

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



TÍTULO DO TRABALHO:

IMPLANTAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO NO LABPETRO/UFES

AUTORES:

Mariana F. B. Mota^{1*}, Majorie M. Malacarne¹, 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

IMPLANTAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO NO LABPETRO/UFES

Abstract

The TBP Curve (True Boiling Point) of a petroleum is determined according with the ASTM D 2892 (Standard Test Method for Distillation of Crude Oil) and ASTM D 5236 (Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures) standards. Besides its determination, in the process there are also obtained fractions evaporated in function of the boiling temperature, these fractions are essential in the oil characterization, in the definition of its applications, income and quality of the final products. Years ago the Process Lab of Crude Assay Group on PETROBRAS Research Center was the only one that had the equipments and the qualified team for the TBP curve's determination, taking care of PETROBRAS demands and supplying information for National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), responsible for the fixation of the relative taxes of petroleum production, royalties, among other functions. When PETROBRAS took Brazil to reach the oil self-sufficiency, the discovery of new fields becomes a vital goal for the company with the intention to keep this position, and then the demand for the TBP curve determination of these new oils also has increased parallel with the new PETROBRAS' discoveries. To supply these needs and to develop new researches, PETROBRAS established a partnership with the Laboratory of Research and Development of Methodologies for Petroleum Analyses (LabPetro) at Espírito Santo Federal University (UFES) to implant a distillation system and enable another Brazilian team to do the TBP curve's determination. With the intention to acquire knowledge, it was decided to begin with the assembly of a manual operation system contemplating the ASTM D 2892 standard that describes the procedure for the petroleum distillation until the final cut temperature of 400°C AET (Atmospheric Equivalent Temperature) using atmospheric and reduced pressures. For the system optimization were made distillations of two samples of light oils from Espírito Santo State removed from the same well in different periods. The data obtained of the distillations were used for TBP curves assembly and for the comparisons among the curves of the same sample and of the different samples. The processes quality was verified through physicochemical tests and distillations by ASTM D 86 and ASTM D 1160 methods made on the fractions. Considering the numeric and experimental results obtained, it was concluded that the oils atmospheric distillation system in LabPetro is implemented and optimized.

Key-words: TBP Curve, distillation of petroleum, fractions.

Introdução

O petróleo é definido como uma mistura complexa de hidrocarbonetos produzido pela ação da natureza, que vem sendo formado há milhões de anos através da decomposição do material orgânico depositado no fundo de antigos mares e lagos (PETROBRAS, 2007). Petróleos de origens diferentes apresentam composições distintas e peculiares, contudo, todos apresentam componentes que variam desde baixo até elevado peso molecular (LOPES, 2007).

Como o petróleo, uma fração também é composta por uma mistura complexa de compostos e a destilação mostra a distribuição destas frações separadas pelo ponto de ebulição. A destilação é um processo de separação de misturas baseado no fenômeno de equilíbrio líquido-vapor (CALDAS, 2007) e é utilizado para dar uma indicação dos tipos de produtos que podem ser obtidos do petróleo, podendo assim ser utilizada na caracterização dos petróleos, na definição de suas aplicações, rendimento e qualidade dos produtos finais.

A representação desta curva é feita por diagramas denominados gráficos de distribuição, nos quais se pode definir o rendimento do petróleo como as porcentagens de volume destilado ou massa destilada pela temperatura. Esta curva obtida é conhecida como Curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro). A curva PEV é definida pela ANP na Portaria Nº 206, de 29 de agosto de 2000, Item II do Artigo 2 (ANP, 2000).

II. Análise de Pontos de Ebulição Verdadeiros - PEV: Técnica laboratorial especificada nas normas ASTM D2892 e ASTM D5236, que fornece as frações evaporadas de um dado tipo de petróleo em função da temperatura.

Como descrito acima, a curva PEV pode ser obtida pelos dois métodos normatizados pela ASTM (American Society for Testing and Materials) para determinação da distribuição de pontos de ebulição verdadeiro de óleos crus.

O primeiro método, ASTM D 2892, descreve o procedimento para a destilação de petróleo cru até a temperatura final de corte de 400°C AET (Atmospheric Equivalent Temperature - Temperatura Equivalente Atmosférica) utilizando pressões atmosférica e reduzidas. Este método de ensaio emprega uma coluna de fracionamento com uma eficiência de 14 a 18 pratos teóricos, operando com uma razão de refluxo de 5:1 (ASTM D2892, 2003).

