



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



Estudo da perda de compostos de três ou mais carbonos para o gás combustível

Autor: Ana Emília Poersch

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre, dezembro de 2015

Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Símbolos	x
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Absorção de gases	2
2.1.1 Absorção de gases por óleo	2
2.2 Recuperação do GLP no gás combustível	3
2.3 Termodinâmica do processo	4
2.3.1 Equação de estado Peng-Robinson (PR)	4
2.3.2 Regra de mistura clássica de van der Waals	5
2.3.3 Equações MESH	5
3 Materiais e Métodos	8
3.1 Unidade de Craqueamento Catalítico fluidizado (UFCC)	8
3.1.1 Resumo do processo:	8
3.2 Equipamentos que controlam C3+ no Gás Combustível	10
3.2.1 Absorvedora primária	10
3.2.2 Absorvedora secundária	11
3.2.3 Retificadora	11
3.3 Simulação	12
3.3.1 Simulador iiSE	12
3.3.2 Caracterização das misturas de petróleo	12
4 Formulação do Problema ou Estudo de Caso	17
4.1 Implantação das ações corretivas na planta	17
4.1.1 Dados da torre Absorvedora Secundária	17
4.2 Simulação	19
5 Resultados	23
5.1 Testes realizados na planta de UFCC	23
5.2 Simulação	25
6 Conclusões e Trabalhos Futuros	29
7 Referências	30

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a base de tudo que é minha família, principalmente meus pais, obrigada pela dedicação e amor incondicional.

Ao meu orientador Rafael de Pelegrini Soares pela paciência e pela orientação no trabalho.

Ao professor Pedro Fernandes pelo bom humor, disponibilidade e paciência.

Aos meus amigos por trazerem alegria nos momentos de stress, principalmente a Eveline Padilha por conseguir me fazer rir nesses momentos e a Gabriela Fonseca por me ouvir e aguentar minha bagunça.

Agradeço, do fundo do coração a todos envolvidos, sem o apoio de vocês não estaria aqui. Obrigada!

Resumo

Com o avanço da indústria, fica cada vez maior a exigência de evitar desperdícios e obter o maior lucro possível. Para isso, otimiza-se o processo para que esse seja rentável. Neste trabalho, foi estudada uma alternativa para otimizar a torre absorvedora secundária da unidade de craqueamento catalítico fluidizado (UFCC) de uma Refinaria e simular esta torre no simulador iisE para verificação de resultados. Para isso estudou-se o processo de absorção. Este é um processo de separação de um ou mais componentes de uma corrente gasosa, gás combustível (GC), através do contato em contracorrente com um solvente líquido, óleo leve de reciclo (LCO). O objetivo é diminuir a perda de compostos de três ou mais carbonos para o gás combustível e assim agregá-los ao gás liquefeito de petróleo, produto de maior valor agregado. O valor, até então, sendo superior a 5% molar de C3+ (compostos de 3 ou mais carbonos) no GC com uma vazão de 250 m³/d de LCO. Para ser otimizado, busca-se, no máximo, de 3% de C3+ no GC medido da saída do gás da unidade. Para isso, aumenta-se a vazão de entrada de LCO, aumentando assim a relação entre líquido de absorção e vapor (L/V), e absorvendo mais C3+. Tem-se o cuidado para não ocorrer arraste de óleo pelo gás combustível e, com isso, contaminar o GLP com óleo. Com os dados de operação da torre absorvedora, foi possível simular e relacionar o aumento de carga líquida com a absorção do C3+ do gás combustível através do simulador iiSE. E assim pode-se comparar os resultados simulados com os valores de operação da planta. A realização dos testes na torre absorvedora apresentaram bons resultados, inferiores a 3% molar de C3+ na saída de gás da unidade, alcançando o objetivo. Enquanto os resultados da simulação não foram tão bons quanto os da planta, houve um aumento na absorção com o aumento da vazão de solvente, mas não na mesma proporção que a planta.

Lista de Figuras

Figura 3.1: Gás combustível do vaso de alta pressão para as absorvedoras primária e secundária.	9
Figura 3.2: LCO da torre fracionadora para torre absorvedora primária.....	9
Figura 3.3: Conversor de uma unidade de FCC.	10
Figura 3.4: Curva de distribuição dos pseudo – componentes do LCO em temperatura por % de volume evaporado.	14
Figura 3.5: Curva de distribuição dos pseudo – componentes em volume por graus API..	15
Figura 3.6: Análise cromatográfica de uma amostra de nafta (mV x tempo de retenção em min).....	16
Figura 4.1: Variação do C3+ em % molar do GC pela variação da vazão de GC em Nm ³ /h, mantendo vazão de LCO em m ³ /d constante.	18
Figura 4.2: Simulação feita em iiSE – Torre absorvedora com entradas e saídas de LCO e GC.	19
Figura 4.3: Informações obtidas experimentalmente para a simulação em iiSE.	20
Figura 4.4: Informações inseridas para iniciar a simulação em iiSE.	21
Figura 5.1: Vazões de entrada de óleo para absorvedora secundária.	23
Figura 5.2: Controle de C3+ no gás combustível.	24
Figura 5.3: Comparativo da Vazão de óleo (LCO) em m ³ /d na entrada da torre, em vermelho, e variação do C3+ no GC em % molar, em azul.....	24
Figura 5.4: Drenagem óleo no vaso de abate pelo tempo.	25
Figura 5.5: Comparativo da variação do C3+ em % molar com a vazão de LCO em m ³ /d na planta, na simulação com o primeiro valor padronizado, com segundo valor padronizado e com último valor padronizado.	26
Figura 5.6: C3+ na planta (azul), na simulação com maior eficiência, ou seja 15 pratos (verde), na simulação com menor eficiência, 5 pratos (vermelho).	27
Figura 5.7: Comportamento da vazão de saída de gás combustível ao aumentar a vazão de entrada de LCO: Vazão de saída GC (kgmol/h) x Vazão de entrada LCO (m ³ /d).....	27
Figura 5.8: Comportamento das frações de propano, propeno, butano, buteno, pentano e penteno na saída de gás combustível ao aumentar a vazão de entrada de LCO: Fração molar x Vazão de entrada LCO (m ³ /d).....	28
Figura 5.9: Comportamento das frações de hexano, hexeno, butano, buteno, pentano e penteno na saída de gás combustível ao aumentar a vazão de entrada de LCO: Fração molar x Vazão de entrada LCO (m ³ /d).....	28

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Dados de operação da torre absorvedora secundária da UFCC da REFAP.	18
Tabela 4.2: Dados da torre na simulação	19
Tabela 4.3: Dados do gás combustível na simulação	19
Tabela 4.4: Dados do LCO na simulação.....	20
Tabela 4.5: Composição do GC na saída da torre absorvedora secundária obtida através da simulação com iiSE	20
Tabela 5.1: Vazão de entrada de LCO e concentração molar de C3+.	23
Tabela 5.2: resultados comparativos entre planta e simulação.	26
Tabela 5.3: resultados da simulação com 5 e 15 pratos na torre absorvedora.....	27

Lista de Símbolos

l	Vazão de líquido de absorção
P_c	Pressão crítica
T_c	Temperatura crítica
x_i	Fração molar do componente i
x_j	Fração molar do componente j
K_{aH_2-HC}	Parâmetro de interação binária entre o hidrogênio e hidrocarbonetos
v	Vazão de vapor
$E_{MV_{ij}}$	Eficiência de Murphree
H	Entalpia por mol
D	Vazão de destilado

Lista de Abreviaturas e Siglas

GC	Gás combustível
LCO	Óleo leve de reciclo
C3+	Compostos de três ou mais carbonos.
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini
GLP	Gás liquefeito de petróleo
HC	Hidrocarbonetos
GOP	Gasóleo pesado
UFCC	Unidade de craqueamento catalítico fluidizado
DEA	Dietanolamina
DEQUI	Departamento de Engenharia Química
TCD	Detector por condutividade térmica
FID	Detector de ionização de chama
SRK	Soave-Redlich-Kwong
MESH	Equações de balanço de massa, energia e composições
PR	Peng-Robinson

1 Introdução

O gás combustível (GC), utilizado como fonte de energia, é um gás leve, com compostos de 1 a 7 carbonos. Na refinaria, esse gás é produzido e utilizado apenas como combustível para os fornos. São desperdiçados, assim, os compostos mais pesados deste gás, a partir de três carbonos (C3+), como propano, propeno, butano, entre outros, que poderiam ser comercializados.

Além de outros produtos, é produzido o gás liquefeito de petróleo (GLP) ou gás de cozinha. Este contém, em sua maioria, compostos de três a cinco carbonos. Este é um dos produtos vendidos que rende maior lucro para a refinaria. Por isso, no presente trabalho, é discutida a importância de agregar os compostos de três ou mais carbonos (C3+), presentes no gás combustível (GC), ao gás liquefeito de petróleo (GLP), pois esse é um produto de maior valor agregado.

Como o C3+ do gás combustível é recuperado através de um processo de absorção com óleo leve de reciclo (LCO) como solvente, será feito um estudo sobre este processo. Analisar-se-á a termodinâmica envolvida, assim como os equipamentos envolvidos e fatores que afetam esta recuperação, para, então, poder-se avaliar qual a melhor alternativa para o aumento desta absorção.

Com o mesmo método escolhido para o aumento da absorção dos compostos pesados do GC, será feita uma simulação no iiSE. Pode-se, assim, prever o comportamento da planta como também comparar os resultados simulados com os reais.

Para implementar uma mudança na unidade, existem vários fatores que devem ser observados. Como inconstância nas vazões, temperaturas e pressões; possível arraste de óleo ou formação de espuma na torre de absorção; erros nas medições; entre outros. Por isso foi feito um acompanhamento das principais variáveis.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Absorção de gases

O processo de absorção é usado para separar componentes de mistura, recuperar componentes de valor, remover impurezas e poluentes, entre outros.

A absorção de gases é uma operação unitária em que um ou mais componentes de uma mistura gasosa é absorvido por um líquido relativamente não volátil, através do contato destes em uma coluna. O solvente líquido selecionado deve apresentar grande capacidade para absorver o gás, especificidade e possibilidade de regeneração. Para uma maior velocidade de absorção, normalmente o gás e o líquido escoam em contracorrente. Desta forma, obtêm-se uma maior diferença de concentração nas entradas de cada estágio de equilíbrio (Perry & Chilton, 1980).

A absorção pode ser um fenômeno puramente físico ou pode envolver a solubilização da substância no líquido seguida por uma reação com um ou mais constituintes do líquido. Usualmente, nas condições de alimentação, temos o líquido abaixo do seu ponto de bolha e o gás muito acima do seu ponto de orvalho (Rino, 1996).

Os estágios de equilíbrio que promovem a dissolução do gás no líquido são semelhantes aos utilizados na operação de destilação. Uma torre de absorção se assemelha bastante com a seção de absorção de uma torre de destilação. A grande diferença é que o líquido que desce pelo prato da torre não é proveniente da condensação parcial do gás que sai pelo topo. O fluido de absorção é um líquido pouco volátil nas condições de operação e que tem afinidade seletiva com os componentes do gás a ser absorvido (Gomes, 1995).

Como a absorção é exotérmica, esta é favorecida por baixas temperaturas. Muitas vezes podem ser utilizados resfriamentos intermediários do fluido de absorção da coluna para que seja obtida uma maior absorção (Santos, Póvoa, Souza, & Wolff, 2009).

2.1.1 Absorção de gases por óleo

A utilização de óleo pobre como solvente para dissolução de compostos gasosos é o método mais antigo de absorção, de acordo com Marques (2009). Em uma coluna de absorção, que pode ser recheada ou de pratos, o gás é alimentado pelo fundo em contracorrente com um óleo de absorção (óleo pobre). Esse óleo absorve preferencialmente os hidrocarbonetos mais pesados do gás (de 3 a 7 carbonos). Então, o gás sai no topo da torre absorvedora enquanto o óleo de absorção, agora rico em hidrocarbonetos pesados, sai no fundo da absorvedora.

