

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Comparações entre Internos de Colunas em Destilações de Petróleo

AUTORES:

Majorie M. Malacarne^{1*}, Mariana F. B. Mota¹, Eustáquio V. R. de Castro¹, Reginaldo B. dos Santos¹,
Lílian C. Medina²

INSTITUIÇÃO:

¹LABPETRO – Departamento de Química – Universidade Federal do Espírito Santo

²CENPES/PDP/TPA – PETROBRAS

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

COMPARAÇÕES ENTRE INTERNOS DE COLUNAS EM DESTILAÇÕES DE PETRÓLEO

Abstract

Petroleum is a complex mixture composed of a large number of hydrocarbons so it is impossible a detailed analysis of its composition. Then, the oil evaluation is performed according with the True Boiling Point (TBP) distillation test that allows the separation of crude oil into cuts or fractions according to its boiling point temperatures and the generation of the TBP curve, which is one of the most important properties in oil characterization because this curve allows us to estimate the products that will be obtained in the oil refining. In the distillation process, the agent that promotes the separation between the cuts is the heat, combined with internal equipment. In the distillation columns there are a large number of devices witch promotes the liquid-gas contact used to improve the quality of the fractions cuts, the most important are plates and packing. Some criteria must be used to determine the internal device that should be used in the distillation process of oil, among them are the separation efficiency, the column size, the occurrence of incrustations, charge losses and corrosion. This work had as an objective the distillation of a reference oil, previously distilled by CENPES / PETROBRAS, according to ASTM D 2892 method, using two columns of the same size containing different internal and compare the results between the columns and between the laboratories. The fractions removed during the distillation processes were used to fitting the TBP curves and to verify the quality of the cuts obtained for each column using the methods ASTM D86 and ASTM D1160. The results obtained showed a reproducibility between the TBP curves for both columns and a better separation of the fractions using the packing column.

Introdução

O petróleo é uma das mais importantes matérias primas utilizadas pelo homem atualmente. É usado como fonte principal de energia para a indústria, aquecimento e transporte, além de fornecer também a matéria prima para as petroquímicas produzirem polímeros, plásticos, e vários outros produtos (TRIGGIA et. al, 2001). O petróleo é uma mistura complexa composta por um número muito grande de hidrocarbonetos sendo por isso inviável uma análise detalhada de sua composição. O isolamento de um componente puro ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível devido à existência de inúmeros componentes cujas propriedades são praticamente semelhantes, principalmente o ponto de ebulição, tornando esta separação por destilação inviável (YAMANISHI, 2007; TRIGGIA, 2001), então, o petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos (TRIGGIA et. al, 2001).

Nos processos de destilação, o agente que promove a separação é o calor, aliado aos internos do equipamento de separação (CALDAS; 2007). A vaporização do petróleo é realizada em reservatórios apropriados à pressão atmosférica ou pressão reduzida, seguindo procedimentos descritos em normas laboratoriais estabelecidos pela ASTM (Association Society for Testing and Materials) e o IP (Institute of Petroleum) entre outros. O objetivo principal dos ensaios de destilação é a caracterização do óleo ou frações em termos de volatilidade, sendo possível, com isso, estabelecer, por meio da obtenção da curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) (YAMANISHI, 2007), a quantidade de cada produto existente no petróleo para sua posterior valoração. A curva PEV é, geralmente, representada em um gráfico de temperatura em função da porcentagem (massa ou volume) vaporizada de uma amostra de óleo cru. Para a determinação desta curva, de acordo com a norma ASTM D 2892 (Método de Ensaio Padrão para Destilação de Petróleo Cru), a destilação da amostra em laboratório é realizada em colunas de 14 a 18 estágios teóricos com uma alta taxa de refluxo para garantir uma eficiência adequada na separação dos cortes (Li. et.al, 2005 apud YAMANISHI, 2007).

