

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Determinação de dados de equilíbrio em altas pressões e temperaturas com célula de volume variável desenvolvida para sistemas hidrocarbonetos

AUTORES:

Mestrando: Dival de Brito Guerra Neto

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Prof. Dr. Márcio Luiz de Lyra Paredes Tamanho

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Determinação de dados de equilíbrio em altas pressões e temperaturas
com célula de volume variável desenvolvida para sistemas
hidrocarbonetos

Abstract

The petroleum is a complex mixture, having predominance of hydro-carbons paraffinic, naftenic and aromatic (Freitas and Costa, 1969) besides other constituent (sulfurated, nitrogen and oxygenated) that usually happen in the form of organic compositions. Due to that complexity, the exact composition of that mixture varies significantly in function of your origin reservoir, not existing like this, two identicals petroleum. That variation of the composition impact in the revenue and in the quality of the fractions obtained in the process of refine, for a die outline of I refine.

The refine of the petroleum it consists of a series of processing seeking the separation initially in fractions for the distillation process, with the final intention of obtaining derived of commercial interest. The processing stages can be physical, chemistries and of treatment and they originate the wanted fractions, could already be the final product or they be entrance load for other processing stages that supply them flowed final.

Of the hydro-refine processes we can mention the hydro treatment (already existent in the park of I refine Brazilian and the number of units is being enlarged (Perissé, 2007)) and the hydro-crack treatment (I process of barrel bottom that doesn't still exist in our park, but it is foreseen to be implemented). One of the most versatile processes in a refinery is the catalytic hydro- crack treatment (HCC) because that process is capable to convert the strip of having distilled that is going from gas-oils to residues in medium products the light ones (Szklo, 2005). HCC happens in high pressures (3, 3 to 19, 3 MPa), in the presence of hydrogen, in temperatures in the strip of 553-748 K. This process produces distilled medium of high quality, for instance, diesel with high hundred index.

Several processes of a refinery are destined to the break of molecules of the heavy oil in molecules of industrial interest being that accomplished in high temperatures. For such, it is important to dispose of data of balance of phases in discharges temperatures.

The temperature is an important process variable because it allows the cut of refined fractions with wanted characteristics, and that operation temperature can extend to hundreds of centigrade degrees. However, in the superior limit of temperature that comes promising for the division of heavy oils, some solvents are in temperatures above the temperature of normal ebullition, being necessary the influence of the pressure as process variable for the appropriate solubilization of the load.

Due to specific demanded in high pressures and temperatures, commercial apparatuses that operate in high pressure they are frequently used for determination of balance of phases, however the maxim used temperature is usually of 473 K, not assisting to superior temperatures.

In that context, the objective of that dissertation is to accomplish the assembly of a device of determination of balance of phases in high temperature and pressure, using the previous knowledge of the group (e.g., Amorim, 2007) of research in which interferes this project, that should operate in pressures and temperatures of until 350 bar and 589 K, respectively.

Introdução

O petróleo é uma mistura complexa, havendo predominância de hidrocarbonetos, parafínicos, naftênicos, e aromáticos (Freitas e Costa, 1969) além de outros constituintes (sulfurados, nitrogenados e oxigenados), que ocorre normalmente na forma de compostos orgânicos. Devido a essa complexidade, a composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem, não existindo assim, dois petróleos idênticos. Essa variação da composição impacta no rendimento e na qualidade das frações obtidas no processo de refino, para um dado esquema de refino.

O refino do petróleo consiste em uma série de processamentos visando inicialmente a separação em frações pelo processo de destilação, com o intuito final de obter derivados de interesse comercial. As etapas de processamento podem ser físicas, químicas e de tratamento e originam as frações desejadas, podendo ser já o produto final ou serem carga de entrada para outras etapas de processamento que fornecem os derivados finais.