Alguns fatores contribuem para uma maior dissolução do gás no líquido segundo Gomes (1995):

- Maior número de estágios de equilíbrio;
- Maior pressão;
- Menores temperaturas do gás e do óleo de absorção;
- Maior circulação de óleo de absorção;
- Maior seletividade do óleo de absorção;
- Menor calor de dissolução do gás no líquido;

Dentre estas, as variáveis mais importantes são a pressão, a razão molar entre líquido de absorção e vapor (L/V), a temperatura do líquido de absorção e o resfriamento intermediário influenciam a absorção conforme citado anteriormente. O fenômeno de absorção está fortemente ligado ao equilíbrio de fases, em que as frações molares são as variáveis importantes. Assim, segundo Santos, Póvoa, Souza e Wolff (2009), quanto menor a massa molar do óleo pobre, para uma dada taxa mássca maior será sua vazão molar e, assim, será maior sua capacidade de absorção. É fundamental que a relação entre líquido de absorção e vapor (L/V) esteja adequada. No topo de uma coluna de absorção com LCO é recomendada uma relação L/V de 0,55 a 0,65 molar. Como mencionado, com uma menor temperatura, há uma maior recuperação de C3+, no entanto a temperatura do líquido de absorção fica limitada pela temperatura da fonte fria, geralmente água de resfriamento.

Para o projeto de uma torre de absorção, com o mesmo investimento, o resultado obtido na recuperação de C3+, com o aumento da vazão de entrada de óleo de absorção nas absorvedoras é superior ao obtido com o aumento de pressão no sistema (Santos, Póvoa, Souza, & Wolff, 2009).

O número de estágios de equilíbrio pode ser alterado somente com uma modificação de projeto da torre, ou seja, não pode ser modificado durante operação, apenas projetando uma nova torre. O seu aumento resulta em uma maior recuperação de C3+. Porém, a partir de 7 estágios teóricos, um aumento no número de estágios gera apenas uma pequena alteração na recuperação de C3+. Observa-se também que, quanto maior a pressão, mais esta influência diminui (Santos, Póvoa, Souza, & Wolff, 2009).

2.2 Recuperação do GLP no gás combustível

Por questões econômicas, o gás combustível efluente das absorvedoras, de acordo com Santos, Póvoa, Souza e Wolff (2009), deve ser o mais isento possível de GLP (compostos de 3 e 4 carbonos). Para isso, procura-se atingir uma recuperação desses compostos maior que 95 % molar no efluente da Absorvedora Secundária, já que geralmente, o processo de absorção de C3+ é feito em duas torres.

Segundo Marques (2009) e Gomes (1995), a recuperação dos compostos mais pesados do gás natural para o GLP não é feita somente para evitar formação de uma fase líquida neste. O principal objetivo seria o econômico, visto que o GLP tem maior valor agregado do que ser usado como gás combustível. Conforme Marques (2009), essa recuperação pode ser feita de várias formas como refrigeração mecânica, auto-refrigeração, refrigeração criogênica, absorção por óleo, adsorção em leito fixo e processos de separação por membranas. Essas plantas de absorção com óleo para a recuperação de líquido normalmente recuperam 99% do butano e da gasolina natural (compostos de 5 a 10 carbonos), 65-75% do propano, e 15-25% do etano contidos no gás.

Acredita-se que uma das possíveis causas para explicar as elevadas perdas de propeno e GLP para o gás combustível nas unidades de FCC é a formação de espuma nas absorvedoras de gás. Este fenômeno pode reduzir a capacidade de processamento da absorvedora drasticamente e pode causar arraste de líquido de absorção para o processo a jusante (Santos, Póvoa, Souza, & Wolff, 2009).

2.3 Termodinâmica do processo

É essencial ter conhecimento, tanto para gases como para óleos, do comportamento volumétrico e de mudanças de fases do fluido dentro do processo. Propriedade PVT é um termo utilizado para expressar o comportamento volumétrico do fluido em função da pressão e da temperatura (Pedersen & Christensen, 2007).

Para um gás ideal: $PV/RT=1$, onde P é a pressão, V o volume molar, T a temperatura e R a constante dos gases. Qualquer desvio da idealidade pode ser representado pelo fator de compressibilidade Z, onde $PV/RT=Z$. A maioria dos cálculos PVT efetuados para misturas de petróleo e gás são baseados em equações cúbicas de Estado. Atualmente, nas simulações é possível, dentro de segundos, prever várias fases de equilíbrio e propriedades de múltiplos componentes usando uma equação de estado como base termodinâmica (Pedersen & Christensen, 2007). Segundo manual AspenTech (2011), o modelo de Scatchard-Hildebrand deve ser utilizado na simulação para hidrocarbonetos. Já, de acordo com Marques (2009) e Gomes (1995), para uma simulação com hidrocarbonetos deve-se utilizar o conjunto de equações Peng-Robinson. Estas podem ser usadas tanto para a fase líquida quanto para a fase gás.

No presente trabalho foi utilizada a equação cúbica de estado de Peng-Robinson em conjunto com a regra de mistura clássica de van der Waals para a simulação, que serão explicadas a seguir. Não foi possível a utilização do modelo Scatchard-Hildebrand devido à falta de parâmetros de solubilidade de Hildebrand para alguns componentes. Segundo o iiSE User Guide (2015), nos modelos de coluna disponíveis é assumido equilíbrio termodinâmico em cada estágio. Para este cálculo são utilizadas as equações MESH (balanço de massa, de energia e composições), mostradas a seguir.

2.3.1 Equação de estado Peng-Robinson (PR)

Peng e Robinson (PR) sugeriram uma equação, baseados na equação de SRK (Soave-Redlich-Kwong), que deriva da equação cúbica de van der Waals, mas considera que o parâmetro de interação “a” depende de forma mais geral com a temperatura “a(T)” (Pedersen & Christensen, 2007):

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.1)$$

Onde:

$$a(T) = a_c \times \alpha(T) \quad (2.2)$$

$$a_c = \frac{0,45724R^2 \times T_c^2}{P_c} \quad (2.3)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (2.4)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (2.5)$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c} \quad (2.6)$$

Os valores na equação para “m” foram determinados por dados experimentais de pressão de vapor de hidrocarbonetos. E o termo de atração, que na equação original de van der Waals é “V²”, Peng-Robinson substitui por “V(V+b) + b(V-b)”.

A equação de Peng-Robinson é considerada ferramenta padrão para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor, sendo utilizada principalmente para misturas na indústria de gás natural e petróleo (Souza, Santos, Cabral, & Silva, 2002).

2.3.2 Regra de mistura clássica de van der Waals

Para a regra de mistura clássica de van der Waals de acordo com Kister (1992) e Souza, Santos, Cabral e Silva (2002), adota-se que a mistura é um pseudo-componente puro nas mesmas condições de pressão e temperatura do sistema, através das seguintes regras:

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (2.7)$$

$$a_{ij} = a_{ji} = (1 - K_{aij}) \times (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (2.8)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (2.9)$$

$$b_{ij} = b = (1 - K_{bij}) \times \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} \quad (2.10)$$

Sendo a_m , b_m , a_{ij} , b_{ij} parâmetros para a mistura, K_{aij} e K_{bij} são os parâmetros de interação binária e x_i e x_j são as frações molares dos componentes i e j da mistura.

Para sistemas com interação hidrogênio-carbono, Zhou, Cheng, Yang, Zhou e Yuan (2006) determinaram os parâmetros de interação binária da seguinte forma:

$$K_{aH_2-HC} = \frac{0,0067 + 0,63375 \times S^3}{(1 + S^3)} \quad (2.11)$$

$$S = \frac{(T_{c,2}/K - 50)}{(1000 - T_{c,2}/K)} \quad (2.12)$$

Sendo K_{aH_2-HC} o parâmetro de interação binária entre o hidrogênio e hidrocarbonetos e K_{bij} foram assumidos nulos. Essas equações não são somente aplicáveis a hidrocarbonetos puros, mas também a misturas.

2.3.3 Equações MESH

Em modelos rigorosos para o cálculo de equilíbrio, assume-se que cada estágio está em equilíbrio. Desta forma, calculam-se as temperaturas de cada estágio, as vazões internas totais de líquido e vapor e as composições em cada estágio. Isto é feito com o auxílio do conjunto de equações que seguem nesta seção.

A soma das frações molares em cada estágio j é igual a um, ou seja:

$$\sum_{i=1}^c x_{ij} = 1 \quad (2.13)$$

$$\sum_{i=1}^c y_{ij} = 1 \quad (2.14)$$

Equação de equilíbrio

$$K_{ij}x_{ij} = y_{ij} \quad (2.15)$$

Sendo:

$$K_{ij} = K_{ij}(T_j, P_j, x_{ij}, y_{ij}) \quad (2.16)$$

Também pode ser expresso como:

$$x_{ij} = \frac{z_{ij} \times (1+V/L)}{1 + K_{ij} \times (V/L)} \quad (2.17)$$

$$y_{ij} = \frac{z_{ij} \times (1+L/V)}{1 + (L/K_{ij} \times V)} \quad (2.18)$$

Nessa equação, o termo $(K_{ij} \times (V/L))$ é conhecido como fator de *stripping* do componente i , e o termo $(L/K_{ij} \times V)$ é conhecido como fator de absorção do componente i (Kister, 1992).

Balanco de massa por componente

Estágios sem alimentação:

$$l_{ij-1} + v_{ij+1} - l_{ij} - v_{ij} = 0 \quad (2.19)$$

No prato de alimentação:

$$l_{if-1} + v_{if+1} + l_{iF} - l_{if} - v_{if} = 0 \quad (2.20)$$

Sendo:

$$l_{ij} = L_j x_{ij} \text{ e } v_{ij} = V_j y_{ij} \quad (2.21)$$

Balanco de massa global por estágio

$$L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j = 0 \quad (2.22)$$

Balanco de energia

Global com uma alimentação

$$FH_F - DH_D - Bh_B - WH_W + Q_R - Q_C = 0 \quad (2.23)$$

H e h são as entalpias por mol de mistura.

Para um estágio simples (sem alimentação):

$$V_{j+1}H_{j+1} + L_{j-1}h_{j-1} - L_jh_j - V_jH_j = 0 \quad (2.24)$$

$$H_j = H_j(T_j, P_j, y_{ij}) \quad (2.25)$$

$$h_j = h_j(T_j, P_j, x_{ij}) \quad (2.26)$$

Para o refeedor:

$$L_{N-1}h_{N-1} - Bh_N - V_NH_N + Q_R = 0 \quad (2.27)$$

Condensador parcial:

$$V_2H_2 - L_1h_1 - dh_1 - DH_1 - Q_C = 0 \quad (2.28)$$

No simulador iiSE todos os balanços de massa, energia e demais restrições são resolvidos simultaneamente.

Eficiência de estágio

Para corrigir a premissa de equilíbrio termodinâmico em todos os estágios, usa-se normalmente a eficiência de estágio. Após ser calculado o número de estágios teóricos, com a eficiência, obtém-se o número de estágios reais. A eficiência de Murphree é comumente usada para cada componente:

$$E_{MV_{ij}} = \frac{y_{ij} - y_{ij+1}}{y_{ij}^* - y_{ij+1}} \quad (2.29)$$

Neste caso, y_{ij}^* é a composição do vapor no equilíbrio e y_{ij} e y_{ij+1} são as composições do vapor nos estágios j e $j+1$ (Kister, 1992).

3 Materiais e Métodos

Para melhor entendimento, será destacada a seguir a Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (UFCC). Essa tem como carga um óleo pesado e a transforma em produtos mais leves de maior valor comercial.

3.1 Unidade de Craqueamento Catalítico fluidizado (UFCC)

A unidade de FCC (Craqueamento catalítico fluidizado), basicamente utiliza o resíduo pesado da unidade de destilação a vácuo, GOP (Gasóleo pesado) como carga. Transforma, assim, um resíduo em produtos de alto valor, mediante as reações químicas de quebra de moléculas, através de catalisadores zeolíticos. Nesse processo, há um grande número de compostos formados. Para que o processo ocorra de maneira satisfatória, deve-se fornecer calor suficiente para que haja quebra das moléculas. Estas reações são endotérmicas e devem ocorrer de maneira eficiente a regenerar os catalisadores envolvidos no processo.

