

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**FORMULAÇÃO DE UM ÓLEO DE LAVAGEM PARA
COMPRESSORES A PARTIR DE CORRENTE DE PROCESSO
DE UNIDADE PRODUTORA DE OLEFINAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

AMANDA LUÍSA DOS SANTOS JASPER

**PORTO ALEGRE, RS
2021**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**FORMULAÇÃO DE UM ÓLEO DE LAVAGEM PARA
COMPRESSORES A PARTIR DE CORRENTE DE PROCESSO
DE UNIDADE PRODUTORA DE OLEFINAS**

AMANDA LUÍSA DOS SANTOS JASPER

Trabalho de Conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientadores:

Prof^a. Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Prof. Rafael Pelegrini Soares, D.Sc.

Coorientador:

Lea Soledar dos Santos, M.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2021**

Jasper, Amanda L. S.

Formulação de um óleo de lavagem para compressores a partir de corrente de processo de unidade produtora de olefinas / Amanda Luísa dos Santos Jasper. -- 2021.

50 f.

Orientadores: Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Rafael Pelegrini Soares, D.Sc.

Trabalho (Conclusão de curso) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

compressores, *fouling*, *wash oil*, simulação de processos I. Staudt, Paula B., Soares, Rafael de P., orient. II. Santos, Lea S., coorient. III. Título.

Agradecimentos

Em meio a um cenário tão atípico e incerto, agradeço à força maior que nos rege por permitir a realização deste grande sonho.

Aos meus pais, Rosi e Jairo, agradeço por me oportunizarem sonhar e fazer dos meus sonhos parte dos seus. Por me incentivarem, ao longo da vida, a enfrentar os desafios com coragem e persistência, sendo meu suporte e fonte de amor. Ao meu irmão Luís Henrique, simplesmente, por existir e por me inspirar a ser, a cada dia, uma pessoa melhor.

Agradeço às minhas avós, Lígia e Hélia, donas de corações admiráveis, por nunca medirem esforços para se fazerem presentes em cada passo dado e por me incluírem, sempre, em suas preces. Aos meus tios, Valdir e Sissi, agradeço pela acolhida na sua casa durante boa parte desta jornada, facilitando-a. Aos meus demais familiares, por todo apoio, carinho e incansável torcida.

Ao meu namorado, Lucas, sou grata por compartilhar os momentos felizes, e, sobretudo, por me amparar nos de angústia. Obrigada, também, pela compreensão, afeto e incentivo incessantes.

Aos amigos de longa data e aos que conquistei durante esta jornada, agradeço por torná-la mais leve, divertida e memorável. Às amigas que formaram comigo um lar, meu reconhecimento especial.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, à Escola de Engenharia e ao Departamento de Engenharia Química pela formação de excelência e pelas oportunidades de desenvolvimento além do aspecto técnico. Professores Paula e Rafael, obrigada pela disponibilidade e dedicação ao me orientarem na finalização deste ciclo.

À equipe de Engenharia de Processos de Q2, da Braskem, pela confiança em mim depositada, pelos ensinamentos compartilhados e pelo privilégio de conviver com profissionais extremamente talentosos. Em especial à minha líder educadora, Lea, por me conduzir na realização deste e entre outros trabalhos e pelo comprometimento com o meu desenvolvimento.

Resumo

Os compressores de gás de carga de unidades produtoras de compostos olefínicos são propensos ao fenômeno de incrustação (*fouling*). Este fenômeno é função da temperatura em que operam, bem como da presença de precursores de sujidades, em geral, compostos orgânicos. No decorrer da campanha destes equipamentos, ocorre a crescente deposição de polímeros, levando a perdas de potência - evidenciadas pelo aumento de dispêndio energético por tonelada de gás processada - elevando custos operacionais e de manutenção. A estratégia tradicional para mitigação deste fenômeno é o uso de óleos de lavagem, conhecidos como *wash oils*. Visando tornar a aplicação destes óleos mais acessível e recorrente, o presente trabalho buscou por correntes internas, na unidade de Químicos do RS da Braskem, com potencial de aplicação na formulação de um produto com qualidade desejada para este fim. Como características de referência foram utilizados os dos produtos comerciais Exx-Wash 210TM e Exx-Wash 240TM. O alto teor de aromaticidade e a faixa de temperaturas de ebulição requeridos foram norteadores da pesquisa, fato que levou à adoção de uma das torres do setor de fracionamento de compostos aromáticos como objeto de estudo. Tal iniciativa partiu das premissas de aliar a produção do novo produto à do solvente aromático produzido no topo do equipamento, atualmente comercializado, e de adotar um destino alternativo para parte da corrente oleosa, de fundo, então encaminhada para queima na área de utilidades. Utilizou-se como ferramenta computacional o simulador de processos iiSE, para reprodução do sistema de projeto original e com adição de retirada lateral. As avaliações permitiram concluir que é possível adicionar retiradas laterais à coluna, garantindo a produção de um *wash oil* com características semelhantes às sugeridas pelos produtos de referência, em diferentes estágios do equipamento. No entanto, haja visto interesse comercial no produto de topo produzido, deve-se monitorar a qualidade da respectiva corrente. Posicionando-se a retirada lateral no 14^o estágio contaríamos com uma capacidade produtiva de 13,7 t/dia de um *wash oil* de excelente qualidade para a unidade produtora. Em menos de 7 dias e meio, 100 t deste produto estariam disponíveis para aplicação nos compressores de gás de carga. Diariamente, 10,4 t, de óleo deixariam de ser destinadas à queima e o déficit causado na produção do solvente comercial seria da ordem de 3,26 t, sem prejuízos à sua qualidade. Recomenda-se que trabalhos futuros realizem o estudo de viabilidade técnica e econômica (EVTE), bem como de testes laboratoriais e em planta, para verificação da performance do produto formulado.