Dos processos de hidrorrefino podemos citar o hidrotratamento (já existente no parque de refino brasileiro e está sendo ampliado o número de unidades (Perissé, 2007)) e o hidrocrackeamento (processo de fundo de barril que não existe ainda em nosso parque, mas está previsto para ser implementado). Um dos processos mais versáteis numa refinaria é o hidrocrackeamento catalítico (HCC) pois esse processo é capaz de converter a faixa de destilados que vai de gasóleos a resíduos em produtos médios a leves (Szklo, 2005). O HCC ocorre em pressões elevadas (3,3 a 19,3 MPa), na presença de hidrogênio, em temperaturas na faixa de 553-748 K. Este processo produz destilados médios de alta qualidade, por exemplo, diesel com alto índice de cetanas.

Vários processos de uma refinaria são destinados à quebra de moléculas do óleo pesado em moléculas de interesse industrial sendo isso realizado em temperaturas elevadas. Para tal, é importante se dispor de dados de equilíbrio de fases em altas temperaturas.

A temperatura é uma importante variável de processo pois permite o corte de frações refinadas com características desejadas, sendo que essa temperatura de operação pode se estender até centenas de graus centígrados. Entretanto, no limite superior de temperatura que se apresenta promissor para o fracionamento de óleos pesados, alguns solventes encontram-se em temperaturas acima da temperatura de ebulição normal, sendo necessária a influência da pressão como variável de processo para a adequada solubilização da carga.

Devido à especificidade demandada em altas pressões e temperaturas, aparatos comerciais que operem em alta pressão são freqüentemente utilizados para determinação de equilíbrio de fases, porém a máxima temperatura utilizada é geralmente de 473 K, não atendendo a temperaturas superiores.

Nesse contexto, o objetivo dessa dissertação é realizar a montagem de um dispositivo de determinação de equilíbrio de fases em alta temperatura e pressão, utilizando o conhecimento prévio do grupo (e.g., Amorim, 2007) de pesquisa no qual se insere este projeto, que deve operar em pressões e temperaturas de até 350 bar e 589 K, respectivamente.

Metodologia

Esse projeto propõe montar dois aparatos experimentais, seguindo as descrições a seguir. No tipo I, se utiliza uma bomba para pressurizar um fluido, e esse fluido irá deslocar o pistão e pressurizar o sistema a ser estudado. No tipo II, a amostra é pressurizada por um sistema propulsor/haste/pistão.

A metodologia do projeto se divide em montagem dos aparatos experimentais e validação do sistema de medição.

3.1. Sistema tipo I

Na Figura 7 está apresentado o esquema do aparato experimental tipo I, que se constitui basicamente dos itens (com suas respectivas funções).