3.1.1 Resumo do processo:

A carga, vinda de um tanque pulmão, entra na unidade através de dispersores que utilizam vapor para atomizá-la. É então craqueada em um reator de leito fluidizado, chamado *riser*. Esse é um tubo cilíndrico vertical, onde ocorre a maior parte da conversão. A carga de gasóleos pesados entra no *riser*, vaporizando e sendo craqueada através do contato com o catalisador, formando produtos leves.

A carga percorre o *riser* até o vaso separador que fica localizado no alto do conversor (Figura 3.3). Esse vaso tem como função separar os hidrocarbonetos (HC) do catalisador, cessando assim a reação. Para que ocorra a separação, existem dois pares de ciclones dispostos em dois estágios.

A quebra das moléculas do óleo ocorre em segundos devido à ação de um catalisador, que, após catalisar a reação, fica impregnado de coque. O coque é resultado da deposição de HC pesados na superfície do catalisador, diminuindo assim a sua atividade. O mesmo, então, é regenerado no regenerador, onde ocorre a queima do coque com o ar proveniente dos compressores. O regenerador possui três pares de ciclones em dois estágios, uma grelha, onde entra o ar vindo dos compressores para maximizar a fluidização do catalisador (*pipe-grid*), além de dispositivos de segurança para evitar temperaturas extremas. Na Figura 3.3, pode ser visualizado o modelo do conversor (equipamento dos quais fazem parte o *riser*, regenerador, vaso separador, entre outros).

Os gases craqueados saem pelo topo do vaso separador, onde são separados do catalisador por ciclones. O catalisador retorna ao regenerador pelo *stripper* (tubo cilíndrico que conecta vaso separador com regenerador), e os gases vão para Torre fracionadora. Nesta torre os gases são separados em vários produtos. Óleos pesados ficam no fundo da torre (compostos com mais de 20 carbonos), já óleos mais leves (compostos de 14 a 20 carbonos) ficam nos pratos intermediários. No topo, há outros produtos leves como nafta (5 a 10 carbonos), GLP (gás liquefeito de petróleo) e gás combustível (GC). Os produtos de topo da fracionadora se direcionam para os permutadores de topo que condensam os produtos com maior massa molar. Após passar pelos permutadores, eles vão para o vaso separador, onde a nafta é separada dos produtos mais leves como GLP, gás combustível e nafta leve que não condensou. Os gases saem do topo do vaso para o compressor de gases que os comprime em dois estágios.

Após, ocorre o resfriamento em permutadores, para condensar a maior quantidade possível de produto e separá-los no vaso de alta pressão.

O gás combustível sai pelo topo do vaso de alta pressão para as torres absorvedoras, conforme Figura 3.1. Na absorvedora primária, o GC é admitido pelo fundo e, em contracorrente, passa pela nafta de absorção que absorve os gases pesados (a partir de três carbonos). No topo da torre, sai o GC que, então, passa pela absorvedora secundária, novamente entrando pelo fundo, onde é posto em contato em contracorrente com LCO (óleo leve). Esse serve para remover resquícios de nafta arrastados na absorvedora primária e C3+ remanescente no GC. Após o LCO passar pela torre, retorna para a fracionadora, conforme Figura 3.2. O GC, após passar pelas absorvedoras, segue para tratamento, para remoção de impurezas como H₂S (ácido sulfídrico). Depois de tratado, esse vai para o anel de gás da refinaria para ser queimado nos fornos.

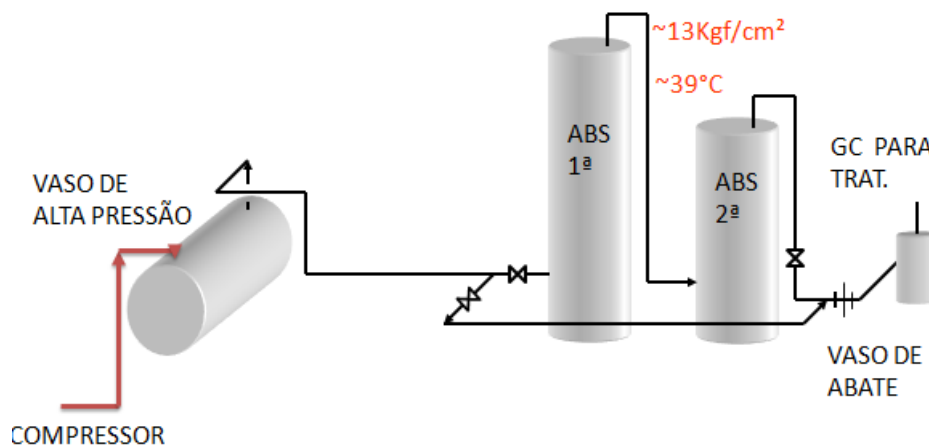


Figura 3.1: Gás combustível do vaso de alta pressão para as absorvedoras primária e secundária.

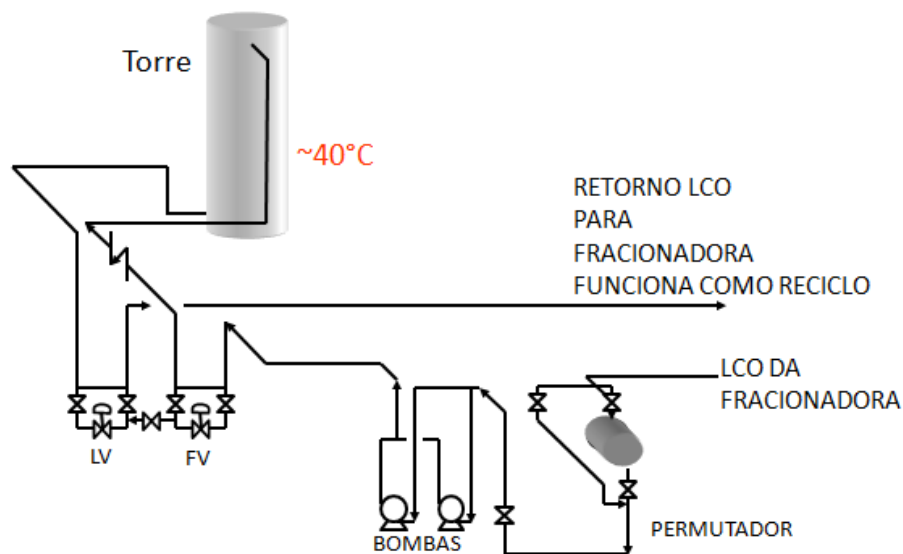


Figura 3.2: LCO da torre fracionadora para torre absorvedora primária.

O fundo do vaso de alta pressão contém nafta leve, GLP e resquícios de GC. Essa mistura entra na torre retificadora onde ocorre a retificação de compostos de um ou dois carbonos, ou seja, separação de GC que não separou no vaso de alta pressão.

A corrente líquida retificada (fundo) da torre retificadora é enviada para a torre desbutanizadora, onde é realizada a separação entre o GLP e a nafta craqueada. E os produtos leves de topo voltam para o vaso de alta pressão. Após separados, os produtos vão para tratamento para eliminar H_2S , Benzeno entre outros compostos indesejáveis, e seguem para serem estocados.

As correntes de GLP e GC são tratadas com DEA (dietanolamina), em circuito fechado, ou seja, a solução de DEA continuamente absorve o H_2S de correntes gasosas em torre extratora (GLP) e torre absorvedora de H_2S (GC). E, em seguida, é recuperada numa torre regeneradora.

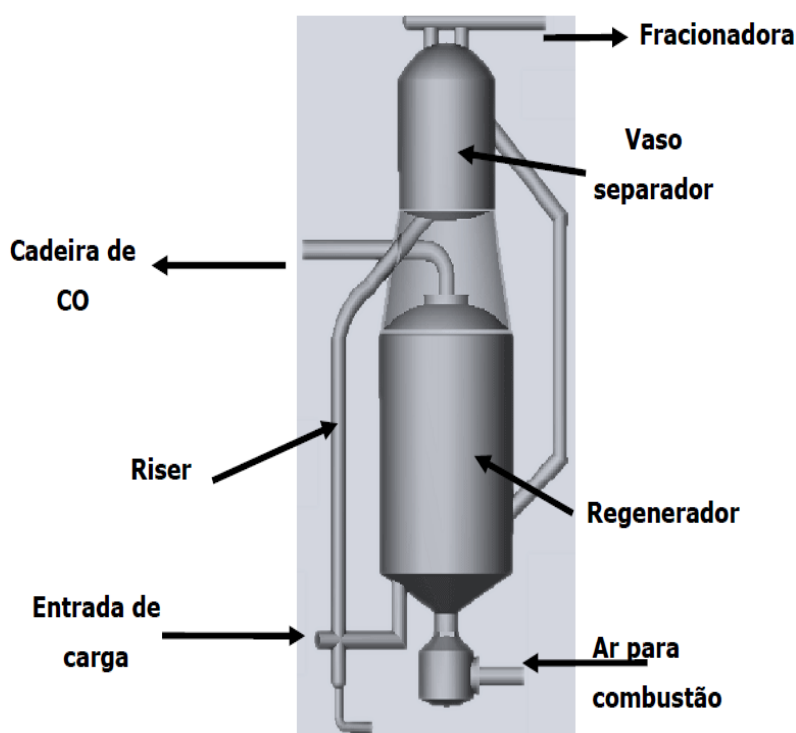


Figura 3.3: Conversor de uma unidade de FCC.
Retirado de (SiteFCC, 13/10/2015)

3.2 Equipamentos que controlam C_3+ no Gás Combustível

3.2.1 Absorvedora primária

Essa torre recebe a corrente gasosa de hidrocarbonetos oriunda do vaso de alta pressão e tem como objetivo retirar desta corrente os compostos mais pesados, na faixa do GLP. Esse processo ocorre através da absorção com nafta vinda do vaso separador (FCC - Seção de recuperação de gases, 2014). A absorvedora primária é a principal responsável pela recuperação do GLP no gás combustível. A maior parte da absorção ocorre nesta torre já que tem mais estágios que a absorvedora secundária e um resfriamento intermediário da nafta de absorção. A nafta, após absorver o C_3+ do GC, retorna para o vaso de alta pressão.

É fundamental que seja mantida uma boa relação de líquido de absorção/vapor (L/V) para que seja obtida uma absorção adequada de C3+. As variáveis mais importantes são a pressão, razão L/V, temperatura do líquido de absorção e resfriamento intermediário. A eficiência de absorção aumenta com o aumento da pressão, com alta vazão de líquido e com a redução da temperatura. O aumento da vazão do líquido de absorção e aumento do número de estágios elevam a recuperação de C3+ (FCC - Seção de recuperação de gases, 2014). A diminuição da temperatura promove maior recuperação de C3+, no entanto a temperatura do líquido de absorção fica limitada pela temperatura da fonte fria em geral, água de refrigeração.

Na unidade estudada, esta torre já está operando no seu limite de vazão de nafta de absorção, podendo causar inundação na retificadora pela recirculação de nafta em caso de aumento desta. Como a retificadora já está operando com carga máxima, não há possibilidade de aumento da nafta de absorção na absorvedora primária. Outros fatores, como pressão e temperatura, são limitados pelo compressor, bombas e a fonte fria disponíveis, respectivamente.

3.2.2 Absorvedora secundária

A absorvedora secundária tem como função recuperar componentes da nafta que foram arrastados na absorvedora primária, além de melhorar a recuperação de C3+ (FCC - Seção de recuperação de gases, 2014).

Nesta é utilizado o óleo leve de reciclo (LCO) como solvente. Como este óleo de absorção retorna para a torre fracionadora a uma temperatura mais baixa, a absorção secundária funciona como um refluxo circulante da fracionadora. É importante ressaltar que a interação da fracionadora com a absorvedora secundária está relacionada a um reciclo de compostos C3+ para a primeira e, conseqüentemente, para o sistema de compressão de gases. Pode resultar em algum engargalamento da máquina para o caso de uma absorção elevada (FCC - Seção de recuperação de gases, 2014).

Também é fundamental que a relação L/V esteja adequada, assim como os mesmos fatores discutidos na absorvedora primária. Esta torre não está operando no valor limite de vazão de LCO, sendo possível fazer alguma modificação.