Uma coluna de destilação é um complexo sistema de escoamento. Na base da coluna, vapor com uma pressão suficientemente elevada, tem que ser gerado para poder vencer o peso da coluna de líquido em cada estágio, da base até o topo da coluna. Por outro lado, o líquido escoar do topo para o fundo, na mesma direção do gradiente positivo de pressão, devido a uma diferença de densidade. O escoamento interno do vapor e do líquido em uma coluna de destilação deve ser tal que favoreça o contato entre as fases, daí a necessidade de se utilizar internos de coluna (KALID, 2005). São denominados internos de colunas todos os dispositivos colocados no interior das colunas de separação e que são responsáveis pelo funcionamento adequado das mesmas. Na destilação é grande o número de dispositivos de contato líquido-gás empregados para a separação de produtos sendo que os principais são os pratos e os recheios (CALDAS, 2007), sendo que ambos atuam aumentando a área efetiva de contato entre as fases líquido e vapor (WERLE, 2007). A coluna de destilação com pratos representa o equipamento mais comum para se realizar a separação dos componentes de uma mistura, esta consiste de uma sequência de estágios verticais onde ocorre o contato entre o vapor e o líquido. Já nos recheios, o contato entre as fases ocorre de forma contínua por toda a extensão do leito recheado (SILVESTRE, 2005) provendo, com isso, uma maior área de contato entre elas. O recheio deve apresentar algumas qualidades como: alta porosidade e alta área específica, baixa perda de carga, resistência química e mecânica, formato irregular, baixo custo e baixo peso específico (CALDAS, 2007).

Após o processo de destilação são utilizadas as curvas ASTM para a verificação da qualidade de separação das frações geradas, estas são obtidas pela destilação dos cortes segundo os métodos ASTM D 86 (Destilação de Produtos de Petróleo à Pressão Atmosférica) e ASTM D 1160 (Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida). Estes métodos consistem em ensaios de destilação em batelada, sem estágios e refluxo usados para determinar quantitativamente as características de taxa de ebulição dos produtos da destilação (YAMANISHI, 2007; ASTM D86, 2005). A destilação pela norma ASTM D 86 cobre a faixa de destilação atmosférica de produtos leves e médios do petróleo, com ponto final de ebulição até 400°C (ASTM D86, 2005), já a norma ASTM D 1160 é usada para analisar as frações, com PFE superior a 400°C, para tal, o ensaio é realizado sob pressão sub-atmosférica (ASTM D 1160, 2006). A qualidade do corte é considerada boa quando duas frações sucessivas não apresentam componentes comuns entre elas (MOTA, 2008).

Metodologia

O petróleo foi destilado, utilizando uma unidade manual, no LabPetro/UFES de acordo com a norma ASTM D 2892. Para os ensaios utilizaram-se duas colunas, de mesmo tamanho (70 cm de altura por 33 mm de diâmetro interno), contendo diferentes internos, uma de prato e a outra de recheio e para cada coluna foram realizadas duas destilações. Para a comparação das curvas geradas no LabPetro, para ambas colunas, e Cenpes foi aplicado um teste de reprodutibilidade interlaboratorial dos dados gerados e a qualidade dos cortes e do resíduo obtido foi analisada, no CENPES/PETROBRAS, pelos métodos ASTM D86 e ASTM D1160.

Resultados e Discussão

O petróleo escolhido para a realização deste trabalho foi um petróleo de referência para a destilação, que é um óleo leve de °API 33,5. Este foi previamente destilado pelo CENPES/PETROBRAS e os dados foram fornecidos ao LabPetro para posterior comparação entre os resultados. Os internos utilizados nas colunas foram pratos do tipo “Oldershaw” e recheio metálico de alta eficiência da marca Goodloe.

Para cada coluna foram realizadas duas destilações no LabPetro/UFES, sendo estas chamadas de destilações A, B, C e D, sendo que os ensaios A e B são referentes à coluna de prato e a C e D foram destiladas em uma coluna de recheio. Procedimentos semelhantes foram usados para cada destilação,

entretanto algumas modificações foram necessárias no decorrer do trabalho para facilitar a comparação entre as curvas obtidas pelo LabPetro/UFES e pelo CENPES/PETROBRAS.

