

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CURVA PEV NA SENSIBILIDADE DA SIMULAÇÃO DO REFINO DE PETRÓLEO

Nádson M. N. Lima¹ (UNICAMP), Félix Farias (UNICAMP), Wilcieli Barbosa (UNICAMP), Maria R. Wolf Maciel (UNICAMP), Rubens Maciel Filho (UNICAMP), Lílian Medina (PETROBRÁS)

¹Departamento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP: 13081-970, Campinas, São Paulo, Brasil, nadson@feq.unicamp.br

Na prática, a análise completa de uma determinada fração de petróleo não é realizável. Assim, a composição de um dado óleo cru é aproximada por sua curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), a qual é obtida experimentalmente a partir dos métodos ASTM D 2892 (destilação atmosférica) e ASTM D 5236 (destilação a vácuo). Em todo o procedimento experimental, são obtidas informações sobre a % acumulada de volume do destilado juntamente com os respectivos valores da temperatura final do corte, cujos dados são, em seguida, utilizados para geração da curva. Tais metodologias estão limitadas às condições de pressões subatmosféricas e temperaturas permitidas em laboratório, podendo chegar a temperaturas de ebulição de no máximo 565 °C. Por esta razão, a simulação computacional das unidades de destilação em refinaria para obtenção de derivados de petróleo depende do conhecimento da curva PEV, fazendo com que a coerência das informações provenientes da simulação sejam dependentes da qualidade da curva PEV utilizada. Visando quantificar o grau de influência de possíveis distúrbios durante a obtenção da curva PEV, este trabalho apresenta uma análise sucinta da sensibilidade da simulação do processo de refino de petróleos para desvios da curva PEV. Para isto, tomando um petróleo médio brasileiro (25,5 °API) como referência, foram realizadas perturbações de +/- 3 % a +/- 8 % nos valores numéricos da % acumulada de volume do destilado na sua curva PEV, através de três maneiras distintas: 1. variando-se os dados da % acumulada de volume do destilado referentes às temperaturas de até 400 °C (análise da influência dos distúrbios provenientes da etapa de aplicação do método ASTM D 2892); 2. variando-se os dados da % acumulada de volume do destilado referentes às temperaturas na faixa de 400 °C a 565 °C (análise da influência dos distúrbios provenientes da etapa de aplicação do método ASTM D 5236); e 3. variando-se todos os dados da % acumulada de volume do destilado (análise da influência dos distúrbios provenientes da aplicação de ambos os métodos). Através de um estudo de sensibilidade a partir dos resultados obtidos, pode-se quantificar a precisão ao se utilizar as informações provenientes da curva PEV na predição da qualidade do refino.

Curva PEV, Refino de Petróleo, Simulação, Análise de Sensibilidade

1. INTRODUÇÃO

Para o monitoramento e controle de processos de refino de petróleo, é fundamental a disponibilidade de informações sobre a distribuição dos pontos de ebulição dos componentes do óleo cru e sobre os possíveis produtos da separação, de modo a se ter uma previsão qualitativa e quantitativa sobre futuros rendimentos. No entanto, a obtenção de informações detalhadas sobre a qualidade das frações de petróleo não é viável, em virtude da presença de uma infinidade de componentes. Por isto, a curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), ou TBP (*True Boiling Point*), de um dado óleo é utilizada com o objetivo de permitir aproximar a sua composição. Ela é gerada a partir da obtenção de informações sobre a % acumulada de volume do destilado juntamente com os respectivos valores da temperatura final do corte. A metodologia é compreendida, basicamente, por uma destilação em batelada que usa um grande número de estágios e com alto refluxo para o destilado, de forma que a temperatura em qualquer ponto na curva temperatura-volume representa o verdadeiro ponto de ebulição do material presente naquele ponto de porcentagem de volume evaporado.

Assim, para a simulação de unidades de refino, necessita-se conhecer a curva PEV do petróleo a ser estudado, fazendo com que distúrbios ocorridos durante os procedimentos de construção da curva possam influir diretamente no sucesso da simulação. Deste modo, este trabalho tem como objetivo apresentar uma análise de sensibilidade da simulação do processo de refino de petróleos para possíveis perturbações em suas respectivas curvas PEV. Com esta finalidade, um petróleo médio brasileiro (25,5 °API) foi tomado como referência para fins de estudo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Muitos trabalhos encontram-se descritos na literatura relatando a utilização da curva PEV na representação da composição de petróleos, tais como: Dandekar *et al.* (1998), White e Barletta (2002), Pinto (2002), Domijan e

Kalpié (2005), Ferreira e Aquino Neto (2005) e Sbaite *et al.* (2006). A curva PEV é obtida em laboratório a partir dos métodos ASTM D 2892 (destilação atmosférica) e ASTM D 5236 (destilação a vácuo). Primeiramente, o método ASTM D 2892 é aplicado para uma carga de petróleo até esta atingir a temperatura de 400 °C. Em seguida, o resíduo 400 °C+ é destilado atingindo até a temperatura de aproximadamente 565 °C. Tais procedimentos são descritos e padronizados pela ASTM (*American Society for Testing Materials*).

