

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

**SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE EXTRAÇÃO DE BTX NO ASPEN PLUS E
AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA PRELIMINAR**

AUTORES:

Ítalo Ricardo S. de Araújo¹, Ronaldy José Miller C. L. da Silva², Josivan P. da Silva³, José
Marcos F. da Silva⁴, Bruna F. do Nascimento⁶, Andréa Selene E. Xavier Stragevitch⁷

INSTITUIÇÃO:

¹⁻⁷ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, Campus Recife.
Bolsista do Laboratório de Combustíveis da UFPE, E-mail: italo-araujo@outlook.com.

Abstract

High value-added products in the petrochemical sector is a pressing need. Among them there is a special class of aromatics, which includes benzene, toluene and xylenes (BTX's), which are specially important. This is because they have high market added value and they are also used to produce a variety of industrial components, such as resin solvents, explosives and adhesive formulations. Simulation is an important tool for optimizing, testing and chemical process designing. ASPEN PLUS is a software commonly used in petrochemical industry to evaluate process performances. In addition, it can also be used to estimate the equipment installation costs of an industrial plant. This work aimed to simulate an aromatic extraction unit (UEA) to obtain BTX's with high purity and to evaluate its preliminar economic viability. The main operating equipments included distillation and extraction units. The extraction solvent used was sulfolane due to its high selectivity. NRLT group contribution model was used and a number of binary interaction parameters was adjusted to better represent experimental data. The mass flow and temperature of the feed and solvent streams in the UEA were 40000 kg/h at 25 ° C and 115000

kg/h at 75°C, respectively. In addition, the UEA feed stream was composed of a mixture of paraffinic (10%), naphthenic (15%) and aromatic (75%) hydrocarbons. Preliminary results showed that it is possible to achieve benzene and toluene with purities higher than 94% and a BTX's mixture with aromatic content higher than 97%. BTX mass flow rate was 36630 kg / h and the required energy to carry out the process was 1,07E8cal/s. The preliminary economic viability study indicated a pay back time close to 7 years, which corroborates for its technical implementation. The proposed UEA is simply operated and can also be used to suggest improvements of a related process.

1.0 Introdução

O petróleo pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos além de hidrocarbonetos com heteroátomos, ocorrendo nas fases gasosa (gás natural), líquida (óleo cru) e sólida (xisto/betume) (Milani et al. (2007)). No segmento da indústria petroquímica, uma classe especial de compostos aromáticos que incluem o benzeno, tolueno e xileno (BTX) são muito valorizados devido a sua aplicação na síntese de inúmeros produtos. Esses aromáticos leves são provenientes do processo de conversão da mistura dos hidrocarbonetos alifáticos da Nafta em aromáticos, os quais são separados para obtenção de BTX com alta pureza. (Corrêa, 2010; Nascimento, 2011).

No projeto, a operação e a otimização dos processos de extração requerem o uso de modelos termodinâmicos eficientes para descreverem o equilíbrio Líquido-Líquido (MESQUITA, 2015b). Para tal foram utilizados a avaliação de literatura acima mencionado para critério de escolha do modelo termodinâmico a ser utilizado, bem como utilização de dados experimentais para otimização de parâmetros de interação. Na etapa de viabilidade econômica do processo foi utilizado o módulo econômico do ASPEN PLUS levando-se em consideração os aspectos físicos dos equipamentos bem como a energia requerida do processo.

O objetivo do trabalho, portanto, foi o de simular uma unidade de extração de BTX utilizando o ASPEN PLUS. Realizou-se o ajuste dos parâmetros de interação para os principais componentes da carga de forma que os resultados simulados representassem melhor o processo proposto. A avaliação da viabilidade econômica da UEA foi realizada via ASPEN PLUS, levando em consideração o gasto energético da planta industrial. O processo proposto permite que futuros ajustes operacionais sejam realizados sem comprometer a qualidade do produto final.

2.0 Metodologia

2.1 Criação de uma Biblioteca no ASPEN PLUS para Simulação do Processo.

Para o presente Trabalho foi utilizada uma modificação do modelo NRTL (Non-Random Two Liquid), propondo o terceiro parâmetro, α_{ij} , fixado em -1.0 . Este modelo foi desenvolvido por MARINA et al. (1973) que mostraram, em seu trabalho, que esta aproximação facilita o cálculo do coeficiente de atividade de misturas, apresentando a mesma incerteza para sistemas miscíveis e o melhorando para sistema imiscíveis. Este modelo foi denominado "Local Effective Mole Fraction" (LEMF).