3.2.3 Retificadora

A corrente líquida de hidrocarbonetos separada no vaso de alta pressão alimenta o topo da torre retificadora. Nesta é retificada a maior parte dos componentes com dois carbonos, visando adequar o teor destes componentes no GLP e, em consequência, a sua pressão de vapor (FCC - Seção de recuperação de gases, 2014).

As variáveis operacionais mais importantes na retificadora são a porcentagem retificada e a temperatura da carga. A retificação também influencia indiretamente a recuperação de C3+ do gás combustível, visto que afeta a vazão de gás para as absorvedoras (seu produto de topo retorna para o vaso de alta pressão) e pode as sobrecarregar. Em consequência, diminui a razão L/V nestas torres (FCC - Seção de recuperação de gases, 2014). Ao aumentar a retificação, diminui-se a recuperação de C3+ diretamente, pois aumenta a presença de compostos mais pesados no gás combustível.

O calor requerido pela torre é obtido através de um refeedor. Quando a retificação é branda, pode ocorrer dificuldade de condensação no sistema de topo da

desbutanizadora (torre que recebe o produto de fundo da Retificadora) devido à grande quantidade de compostos leves. Nesta situação, em geral, ocorre reciclo de leves para o compressor, sobrecarregando-o. (FCC - Seção de recuperação de gases, 2014)

Assim, quanto mais severa a retificação, maior a porcentagem retificada, a carga térmica do refeedor e a vazão de vapor para as absorvedoras. Isso aumenta o teor de C3+ no gás combustível. Em geral, é interessante controlar a retificação de modo que o teor de C2 (compostos de dois carbonos) e gases leves no produto de fundo da Retificadora estejam sempre no máximo possível, o que resultará em uma maior recuperação de C3+.

Uma modificação nesta torre, para diminuição do C3+ no gás combustível implicaria em diminuir a retificação. Isso poderia causar mais H₂S (contaminante, gás leve), na nafta e no GLP e mais leves na nafta craqueada. Isto que dificultaria o controle de pressão na desbutanizadora.

3.3 Simulação

3.3.1 Simulador iiSE

Foi escolhido o simulador iiSE, devido a sua disponibilidade, modelos termodinâmicos disponíveis e simplicidade, pois apresenta ao usuário uma interface limpa e objetiva. Além disso, o simulador iiSE é desenvolvido em cooperação com o DEQUI/UFRGS.

A biblioteca de engenharia de processos deste simulador já oferece a maioria dos modelos necessários para se representar um processo industrial: diversas colunas de separação, vasos de equilíbrio, reatores, trocadores de calor, bombas, compressores, válvulas, etc (Site vrtech, 14/08/2015).

Optando pela biblioteca de engenharia de processos, é necessário informar ao simulador os componentes envolvidos na simulação e quais os modelos termodinâmicos a serem utilizados. Nesse aspecto, o iiSE oferece o que há de mais avançado atualmente, estando à frente da maioria dos demais simuladores existentes. O iiSE oferece mais 1200 componentes em seu banco de dados, sendo possível utilizar tantos componentes destes quanto forem necessários na simulação. Para os cálculos termodinâmicos, oferece as equações de estado mais estabelecidas (Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, entre outras) e as regras de mistura mais avançadas disponíveis (UMR, UGMR, WS). Além disso, ainda há modelos rigorosos para o cálculo da Energia Livre de Gibbs e modelos rigorosos para a atividade da fase líquida (Site vrtech, 14/08/2015).

Para o caso estudado, como os componentes são misturas de hidrocarbonetos, o iiSE permite informar as curvas de destilação de óleos/petróleo e, com isso, gera pseudo-componentes (iiSE Industrial Integrated Simulation Environment User Guide, 2015). Para o caso do LCO, foi feita uma curva de destilação através da análise ASTM D86 e, para o gás combustível através de cromatografia gasosa, que detecta os componentes da mistura, ambas serão explicadas a seguir.

3.3.2 Caracterização das misturas de petróleo

Como as frações de petróleo são misturas de hidrocarbonetos com pontos de ebulição limitados em uma faixa de temperatura, existem métodos experimentais para

medição de suas propriedades a partir de análises laboratoriais. Esses parâmetros característicos incluem curvas de destilação e suas composições de hidrocarbonetos. Outros índices são teor de enxofre, resíduos de carbono, índice de octano, ponto de fulgor, entre outros que afetam a qualidade de um combustível (Riazi, 2005).

Componentes puros tem um único valor de ponto normal de ebulição. Para uma mistura não azeotrópica, a temperatura em que a vaporização ocorre varia do ponto de ebulição do componente mais volátil até o ponto de ebulição do componente menos volátil. Portanto, o ponto de ebulição de uma mistura definida pode ser representado por um número de pontos de ebulição para os respectivos componentes existentes na mistura.

Para uma fração de petróleo de composição desconhecida, o ponto de ebulição pode ser representado por uma curva de temperatura contra volume percentual (ou fração) da mistura vaporizada. Diferentes misturas têm diferentes pontos de ebulição de seus componentes.

As curvas indicam a temperatura de vaporização depois de certa quantidade de mistura líquida vaporizada com base em 100 unidades de volume. O ponto de ebulição do componente mais volátil na mistura é chamado de ponto inicial de ebulição e o ponto de ebulição do componente mais pesado é chamado de ponto final de ebulição. A diferença entre o ponto final de ebulição e o ponto inicial de ebulição é chamado *range* de ponto de ebulição. Quanto maior o range de ponto de ebulição da mistura, mais compostos estão presentes na mistura (Riazi, 2005).

Para resíduos pesados e óleos brutos, o ponto final de ebulição pode ser muito elevado ou mesmo alto demais para ser medido, pois alguns dos componentes mais pesados podem nunca vaporizar completamente. Geralmente, os valores relatados como o ponto inicial de ebulição e o ponto final de ebulição são menos confiáveis que os outros pontos.

O ponto final de ebulição é, na prática, a temperatura máxima durante o ensaio e a sua medição é especialmente difícil e imprecisa. Para frações pesadas é possível que alguns compostos pesados não vaporizem e a maior temperatura medida não corresponda ao ponto de ebulição do componente mais pesado presente na mistura. Se a temperatura é medida até 60% da mistura vaporizada, os 40% restantes da fração é chamado de resíduo (Riazi, 2005).

ASTM D86

O ensaio de destilação ASTM-D86 é um dos métodos mais simples e mais antigos para medir e apresentar dados de pontos de ebulição de frações de petróleo. É conduzido principalmente para produtos como naftas, gasolinas, querosenes, óleos combustíveis, e outros semelhantes produtos petrolíferos. No entanto, este teste não pode ser feito com misturas contendo gases muito leves ou compostos muito pesados que não possam ser vaporizados (Riazi, 2005).

O teste é conduzido à pressão atmosférica, com 100 mL de amostra. O resultado é mostrado como uma curva de destilação com temperaturas a 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, e 100% de volume vaporizado.

Um termômetro exposto é usado, e as temperaturas são relatadas sem correções. No caso de produtos pesados, temperaturas são relatadas no máximo de 90, 70, ou mesmo, 50% do volume vaporizado. O ponto de ebulição final (em 100%) é o valor menos preciso. Isso se deve ao craqueamento de hidrocarbonetos pesados em altas temperaturas, em que as temperaturas de vaporização não representam os pontos de ebulição dos compostos originais na mistura, e sim dos compostos craqueados. O craqueamento começa a ocorrer em temperaturas acima de 350°C, porém temperaturas acima de 250°C devem ser usadas com cautela. Correções aplicadas para considerar os efeitos do craqueamento são usadas a partir de 250°C a 500°C. No entanto, estes procedimentos não têm sido amplamente usados e geralmente não tem garantia (Riazi, 2005).

O método ASTM D86 foi utilizado para obtenção da curva de destilação do LCO. Com a análise, obtém-se uma tabela com o volume evaporado (%) a cada temperatura. Esses dados foram colocados no simulador iiSE, que com esta curva gera os pseudo-componentes. Foi escolhido o número de 30 pseudo-componentes, pois com este valor os pseudo-componentes representaram bem a curva de destilação, como pode ser visto na Figura 3.4. Segue na Figura 3.4 e na Figura 3.5 a curva de distribuição destes criada no iiSE.

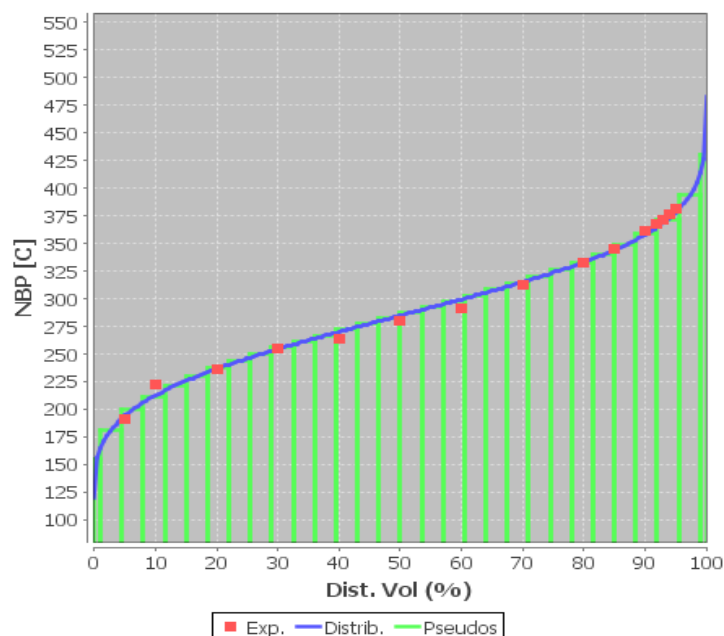


Figura 3.4: Curva de distribuição dos pseudo – componentes do LCO em temperatura por % de volume evaporado.

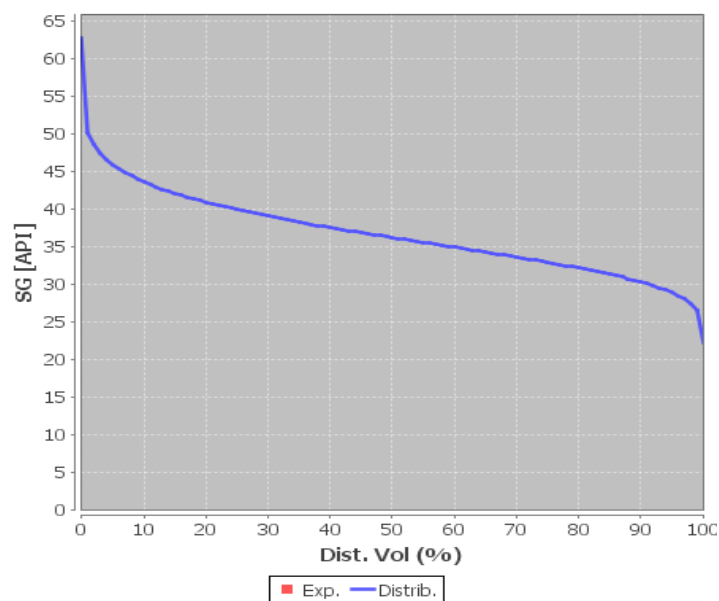


Figura 3.5: Curva de distribuição dos pseudo – componentes em volume por grau API

Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é um método de separação baseado nas diferenças de volatilidades dos componentes da mistura. É usada tanto para curvas de destilação quanto para detectar os componentes de uma mistura de hidrocarbonetos (Riazi, 2005).

A mistura é separada em componentes individuais conforme a atração relativa do componente pela fase estacionária ou móvel, durante a análise, sendo necessária apenas uma pequena amostra de 5 mL no caso de mistura gasosa. Após injetada a amostra dentro do cromatógrafo, essa passa por um forno de aquecimento e, então, entra na coluna de cromatografia gasosa (fase estacionária). É então carregada por um gás de transporte, como hélio ou nitrogênio até o detector onde pode ser determinada a concentração de cada componente (Riazi, 2005).

A presença de um componente no gás de transporte que sai da coluna é monitorada continuamente através de um sinal elétrico. Eventualmente, este sinal é alimentado em um registrador de leitura visual.

