de uma fita de aquecimento com potência de no mínimo 1500 W colocada em torno da coluna.

#### 4.5 Alimentação

##### 4.5.1 Alimentação do vapor da água

A alimentação do vapor da água se dará por uma caldeira de escala laboratorial. A água entrará no sistema com uma temperatura de 150 °C e pressão de 1 atm e esta alimentação será feita pela parte inferior da coluna.

#### 4.5.2 Alimentação da nafta

A alimentação da nafta na coluna se dará pela parte superior da mesma e se fará necessário a adição de uma corrente de ácido clorídrico para fazer os testes também na mesma altura, para que a água que está entrando pelo fundo da coluna arraste toda a corrente superior.

#### 4.5.3 Alimentação do neutralizante

A alimentação do neutralizante se dará no topo da coluna. Como a vazão mássica do neutralizante é pequena, 73,8 g/h, é necessário com que haja a garantia que toda a corrente que passe pelo topo da coluna receba o neutralizante. Deste modo, a amina deverá ser diluída com uma parte da corrente de água e bombeada para dentro da coluna através de uma bomba que não trabalhe em pulsos.

Visando a baixa vazão e as propriedades da corrente do neutralizante, optou-se por trabalhar com uma bomba peristáltica que trabalha com um range de vazões entre 6  $\mu\text{l}/\text{min}$  e 22 ml/min da empresa Watson Marlow. Na Figura 4.9 pode-se observar como é o modelo da bomba. Além disso, ela possui mais de uma entrada de mangueira, o que é interessante para o trabalho, visto que teremos ainda a corrente de ácido clorídrico entrando pelo topo da coluna.



**Figura 4.9:** Bomba peristáltica série 200 multi canal da empresa Watson Marlow

O controle da bomba será feito automaticamente via sistema computacional.

## 4.6 Controles

### 4.6.1 Controle de pH

Como observado por Neves (2009), o pH é a principal variável de controle no topo da coluna. Por isso, este controle será feito com pHmetro *online*, ou seja, o controle do pH será feito na corrente superior através de um aparato computacional onde ficarão registrados os pH das correntes de tempos em tempos.

#### 4.6.2 *Controle de corrosão*

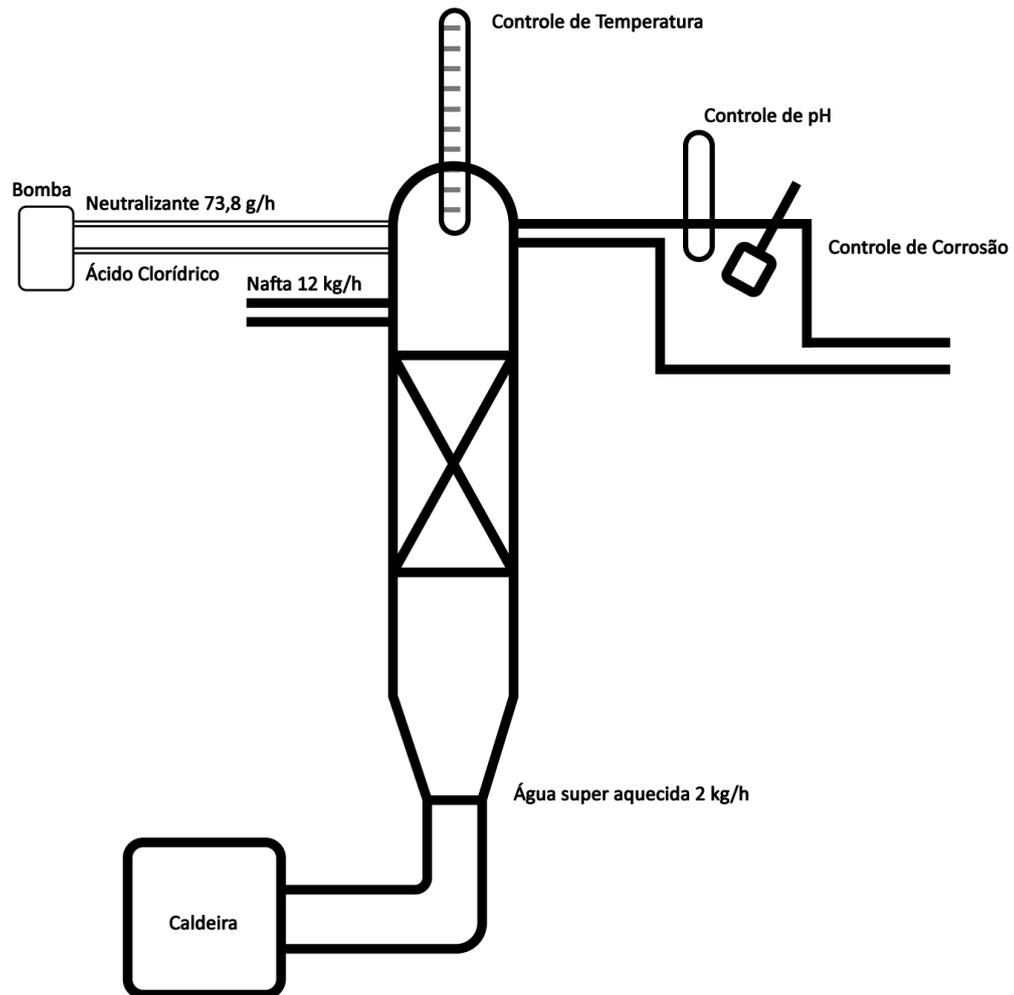
A corrosão será quantificada da mesma forma que Gonçalves (2007) e Neves (2009) procederam em seus estudos, através de cupons de aço inseridos no condensador e será medida a perda de massa dos corpos.