O segundo método, a norma ASTM D 5236, descreve o procedimento de destilação de misturas de hidrocarbonetos pesados, tendo pontos iniciais de ebulição superiores a 150°C, tais como petróleos crus pesados, destilados de petróleo, resíduos e misturas sintéticas. Este método utiliza um aparelho de destilação direta sob condições de vácuo com remoção total dos produtos (ASTM D5236, 2003).

A curva PEV destaca-se entre as análises de caracterização do petróleo, devido à sua aplicação nas mais diversas áreas desta indústria, entre elas:

- a exploração e produção, definindo o tipo de petróleo e quais os seus similares no mercado para que seja determinado seu preço de referência;
- a logística e o abastecimento, pois as diversas refinarias presentes no País são projetadas com unidades de processamento destinadas a refinar um determinado tipo de petróleo, podendo acarretar distúrbios no funcionamento destas unidades caso isso não seja observado. Outro aspecto é de destinar o petróleo a uma determinada região de acordo com a necessidade de seus derivados;
- o refino, para ajustar as operações das unidades de destilação conforme os cortes fornecidos;
- e a pesquisa e desenvolvimento, contribuindo para a ciência e tecnologia do petróleo, auxiliando na classificação e correlação das propriedades dos produtos de petróleo.

Há pouco tempo atrás o Laboratório de Processos para Avaliação e Valoração de Óleos do Centro de Pesquisa da PETROBRAS, era o único laboratório do Brasil que dispunha de equipamento e equipe capacitada para determinação da Curva PEV, atendendo as demandas da PETROBRAS, para seus desenvolvimentos de pesquisa, para definição da implantação de projetos de produção internos, para informar a Agência Nacional de Petróleo – ANP, responsável pela fixação dos impostos relativos a produção de petróleo “royalties”, entre outros objetivos.

No momento em que a PETROBRAS levou o Brasil a atingir a auto-suficiência em petróleo, sua produção atingiu patamares mais do que significativos, e com o desafio de manter a tal a auto-suficiência num momento de crescimento econômico do país, a descoberta de novos campos seja de óleos extrapesados, pesados, médios, e leves, torna-se meta vital, que tem sido perseguida e alcançada, para empresa, logo a demanda pela determinação da curva PEV dos novos óleos também tem aumentado paralelamente as novas descobertas da PETROBRAS.

Visando agilizar a determinação da curva PEV dos novos campos de óleos leves e otimizar as condições operacionais da metodologia convencional para a destilação de óleos extrapesados a PETROBRAS estabeleceu uma parceria com o Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo (LabPetro) da Universidade do Federal do Espírito Santo - UFES com o objetivo implantar sistema de destilação e capacitar outra equipe dentro do Brasil para determinação da Curva PEV. Este sistema visa também promover o treinamento de novos técnicos da PETROBRAS e da UFES, tornando-se uma referência nesta análise, em termos de repetibilidade e reprodutibilidade.

Focando na transferência de conhecimento, decidiu-se iniciar pela montagem de um sistema de operação basicamente manual, para agregar conhecimento sobre as peças, instrumentos e equipamentos de apoio utilizados, no domínio operacional de condução e controle de uma destilação de mistura hidrocarboneto multicomponente – o petróleo – e tratamento de dados.

Metodologia

Amostras de dois petróleos foram destiladas pelo método ASTM D 2892 que é dividido em três etapas: desbutanização, destilação atmosférica e destilação a pressões reduzidas. O ensaio ASTM D 2892 inicia-se pela remoção da parte leve do petróleo que é retirada em um trap resfriado com gelo seco, mantendo-se a temperatura do condensador a -20°C . Depois se inicia a etapa de destilação atmosférica onde as frações são retiradas por faixas de volume ou temperatura utilizando uma razão de refluxo razoavelmente elevada (5:1), esta etapa atinge uma temperatura máxima de corte de 200°C . A fim de elevar a temperatura, sem que haja o craqueamento do petróleo, utilizaram-se pressões sub-atmosféricas (100,10 e 2 mmHg) alcançando, com isso, uma temperatura final de corte de 400°C AET. Todas as frações foram quantificadas e analisadas, montando ao final da destilação a curva PEV com os dados obtidos.