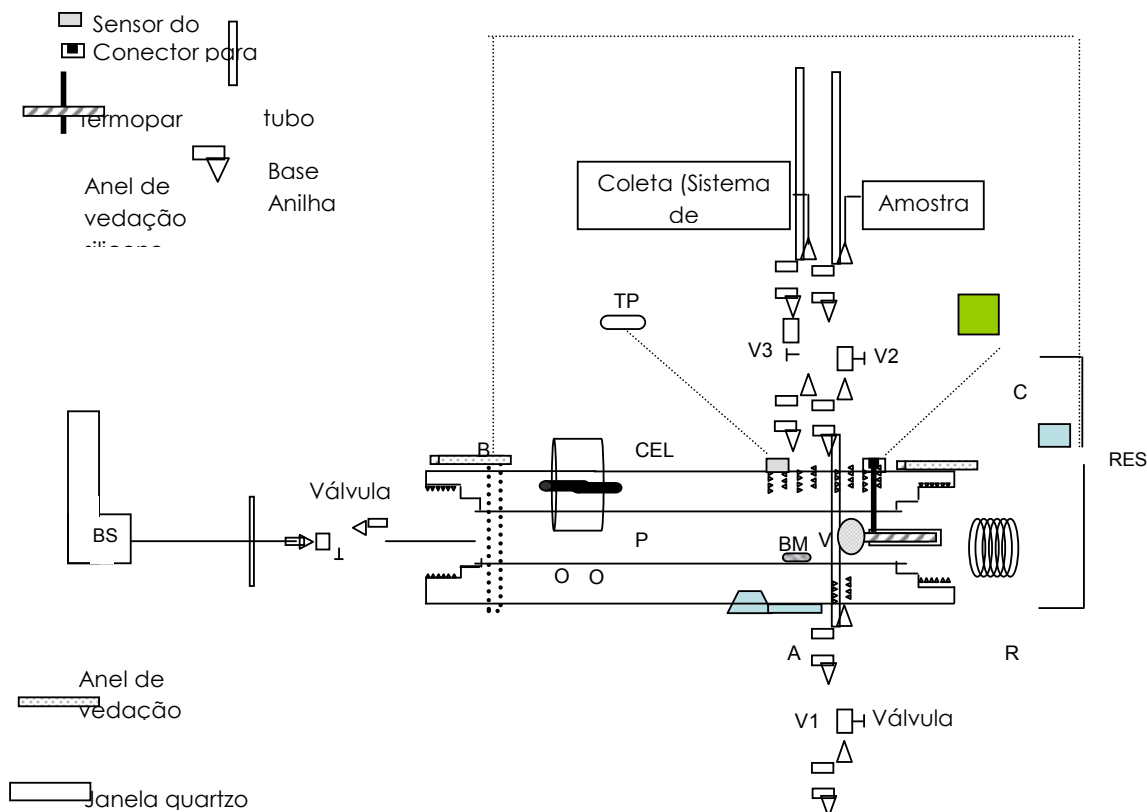


Figura 1. Desenho esquemático da proposta do aparato experimental tipo I (sem mercúrio). TP: Transdutor de pressão; C: controlador; RES: Relé de estado sólido; R: Resistência elétrica; BS: Bomba seringa; P: Pistão; O: O-rings; V: Visor de quartzo; A: Agitador magnético; B: Braçadeira elétrica; BM: Barra magnética revestida em vidro; V1, V2 e V3: Válvulas agulhas.

Célula de equilíbrio de volume variável (C) - Confeccionada em aço inox 316L, possuindo um diâmetro interno de 40mm e comprimento de 24 cm, com capacidade volumétrica máxima de 300 cm³ e dotada de um pistão para o controle do volume, e conseqüentemente, da pressão interna da célula. O pistão confeccionado em aço inox 316L, possui 2 orings de kalrez para perfeita vedação em alta temperatura e pressão. Possui 6 entradas (incluindo as tampas) sendo: uma para a amostragem, duas para monitoramento de propriedades (temperatura e pressão), uma para introdução da amostra, uma entrada para a linha externa da bomba de alta pressão tipo seringa e uma para purga.

Visores (V) – A célula possui 2 janelas de quartzo, uma lateral e uma frontal para permitir a visualização da transição de fase no interior da célula de equilíbrio. Para montagem dos visores na célula, faz-se necessário a utilização de anéis de vedação.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Bomba de alta pressão (BS) – Para medidas de equilíbrio de fases é desejável uma bomba que permita controlar a etapa de pressurização e despressurização. O volume do cilindro da bomba é de 266 mL e pode operar numa faixa de pressão de 0 a 51 MPa com fluxos de 0,001 a 107 mL/min e pode trabalhar em temperatura na faixa de 253,15 a 473,15 K visto que a mesma possui uma jaqueta para resfriamento e aquecimento. Através da bomba é que será feito o controle de parada do pistão.

Sistema de agitação (A) – Uma barra magnética revestida de vidro dentro da célula agilizará o alcance do equilíbrio sendo acionado por um agitador magnético (Fisatom – modelo 754) que se encontra logo abaixo da célula.

Fonte de luz (FL) – Uma fonte de feixe de luz branca inserida pelo visor lateral auxiliará na visualização da transição de fase no interior da célula.

Monitoramento da pressão (P) – Para a medição da pressão do sistema será utilizado um transdutor de pressão (Gefran, modelo ME1) para extrusão, com pressão de trabalho de até 35 MPa, precisão de 1% do fundo de escala. Válvulas métricas: Este tipo de válvula tanto pode operar como válvula on-off (bloqueio) como de regulação do fluxo de fluido através dela (permite abertura gradual). Optou-se por válvulas agulhas em aço inox 316, modelos 10v4071-gy e 10v4072-gy da AutoClave Engineering. Essas válvulas serão utilizadas na alimentação (V2), na amostragem (V3) e na purga do sistema (V1).