Nas destilações A e C, as frações foram retiradas por volume, de 70 em 70mL na etapa atmosférica enquanto que à pressão reduzida os cortes foram realizados de 130 em 130mL, aproximadamente, devido à quantidade limitada de frascos na “teta de vaca”. As pressões utilizadas na etapa à pressão reduzida foram de 100mmHg e 2mmHg. As frações obtidas nestas destilações, após a determinação da densidade, foram compostas, de acordo com suas porcentagens em massa no petróleo de origem, para avaliar a qualidade de seus cortes. Nas destilações B e D, as frações foram retiradas nas mesmas temperaturas dos cortes da destilação realizada no CENPES/PETROBRAS, de acordo com os dados da curva PEV recebida, para ser possível comparar diretamente as curvas de destilação.

As curvas de porcentagem de massa e volume acumulados pelas temperaturas de corte das frações encontram-se nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

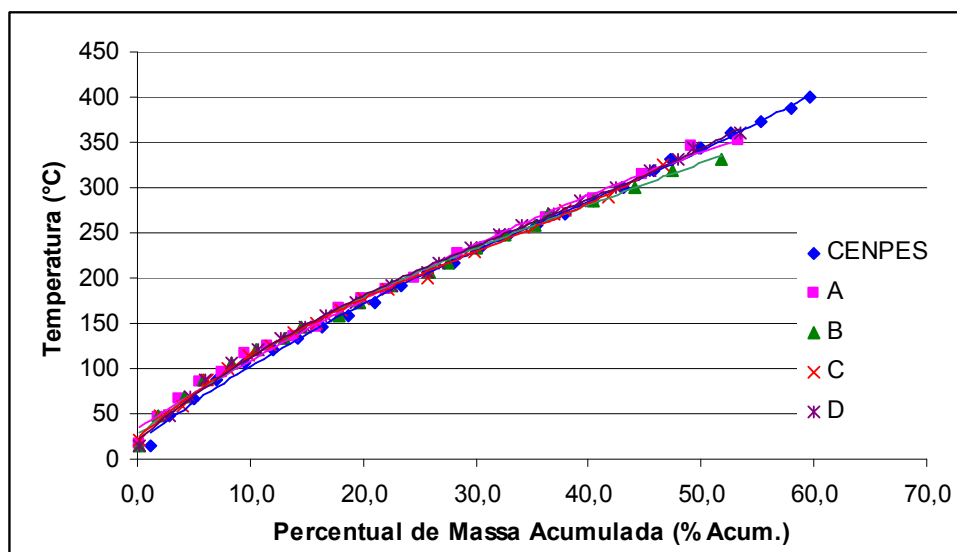


Figura 1: Curva PEV em porcentagem de massa acumulada das destilações A, B, C, D e CENPES.

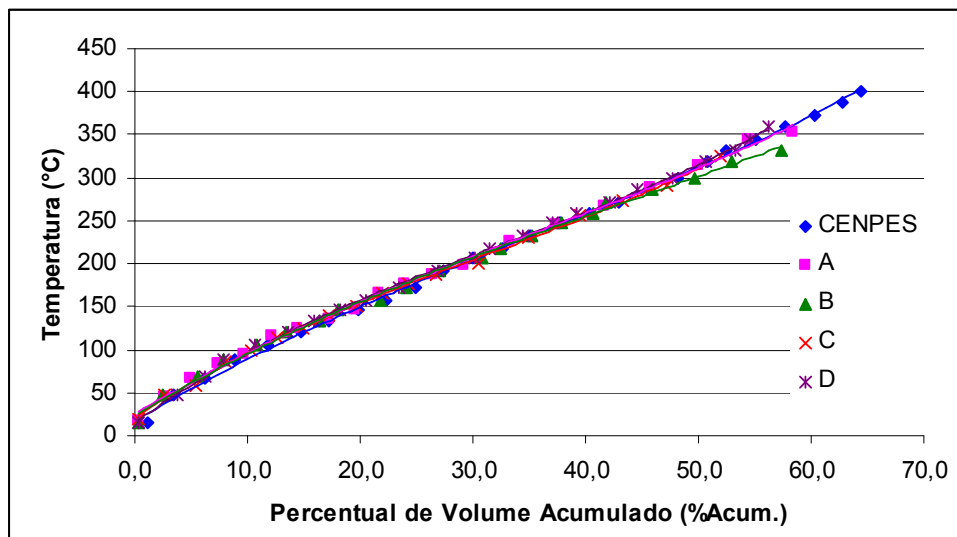


Figura 2: Curva PEV em porcentagem de volume acumulado das destilações A, B, C, D e CENPES.