Resultados e Discussão

1. Implantação do Sistema de Destilação

As montagens das vidrarias e os equipamentos foram feitas baseando-se em alguns requisitos da norma ASTM D 2892 e outras melhorias foram realizadas durante o andamento do trabalho. O resultado final desta montagem está na Figura 1.



Figura 1 – Sistema ASTM D 2892 UFES

2. Destilações

Os petróleos utilizados foram todos classificados como leves de acordo com o °API e dispostos em dois grupos nos quais foram retirados em uma mesma data e hora muito próximas. Estes tipos de petróleo foram escolhidos por serem mais fáceis de manipular o que ajudou na montagem e verificação do funcionamento do equipamento.

Foram realizadas ao todo seis destilações atmosféricas e a baixas pressões, sendo que a temperatura máxima alcançada pela destilação atmosférica foi de 200°C e a baixas pressões de 407°C . A taxa de destilação foi acompanhada e foram feitas alterações no sistema para mantê-la uniforme durante o processo.

As destilações foram realizadas com algumas mudanças entre si, então, os resultados serão descritos comparando as destilações, as curvas PEV e as mudanças promovidas em função dos resultados e do andamento do processo.

2.1. Destilação das Amostras 503

As destilações das amostras 503 foram as primeiras destilações realizadas no sistema e os dados das destilações atmosférica e a baixas pressões estão dispostos, separadamente, nas Tabelas 1 e 2. Como pode ser visto foram destilados aproximadamente 15,5% em massa e 17,9% em volume na etapa atmosférica e 46,5% em massa e 48,7% em volume na etapa a baixas pressões.

Tabela 1: Dados das amostras 503, Etapa Atmosférica

Destilação Atmosférica	% em Massa			% em Volume		
	A	B	C	A	B	C
Leves	0,04	0,2	0,3	0,06	0,3	0,4
Destilado	15,3	15,7	15,6	17,6	18,2	18,0
Resíduo	81,9	83,2	82,8	79,2	80,6	80,1
Perdas	2,7	0,8	1,3	3,1	0,9	1,4

Tabela 2: Dados das amostras 503, Etapa Pressões Reduzidas

Destilação a Baixas Pressões	% em Massa			% em Volume		
	A ^a	B ^b	C ^c	A ^a	B ^b	C ^c
Destilado	47,6	45,8	46,0	49,9	48,0	48,1
Resíduo	51,2	53,5	52,5	49,1	51,4	50,5
Perdas	1,2	0,7	1,5	1,0	0,6	1,4

*Temperaturas máximas alcançadas (a) 407°C AET (b) 401°C AET (c) 400°C AET

A destilação da amostra 503 A, por ser a primeira, iniciou-se um processo de observar as deficiências e erros do sistema e melhorá-los. Como já era esperado que o processo não estivesse otimizado, ocorreram altas perdas tanto em massa quanto em volume durante a destilação atmosférica.

A primeira perda desta destilação ocorreu no destilado, pelo fato da destilação ser realizada sem a preocupação com a retirada dos leves, que foram todos perdidos. A segunda perda, no resíduo, aconteceu devido ao fato do resíduo do balão ao final da destilação ter sido transferido para um outro recipiente e neste pesado, logo ocorreu uma grande perda de massa que permaneceu no balão depois da transferência e que não foi somada a massa do resíduo. Nas outras amostras, a perda dos leves ocorreu, porém, em menores quantidades havendo uma recuperação apesar da etapa de desbutanização não ter sido realizada de maneira completa. Na última destilação, amostra 503 C modificou-se o trap de retirada dos leves, obtendo um aumento pouco acentuado nos resultados. Nas duas últimas destilações não houve uma perda no resíduo.

Nas destilações a pressões subatmosféricas, dois problemas foram encontrados. O primeiro foi o sistema adquirido inicialmente que era de fabricação nacional e não atendeu os requisitos da norma, este foi posteriormente substituído por um importado que funcionou de acordo com a norma requerida. O segundo problema, foram os vazamentos e conseqüente variação da pressão do sistema durante a retirada das frações, este último foi sanado com utilização de um sistema do tipo “teta de vaca”, que consiste de um carrossel com vários receptores de fração, não havendo assim a necessidade de quebrar a pressão do sistema para retirada do receptáculo do produto.