O tipo de coluna e os tipos de detectores dependem da natureza das amostras analisadas. As colunas capilares são equivalentes a centenas de estágios de equilíbrio teóricos e são, preferencialmente, mais usadas que as colunas recheadas. A fase estacionária reveste a parede interna da coluna (Riazi, 2005).

O detector de ionização de chama (FID) é altamente sensível a todos os compostos orgânicos, mas não é sensível a compostos inorgânicos e gases tais como H₂O, CO₂, N₂, e O₂. Para os compostos não detectados pelo FID, utiliza-se o detector por condutividade térmica (TCD). Este é sensível a praticamente todos os compostos, mas tem menos sensibilidade que o FID.

Cada componente tem um certo tempo de retenção, que é a quantidade de tempo necessária para um determinado componente se deslocar no interior da coluna. Considerando desde sua entrada até à sua saída no efluente. Este tempo depende da estrutura do composto, do tipo de coluna e fase estacionária, da taxa de vazão da fase

móvel, do comprimento e temperatura da coluna. Compostos mais voláteis têm tempos de retenção menores (Riazi, 2005).

Em uma análise cromatográfica, cada pico corresponde a um composto específico. A análise qualitativa com cromatografia gasosa é feita comparando os tempos de retenção de componentes da amostra com tempos de retenção de compostos referência (amostra-padrão) (Riazi, 2005).

O ponto de ebulição efetivo ou composição pode ser determinado por comparação de um pico com um pico semelhante de um composto conhecido, tendo um conhecido ponto de ebulição. Na análise quantitativa de uma mistura, pode ser mostrado que a área sob o pico do componente particular (como mostrado na Figura 3.6) é diretamente proporcional à quantidade total (massa) do componente que atinge o detector.

A quantidade a alcançar o detector também é proporcional à concentração (por cento em peso ou fração em peso) do componente na amostra injetada. A constante de proporcionalidade é determinada com o auxílio de padrões contendo uma quantidade conhecida do componente da amostra. Cromatógrafos modernos são equipados com um computador que mede diretamente as áreas sob cada pico e a composição pode ser diretamente determinada a partir deste. Na Figura 3.6 é mostrada a análise cromatográfica de uma amostra de nafta, onde pode-se ver os picos de cada componente.

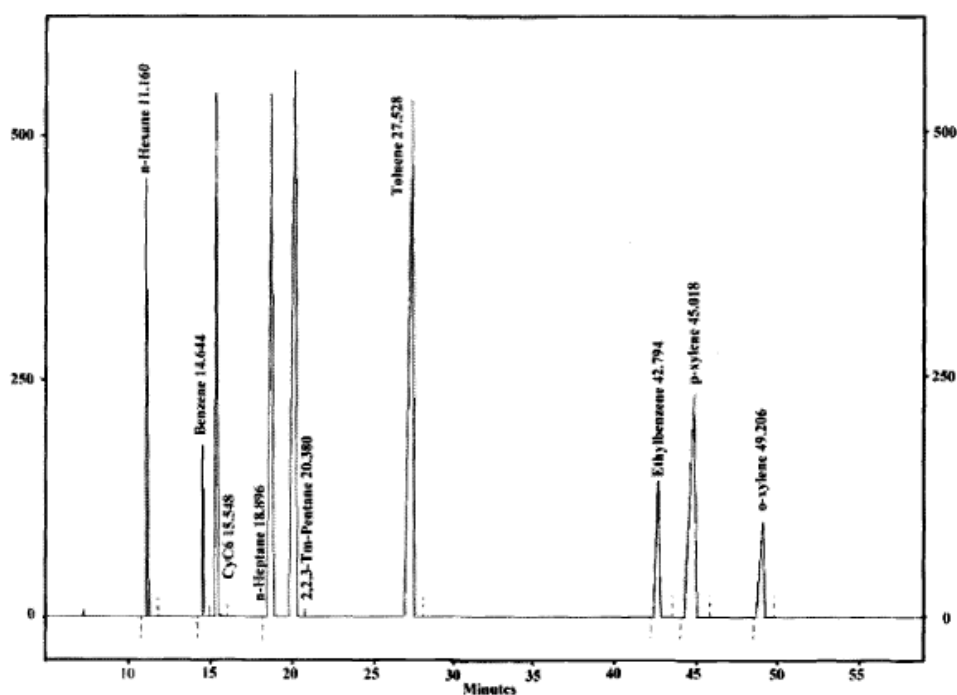


Figura 3.6: Análise cromatográfica de uma amostra de nafta (mV x tempo de retenção em min)

Retirado de Riazi, 2005.

Foi utilizada cromatografia gasosa para detectar os componentes do gás combustível, com os detectores FID e TCD, visto que se têm componentes orgânicos e inorgânicos no gás.

4 Formulação do Problema ou Estudo de Caso

Com um valor de 5,61% molar de compostos de três ou mais carbonos na saída de gás combustível da unidade de FCC estudada, sabe-se que está acima do valor ótimo. Esse é inferior a 3% molar, já aplicado em outras unidades. Com isto, tem-se perda de compostos que, agregados ao GLP, têm maior valor agregado e, ao invés disso, são queimados como gás combustível na própria refinaria. Estudou-se qual seria a melhor alternativa para chegar ao valor ótimo de C3+ no gás combustível e gerar uma simulação que chegue o mais próximo possível da realidade, para poder prever o comportamento na planta.

4.1 Implantação das ações corretivas na planta

Após serem estudadas as opções para obtenção do C3+ no gás combustível no valor desejado, chegou-se à conclusão de que a melhor seria otimizar a operação da torre absorvedora secundária, visto que as outras torres já estão em seus valores limites de operação.

Avaliando-se os parâmetros para melhorar a absorção nesta torre, como o aumento da pressão, aumento da vazão de líquido, redução da temperatura ou aumento do número de estágios, observa-se que a pressão é limitada pelo compressor e as bombas e já está no seu limite. A temperatura é limitada pela troca térmica do LCO com água de resfriamento, em que a temperatura da água é limitante. O aumento do número de estágios implicaria em projetar uma nova torre. Então o parâmetro escolhido foi o aumento da vazão de entrada de LCO, pois essa está mais próxima ao seu valor inferior de operação do que de seu limite superior.

A vazão de LCO é limitada pela possibilidade de causar espuma na torre e, principalmente, de ocorrer arraste de óleo pelo gás combustível. Esse é tratado com DEA em circuito fechado para diminuir a concentração de H₂S (contaminante). Essa mesma DEA também é utilizada para tratar o GLP. Desta forma, pode-se tirar o GLP de especificação por contaminação com óleo.

Para aumentar a segurança, antes do teste foram aferidos os instrumentos envolvidos, como o controlador e indicador de vazão de entrada e de saída da torre e as válvulas de controle envolvidas.

A vazão de entrada de óleo foi aumentada semanalmente, iniciando em 250 m³/d, 300 m³/d e finalizando em 350 m³/d, para assim ter-se um controle sobre possíveis arrastes de óleo e acompanhamento dos resultados obtidos nas análises semanais de C3+ pelo laboratório. O arraste de óleo pelo gás combustível foi controlado através da drenagem do vaso que abate esse óleo, antes do gás ir para o tratamento. Controlando de quanto em quanto tempo ocorre a drenagem de óleo deste vaso.

4.1.1 Dados da torre Absorvedora Secundária

A coluna de absorção de C3+ do gás combustível da Unidade de FCC tem 12 pratos (estágios de equilíbrio) com contato entre os fluidos em contracorrente. O LCO entra no primeiro prato (topo) e sai no fundo, já o GC entra no fundo e sai no topo. Antes de entrar na torre, o LCO é resfriado em um permutador com água de refrigeração, e não há resfriamento intermediário nesta torre. A torre tem 1100 mm de diâmetro e 10200 mm de altura e seus dados de operação estão listados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Dados de operação da torre absorvedora secundária da UFCC da REFAP.

Vazão de entrada atual do LCO	250 m ³ /d
Temperatura de entrada do LCO	37,3°C
Pressão de entrada do LCO	30 kgf/cm ²
Vazão de saída atual do LCO	260m ³ /d
Temperatura de entrada do GC	38,7°C
Pressão de entrada do GC	13 kgf/cm ²
Pressão de topo	12,6 kgf/cm ²
Vazão de saída do GC	5440 Nm ³ /h
Temperatura de saída do GC	55°C
Diferença de pressão na torre	1500 mmH2O

Os produtos provenientes do processo de craqueamento variam conforme o tipo de carga, vazões e temperatura. Em geral, o rendimento do gás combustível obtido no craqueamento oscila entre 3 a 7,5% em peso, já o LCO produzido varia de 10 a 15% em peso, correspondendo a 9 e 16% em volume (SiteFCC, 13/10/2015).

Segue na Figura 4.1 a variação de C3+ no GC mantendo uma vazão de LCO constante, ou seja, as variações de C3+ ocorrem somente pela variação da vazão e composição do GC. A vazão de LCO está em azul em m³/dia, a vazão de GC em amarelo em Nm³/h e em verde a variação de C3+ em % molar. Com 200 m³/d de LCO o C3+ varia de 5,38% a 6,42% molar, sendo que a vazão de GC varia de 4540Nm³/h a 5500 Nm³/h.

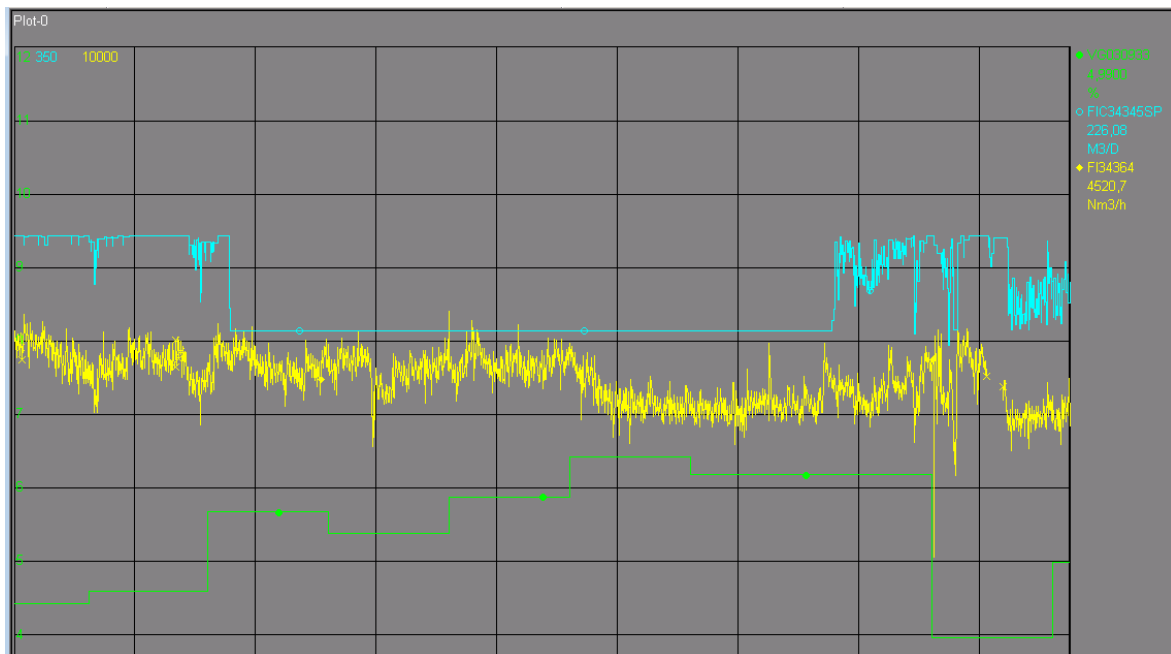


Figura 4.1: Variação do C3+ em % molar do GC pela variação da vazão de GC em Nm³/h, mantendo vazão de LCO em m³/d constante.

Como mencionado anteriormente não se tem as composições de entrada do GC, que também alteram-se conforme a carga, produção, entre outros.

4.2 Simulação

O mesmo teste feito em planta foi reproduzido no simulador de processos iiSE. O objetivo foi comparar os valores obtidos em simulação com os valores de planta e assim poder prever o comportamento do C3+ com o aumento da vazão de LCO. A simulação foi feita em iiSE com uma coluna de destilação de 12 pratos sem condensador e sem refeedor, onde a alimentação do óleo é feita no primeiro prato e do gás no décimo segundo prato. A saída do gás ocorre no topo da coluna e do óleo rico no fundo. Segue na Figura 4.2 como foi montada a torre absorvedora na simulação em iiSE. Nas Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 são apresentados os dados utilizados para a simulação.