Analisando os gráficos podem-se observar que, as curvas obtidas pela destilação do petróleo de referência no LabPetro/UFES, possuem a mesma tendência da curva do CENPES/PETROBRAS, com exceção da curva B na qual nos últimos dois pontos não é observada uma sobreposição com as demais

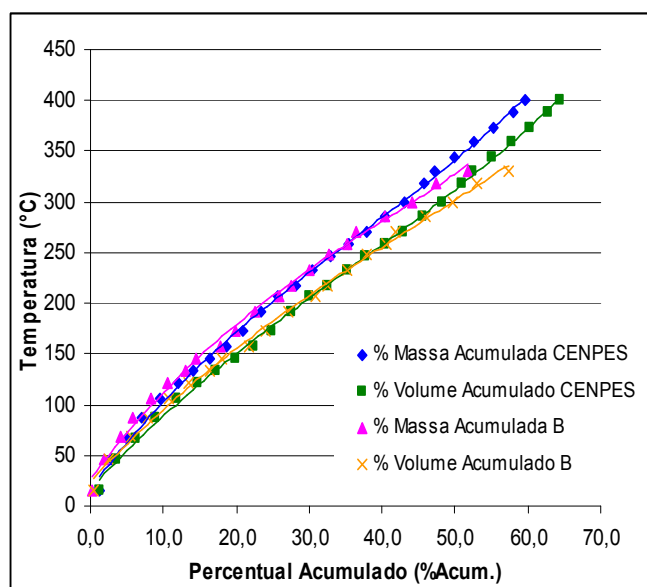
curvas. Acredita-se que esta diferença ocorreu devido a um erro operacional já que a curva A, referente à mesma coluna, apresentou tendência semelhante a da curva de referência. Nas curvas B e D foi aplicado um teste de reprodutibilidade onde essas diferenças podem ser observadas quantitativamente. Esta comparação foi realizada utilizando os dados destas destilações, pois nestas as frações foram retiradas nas mesmas temperaturas de corte utilizadas pelo CENPES/PETROBRAS.

Segundo a norma ASTM D 2892 (2003), dois resultados são reprodutíveis quando os ensaios realizados em um mesmo petróleo por diferentes operadores e em diferentes laboratórios apresentam uma diferença em seus resultados menores do que as descritas na Tabela 1. Estas diferenças são calculadas sobre a porcentagem de massa ou volume retirado a cada fração.

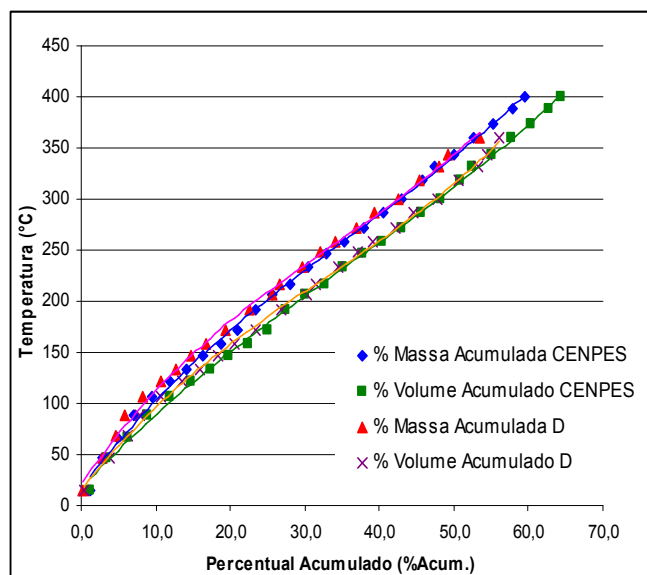
Tabela 1: Precisão da reprodutibilidade.

Pressão	%Massa	%Volume
Atmosférica	1,2	1,2
Reduzida	1,4	1,5

Para facilitar a comparação entre os resultados, as curvas de porcentagem de massa e volume acumulados foram geradas aos pares, comparando as destilações realizadas na UFES com a do CENPES, desta forma pode-se observar se há alguma diferença na curva devido a uma mudança no interno da coluna. As curvas PEV, em porcentagem de massa e volume acumulado para as três destilações, podem ser observadas na Figura 3.