Uma observação interessante é que após terem sido retirados aproximadamente 15% em massa e 17% em volume da destilação atmosférica das amostras, foram retirados aproximadamente mais 38% em massa e 40% em volume, na parte de pressões reduzidas. Então, a maior parte dos derivados deste petróleo está na região entre 200-400°C, ligada à produção de querosene de aviação e diesel.

Os dados desta e das demais destilações foram acompanhados durante o processo, tendo sido observados principalmente, o aumento na densidade ou diminuição do °API com o aumento das faixas de temperatura dos cortes retirados.

As curvas ASTM D 2892 obtidas para estas amostras foram montadas a partir dos dados da porcentagem em massa e volume acumulados pela faixa de temperatura de retirada de cada corte, Figura 2, como pode-se observar não existe diferença expressiva entre as curvas, obtendo, então, curvas semelhantes para estas amostras. Além disso, nesta figura observa-se a diminuição do grau API (que é inversamente proporcional a densidade) com a temperatura.

A análise dos dados das curvas pelo teste T e pela Anova no Excel não mostrou nenhuma diferença estatisticamente significativa entre os dados, além dos dados estarem dentro do intervalo de reprodutibilidade, de 1,2% em massa e em volume para destilações atmosféricas e 1,4% em massa e 1,5% em volume para baixas pressões. A reprodutibilidade é utilizada neste caso pelo motivo das destilações não serem realizadas em um pequeno intervalo de tempo e com os mesmos parâmetros para cada.

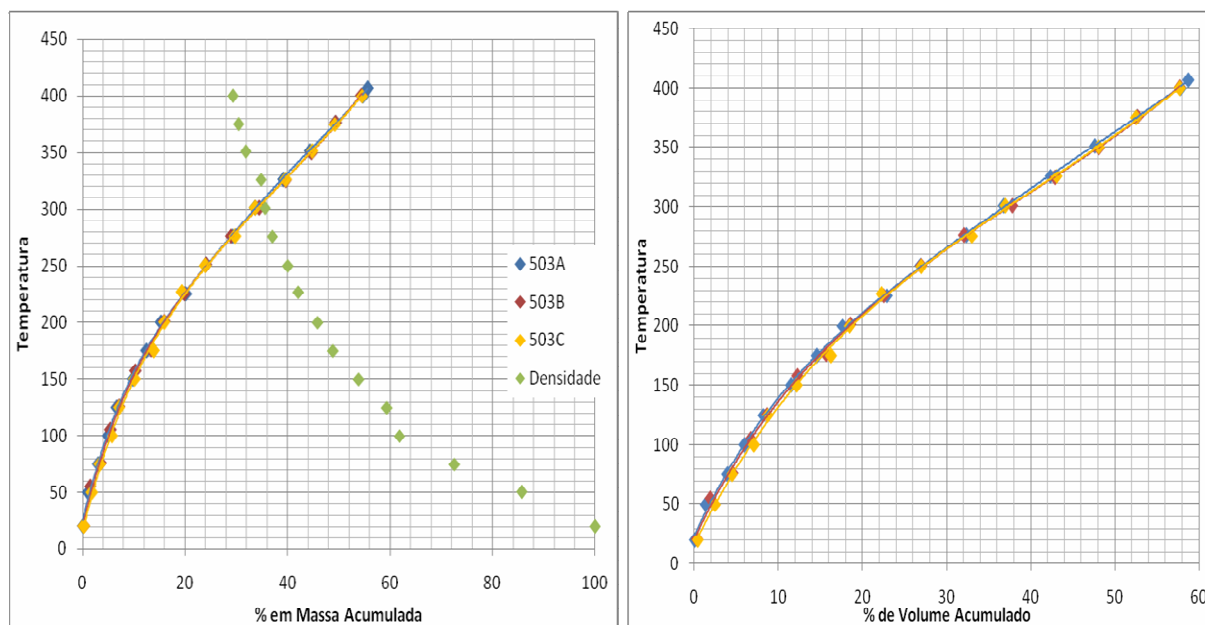


Figura 2 – Curva PEV das amostras 503, temperatura em função da porcentagem em massa e em volume acumulados

As frações obtidas foram compostas, para serem analisadas pelos ensaios ASTM D 86 e ASTM D 1160, de maneira que obtivessem, no final, a mesma porcentagem em massa que possuíam no petróleo destilado. Estas análises também são destilações e são utilizadas para se verificar a qualidade da separação dos cortes retirados, baseando-se na retirada de porcentagem de volume do destilado pela temperatura. Estes ensaios foram realizados no CENPES/PETROBRAS. A qualidade dos cortes é definida como boa quando dois cortes de destilado não possuem componentes comuns entre eles ou, numericamente, a temperatura do 5% de recuperação do corte mais pesado menos a temperatura do 95% de recuperado do produto mais leve tem que ser maior que zero para obtermos uma qualidade na separação dos cortes. As análises realizadas com as frações mostraram uma boa separação entre os produtos obtidos.