Para realizar a comparação entre os valores experimentais e calculados pela modelagem foi avaliado os desvios médios quadráticos (RMSD) de acordo com a Equação (1).

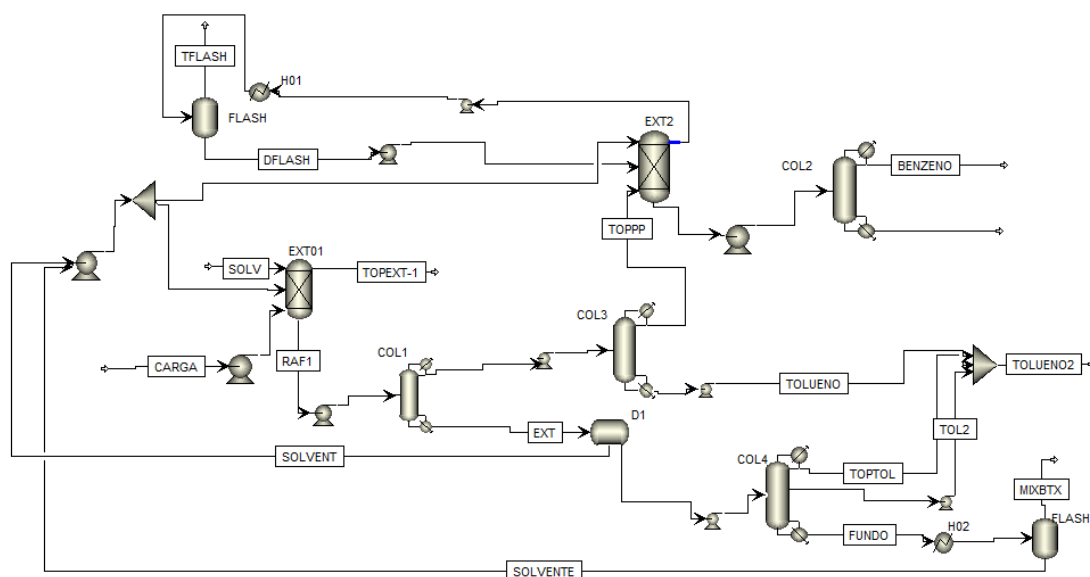
$$RMSE(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^N \sum_j^C \left(x_{ij}^{I,exp} - x_{ij}^{I,calc} \right)^2 + \left(x_{ij}^{II,exp} - x_{ij}^{II,calc} \right)^2}{2NC}} \quad (1)$$

onde, os sobrescritos I e II caracterizam as fases em que se encontram os componentes; calc e exp são abreviações de calculado e experimental, respectivamente. N e C são os números de linhas de amarração (tie lines) e de componentes, respectivamente, e x é a fração molar, também podendo ser substituído pela fração mássica (w). A relação completa dos sistemas ELL utilizados encontra-se descrito no trabalho de Araújo, (2017).

2.2 Fluxograma da Simulação do Processo

Para criação do flowsheet da simulação foi necessário o estabelecimento da composição da carga em termos dos hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e naftênicos, de maneira a tornar o processo o mais semelhante possível com uma unidade de extração presente numa petroquímica. A composição da carga de alimentação foi obtida a partir do estudo de Corrêa, (2010). Na Tabela 1 são mostrados os diversos hidrocarbonetos na carga de alimentação da UEA. O fluxograma da simulação é mostrado na Figura 1.

Figura 1: Fluxograma do processo de Extração de BTX



A partir da Figura 1 observa-se que o fluxograma do processo propõe a utilização de 2 colunas de extração (EXT01 e EXT2), 4 de destilação (COL 01,COL2,COL3,COL4), além tambores tipo flash e 4 colunas de destilação, além de bombas, misturadores e aquecedores. No ASPEN PLUS foram definidas as seguintes condições operacionais: O fluxo da carga de alimentação a 25°C e o do solvente Sulfolane a 75°C corresponderam a 40000Kg/h e 115000Kg/h respectivamente. Os valores dos parâmetros envolvidos na simulação das unidades de processo são mostrados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 1: Composição dos hidrocarbonetos presentes na carga de alimentação da UEA