De modo a ser analisado o efeito da curva PEV na simulação de processos de refino, é importante entender os fundamentos presentes nas duas metodologias referenciadas. Desta forma, apresenta-se, a seguir, uma breve descrição sobre as duas técnicas.

2.1 ASTM D 2892

Este método é utilizado para a destilação de óleo cru estabilizado até o ponto de corte de 400 °C da AET (*Atmospheric Equivalent Temperature*). A coluna utilizada deve ter eficiência de 14 a 18 pratos teóricos e é operada a uma taxa de refluxo de 5:1 na pressão atmosférica. O objetivo deste método é oferecer um compromisso entre eficiência e tempo, a fim de facilitar a comparação de dados de destilação entre diferentes laboratórios. São detalhados os procedimentos para obtenção de gás liquefeito, de frações de destilação e de resíduo de forma padronizada, em que os dados analíticos possam ser obtidos para a determinação das quantidades de cada fração do petróleo desejada por massa ou por volume.

2.2 ASTM D 5236

Esta metodologia é utilizada para a destilação de misturas de hidrocarbonetos pesados. É utilizado um vaso com separador operado em condições de total *take off* e com baixa perda de carga. O processo ocorre a pressões inferiores a 5 mmHg. O método define o procedimento padrão para destilação de gasóleos e óleos lubrificantes ou de mesma faixa, atingindo as mais altas Temperaturas Equivalentes Atmosféricas ou AET de 565 °C, na maioria dos casos.

3. METODOLOGIA

Inicialmente, um petróleo médio brasileiro (25,5 °API) foi selecionado como base para realização da análise de sensibilidade proposta. Conhecidos os dados numéricos da sua curva PEV, o processo de refino do óleo cru foi simulado através do software PETROX. As vazões das frações destiladas foram analisadas e os rendimentos para cada fração foram calculados através da Equação 1:

$$y_i = \frac{M_i}{M_T} \cdot 100\% \quad (1)$$

Na Equação 1, y é o rendimento em %, M é a vazão molar em kmol/h, o subscrito i representa uma fração destilada específica e o subscrito T refere-se ao petróleo de forma global.

Assim, informações sobre o rendimento das frações destiladas foram obtidas. Em seguida, as seguintes etapas foram processadas:

1. Variações na PEV até 400 °C (análise da influência dos distúrbios provenientes da etapa de aplicação do método ASTM D 2892): os valores numéricos da % acumulada de volume do destilado referentes às temperaturas de até 400 °C foram perturbados em + 3 %, - 3 %, +/- 3 %, + 6 %, - 6 %, +/- 6 % e - 8 %;
2. Simulação do processo de refino utilizando o PETROX considerando tais distúrbios na curva PEV;
3. Análise das vazões das frações destiladas na etapa 2 e cálculo dos rendimentos para cada fração através da Equação 1;
4. Variações na PEV na faixa de 400 °C a 565 °C (análise da influência dos distúrbios provenientes da etapa de aplicação do método ASTM D 5236): os valores numéricos da % acumulada de volume do destilado referentes às temperaturas no intervalo de 400 °C a 565 °C foram perturbados em + 3 %, - 3 %, +/- 3 % e + 6 %;
5. Simulação do processo de refino utilizando o PETROX considerando estas perturbações na curva PEV;
6. Análise das vazões das frações destiladas na etapa 5 e cálculo dos rendimentos para cada fração através da Equação 1;
7. Variações na PEV para todos os dados numéricos da % acumulada de volume do destilado em + 3 %, - 3 %, +/- 3 %, + 6 %, - 6 %, +/- 6 %, + 8 % e - 8 % (análise da influência dos distúrbios provenientes da aplicação de ambos os métodos);
8. Simulação do processo de refino utilizando o PETROX para estes distúrbios na curva PEV;
9. Análise das vazões das frações destiladas na etapa 8 e cálculo dos rendimentos para cada fração através da Equação 1;

10. Cálculo das discrepâncias provenientes de cada mudança na curva PEV para cada uma das frações do petróleo, através da Equação 2:

$$e = \left| \frac{y_i^j - y_i^p}{y_i^p} \right| \cdot 100\% \quad (2)$$

Na Equação 2, e é a discrepância, y é o rendimento em %, o sobrescrito j representa o petróleo simulado com sua curva PEV perturbada, o sobrescrito p representa o petróleo simulado com sua curva PEV padrão e o subscrito i indica uma fração destilada específica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da simulação são apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3 para as variações da PEV na % acumulada de volume do destilado correspondentes às temperaturas de até 400 °C, na faixa de 400 °C a 565 °C e em todos os dados, respectivamente. A vazão volumétrica global de entrada de petróleo se manteve constante para todas as simulações.