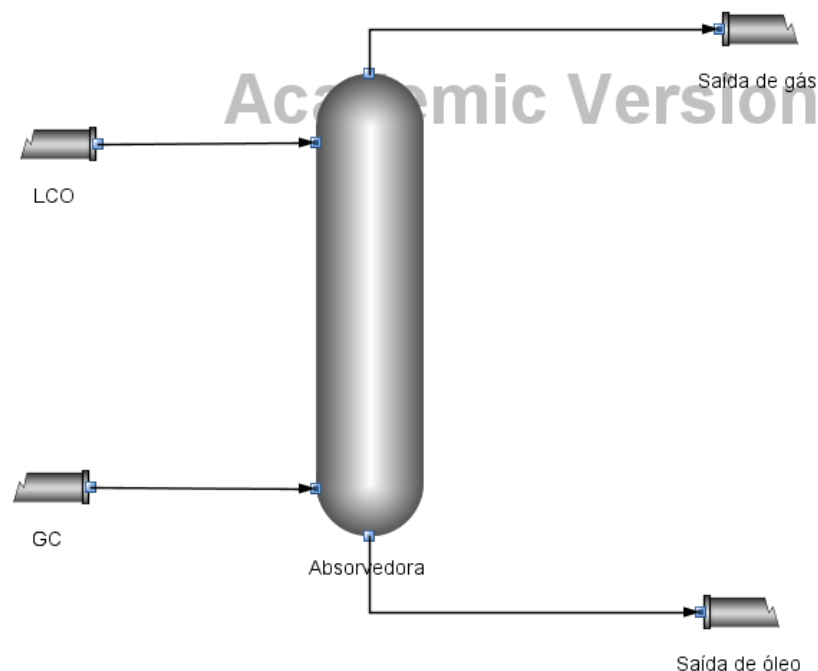


Figura 4.2: Simulação feita em iiSE – Torre absorvedora com entradas e saídas de LCO e GC.

Seguem os dados obtidos pelos instrumentos na planta:

Tabela 4.2: Dados da torre na simulação

<i>Dados simulação torre</i>	
Pressão topo	12,6 kg/cm ²
DeltaP prato	0,014 atm

Tabela 4.3: Dados do gás combustível na simulação

<i>Dados GC</i>	
T entrada	38,7 °C
P entrada	13 kgf/cm ²

Tabela 4.4: Dados do LCO na simulação

Dados LCO	
T entrada	37,3 °C
P entrada	30 kgf/cm ²
Vazão de entrada	250 m ³ /d

Tabela 4.5: Composição do GC na saída da torre absorvedora secundária obtida através da simulação com iiSE

Componente	fração molar	Componente	fração molar
Hidrogênio	0,082	Penteno	0,03
Metano	0,3877	Oxigênio	0,001
Etano	0,1725	Nitrogênio	0,0747
Eteno	0,1254	Argônio	0
Propano	0,0064	CO	0,0247
Propeno	0,0239	CO ₂	0,02
Butano	0,0117	H ₂ S	0,0235
Buteno	0,0144	hexano	0,0008
Pentano	0,0004	heptano	0,0009

Para iniciar a simulação, tinha-se as seguintes informações, conforme Figura 4.3:

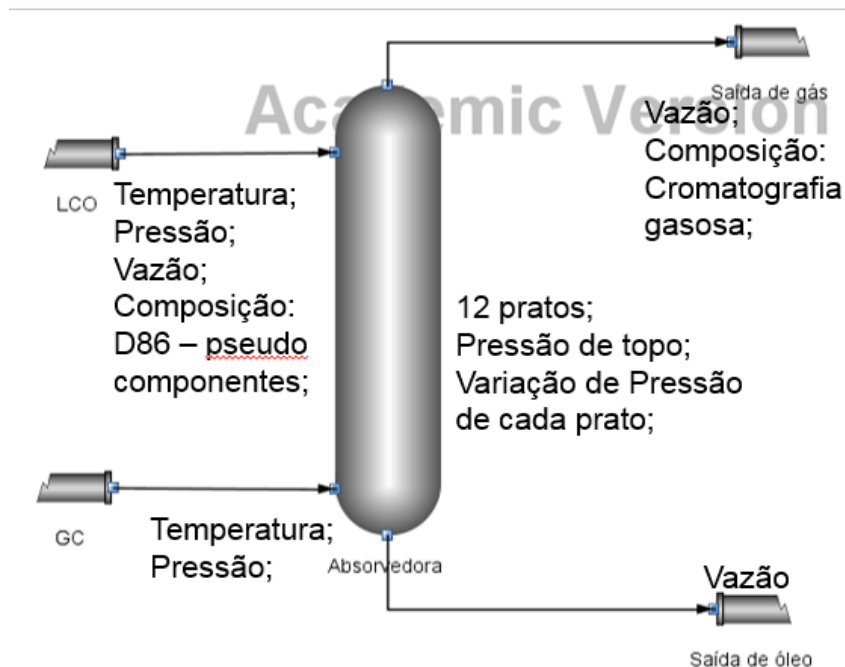


Figura 4.3: Informações obtidas experimentalmente para a simulação em iiSE.

A simulação, inicialmente, foi montada conforme Figura 4.4, para assim obter a vazão de entrada de gás combustível.

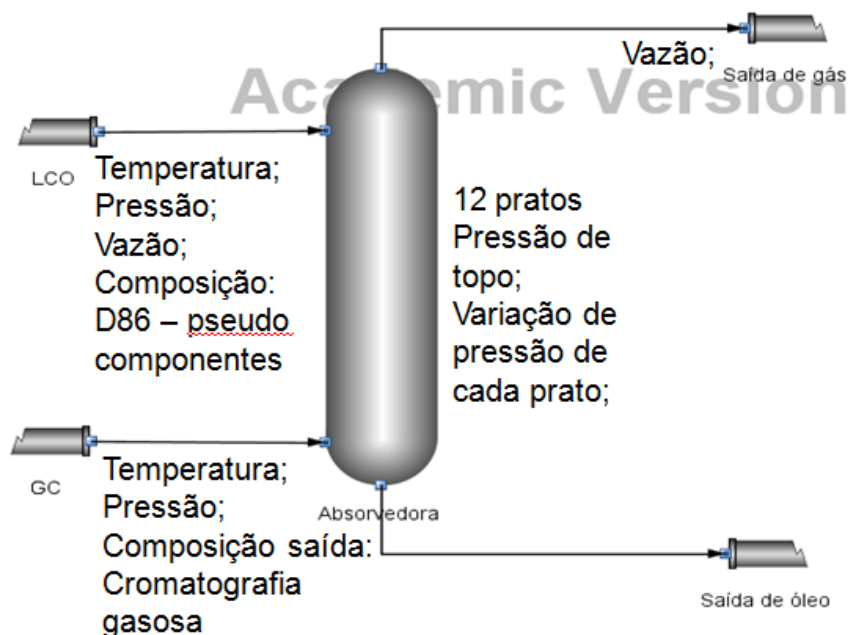


Figura 4.4: Informações inseridas para iniciar a simulação em iiSE.

Dados como a característica de LCO na entrada foram inseridos como uma curva D-86, obtida pelo laboratório da própria refinaria, criando-se pseudo-componentes que caracterizam o LCO, como mostrado anteriormente na Figura 3.4.

A composição do GC na saída foi obtida por uma análise de cromatografia gasosa feita pela própria refinaria. A composição e vazão de entrada do GC tiveram que ser estimadas, pois têm-se somente os valores de saída. Para isso, utilizando uma vazão de 250 m³/d de LCO e as frações molares dos componentes do GC de entrada inicialmente iguais às de saída, pois o simulador não permite que coloque as composições na saída. A vazão de saída do GC foi colocada na própria saída, e após rodada a simulação obteve-se, assim, uma vazão de entrada.

Para obter a vazão de saída de LCO, a composição e vazão de saída do gás combustível conhecidas foi se adequando as frações de entrada e vazão de entrada até obter-se estes valores conforme os valores obtidos na planta, focando principalmente na quantidade de C3+ e na vazão de saída do LCO. Após estimar-se os valores de entrada, como as frações molares do GC conforme a Tabela 4.5 e a vazão de entrada de GC igual à 528,45 kgmol/h, seguem estes para as simulações seguintes com 300m³/d e 350m³/d de vazão de LCO na entrada. Após esta padronização do primeiro valor obtido de C3+ no gás combustível (com vazão de 250 m³/d de LCO) a vazão de entrada de LCO foi alterada para seguir a simulação para 300 m³/d de vazão de entrada de LCO e finalizando em 350 m³/d.

Como a resposta da simulação não ficou idêntica à da planta, decidiu-se seguir o mesmo procedimento e padronizar o valor de C3+ obtido na planta com uma vazão de entrada de 300 m³/d de LCO, como foi feito com o primeiro valor. E então foi rodada a simulação para as outras vazões de entrada de LCO de 250 m³/d e 350 m³/d. O último valor então de C3+ também foi padronizado, para observar se com esse ponto a

simulação chega aos mesmos valores da planta. Foi feita a simulação da mesma forma que para os outros pontos.

Foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson e para regra de mistura Van der Waals e Van der Waals (H₂-HC), conforme bibliografia e disponibilidade no simulador.

5 Resultados

5.1 Testes realizados na planta de UFCC

Após ser aumentada a vazão de LCO, obtiveram-se as concentrações de C3+ no gás combustível na planta de UFCC de acordo com a Tabela 5.1:

Tabela 5.1: Vazão de entrada de LCO e concentração molar de C3+.

Vazão LCO (m ³ /d)	C3+ (molar)
250	5,61%
300	4,22%
350	2,86%

Na Figura 5.1 têm-se a variação de LCO na planta e na Figura 5.2 observa-se a variação do C3+ do gás combustível na planta. Na Figura 5.3 pode-se comparar a variação do C3+ conforme a variação de LCO na entrada da torre.

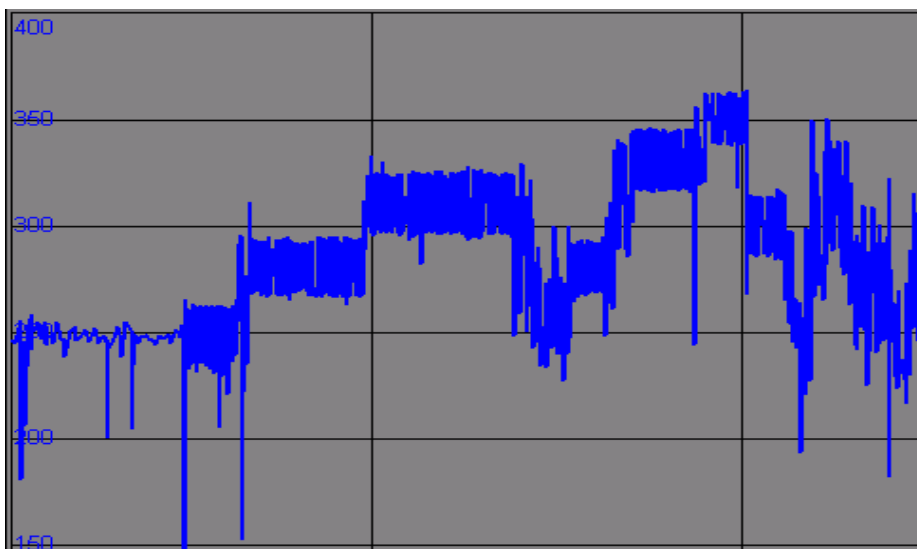


Figura 5.1: Vazões de entrada de óleo para absorvedora secundária.