(a)



(b)

Figura 3: (a) Curvas PEV das destilações B e CENPES. (b) Curvas PEV das destilações D e CENPES. Em percentagem de massa e volume acumulados.

As diferenças entre percentagem de massa ou volume retirada a cada fração para as destilações B, D e CENPES encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Dados da diferença entre % massa e volume das destilações B, D e CENPES.

Temperatura (°C)	%Massa		%Volume	
	CENPES-B	CENPES-D	CENPES-B	CENPES-D
15	1,0	1,0	1,4	1,4
47	0,0	-1,0	0,1	-1,3
67	-0,2	0,2	-0,4	0,3
88	0,4	0,9	0,5	1,1
106	0,1	0,1	0,0	0,1
121	0,2	0,0	0,2	-0,1
133	-0,4	0,3	-0,4	0,3
146	0,8	0,1	0,9	0,2
158	-1,0	0,3	-1,2	0,3
172	0,3	-0,3	0,4	-0,3
192	-0,4	-0,8	-0,5	-0,9
207	-1,1	-0,8	-1,2	-0,8
217	0,9	1,3	1,0	1,4
233	-0,2	-0,4	-0,1	-0,5
247	-0,2	-0,1	-0,1	-0,1
258	-0,1	0,5	-0,1	0,5
271	1,3	-0,3	1,4	-0,3
286	-1,5	0,1	-1,4	0,1
300	-1,1	-0,6	-1,1	-0,6
318	-0,6	-0,2	-0,6	-0,2
331	-2,9	-1,0	-2,8	-1,0
344	-	1,3	-	1,3
360	-	-1,4	-	-1,3
373	-	-	-	-
388	-	-	-	-
400	-	-	-	-

Os pontos em vermelho representam aqueles que, segundo a Tabela 1, estão fora da faixa de reprodutibilidade. Estes pontos são referentes ao último corte da destilação B à uma pressão reduzida de 2mmHg. Nesta etapa, a retirada do destilado deve ocorrer com um refluxo de 2:1, entretanto, parte dela foi realizada com um refluxo de 5:1 e sem o adequado aquecimento da coluna. Estes fatores, somando ao fato que a última fração possui uma maior viscosidade, podem ter contribuído para o desvio observado.

A fim de comparar as colunas em relação à sua eficiência de separação, as qualidades das composições dos cortes das destilações A e C foram analisadas pelo método ASTM D 86. O método de ensaio ASTM D 1160 foi utilizado, também, para verificar a qualidade do resíduo de A, o mesmo não foi feito para B, pois a quantidade de amostra enviada ao CENPES/PETROBRAS, aonde foram realizadas estas análises, não foi suficiente. Os dados gerados com estas análises foram plotados juntamente com a curva PEV de porcentagem de volume acumulado de cada destilação possibilitando assim uma comparação entre as curvas. Nas Figuras 4 e 5 podem ser observadas as curvas montadas, sendo a primeira relativa à destilação A e a última referente à C.