Válvula alívio – Esta válvula é colocada por questão de segurança e é de grande importância quando se trabalha em alta pressão. Caso a pressão do sistema aumente demasiadamente por qualquer motivo, essa válvula abrirá automaticamente e após a redução da pressão, a válvula fecha-se mecanicamente. Optou-se pela válvula alívio da HIP, modelo 10RV em aço inox com vedação kalrez para alta temperatura.

Sistema de controle de temperatura (T) – Para o monitoramento da temperatura um sensor de temperatura PT100 é inserido diretamente no interior da célula, com a leitura da temperatura feita por um indicador de temperatura. O controle de temperatura é feito através de um controlador digital microprocessado (Gefran, modelo 600), acoplado a um relé de estado sólido (chave estática modelo GTS, tipo de controle on-off/zero-crossing) e a uma resistência elétrica.

3.2. Sistema tipo II

Na Figura 8 está apresentado o esquema do aparato experimental tipo II.

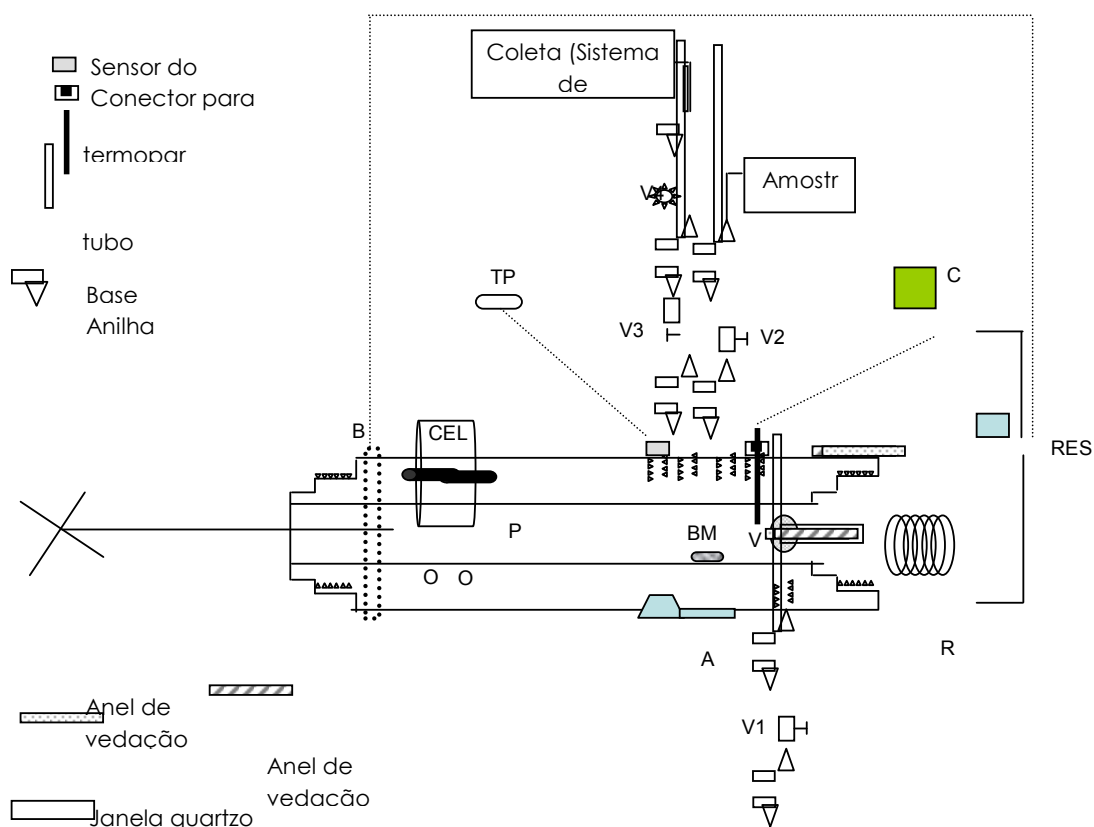


Figura 1. Desenho esquemático da proposta do aparato experimental tipo II (sem mercúrio). TP: Trandutor de pressão; C: controlador; RES: Relé de estado sólido; R: Resistência elétrica; BS: Bomba seringa; P: Pistão; O: O-rings; V: Visor de quartzo; A: Agitador magnético; B: Braçadeira elétrica; BM: Barra magnética revestida em vidro; V1, V2 e V3: Válvulas agulhas; V4: Válvula Back Pressure.