Para variações na curva PEV até 400 °C (Tabela 1), observa-se uma maior sensibilidade para o rendimento das frações de gás combustível e de gásóleo pesado. A corrente de gás combustível é naturalmente influenciada pelo fato desta fração possuir seu intervalo de temperatura de ebulição dentro do espaço perturbado. A vazão de gásóleo pesado é afetada devido aos dados referirem-se a porcentagens acumuladas em volume para um fluxo global de petróleo cru invariável.

Para variações da curva PEV na faixa entre 400 °C e 565 °C (Tabela 2), observa-se uma maior sensibilidade para o rendimento das frações de gásóleo pesado e de resíduo de vácuo. Isto se deve a tais frações serem justamente as correntes que vaporizam no intervalo de temperatura considerado.

Para variações da curva PEV de modo global (Tabela 3), observa-se uma maior sensibilidade para o rendimento das frações de gás combustível, de gásóleo pesado e de resíduo de vácuo.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que, de modo geral, distúrbios em ambos os métodos produziram as maiores discrepâncias. Já analisando as técnicas de forma isolada, tem-se que desvios durante a aplicação da metodologia ASTM D 5236 proporcionaram maiores intervalos de variação, tanto que a simulação para a análise dos desvios provenientes do emprego desta técnica, considerando as mesmas condições de operação pré-determinadas, só se tornou possível até o limite de perturbação de + 6 %. Valores positivos acima deste e negativos maiores que – 3 % causaram uma situação de instabilidade, sendo necessária mudanças nos parâmetros operacionais para estabilização do processo.

Tabela 1. Discrepâncias para o rendimento das frações do petróleo resultantes de perturbações nos dados da % acumulada de volume do destilado na sua curva PEV referentes às temperaturas de até 400 °C.

Fração Destilada	Discrepância (%)						
	+ 3 %	- 3 %	+/- 3 %	+ 6 %	- 6 %	+/- 6 %	- 8 %
<i>Gás Combustível</i>	3,49	3,66	2,33	6,82	7,65	0,33	10,48
<i>Nafta Leve Instabilizada</i>	2,24	2,31	3,28	4,40	4,78	0,73	6,51
<i>Querosene</i>	0,19	0,26	1,54	0,45	0,38	4,56	0,51
<i>Diesel Leve</i>	0,96	1,00	0,62	1,92	1,96	3,46	2,58
<i>Diesel Pesado</i>	0,83	0,00	4,17	1,67	0,00	8,33	0,83
<i>Gasóleo Leve</i>	0,00	0,00	1,82	1,82	1,82	1,82	1,82
<i>Gasóleo Pesado</i>	3,78	3,92	1,92	7,49	7,90	0,69	10,72
<i>Resíduo de Vácuo</i>	0,39	0,29	0,29	0,68	0,59	0,39	0,68

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizada uma análise de sensibilidade para a simulação do processo de refino de petróleos com base em perturbações nos dados originais da curva PEV. Um estudo qualitativo e quantitativo foi alcançado,

através de graus de desvios de +/- 3 % a +/- 8 % na % acumulada de volume do destilado. Os conhecimentos derivados da simulação permitem estabelecer um nível de confiança ao se utilizar a curva PEV como representativa da composição de um determinado petróleo. Assim, a análise das discrepâncias permite estabelecer limites aceitáveis de rendimento através de simulação no que se refere à precisão, visando uma melhor predição da qualidade do refino.

Tabela 2. Discrepâncias para o rendimento das frações do petróleo resultantes de perturbações nos dados da % acumulada de volume do destilado na sua curva PEV referentes às temperaturas na faixa 400 °C a 565 °C.

Fração Destilada	Discrepância (%)			
	+ 3 %	- 3 %	+/- 3 %	+ 6 %
<i>Gás Combustível</i>	1,00	1,00	0,50	2,00
<i>Nafta Leve Instabilizada</i>	2,12	2,24	0,96	4,13
<i>Querosene</i>	1,22	1,28	0,58	2,38
<i>Diesel Leve</i>	1,39	1,39	0,81	2,70
<i>Diesel Pesado</i>	0,83	1,67	5,00	0,00
<i>Gasóleo Leve</i>	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>Gasóleo Pesado</i>	12,65	12,30	1,51	25,98
<i>Resíduo de Vácuo</i>	6,65	5,97	4,11	14,87

Tabela 3. Discrepâncias para o rendimento das frações do petróleo resultantes de perturbações em todos os dados da % acumulada de volume do destilado na sua curva PEV.