2.2. Destilação Amostra 630

As destilações das amostras 630 foram realizadas de forma semelhante as anteriores, exceto na amostra C. Nesta amostra foi realizada a parte de desbutanização utilizando um trap com serpentina e torneira e outra mudança realizada durante esta destilação foi que os leves não foram pesados e sim transferidos para uma proveta graduada e verificado seu volume, o que se mostrou um procedimento mais fácil e com menor perda. Os dados destas destilações se encontram nas Tabelas 3 e 4 onde se observa que as perdas observadas nas primeiras destilações – amostras 530 e 630 A - diminuíram principalmente nas destilações 630 B e C. A amostra C foi a mais importante e a última destilação realizada, pois foi feita, a parte atmosférica e pressões reduzidas de forma direta, sem a remoção do resíduo.

Tabela 3: Resultados das destilações das amostras 630, Parte Atmosférica

Destilação Atmosférica	% em Massa		% em Volume	
	A	B	A	B
Leves	0,2	0,2	0,3	0,3
Destilado	14,5	15,8	16,7	18,3
Resíduo	83,8	83,2	81,2	80,6
Perdas	1,4	0,8	1,7	0,8

Tabela 4: Resultados das destilações das amostras 630, Parte Baixas Pressões, exceto a amostra C que também possui a parte atmosférica

Destilação a Pressão Reduzida	% em Massa			% em Volume		
	A ^a	B ^b	C ^c	A ^a	B ^b	C ^c
Leves	-	-	0,7	-	-	1,0
Destilado	42,4	45,7	36,5	44,2	47,8	39,6
Resíduo	56,4	53,7	62,0	54,2	51,7	58,8
Perdas	1,2	0,6	0,8	1,6	0,5	0,7

Ponto final de corte (a) 394°C AET, (b) 400°C AET e (c) 317°C AET.

Observa-se, novamente, para a amostra 630 que a maior quantidade de destilado encontra-se na região entre 200-400°C ligada à produção de querosene de aviação e diesel.

Na tabela 4 nota-se que a porcentagem acumulada para a amostra C foi menor que nas destilações anteriores, isto ocorreu, pois o sistema foi desligado em 317°C, enquanto que os anteriores em 394 e 400°C. Para se obter os valores de porcentagem em massa e em volume para a temperatura de 394°C fez-se a média das regressões quadrática e cúbica para cada uma das porcentagens, que forneceram valores acumulados de 56,5% e 58,4%, respectivamente. Logo nesta destilação seria obtido um maior rendimento que na anterior. Estes valores são relacionados a destilação direta sem perdas em cada etapa.

O gráfico com as curvas PEV para as amostras 630 se encontra na Figura 3, expressas em porcentagem de massa e volume acumulados em função da temperatura, além disso também é possível verificar, novamente, o decréscimo no valor do grau API com a temperatura.

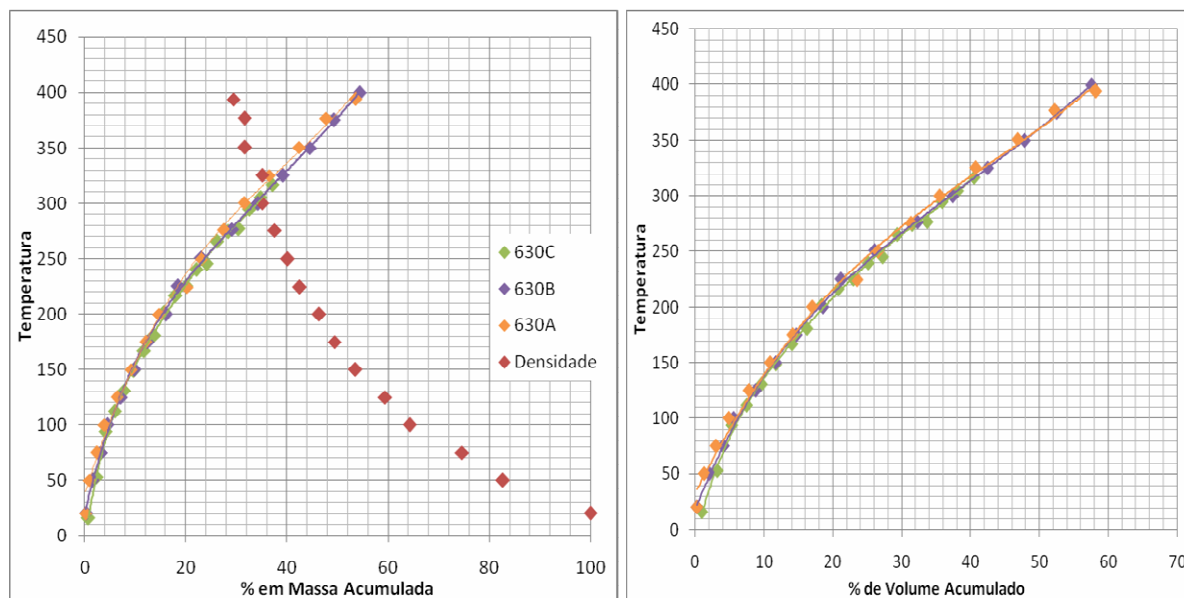


Figura 3 – Curva ASTM D 2892 das amostras 630

Durante as destilações atmosféricas não ocorram mudanças entre os gráficos, a não ser com relação a uma quantidade maior de leves retirado da amostra 630 C devido a etapa de desbutanização. Contudo, a baixas pressões houve uma pequena diferença entre a amostra A e as demais, que é explicada devido

a parte da amostra ter sido perdida na transferência da carga entre as etapas atmosférica e a baixas pressões. Isto pode ser observado na figura pela diferença na inclinação da curva na etapa a pressão reduzida, onde devido a perda de massa retirou-se uma menor quantidade de produto por faixa de temperatura.

As frações da amostra 630 também foram analisadas pelos métodos de destilação ASTM D 86 e D 1160, onde não foram observados pontos de ebulição em comum entre elas, ou seja, ocorreu um bom fracionamento da amostra.

Conclusões

Considerando os resultados numéricos e experimentais obtidos, com base nas diversas análises das qualidades dos cortes (ASTM D 86, ASTM D 1160 e densidade) e modificações realizadas para diminuição das perdas, conclui-se que o sistema de destilação ASTM D 2892 de petróleos no LabPetro está implantado e otimizado para petróleos leves.

Os petróleos utilizados, por serem leves, a princípio, já têm um grande valor e podem ser misturados com petróleos mais pesados para aumentar a quantidade e qualidade na destilação deste último. Outro valor está na quantidade de diesel e óleo combustível que pode ser retirado deste petróleo.

Dos petróleos utilizados foram retiradas porcentagens de destilado aproximadamente iguais permitindo concluir que apesar de serem retiradas dos poços em épocas diferentes não ocorreu mudança significativa no seu perfil quanto a curva PEV. Na destilação da amostra 630 C obteve-se um resultado diferente na parte de pressões reduzidas, pois foi realizada de maneira direta, sem a retirada do resíduo da parte atmosférica e recarregamento da unidade para a parte de baixas pressões.

Agradecimentos

LabPetro/UFES, CENPES/PETROBRAS, FINEP e CAPES.

Referências Bibliográficas

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Portaria Nº 206*, Brasil, 2000.

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 D5236-03b. *Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures; (Vacuum Potstill Method)*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2003.

CALDAS, Jorge N.; LACERDA, Antônio I. de; VELOSO, Eduardo; ASCHOAL, Luiz C. M. *Internos de Torres: Pratos e Recheios*. Editora Interciência, Petrobras, 2. ed. Rio de Janeiro, RJ, 2007.

LOPES, Melina S.; WINTER, Alessandra; BATISTELLA, Cezar B.; MACIEL, Maria Regina Wolf; FILHO, Rubens Maciel, MEDINA, Lilian C. *Análise Estatística das Frações Pesadas de Petróleo Processadas através da destilação molecular*. 4º PDPETRO, Campinas, 2007.

PETROBRAS. Espaço Conhecer Petrobras – *Petróleo e Derivados*. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/portal/Petrobras.htm>>. Acesso em: 4 outubro 2007.