Parafínicos	% em massa	Naftênicos	% em massa	Aromáticos	% em massa
n-Butano	0	Ciclopentano	0,61	Benzeno	38,84
n-Pentano	0,5	Metilciclopentano	6,97	Tolueno	19,67
n-Hexano	5,75	Dimetilciclopentano	2,4	Etilbenzeno	7,12
n-Heptano	2,08	Ciclohexano	1,76	p-Xileno	0,96
n-Octano	0,91	Metilciclohexano	1,86	o-Xileno	1,59
n-Nonano	0,75	Dimetilciclohexano	1,7	m-Xileno	3,57
n-Decano	0,32				
Σ	10,31		15,3		71,75
Acumulado(%)		100			

Tabela 2: Condições experimentais das colunas de extração da UEA

Carga	Mistura de Hidrocarbonetos
Número de Estágios das colunas EXT1/EXT2	28/20
Modelo Termodinâmico	NRTL
Subrotina da Coluna	Extract
Pressão de Operação das Colunas	1 atm

Tabela 3: Condições experimentais das colunas de destilação da UEA

Carga	Mistura de Hidrocarbonetos
Número de Estágios das colunas COL1/COL2/COL3/COL4	20/30/12/12
Modelo Termodinâmico	NRTL
Subrotina da Coluna	Extract
Pressão de Operação das Colunas	1 atm
Subrotina das Colunas	RadFrac
Razão molar entre a corrente de topo da coluna e a carga de alimentação . COL1/COL2/COL3/COL4	0,22/0,15/0,88/0,009
Aquecimento do Refervedor das Colunas COL1/COL2/COL3/COL4 (cal/s)	7,8E6/2,7E7/1,2E7/6,13E6

Os tambores tipo Flash utilizados na simulação e identificados por FLASH 1 e 2 operaram a uma pressão e temperatura de 1bar/160°C e 0,8bar/130°C respectivamente.

2.3 Avaliação Energética e Econômica Preliminar Utilizando o ASPEN PLUS

A estimativa da quantidade de energia requerida para o processo de extração dos aromáticos é realizada pelo ASPEN PLUS levando-se em consideração a taxa térmica do refervedor, as correntes que alimentam o processo em temperaturas acima da ambiente e os equipamentos que operam em temperaturas elevadas, além da energia requerida para manutenção da água de resfriamento. A versão 8.8 do ASPEN PLUS permite ainda uma verificação dos principais custos

associados ao processo simulado, a saber, custo com eletricidade, vapor, equipamentos e água de resfriamento. Isso permite uma avaliação preliminar do tempo de retorno de um projeto.

3. Resultados e Discussões

3.1 Obtenção dos Parâmetros de Interações Binários

Alguns parâmetros de interação binária para as misturas de ELL envolvendo sulfolane, tolueno e hexano são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de interação binária regredidos pelo software a partir de dados experimentais

Parâmetro	Método	Componente i	Componente j	Valor (SI unidades)	Standard deviation
β_{ij}	NRTL Modificado (LEMF)	SULFOLAN	TOLUENE	303,07	1,84
		TOLUENE	SULFOLAN	-12,717	1,63
		TOLUENE	N-HEX-01	-126,16	15,96
		N-HEX-01	TOLUENE	95,0818	6,00
		SULFOLAN	N-HEX-01	282,29	1,44
		N-HEX-01	SULFOLAN	361,53	0,40

Os baixos desvios encontrados, inferiores a 10%, na maioria dos sistemas estudados permitiu a utilização de um método mais rigoroso na caracterização do sistema termodinâmico estudado. Os demais parâmetros de interação entre dois componentes numa mistura, relacionados a carga de alimentação da UEA, encontram-se descritos em Farias (2016).