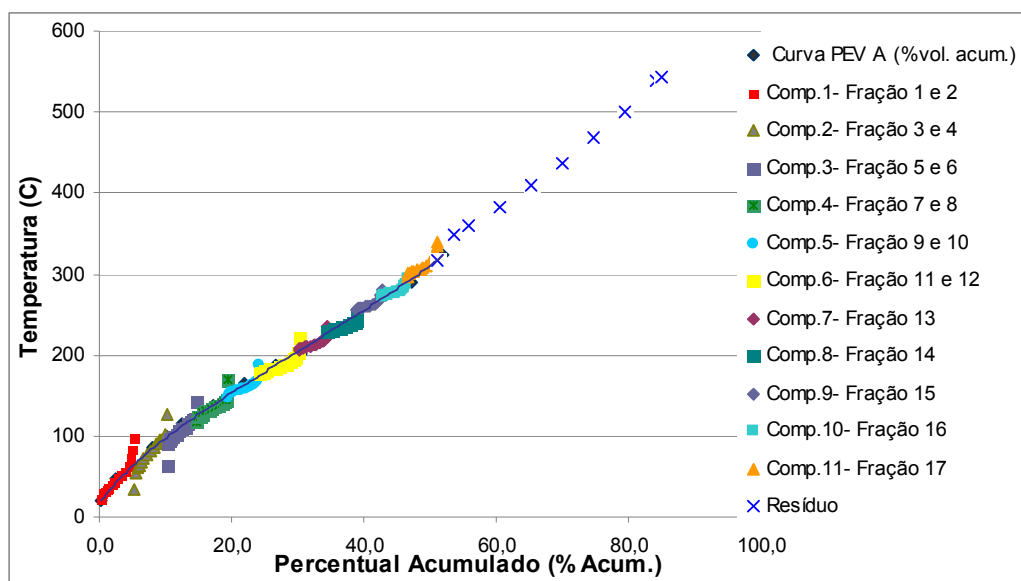


Figura 4: Curva PEV, em % volume acumulado, da destilação A comparada a D 86 e D 1160.

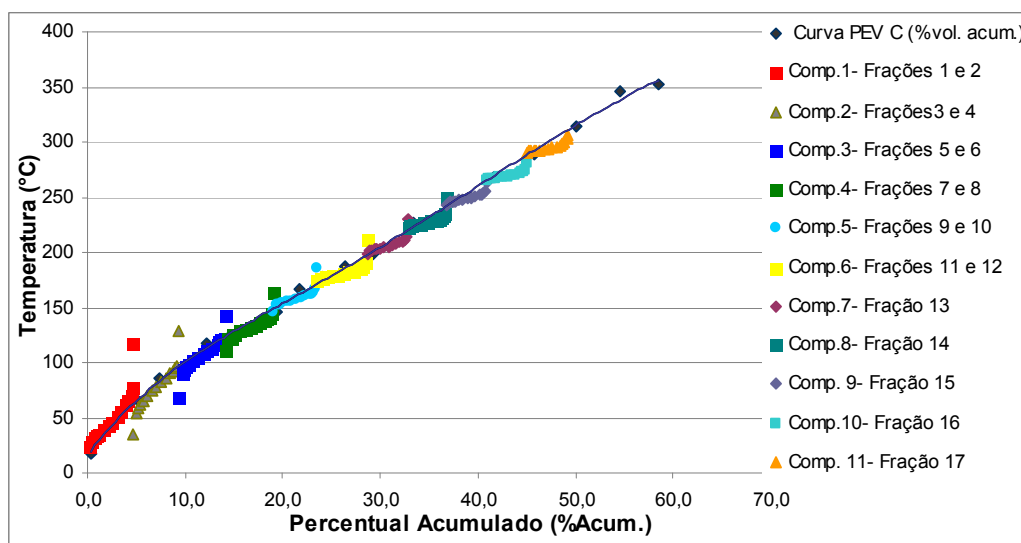


Figura 5: Curva PEV, em % volume acumulado, da destilação C comparada a D 86.

Nas composições 12 e 13, frações 18 e 19 respectivamente, da destilação C não foi possível realizar o ensaio ASTM D 86 devido ao elevado ponto de ebulição inicial (PIE) destes cortes. A elevada potência aplicada para fazer com que o PIE seja atingido entre 10 e 15 segundos levou a uma ebulição intensa do líquido com formação de espuma, fenômeno este semelhante à inundação da coluna de destilação.

A comparação entre as curvas PEV e D 86 é feita utilizando-se os valores de porcentagem de volume acumulado na D 86 entre os pontos de 5% e 95% de porcentagem vaporizada da fração, já que os pontos iniciais e finais desta curva de destilação não podem ser determinados com precisão. Calcularam-se os valores de *GAP* e *OVERLAP* para os cortes de ambas as destilações obtendo-se os resultados mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de *GAP* e *OVERLAP* para as destilações A e C.