#### 4.6.3 *Controle de temperatura*

Como as condições do aparato experimental devem reproduzir as condições reais do topo da coluna de destilação, a temperatura é um parâmetro importante, pois deve ser mantida em torno de 120 °C. Por isso, um sensor de temperatura será inserido no topo da coluna, a fim de medir a temperatura da corrente de topo. Assim como o pHmetro, o termômetro também terá as temperaturas registradas de tempos em tempos via controle computacional.

### **4.7 Esquema representativo do equipamento**

Diante das colocações dos resultados foi possível elaborar um esquema que representa o equipamento em questão, semelhante ao esquema da Figura 3.3, porém com as correntes agora indicadas. Na Figura 4.10 é possível observar este esquema.



**Figura 4.10:** Esquema representativo do equipamento em estudo com as correntes determinadas.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foi proposto um equipamento em escala laboratorial que pudesse reproduzir as condições do topo de uma coluna de destilação atmosférica de petróleo. O intuito é, a partir desse equipamento, ter um experimento em que se possa testar diferentes neutralizantes a fim de determinar sua eficácia na redução da corrosão.

Diante desta motivação, fez-se uso de um simulador em que pudesse ser determinado as melhores condições para que esse experimento reproduzisse fielmente uma coluna de destilação atmosférica. De posse desta simulação, determinou-se que as melhores vazões para realizar este experimento seriam de 12 kg/h de nafta, 2 kg/h de água e 73,8 g/h de neutralizante.

Foi escolhido trabalhar com recheios randômicos, os anéis de raschig de cerâmica, que são resistentes a meios corrosivos e são mais baratos que os demais recheios. A partir da escolha do recheio pode-se determinar a perda de carga para 3 diâmetros testados e escolheu-se trabalhar com uma coluna de diâmetro de 60 mm que obteve uma perda de carga de 920,57 Pa/m.

Para determinar a altura da coluna fez-se necessário uma segunda simulação, a fim de determinar a quantidade de pratos necessários para que ocorresse todo o arraste da nafta para o topo da coluna. Dessa maneira, conclui-se com esta simulação que o arraste se daria apenas com um prato. Com base em regras empíricas foi possível calcular a altura equivalente a um prato teórico e determinar a altura da coluna que foi de 30 cm.

De maneira prática, ainda fez-se necessário o estudo da maneira de injeção do neutralizante e a forma de alimentação da corrente de vapor e da nafta. Determinou-se então a utilização de uma bomba peristáltica que injeta o neutralizante diluído em uma parte da corrente de água. O modelo sugerido para a bomba é série 200 multi canal da empresa Watson Marlow.