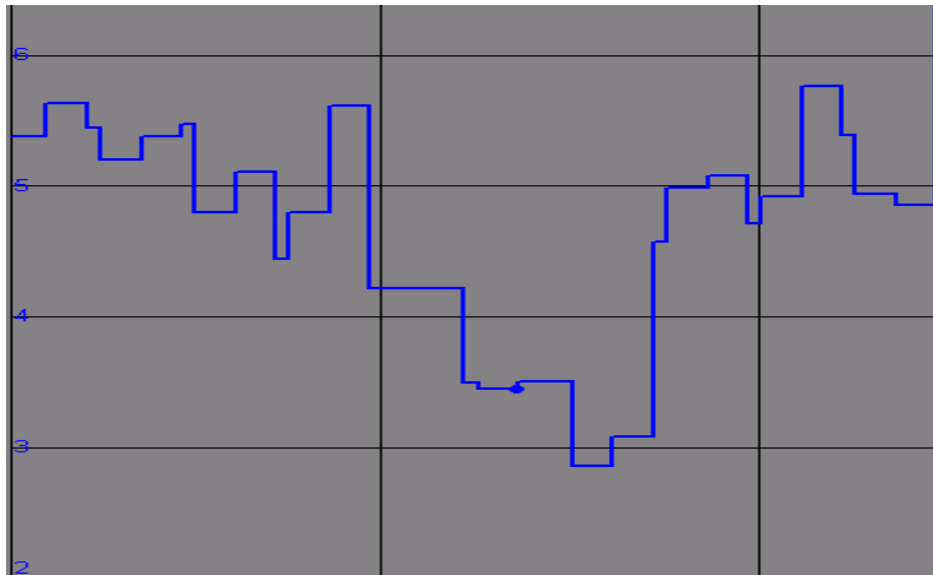


Figura 5.2: Controle de C3+ no gás combustível.

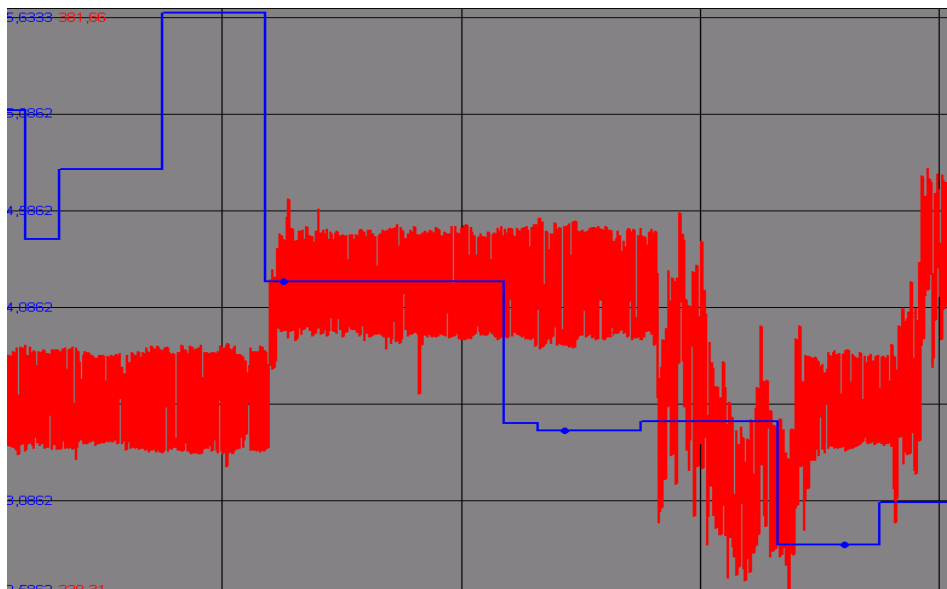


Figura 5.3: Comparativo da Vazão de óleo (LCO) em m^3/d na entrada da torre, em vermelho, e variação do C3+ no GC em % molar, em azul.

Pode-se ver nos gráficos que, ao aumentar a vazão de entrada de LCO na torre absorvedora secundária, diminui-se a concentração de C3+ no gás combustível. Esta resposta é observada após um certo tempo da mudança de vazão de LCO, pois o valor é colocado no PI (*plant information*) após análise laboratorial, que ocorre duas vezes na durante a semana.

A drenagem de óleo do vaso de abate de óleo é outro fator importante que deve ser observado, pois, quando esta ocorre seguidamente, significa que aumentou este arraste, correndo risco do óleo passar pelo vaso de abate e contaminar o GLP. Conforme Figura 5.4, observa-se os alarmes do vaso de abate do gás combustível, sendo 1 alarme de nível alto e 0 alarme de nível baixo.

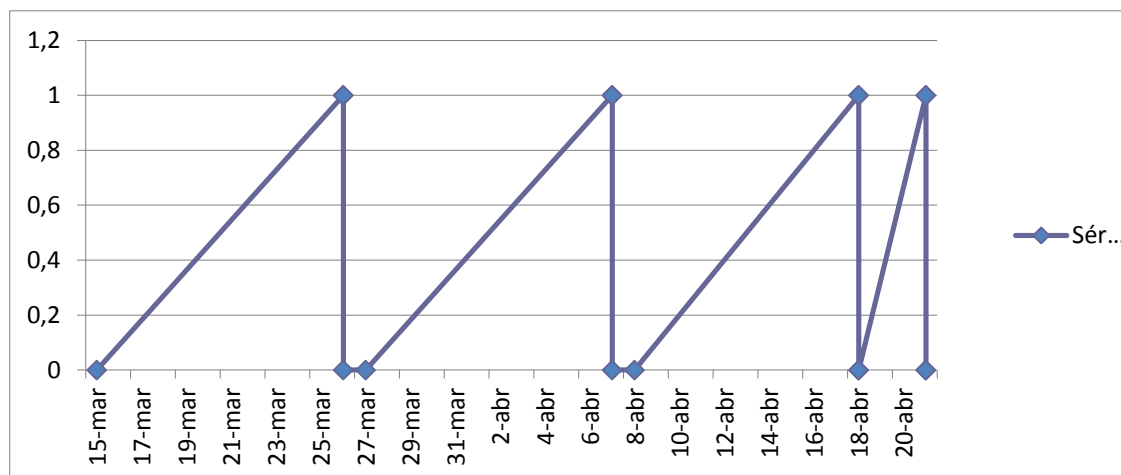


Figura 5.4: Drenagem óleo no vaso de abate pelo tempo.

Em um mês foram feitas apenas quatro drenagens. Sendo que inicialmente estas drenagens ocorriam a cada dez dias, nos últimos dias, quando com carga de $350 \text{ m}^3/\text{d}$ a drenagem se tornou mais rápida, em um pouco mais de dois dias. Como ocorreu em aproximadamente dois dias, não apresenta risco de arraste de óleo pelo gás, pois como o volume do vaso é pequeno, chegar ao seu alarme de nível alto em dois dias não representa um grande arraste de óleo.

5.2 Simulação

Como pode-se observar na Tabela 5.2, não foram obtidos os mesmos resultados na simulação e na planta. As simulações com van der Waals e van der Waals H2-HC deram exatamente os mesmos resultados, sendo que estas obtiveram resultados diferentes que a planta, não importando qual ponto fosse padronizado com a planta: o primeiro ponto, o ponto intermediário ou o último ponto. A simulação mantém sua inclinação sempre igual, sendo esta sempre inferior à da planta, como observado na Figura 5.5. Ou seja, iniciando no mesmo valor de C3+ da planta, 5,61%, a simulação nunca atinge o valor de 2,86% de C3+ com $350 \text{ m}^3/\text{d}$ de LCO, ao invés disso sempre encontra um valor maior. A Figura 5.5 apresenta uma comparação entre a variação de C3+ em % molar conforme a variação de vazão de LCO da planta e da simulação. No gráfico, têm-se o C3+ na planta em azul, na simulação com o primeiro valor padronizado em verde, com segundo valor padronizado em vermelho e com último valor padronizado em roxo.

Tabela 5.2: resultados comparativos entre planta e simulação.

Vazão		
LCO	C3+Prática	C3+Simulação
(m³/d)	(% molar)	(% molar)
<i>Padronizando o primeiro valor</i>		
250	5,61%	5,61%
300	4,22%	4,81%
350	2,86%	4,26%
<i>Padronizado o valor intermediário</i>		
250	5,61%	5,08%
300	4,22%	4,26%
350	2,86%	3,66%
<i>Padronizando o último valor</i>		
250	5,61%	4,20%
300	4,22%	3,41%
350	2,86%	2,87%

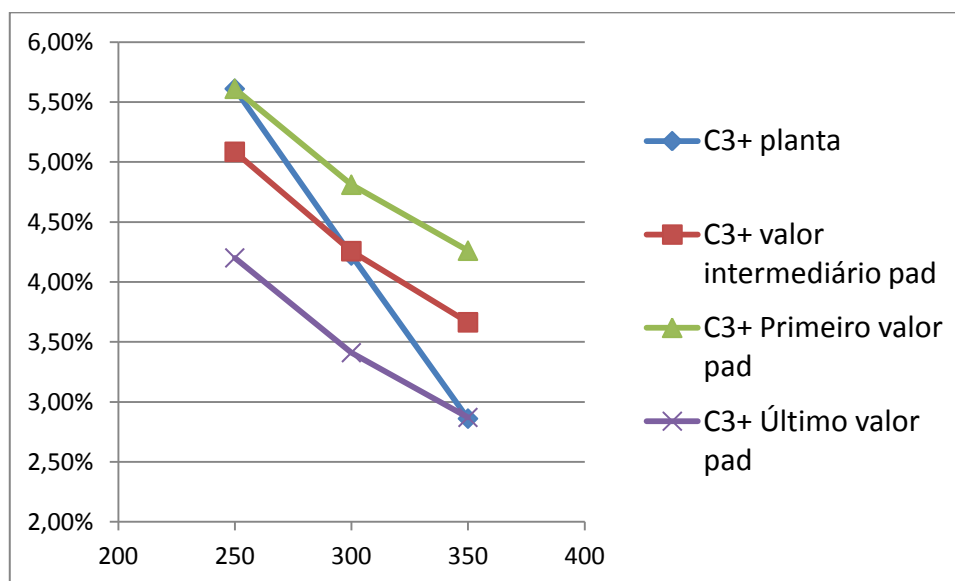


Figura 5.5: Comparativo da variação do C3+ em % molar com a vazão de LCO em m³/d na planta, na simulação com o primeiro valor padronizado, com segundo valor padronizado e com último valor padronizado.

Aparentemente, a diferença entre planta e a simulação seria a eficiência, visto que a inclinação da reta de absorção na simulação é inferior que a da planta. Então foi testada uma eficiência menor na simulação (menos pratos na torre) e uma eficiência maior (mais pratos na torre) conforme a Tabela 5.3. A simulação se manteve com a mesma inclinação anterior, com 12 pratos, sendo eliminada esta possibilidade de erro. Pode ser visto um comparativo entre a planta e a simulação com menos e mais estágios na Figura 5.6.

Tabela 5.3: resultados da simulação com 5 e 15 pratos na torre absorvedora.

Vazão LCO	Planta	5 pratos	15 pratos
250	5,61%	5,87%	3,66%
300	4,22%	5,20%	2,91%
350	2,86%	4,62%	2,34%

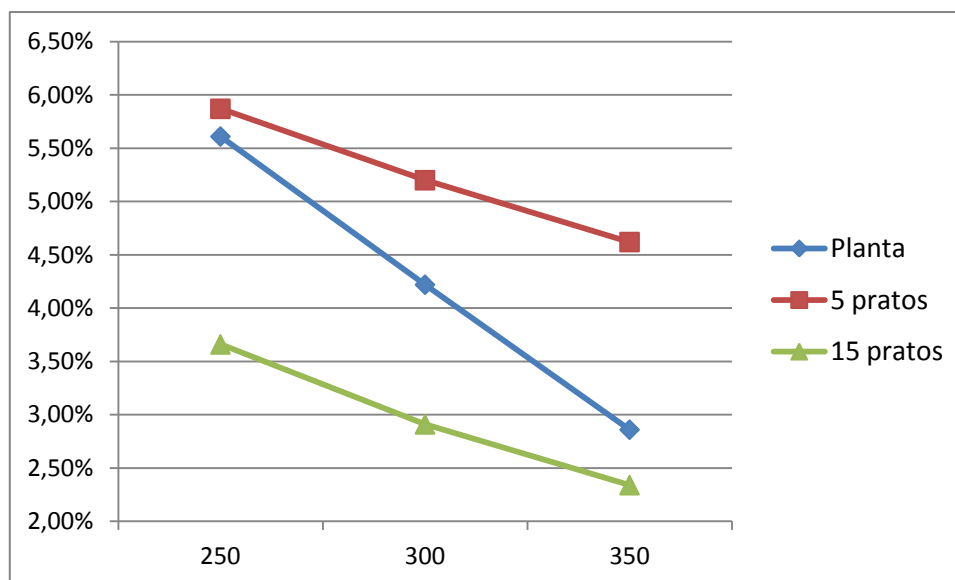


Figura 5.6: C3+ na planta (azul), na simulação com maior eficiência, ou seja 15 pratos (verde), na simulação com menor eficiência, 5 pratos (vermelho).