	A			C		
	5%	95%	(5% - 95%)*	5%	95%	(5% - 95%)*
1	28,9	77,4	-	29,5	83,0	-
2	53,5	96,9	-23,9	55,4	101,0	-27,6
3	91,1	123,0	-5,8	90,3	123,1	-10,7
4	122,2	143,8	-0,8	125,1	145,6	2,0
5	152,1	166,1	8,3	152,5	167,5	6,9
6	176,5	190,2	10,4	179,5	202,7	12,0
7	202,0	213,7	11,8	208,5	222,0	5,8
8	224,0	234,8	10,3	231,5	243,0	9,5
9	245,1	256,2	10,3	257,5	273,0	14,5
10	266,3	275,0	10,1	273,2	288,4	0,2
11	292,1	302,5	17,1	300,9	334,0	12,5
Resíduo	-	-		349,1	-	15,1

* Sendo 5% da fração mais pesada e 95% da fração mais leve.

A qualidade do corte é considerada boa quando duas frações não apresentam componentes comuns entre elas, ou seja, não apresentam um *OVERLAP*. Como pode ser observado na Tabela 5, as composições 1, 2, 3 e 4 da destilação A apresentaram uma má separação entre elas, já na destilação C, houve uma sobreposição das composições 1, 2 e 3. Nota-se, então, que as sobreposições ocorreram nas composições das frações mais leves. Uma forma de explicar este fato é observando-se os altos valores de taxa de destilação na qual estas frações foram retiradas o que prejudica a separação dos cortes. Estas altas taxas de ebulição indicam que o petróleo foi aquecido de forma rápida no início de ambas as destilações, uma diminuição deste aquecimento, provavelmente, levaria a uma melhor separação das composições. Observa-se também na Tabela 3 que o *OVERLAP* diminui à medida que as composições vão ficando mais pesadas, o que indica que a má separação também está relacionada ao fato de que o petróleo destilado é bem leve ($^{\circ}\text{API}$ 33,5), por isso, um controle mais rigoroso na etapa inicial deverá ser realizado em futuras destilações de petróleos leves.

Conclusões

Analisando os resultados obtidos conclui-se que as destilações realizadas no LabPetro/Ufes para as colunas de prato e recheio apresentaram reprodutibilidade se comparadas aos dados fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS para o mesmo petróleo destilado.

As análises D 86 não mostraram um bom grau de fracionamento dos cortes leves do petróleo para ambas as colunas de destilação, o que foi notado pelo aparecimento de elementos com mesmo ponto de ebulição em composições sucessivas. Se comparadas às qualidades das frações, a coluna de recheio

apresentou um melhor resultado, pois nesta houve a sobreposição de três composições enquanto que na coluna de prato as quatro primeiras apresentaram um fracionamento ruim. Nas frações mais pesadas do petróleo a separação dos cortes foi eficiente.

Agradecimentos

LabPetro/UFES, Cenpes/PETROBRAS e FINEP.

Referências Bibliográficas

ASTM Method D2892-03a. **Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum;** (15-Theoretical Plate Column), West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2003.

ASTM Method D86-05. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.** West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2005.

ASTM Method D1160-06. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure.** West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2006.

CALDAS, Jorge N.; Lacerda, Antônio I. de; Veloso, Eduardo; Paschoal, Luiz C.M. **Internos de Torres, Pratos e Recheios.** Editora Interciência, 2ª Ed, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

KALID, Ricardo. **Controle de Coluna de Destilação. Apostila Controle de Processos,** Universidade Federal da Bahia, Bahia, BA, 2005.

MOTA, Mariana F. B. **Implantação de um Sistema de Destilação Atmosférica de Petróleos no LabPetro/UFES e Estudo Quimiométrico de Frações.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 2008.

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions.** ASTM Stock Number: MNL50, First Edition, USA, Philadelphia, PA, 2005.

SILVESTRE, Diego S. **Inferência da Curva de Destilação ASTM da Destilação Atmosférica para Controle Avançado.** Monografia, UFSC, Florianópolis, SC, p. 22- 50, 2005.

TRIGGIA, Atilio A; et al. **Fundamentos da Engenharia do Petróleo.** Editora Interciência, 2ª Ed., Rio de Janeiro, RJ, 2001.

WERLE, Leandro Osmar. **Minimização dos Transientes através do Aquecimento Distribuído em uma Coluna de Destilação.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

YAMANISHI, Érika. **Simulação, Análise e Otimização das Colunas Atmosférica e Debutanizadora da Unidade de Destilação de Refino de Petróleo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.