Determinou-se que a injeção do neutralizante se dará no topo da coluna. A corrente de nafta entrará no topo também e a água superaquecida será injetada pelo fundo da coluna. A água superaquecida entrará na coluna com uma temperatura de 150°C e 1 atm e será aquecida por uma caldeira de escala laboratorial. Como as condições da água vaporizada não são suficientes para garantir que não ocorra gotejamento da nafta, determinou-se que será necessário a utilização de uma fonte externa de calor, no caso uma fita de aquecimento com potência de 1500 W colocada em torno da coluna.

Como trabalhos futuros, é interessante levar esse projeto para a parte prática, ou seja, realmente construir ele e testar as condições determinadas, para descobrir a eficácia deste experimento. Certamente se este experimento for eficaz, as refinarias terão uma grande economia quanto a compra de neutralizantes, pois não estarão comprando produtos que não atendem as especificações necessárias de neutralização da corrente. Além disso, as refinarias também estarão evitando problemas operacionais e troca de equipamentos, já que uma vez o neutralizante funcionando, a corrosão é reduzida.

## 6 Referências

- AZEVEDO, J. S. G.. **Brasil Pós-Crise**. 3. ed. cap. 15. 2009.
- BAGDASARIAN, A.. **Crude Unit Corrosion and Corrosion Control**. 1996. Paper nº 615.
- BAPTISTA, R., CARDOSO, F. O.. **Estudo ambiental da utilização do coque de petróleo na cogeração de energia elétrica em comparação com o carvão mineral**. (2013). UNIMONTE – Centro Universitário Monte Serrat.
- CALDAS, J. N., LACERDA, A. I., VELOSO, E., PASCHOAL, L. C. M.. **Internos de torre – Pratos & Recheios**. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2003.
- CARDOSO, A. S.. **Aumento da Confiabilidade no Sistema de Topo em Unidade de Destilação de Refinaria de Petróleo**. 2006. Universidade Federal de São Carlos.
- CÔRREA, J. S.. **Parque Industrial de Refino no Brasil – Características Atuais e Perspectivas Futuras**. 2009. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- DIEHL, F. C., LUSA, L.P., SECCHI, A. R., MUNIZ, L. A. R., LONGHI, L. G. S.. **Simulação Operacional de uma Torre de Destilação Atmosférica Via Aspen Plus e Avaliação de Modelos de Analisadores Virtuais**. 2009. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- FERRANTE, M.. **Seleção de Materiais**. 2. ed., São Carlos, SP: EDUFSCar, 2009.
- GENTIL, V.. **Corrosão**. 6. ed., Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2012.
- GONÇALVES, J. C.. **Estudo de corrosão em sistemas de topo de unidades de destilação de petróleo – Avaliação em laboratório de inibidor de corrosão comercial e agentes neutralizantes**. 2007. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- MERRICK, R. **Crude Unit Overhead Corrosion Control**. 1996. Paper nº 96, Califórnia.
- MORIGAKI, M. K., CHIMIN, R. Q. F., SAD, C. M. S., FILGUEIRAS, P. R., CASTRO, E. V. R.. **Salinidade em Petróleo Bruto: Otimização de Metodologia e Proposta de um Novo Método para Extração de Sais em Petróleo**. 2010. Universidade Federal do Espírito Santo.
- NEVES, D. L. C.. **Estudo comparativo entre técnicas de controle da corrosão por condensação ácida em sistemas de topo de unidades de destilação de petróleo**. 2009. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- PERRY, R. H., CHILTON, C.H., ABADIE, V. H., MACEDO, H., BARBOSA, L. M., BARBOSA, P. E F.. **Manual de Engenharia Química**. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Dois,1986.
- RASCHIG JAEGER TECHNOLOGIES. **Catálogo de anéis de raschig**. Disponível em: <http://www.raschig.de/Rings>.
- RIOS, E. C.. **Estudo de corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo**. 2011. Universidade Federal de São Carlos.

SAXENA, R. C., JAYARAMAN, A., CHAUHAN, R. K., GOYAL, H. B.. **Studies on corrosion control of naphtha fractions in overhead condensing system using laboratory distillation device.** 2010. Indian Institute of Petroleum, India.

SHREVE, R. N., BRINK, J. A.. **Indústrias de Processos Químicos.** 4. ed., Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan, 1997.

VALENZUELA, D. P., DEWAN, A. K.. **Refinery crude column overhead corrosion control, amine neutralizer electrolyte thermodynamics, thermochemical properties and phase equilibria.** 1999. Westhollow Technology Center, Houston - USA.