Nota-se que, qualitativamente, a simulação segue os padrões da planta, como mostra a Figura 5.7. Ao aumentar a vazão de entrada de LCO, diminui-se a vazão de saída de gás combustível. Como a vazão de entrada do gás foi mantida constante na simulação, comprova-se que o aumento da vazão de óleo aumenta a absorção do gás, conforme teoria, em que o aumento da relação L/V aumenta a absorção.

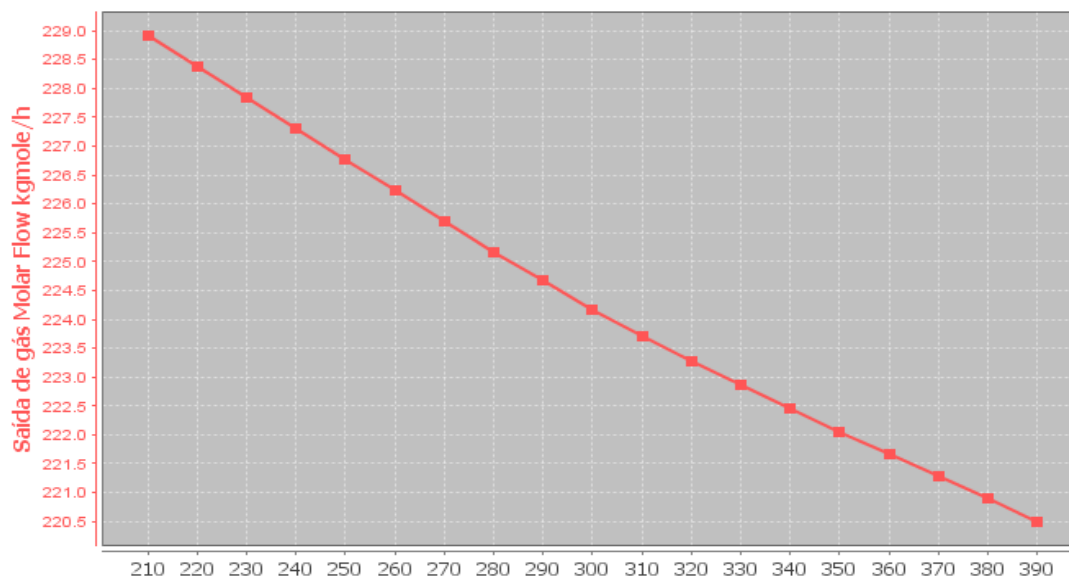


Figura 5.7: Comportamento da vazão de saída de gás combustível ao aumentar a vazão de entrada de LCO: Vazão de saída GC (kgmol/h) x Vazão de entrada LCO (m³/d)

Ainda, conforme as Figuras 5.8 e 5.9, ao aumentar a vazão de entrada de LCO, diminui-se a concentração molar dos compostos de três ou mais carbonos na saída do gás

combustível. Ou seja, com o aumento da vazão de LCO, aumenta-se a absorção destes compostos.

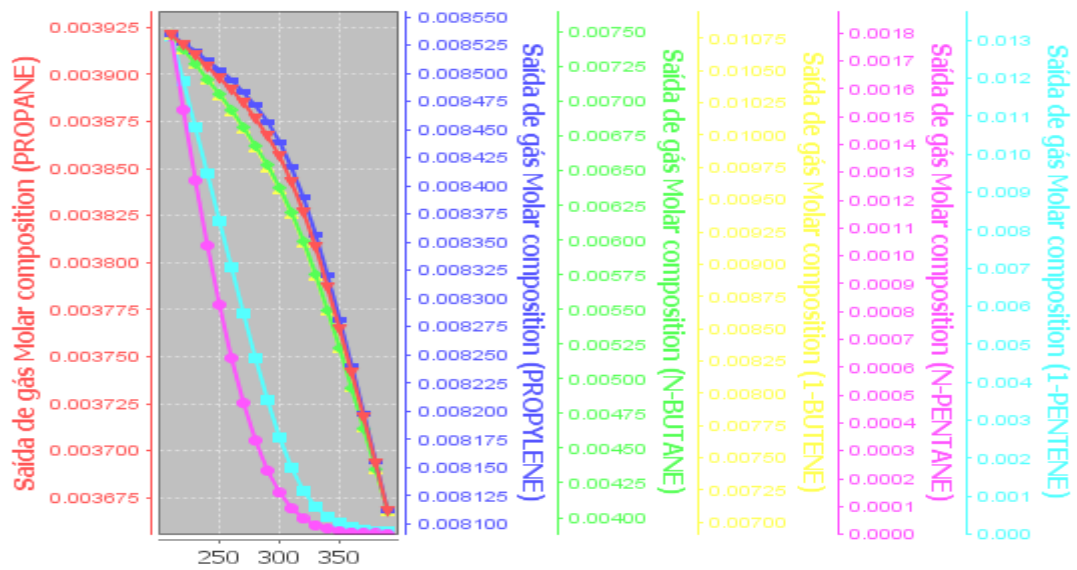


Figura 5.8: Comportamento das frações de propano, propeno, butano, buteno, pentano e penteno na saída de gás combustível ao aumentar a vazão de entrada de LCO: Fração molar x Vazão de entrada LCO (m^3/d)

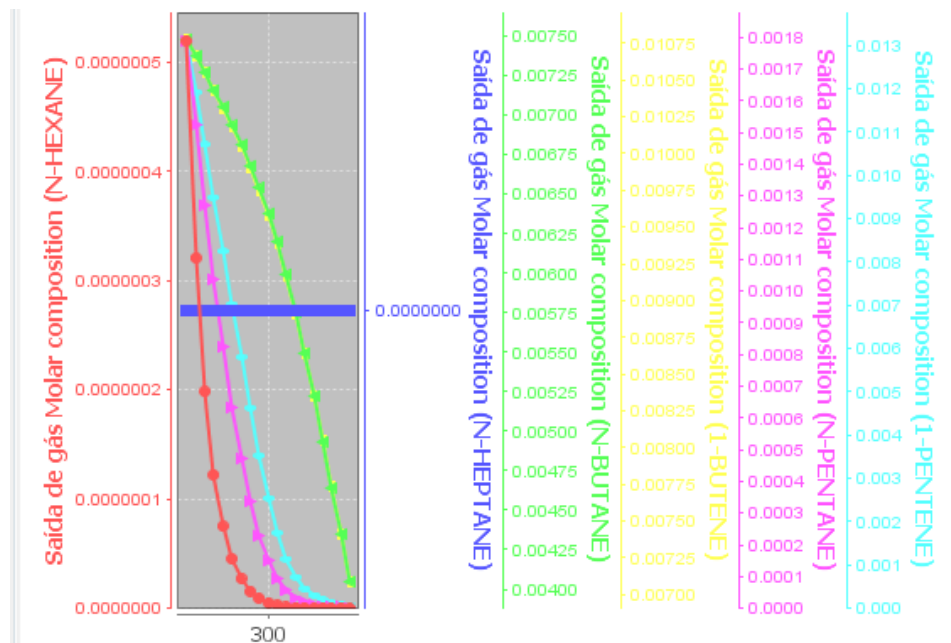


Figura 5.9: Comportamento das frações de hexano, heptano, butano, buteno, pentano e penteno na saída de gás combustível ao aumentar a vazão de entrada de LCO: Fração molar x Vazão de entrada LCO (m^3/d)

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Foi estudada a importância de se agregar os compostos pesados (de 3 ou mais carbonos) do gás combustível ao GLP, produto de maior valor agregado. Além dos equipamentos na unidade de FCC que fazem parte deste processo, e as variáveis que podem ser modificadas. Então se escolheu modificar a vazão de entrada de LCO na torre absorvedora secundária, em pequenos degraus, por questão de segurança, pois, além de controlar o C3+ na saída do gás combustível, foi monitorado o arraste de óleo pelo gás.

Com uma vazão de 350 m³/d de LCO, conseguiu-se chegar a 2,86% molar de C3+ no GC, cumprindo o objetivo de atingir concentração ser menor que 3% molar. Não houve ocorrência de arraste significativo de óleo pelo gás. Com isso o teste em planta obteve o valor desejado, sem ocorrer nenhum risco de contaminação do GLP.

A simulação feita em iiSE teve o mesmo comportamento que na planta, diminuindo o C3+ do GC ao aumentar a vazão de LCO, porém não chegou aos valores encontrados na planta, lembrando que foram feitas algumas considerações para chegar a valores que foram estimados. Não são obtidos experimentalmente, como as composições de entrada do gás e sua vazão de entrada. É importante ressaltar também que, na unidade, as vazões, composições, temperaturas e pressões variam o tempo todo. Essa variação ocorre conforme o ruído do controlador, os distúrbios na carga e/ou na unidade e as mudanças de carga, que são impossíveis de simular, então utilizam-se valores médios. Os erros dos instrumentos e aparelhos de medição utilizados também devem ser considerados. Considerando a padronização do primeiro valor na simulação, a maior diferença entre C3+ da simulação e da planta seria de 1,40% no último valor, com 350m³/d de LCO. Com as considerações feitas acima e a maior diferença entre valores de C3+ da planta e simulação ser de 1,40%, foi considerado que os valores encontrados na simulação chegaram bem próximos aos reais.

Para trabalhos futuros, recomenda-se uma simulação para prever o arraste de óleo variando a vazão de entrada de LCO. Assim é possível prever até onde pode-se chegar com a recuperação de C3+ do gás combustível sem risco de arraste de óleo ou de contaminação do GLP.

7 Referências

- AspenTech. (2011). *Manual Aspen Plus, Physical Prop.*
- (2014). *FCC - Seção de recuperação de gases*. Rio de Janeiro: CENPES/EB-AB-G&E/PFCC.
- Gomes, L. G. (1995). *Simulação e otimização energética da Unidade de processamento de gás natural de Atalaia*. Campinas.
- (2015). *iiSE Industrial Integrated Simulation Environment User Guide*.
- Kister, h. Z. (1992). *Distillation design*. nova lorque: McGraw-Hill.
- Marques, C. L. (2009). *Modelagem e simulação aplicada ao processamento de gás natural no simulador EMSO*. Porto Alegre.
- Pedersen, K. S., & Christensen, P. L. (2007). *Phase Behavior of a petroleum reservoir fluids*. Boca Raton: taylor&Francis, pág. 40,63,68.
- Perry, R., & Chilton, C. (1980). *Manual de Engenharia Química*.
- Riazi, M. R. (2005). *Characterization and properties of Petroleum fractions*. Philadelphia: ASTM.
- Rino, C. A. (1996). *Modelagem e simulação interativa de colunas de pratos para absorção de gases: Um método para minimização de poluentes industriais*. Campinas.
- Santos, C. G., Póvoa, E. M., Souza, L. L., & Wolff, M. S. (2009). *Curso funcional de craqueamento catalítico*. Rio de janeiro.
- Site vrtech. (14/08/2015). www.vrtech.com.br/pt_br/simulador-ise/simulador-ise-vis-o-geral.html.
- SiteFCC, (13/10/2015). <http://pt.slideshare.net/anpets/fcccraqueamento-catalitico>.
- Souza, A. P., Santos, J. d., Cabral, F. A., & Silva, G. F. (2002). MODELAGEM TERMODINÂMICA NA EXTRAÇÃO DE w-3. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 135-140.
- Zhou, Z., Cheng, Z., Yang, D., Zhou, X., & Yuan, W. (2006). Solubility of Hydrogen in Pyrolysis Gasoline. *J. Chem. Eng.*, 972-976.