Para a realização da amostragem têm-se diferentes configurações possíveis. Caso haja uma malha de controle de pressão que permita manter a pressão constante, a amostragem pode ser realizada através de válvulas do tipo agulha. Se não houver uma malha de controle de pressão utiliza-se uma válvula “back pressure”. Informa-se ao sistema pressurizador para realizar o deslocamento do pistão porém, a pressão não vai aumentar pois a “back pressure” (anteriormente configurada na pressão de trabalho) vai abrir e dar passagem ao fluido para que a pressão se mantenha constante, assim coleta-se amostras nas condições desejadas.

A etapa seguinte é a de validação do sistema de medição montado. Para tal, será realizada conferência da calibração pré-existente dos sensores de temperatura e pressão, e posteriormente, dados de equilíbrio da literatura serão reproduzidos para avaliação de possíveis erros sistemáticos, assim como incerteza experimental com o aparato montado e sua respectiva metodologia experimental.

Resultados e Discussão

Experimentalmente, ainda não se obteve resultados, pois a pesquisa ainda está na fase inicial. Entretanto está previsto para a finalização da compra de equipamentos no final do primeiro semestre de 2009 e a reprodução dos dados experimentais terá início no primeiro semestre de 2010.

Conclusões

Diante do problema tecnológico de processamento de frações pesadas de petróleo, este trabalho visou contribuir de maneira científica com uma proposta de caracterização de frações de petróleo e para que essa caracterização possa ser usada na modelagem do equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura

Agradecimentos

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho (UFRN)

Prof. Dr. Márcio Luis de Lyra Paredes(UERJ)

Dra. Josinira Antunes de Amorin

Dr. Jackson Araújo de Oliveira(UFRN)

Emerson Alencar de Medeiros - Graduando em Eng. Química UFRN

Referências Bibliográficas

CHIAVONE-FILHO, O. *Medição experimental de Equilíbrio Líquido-Vapor pelo método estático nas baixas pressões*. 1988. 275 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia, Escola de Química, Departamento de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CHRISTOV, M; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). *Fluid Phase Equilibria*, v.202, n. 01, p. 153-218, 2002.

DARIVA, C. *Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT*. 2000, 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro

DOHRN, R., BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988-1993). *Fluid Phase Equilibria*, v. 106, p. 213-282, 1995.

FREITAS, R. G.; COSTA, C. A. C. *Química Orgânica II*, Ao livro técnico S.A., Rio de Janeiro,RJ, 1969.

NAGAHAMA, K. VLE measurements at elevated pressures for process development. *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, n. 1-2, p. 361-372, 1996.

OLIVEIRA, H. M. N.; LOPES, F. W. B.; DANTAS NETO, A. A.; CHIAVONE-FILHO, O. Vapor-Liquid Equilibria for pentane+dodecane and heptane+dodecane at low pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 47, p.1384-1387, 2002.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

PERISSÉ, L. B. *Evolução do refino de petróleo no Brasil*. 2007. 149f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Departamento de Físico-Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

RAAL, J.D.; MUHLBAUER, A. L. *Phase equilibria: measurement and computation*. South Africa: Taylor & Francis, 1998.

SZKLO, A. *Fundamentos de Refino de petróleo*. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2005.

YAN, H.; HAN, B.; ZHAO, L.; ZHAO, Y.; GAO, L. Applications of thermodynamics and calorimetry to the petroleum industry. *Thermochimica Acta*, v. 183, p.137-142, 1991.

AMORIM, Josinira Antunes de – Obtenção de Propriedades Físico-Químicas de Misturas de Hidrocarbonetos em Baixa e Alta Pressão Visando a Caracterização e a Modelagem. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil.