

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



TÍTULO DO TRABALHO:

MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE

AUTORES:

Caldas, J.N.1, Pinto, A.O.

INSTITUIÇÃO:

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Av. São Francisco Xavier 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, Maracanã, RJ, Brasil, CEP: 20550-900.

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.

MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE

Abstract

This study compares the results of an aromatic extraction process from lubricating oils of a industrial plant using a simulator that is based on the model of stages of equilibrium. Will be explained the model used and the main features of the process. Finally, will be presented and discussed the results of simulations to determine whether or not the simulator represents the data of the unit.

Introdução

O processo de desaromatização é usado para produção de óleos lubrificantes de alta qualidade através da remoção de componentes indesejáveis entre os quais os que são instáveis em relação ao O_2 , os de baixo índice de viscosidade (IV), compostos escuros, resinas geradoras de carbono livre e compostos sulfurados. O óleo resultante da extração deve apresentar oleosidade, alto IV, alto grau de estabilidade ao oxigênio, baixa tendência a formação de carbono livre, coloração adequada e alto ponto de fulgor. Os hidrocarbonetos parafínicos possuem estas qualidades e os aromáticos e naftênicos não a possuem. Os processos de desaromatização usam compostos com propriedades similares aos compostos aromáticos como solventes.

O furfural é introduzido no topo da torre de extração e o óleo pelo fundo, um reciclo de extrato (pseudo refinado) é introduzido na seção inferior da torre como refluxo. Do mesmo modo que na maioria das operações de extração líquido-líquido um refluxo interno é obtido com um gradiente de temperatura. Furfural é separado do refinado e extrato com um equipamento convencional de destilação e esgotamento.

A RFO (Razão Furfural/Óleo) é definida em função das características da carga, do solvente, da temperatura e também dos produtos pretendidos. Todas estas variáveis aparecem no diagrama de equilíbrio que é a maneira mais fácil de visualizar a determinação da RFO de operação. Um aumento da RFO leva a uma elevação da severidade do processo fazendo com que o rendimento diminua e acarretando um aumento de qualidade do óleo básico. Este efeito, entretanto não é linear, sendo mais sensível a baixas RFO. O aumento da RFO também acarreta um consumo maior de energia no processo, pois uma quantidade maior de solvente irá circular.

Uma diminuição da temperatura de topo acarretará uma menor solubilização dos compostos aromáticos pelo solvente. Conseqüentemente o rendimento de refinado é aumentado à custa de uma redução na qualidade do óleo. Pode-se concluir deste modo que qualidade do refinado definida pelo I.V. pode ser controlada alterando-se a RFO e/ou a temperatura de extração.

Metodologia

O simulador foi desenvolvido com o intuito de prever o equilíbrio entre fases nas torres de extração de aromáticos de óleos lubrificantes. Ele fornece valores teóricos das principais propriedades físico-químicas tanto do extrato quanto do refinado assim como informações sobre o equilíbrio como o rendimento volumétrico e o rendimento volumétrico máximo para determinadas condições de operação.

Um exemplo de como é representado o equilíbrio isotérmico e isobárico do sistema pseudo-ternário formado entre o óleo lubrificante e o furfural é mostrado na Figura 1. O diagrama é construído sobre um triângulo retângulo no qual os três vértices são ocupados por: o solvente S; o grupo de constituintes menos solúvel no solvente, essencialmente as parafinas que compõe o óleo básico OLEOMAX; o grupo de constituintes mais solúveis no solvente formado pelo resíduo aromático AROMAX. Os pontos OLEOMAX e AROMAX correspondem aos produtos de referência arbitrariamente situados nos extremos do domínio experimental: OLEOMAX possui as melhores características de todos os óleos industriais já produzidos até o momento; sua densidade, sua viscosidade, seu teor de metais, seu resíduo de carbono Conradson são os menores valores possíveis. AROMAX possui a densidade mais elevada de todos os resíduos aromáticos já obtidos. A distância entre os pontos OLEOMAX e AROMAX é graduada linearmente em unidades de $1/\text{densidade}$ à 50°C , a propriedade física, $1/\text{densidade}$, foi escolhida por caracterizar a composição em OLEOMAX e AROMAX de um ponto no interior do triângulo e por ser aditiva em bases mássicas. São usados normalmente o índice de refração, a constante viscosidade-densidade, a densidade ou o inverso da densidade. Este procedimento é baseado no modelo proposto por Yacono (1983) e por Bernard e van Meurs (1971) para desasfaltação e foi desenvolvido para aplicação na extração de lubrificantes com furfural por Caldas et alii (1996). A dificuldade desta modelagem pode ser percebida pela ausência total de simuladores comerciais nesta área, apesar do grande interesse industrial deste processo.

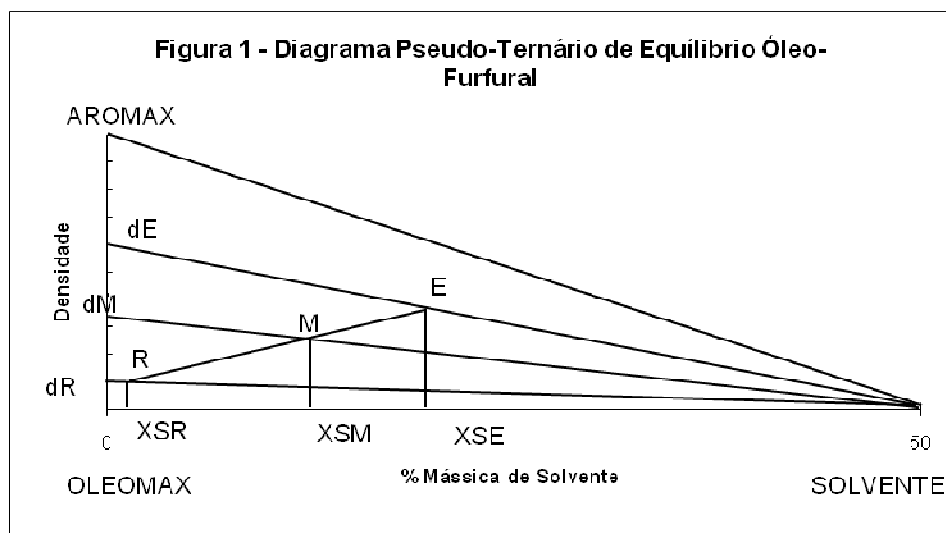


Fig. 1 - Diagrama pseudo-ternários de equilíbrio óleo-furfural

Resultados e Discussão

O comportamento do simulador foi avaliado através de dois conjuntos de dados reais de operação. No primeiro, análises especiais foram obtidas para permitir a comparação de propriedades físico-químicas previstas pelo simulador e não realizadas nas análises de rotina da unidade. No outro conjunto, apenas o Índice de Refração (IR), análise de rotina, foi comparada com a prevista. Os cortes de óleo refinado testados foram: Neutro Leve (NL), Neutro Médio (NM) e Neutro Pesado (NP).

Os dados de operação da planta estão publicados nas Tabelas 1 e 2.

11/2006	VAZÃO	RFO	TOPO	CARGA	D-5201	FAIXA IR	RESULTADO IR
NLEVE	1600 m3/d	1,8	70°C	50°C	40°C	1,4610/30	1,4625
NMEDIO	2000 m3/d	1,7	70°C	50°C	40°C	1,4670/90	1,4680
NPESADO	1800 m3/d	1,9	90°C	70°C	60°C	1,4690/710	1,4700

Tabela 1 - Dados operacionais de 2006

11/2008	VAZÃO	RFO	TOPO	CARGA	D-5201	FAIXA IR	RESULTADO IR
NLEVE	1900 m3/d	1,8	65 °C	55 °C	45 °C	1,4600/20	1,4615
NMEDIO	2000 m3/d	1,7	85 °C	65 °C	55 °C	1,4660/80	1,4672
NPESADO	1700 m3/d	2,2	95 °C	75 °C	65 °C	1,4680/700	1,4689

Tabela 2 - Dados operacionais de 2008

Inicialmente, simulou-se nas condições de 2006 variando-se o número de estágios da extração, a fim de obter através de uma aproximação do resultado de IR teórico com o experimental o número de estágios reais da extração para cada corte de óleo lubrificante.

11/2006	VAZÃO (m3/d)	RFO	TOPO	CARGA	D-5201	FAIXA IR	Nº estágios	IR
NLEVE	1600	1,8	70°C	50°C	40°C	1,4610/30	3	1,4600
NLEVE	1600	1,8	70°C	50°C	40°C	1,4610/30	2	1,4571
NLEVE	1600	1,8	70°C	50°C	40°C	1,4610/30	1	1,4704
NMEDIO	2000	1,7	70°C	50°C	40°C	1,4670/90	3	1,4661
NMEDIO	2000	1,7	70°C	50°C	40°C	1,4670/90	2	1,4675
NMEDIO	2000	1,7	70°C	50°C	40°C	1,4670/90	1	1,4773
NPESADO	1800	1,9	90°C	70°C	60°C	1,4690/710	3	1,4681
NPESADO	1800	1,9	90°C	70°C	60°C	1,4690/710	2	1,4700
NPESADO	1800	1,9	90°C	70°C	60°C	1,4690/710	1	1,4790

Tabela 3 - Resultados do simulador para variação do número de estágios

A partir dos resultados de IR encontrados, observou-se que o número de estágios da torre em operação nessas condições foi de três estágios para o Neutro Leve e de dois estágios para o Neutro Médio e para o Neutro Pesado. Considerando o número de estágios obtido para cada corte, foi simulada cada condição de operação e compararam-se os resultados simulados com os resultados teóricos constantes no relatório.

RAFINADO NEUTRO LEVE NACIONAL			
PROPRIEDADES	SIMULADOR	EXPERIMENTAIS	DESVIO (%)
Densidade 70/4°C	0,8301	0,8355	0.7
Índice de refração 70°C	1,4604	1,4624	0.1
Viscosidade a 40°C	24,40 cSt	25,31 cSt	3.7
Viscosidade a 60°C	12,35 cSt	12,69 cSt	2.8
Viscosidade a 100°C	4,754 cSt	4,823 cSt	1.5
Índice de viscosidade	116	112	-3.4
Carbono aromático	7,8%	7,9 %	1.3
Carbono naftênico	19,6 %	21,4 %	9.2
Carbono parafínico	72,6 %	70,7 %	-2.6
Peso molecular	401	400	-0.2
Ponto de anilina	101,0 °C	Não disponível	-
Enxofre	0,85 % peso	1,064 % peso	25.2
Nitrogênio Básico	41 ppm	Não disponível	-
Poliaromáticos totais por UV	0,78 % peso	0,56 % peso	-28.2
Poliaromáticos com mais de 3	0,06 % peso	0,06 % peso	0

Tabela 4 - Comparação entre os resultados do simulador e os experimentais para refinado Neutro Leve

EXTRATO NEUTRO LEVE NACIONAL (SIMULADOR)	
Densidade 70/4°C	1,0051
Índice de refração 70°C	1,5800
Viscosidade a 100°C	10,35 cSt
Enxofre	5,24 % peso

Tabela 5 - Resultados do simulador para o extrato Neutro Leve

RAFINADO NEUTRO MÉDIO NACIONAL			
PROPRIEDADES	SIMULADOR	EXPERIMENTAIS	DESVIO (%)
Densidade 70/4°C	0,8429	0,8473	0.5
Índice de refração 70°C	1,4675	1,4685	0.1
Viscosidade a 40°C	41,01 cSt	44,49 cSt	8.5
Viscosidade a 60°C	18,7 cSt	20,16 cSt	7.8
Viscosidade a 100°C	6,456 cSt	6,733 cSt	4.3
Índice de viscosidade	109	105	-3.7
Carbono aromático	9,3 %	8,8 %	-5.4
Carbono naftênico	18,7 %	21,2 %	13.4
Carbono parafinico	72,0 %	70,0 %	-2.8
Peso molecular	443	445	0.5
Ponto de anilina	101,6 °C	Não disponível	-
Enxofre	1,03 % peso	1,171 % peso	13.7
Nitrogênio Básico	55 ppm	Não disponível	-
Poliaromáticos totais por UV	1,03 % peso	Não disponível	-
Poliaromáticos com mais de 3	0,14 % peso	Não disponível	-

Tabela 6 - Comparação com os resultados experimentais do refinado Neutro Médio

EXTRATO NEUTRO MÉDIO NACIONAL (SIMULADOR)	
Densidade 70/4°C	0,9923
Índice de refração 70°C	1,5696
Viscosidade a 100°C	16,51 cSt
Enxofre	4,56 % peso

Tabela 7 - Resultados do simulador para o extrato Neutro Médio

RAFINADO NEUTRO PESADO NACIONAL			
PROPRIEDADES	SIMULADOR	EXPERIMENTAIS	DESVIO (%)
Densidade 70/4°C	0,8490	0,8510	0.2
Índice de refração 70°C	1,4700	1,4702	0.0
Viscosidade a 40°C	71,89 cSt	74,81 cSt	4.1
Viscosidade a 60°C	30,40 cSt	31,85 cSt	4.8
Viscosidade a 100°C	9,446	9,715 cSt	2.8
Índice de viscosidade	110	109	-0.9
Carbono aromático	8,4 %	7,8 %	-7.1
Carbono naftênico	18,9 %	20,0 %	5.8
Carbono parafinico	72,7 %	72,8 %	0.1
Peso molecular	515	518	0.6
Ponto de anilina	108,2°C	Não disponível	-
Enxofre	0,94 % peso	1,162 % peso	23.6
Nitrogênio Básico	55 ppm	Não disponível	-
Poliaromáticos totais por UV	0,93 % peso	Não disponível	-
Poliaromáticos com mais de 3	0,18 % peso	Não disponível	-

Tabela 8 - Comparação com os resultados os experimentais do refinado Neutro Pesado

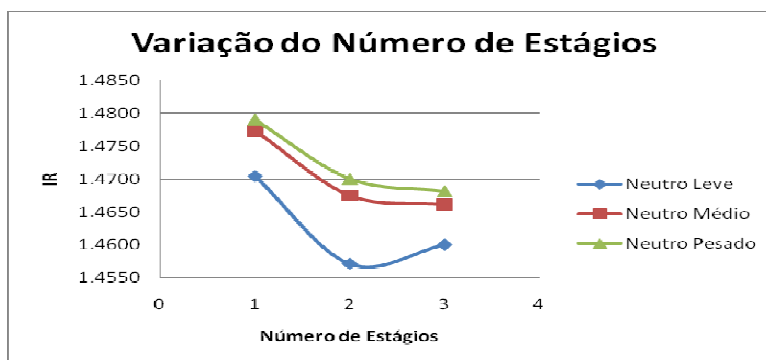
EXTRATO NEUTRO PESADO NACIONAL	
Densidade 70/4°C	1,0114
Índice de refração 70°C	1,5841
Viscosidade a 100°C	37,75 cSt
Enxofre	4,91 % peso

Tabela 9 - Resultados do simulador para o extrato Neutro Pesado

Com base nos resultados acima, pôde-se perceber que o único ensaio com desvios elevados, em todos os cortes, foi a porcentagem de enxofre no refinado. A porcentagem de enxofre na carga não é constante em frações de petróleo. As faixas de porcentagem de enxofre utilizadas no programa não compreendem os valores de porcentagem de enxofre encontrados hoje na carga das extrações. Mas, de forma geral, o programa simulou bem as propriedades físicas do refinado obtido em todas as condições.

Quando se deseja aumentar a severidade do processo de extração de aromáticos, pode-se aumentar a relação furfural/óleo (RFO) ou aumentar as temperaturas de topo e fundo. Em termos teóricos, quanto maior o número de estágios, maior a severidade do processo também. E quanto maior a severidade, mais efetivo é o processo, ou seja, mais aromáticos são retirados da fase refinado, fazendo com que o produto obtido seja de melhor qualidade e, com isso, o seu índice de refração (IR) seja menor. De forma análoga, quando se deseja diminuir a severidade do processo, diminuem-se as temperaturas ou a RFO.

Com os dados obtidos da simulação, pôde-se perceber que o simulador apresenta os dados esperados para cada caso operacional de cada corte quando utilizado o valor de três estágios. Primeiro diminuiu-se o número de estágios e, como dito anteriormente, o único resultado fora do esperado foi para as condições operacionais do Neutro Leve que apresentou um IR menor para dois estágios do que para três.

**Figura 1 - Variação do IR em relação à variação de número de estágios**

Passou-se, então, para a simulação da mudança de temperaturas. O mesmo fenômeno pode ser observado, pois, quando se aumenta a temperatura, ao invés do IR diminuir como era esperado, ele sofre um pequeno aumento. Mais uma vez, quando a temperatura é diminuída, o IR aumenta como esperado.

Na Figura 2, o Neutro Leve apresenta uma reta que era o esperado para todas as variações de todos os cortes. Como já havia sido dito, foram simuladas as condições atuais de operação da unidade também. Como será apresentado a seguir nos resultados das simulações, o número de estágios que melhor representou os resultados experimentais foi três. Com isso, obtiveram-se simulações para as variações das variáveis operacionais utilizando-se três estágios para a análise. Dessa forma, como será apresentado nos gráficos, os resultados se apresentaram mais consistentes.

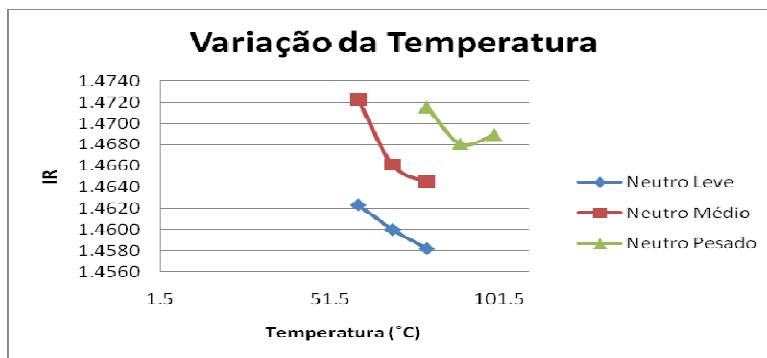


Figura 2 - Variação do IR em relação à variação de temperatura

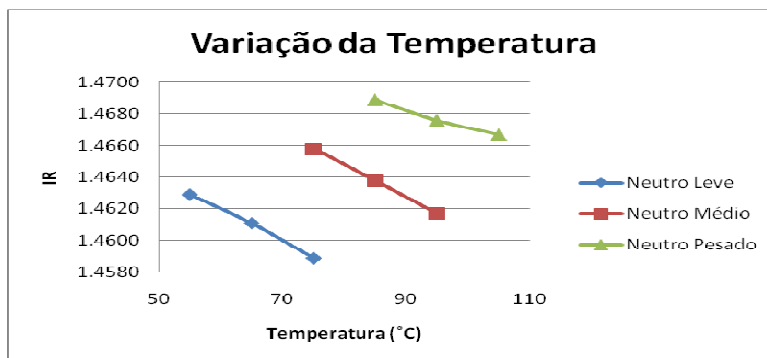


Figura 3 - Variação do IR em relação à variação de temperatura

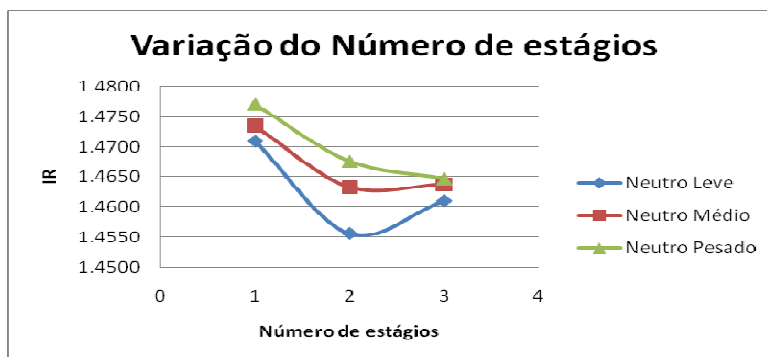


Figura 4 - Variação do IR em relação ao número de estágios

Com exceção da Figura 4, os outros gráficos apresentam o comportamento esperado de uma reta. Percebe-se pelos dados apresentados nas tabelas que as variações ocorreram da forma esperada. Ou seja, quando aumentada a severidade do processo, seja através do aumento da temperatura ou da RFO, ocorreu a diminuição do IR e o inverso também ocorreu.

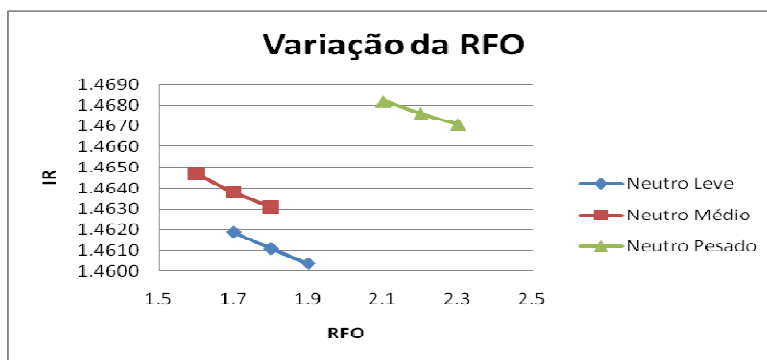


Figura 5 - Variação do IR em relação à variação da RFO

Conclusões

A partir das simulações realizadas conclui-se que o simulador se aproxima bastante dos resultados encontrados na planta em operação. Apenas a porcentagem de enxofre apresentou um desvio elevado se comparado com as demais propriedades analisadas, refletindo um teor maior de enxofre no petróleo usado hoje.

Foi observado também que quando o número de estágios é igual a dois o valor de IR está fora do esperado. Para dois estágios, o IR deveria estar acima do IR com três estágios e abaixo do IR com um estágio. O mesmo foi observado para os dados obtidos para mudanças nas principais variáveis operacionais utilizando dois estágios teóricos. Esta descontinuidade se deve a mudança de procedimento de cálculo quando se passa de um para dois estágios. Isto se deve a diferença de complexidade entre o problema de um arranjo com um estágio e de múltiplos estágios em contracorrente.

A partir dessas observações, conclui-se que o simulador atende às simulações experimentais, no entanto, deve esperar uma descontinuidade para análise da tendência do IR em relação a mudanças nas variáveis com dois estágios.

Referências Bibliográficas

1. Bernard, J.D.T. e H.C.A. van Meurs. "Propane deasphalting of difficult feedstocks" Proceedings of Internacional Solvent Extraction Congress ISEC 71, The Hague 329-342 (1971).
2. Caldas, J. N. Apostila de Extração Líquido-Líquido para Desasfaltação e Desaromatização. Petrobras.
3. Caldas, J. N., Rajagopal K., Nogueira W.S. e Melo A. E. F. "Previsão do equilíbrio líquido - líquido na extração de óleo lubrificante", 11º COBEC, Rio de Janeiro, (1996).
4. Yacono, C. Petrole et Techniques "Aplication à la determination de l'efficacité et du bilan matière d'un extracteur en continu de desasphaltage par solvant", no 298(5), (1983).
5. Trindade, E. D. (2006). Correntes Intermediárias e Finais da Produção de óleos básicos a partir de Árabe Leve e de RGN na Reduc. Petrobras.