3.2 Simulação do Processo

Tabela 5: Composição dos aromáticos obtidos nas correntes de produto

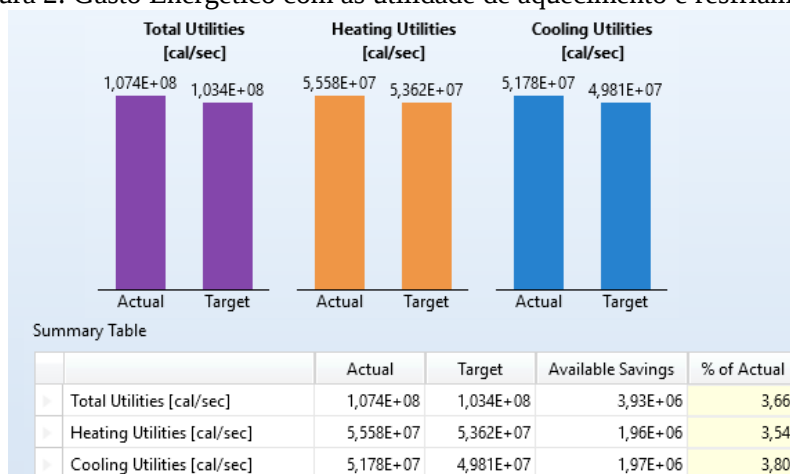
Corrente	Hidrocarbonetos	% massa	% Aromáticos
Tolueno (Após o misturados)	Tolueno	0,984	98,4
	Benzeno	0,003	
	Xilenos	traços	
	Demais Aromáticos	0	
	Parafínicos/Naftênicos/Solvente	0,013	
Benzeno	Tolueno	0,00	94,0
	Benzeno	0,94	
	Xilenos	0	
	Demais Aromáticos	0	
	Parafínicos/Naftênicos/Solvente	0,06	
BTX (produto de topo do FLASH 2)	Tolueno	0,877	97,7
	Benzeno	0	
	Xilenos	0,047	
	Demais Aromáticos	0,049	
	Parafínicos/Naftênicos/Solvente	0,027	

As vazões mássicas de tolueno, benzeno e BTX corresponderam a 3370Kg/h, 14500Kg/h e 390Kg/h, respectivamente, e correspondeu a uma produção anual de 76057tn/ano. A vazão volumétrica da corrente de baixa pureza em aromáticos, presente na corrente de topo do FLASH 1 foi de 7961Kg/h e estão identificadas no fluxograma mostrado na Figura 1. Os principais hidrocarbonetos aromáticos presentes nas correntes de produtos são mostrados na Tabela 5.

3.3 Avaliação Energética

A quantidade de energia requerida pelas utilidades de aquecimento (heating utilities) e resfriamento (cooling utilities) foram fornecidas pelo ASPEN PLUS, sendo mostrada na Figura 2.

Figura 2: Gasto Energético com as utilidade de aquecimento e resfriamento.



Os principais efeitos de aquecimento (heating utilities) incluem as taxas de aquecimento dos refeedores das colunas de destilação, a corrente de alimentação da carga, e os aquecimentos anteriores as unidades tipo flash. Por outro lado, a energia associada as unidades de resfriamento (cooling utilities) está relacionada aos condensadores das colunas de destilação. Além disso, o valor total da energia requerida pela UEA foi de $1,07 \times 10^8$ cal/s. Apesar do valor mínimo para funcionamento da planta proposta ser de $1,03 \times 10^8$ cal/s, nem sempre a redução das taxas de aquecimento dos equipamentos conduzem a resultados satisfatórios.

3.4 Avaliação da Viabilidade Econômica Preliminar

A possibilidade de implementação de um processo industrial é realizada a partir de uma análise de custo de modo que possa ser estimado o seu tempo de retorno e consequente. A equação básica para uma análise preliminar de um investimento.

$$\text{Receita Total} = \text{Custo Fixo Total} + \text{Custo Variável Total} + \text{Lucro} \quad (02)$$

Através da Eq. 02 é possível estimar o break even point, ou tempo de retorno, e garantir que a curto, médio, ou longo prazo o investimento proposto é capaz de gerar lucro. A receita total está intimamente relacionado com a venda do insumo final. A receita total decorrente do preço de revenda dos principais aromáticos benzeno e tolueno equivalentes a \$ 726/tn e \$600/tn

respectivamente, foi realizado numa base anual para uma produção diária de 12h/dia de produtos (PLATTS, 2017).

Para efeito de simplificação considerou-se como valor de venda a média de \$660/tn de produto. A corrente de topo do FLASH 1 não apresentou pureza elevada e foram incluída para uma base de cálculo com preço igual a \$150/tn. Os custos variáveis considerados incluíram o gasto com manutenção, energia para o processo, iluminação e matéria prima. A energia total fornecida pelo ASPEN PLUS, na Figura 2 equivaleu a $1,074 \cdot 10^8$ cal/s. Um resumo de como o valor de algumas utilidades se distribuem em função dessa energia estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6: Custo fornecido pelo ASPEN das principais utilidades utilizadas na simulação da UEA.