Fração Destilada	Discrepância (%)							
	+ 3 %	- 3 %	+/- 3 %	+ 6 %	- 6 %	+/- 6 %	+ 8 %	- 8 %
<i>Gás Combustível</i>	4,49	4,82	2,50	8,65	9,98	0,83	16,14	13,48
<i>Nafta Leve Instabilizada</i>	0,12	0,04	1,31	0,35	0,04	1,58	0,92	0,04
<i>Querosene</i>	1,41	1,54	0,06	2,83	3,08	4,24	3,73	4,11
<i>Diesel Leve</i>	0,46	0,35	4,35	0,88	0,65	6,47	1,19	0,81
<i>Diesel Pesado</i>	0,83	1,67	5,00	1,67	3,33	4,17	2,50	4,17
<i>Gasóleo Leve</i>	0,00	0,00	0,00	1,82	1,82	0,00	1,82	1,82
<i>Gasóleo Pesado</i>	8,80	8,52	10,31	18,42	15,88	27,77	25,50	20,48
<i>Resíduo de Vácuo</i>	6,95	6,36	4,60	15,46	10,86	12,52	22,21	13,31

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a PETROBRÁS pela disponibilidade do software de simulação PETROX e pelo suporte financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- DANDEKAR, A. Y.; ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. H. Measurement of viscosity of hydrocarbon liquids using a microviscometer. **Journal of Chemical and Engineering Data**. New York: H. W. Wilson, v.43, n. 4, p.551-554, jul/aug 1998.
- DOMIJAN, P.; KALPIC, D. Off-line energy optimization model for crude distillation unit. In: IEEE/ISIE. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL ELECTRONICS, 2005, Dubrovnik. **Proceedings**

- of the IEEE / ISIE 2005 International Symposium on Industrial Electronics.** IEEE, 2005. v. 1, p.199-204.
- FERREIRA, A. A.; AQUINO NETO, F. R. A destilação simulada na indústria do petróleo. **Química Nova.** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, v.28, n. 3, p.478-482, jun 2005.
- PINTO, U. B. Uso da técnica de destilação simulada de alta temperatura para extrapolação da curva de ponto de ebulição verdadeiro de petróleos. **Bol. Téc. Petrobrás.** Rio de Janeiro: Petrobrás, v.45, p.343-349, jul/dez 2002.
- SBAITE, P.; BATISTELLA, C. B.; WINTER, A.; VASCONCELOS, C. J. G.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; GOMES, A.; MEDINA, L.; KUNERT, R. True boiling point extended curve of vacuum residue through molecular distillation. **Petroleum Science and Technology.** New York: Taylor & Francis Group, v. 24, n. 3, p.265-274, mar 2006.
- WHITE, S.; BARLETTA, T. Refiners processing heavy crudes can experience crude distillation problems. **Oil & Gas Journal.** Tulsa: PennWell Corporation, v.100, n. 47, p.46-52, nov 2002.

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE EXPERIMENTAL DETERMINATION OF TBP CURVE IN THE SENSITIVITY OF THE SIMULATION OF THE CRUDE OIL REFINING

The complete analysis of determined crude oil fraction is not realizable in the practical. Thus, the composition of determined crude oil is approached by its True Boiling Point (TBP) curve, which is obtained experimentally from Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (ASTM D 2892) and Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method, ASTM D 5236). In all the experimental procedure, information of % accumulated liquid volume (% distilled) with the respective values of the cut final temperature are obtained. These are used for generation of the curve. Such methodologies are limited to the conditions of subatmospheric pressures and temperatures allowed on laboratory, where the maximum boiling point obtained is 565 °C. For this reason, the computational simulation of distillation units in refinery for the obtaining of crude oil derivatives depends of the knowledge of TBP curve. Therefore, the coherence of the proceeding information from the simulation is influenced by quality of TBP curve used. Thus, this work presents a sensitivity analysis of the simulation of the process of refining of crude oils for disturbances of TBP curve. For this, disturbances of +/- 3 % up to +/- 8 % had been made in the numerical values of % accumulated liquid volume in TBP curve through the analysis of a brazilian average crude oil (25.5 °API) as reference, through three distinct ways: 1. varying the data of % accumulated of distilled volume for the temperatures of up to 400 °C (analysis of the influence of the disturbances proceeding from the stage of application of method ASTM D 2892); 2. varying the data of % accumulated of distilled volume for the temperatures in the range of 400 °C the 565 °C (analysis of the influence of the disturbances proceeding from the stage of application of method ASTM D 5236); 3. varying all the data of % accumulated of distilled volume (analysis of the influence of the disturbances proceeding from the application of both the methods). Through a study of sensitivity from the obtained results, it can be quantified the precision to using to the information proceeding from TBP curve in the prediction of the quality of the refining.

TBP Curve, Refining of Crude Oil, Simulation, Sensitivity Analysis

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.