	Name	Fluid	Rate	Rate Units	Cost per Hour	Cost Units
▶	Electricity		1660,98	KW	128,726	USD/H
▶	Cooling Water	Water	4,41832	MMGAL/H	530,199	USD/H
▶	Steam @100PSI	Steam	325,358	KLB/H	2648,41	USD/H
▶	Steam @165PSI	Steam	587,078	KLB/H	5729,88	USD/H

A soma de todos os custos/h da eletricidade, água de resfriamento, vapor a 100psi e 165psi correspondeu a \$9037,2/h.

Considerou-se que são gastos 40000Kg/h de carga, a um preço de \$220. Além disso, admitiu-se que o gasto com solvente foi o necessário para o processo entrar em regime estacionário em um tempo de 1h, no qual ocorre seu reaproveitamento.

De acordo com Abramam (2011) no setor de petróleo, o custo com manutenção equivale a 3,73% do faturamento bruto. Os custos fixos incluíram o custo de equipamentos instalados e salário dos funcionários. Admitiu-se ainda 200 funcionários com um salário de \$5000/mês. A partir do ASPEN PLUS, o custo total dos equipamentos instalados correspondeu a \$18794100. Um resumo desses gastos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Principais custos considerados na implementação da UEA.

Item	Valor
Salário dos Funcionários (\$)	19200000
Utilidades Energia Elétrica/Água de Refrigeração/Vapor (\$/tn produto)	3,53E+02
Equipamentos Instalados(\$)	18794100
Matéria Prima (Carga mais Solvente) (\$/Kg produto)	213,82
Manutenção/Reparo	3% Receita
Receita	\$660*N

Nos quais n é o número de toneladas produzidas. Dessa forma, a equação total da receita fica da forma: $\$(n \cdot 660) - \$ (0,03 \cdot 660 \cdot n) = 37994100 + \$213,82 \cdot n + \$353 \cdot n + \text{Lucro}$ Fazendo $\text{Lucro} = 0$ temos então: $n = 519045,082$ ton de produto devem ser produzidas Tempo de retorno = $519045,082 / \text{toneladas de produto} / 76057 \text{ ton de produto/ano} = 7$ anos.

4.0 Conclusões

Após simulação de uma unidade de extração de aromáticos no ASPEN PLUS, verificou-se purezas acima de 94% para o benzeno e tolueno, os quais são os componentes majoritários da carga de alimentação. Além disso, foi possível reaproveitar o solvente de alimentação sulfolane durante a extração dos aromáticos de interesse. A energia requerida pela planta foi avaliada pelo ASPEN PLUS e com valor total de $1,07 \cdot 10^8$ cal/s, distribuindo-se entre unidades de aquecimento e resfriamento. Através de uma análise preliminar dos custos associados a produção de BTXs, disponibilizados pelo ASPEN PLUS, em termos de despesas fixas e variáveis verificou-se um tempo de retorno do investimento próximo a 7 anos, mostrando o seu potencial como processo produtivo

5.0 Agradecimentos

Ao programa de Pós Graduação de Engenharia Química da UFPE e a Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro para realização e divulgação deste trabalho.

6.0 Referências Bibliográficas

ABRAMAN – Associação Brasileira de Manutenção. Documento Nacional 2011.

ARAÚJO, Ítalo Farias. Simulação Computacional do Processo de Extração de Aromáticos a partir da Nafta com o Sulfolano. Trabalho de Graduação em Engenharia Química. UFPE. Julho 2017.

CORRÊA, Thomas Eduardo. Simulação e Melhorias de uma Unidade de Extração de Aromáticos. Trabalho de Graduação em Engenharia Química. UFRGS. Dezembro 2010.

<https://www.platts.com/news-feature/2016/petrochemicals/global-aromatics-pricinganalysis/aromatics-toluene-prices>, acessado em 02/08/2017.

MARINA, J. M., Tassios D. T., Effective Local Compositions in Phase Equilibrium Correlations, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., Vol. 12, N.1, p. 67 (1973).

MESQUITA, Francisca Maria Rodrigues. Estudo De Solventes Alternativos Para Extração De Aromáticos. 2015. 160 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015(a).

MILANI JUNIOR, Angelo; BOMTEMPO, José Vitor; PINTO JUNIOR, Helder Queiroz. A indústria do petróleo como uma organização complexa: modelagem de negócios e processo decisório. Prod., São Paulo, v. 17, n. 1, Apr. 2007.

NASCIMENTO, Claudio Augusto Oller; MORO, Lincoln Fernando Lautenschlager. Petróleo: energia do presente, matéria-prima do futuro. Rev. USP, São Paulo, n. 89, maio 201.