Palavras-chave: compressores, *fouling*, *wash oil*, simulação de processos

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
Lista de Símbolos	xi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Descrição do processo produtivo de olefinas	3
2.1.1 Descrição da área de compressão	4
2.2 Fenômeno de incrustação	5
2.2.1 Mecanismos de polimerização	6
2.2.2 Estratégias de mitigação de <i>fouling</i>	8
2.3 Curvas de destilação para caracterização de misturas	10
3 Metodologia	13
3.1 Torre fracionadora de aromáticos	13
3.1.1 Dados de projeto do sistema	15
3.2 Simulação da T01	16
3.2.1 Ferramentas computacionais	17
3.2.2 Componentes representativos do inventário da T01	17
3.2.3 Principais especificações da simulação	18
3.3 Simulação com inclusão da retirada intermediária	19
4 Resultados e Discussão	22
4.1 Validação do modelo simulado	22
4.2 Otimização da produção do óleo	24
4.2.1 Inserção de retiradas laterais	24
4.2.2 Avaliação das correntes WOil obtidas	26
4.2.3 Avaliação das correntes de topo	27
4.3 Acompanhamento das condições operacionais da T01	28
4.4 Escolha da localização ideal para a retirada lateral	31
4.4.1 Capacidade produtiva	32
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	34
5.1 Conclusões	34

Lista de Figuras

Figura 2.1	Fluxograma simplificado da área de compressão. Fonte: (ISLAM, 2011)	5
Figura 2.2	Imagem ilustrativa dos efeitos causados pelo fenômeno de <i>fouling</i> nos internos do compressor. Fonte: adaptado de Player et al. (2018) .	6
Figura 2.3	Reação de polimerização por radicais livres iniciada por peróxido. Fonte: Haan e Sullivan (2001)	7
Figura 2.4	Reação de polimerização por radicais livres iniciada termicamente. Fonte: (HAAN; SULLIVAN, 2001)	7
Figura 2.5	Condensação de Diels-Alder. Fonte: Haan e Sullivan (2001)	7
Figura 3.1	Fluxograma simplificado da torre fracionadora de aromáticos.	14
Figura 3.2	Representação gráfica da simulação com dados de projeto da coluna fracionadora estudada.	18
Figura 3.3	Representação gráfica das simulações com adição de retirada lateral.	21
Figura 4.1	Representação gráfica das vazões obtidas, para as correntes D, B e WOil, e da razão de refluxo R em cada caso simulado.	25
Figura 4.2	Pontos finais de ebulição (PFE) (a) e Pontos iniciais de ebulição (PIE) (b) da corrente WOil em cada caso simulado em comparação com a especificação dos produtos comerciais e com os limites aceitos para as propriedades.	26
Figura 4.3	Aromaticidade da corrente WOil (a) e ponto de ignição (b) em cada caso simulado comparado com o limite inferior (LI) especificado para as propriedades.	27
Figura 4.4	Teor de difenilas (a) e de C8 aromáticos (b) no produto de topo D a cada caso simulado em comparação com os limites máximos aceitos para estas propriedades.	28
Figura 4.5	Teor de C9 aromáticos (a) e teor de compostos não-aromáticos (b) no produto de topo D a cada caso simulado.	28
Figura 4.6	Perfis de vazões internas da coluna (L/V) com retiradas laterais comparadas à simulação de projeto.	29
Figura 4.7	Perfis de temperatura referentes à simulação de projeto e com adição de retirada lateral nos diferentes casos estudados.	30
Figura 4.8	Gráfico representativo da energia requerida no refeedor (a) e condensador (b) para as configurações de projeto e com retirada lateral.	31

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Comparação entre alguns dos parâmetros de qualidade dos produtos Exx-Wash 210 TM e Exx-Wash 240 TM (EXXONMOBIL, 2017)	9
Tabela 2.2	Limites inferiores e superiores dos principais parâmetros de qualidade do Exx-Wash 210 TM (EXXONMOBIL, 2016a)	9
Tabela 2.3	Limites inferiores e superiores dos principais parâmetros de qualidade do Exx-Wash 240 TM (EXXONMOBIL, 2016b)	10
Tabela 2.4	Parâmetros para o cálculo da conversão entre as curvas TBP e ASTM D86 de acordo com a Equação 2.1.	12
Tabela 3.1	Principais limites de especificação da corrente D	15
Tabela 3.2	Composição e vazões mássicas das principais correntes da T01, conforme balanço material de projeto.	15
Tabela 3.3	Condições de temperatura e pressão das correntes da T01.	16
Tabela 3.4	Principais condições de projeto da T01.	16
Tabela 3.5	Composição detalhada das principais correntes da T01 conforme dados de projeto.	19
Tabela 4.1	Comparativo entre as composições da corrente de topo D obtida via simulação e as registradas no balanço material de projeto.	23
Tabela 4.2	Comparativo entre as composições da corrente de fundo B obtida via simulação e as registradas no balanço material de projeto.	23
Tabela 4.3	Temperaturas normais de ebulição dos componentes de carga da T01.	24
Tabela 4.4	Testes de simulação da coluna com retirada lateral (corrente WOil) nos pratos 5 a 16.	25
Tabela 4.5	Composição do <i>wash oil</i> produzido pela retirada lateral no 14° estágio da T01.	32
Tabela 4.6	Condições operacionais da coluna T01, após adição da retirada lateral no 14° estágio.	33

Lista de Símbolos

T_{10}	Temperatura no ponto de 10 % de amostra destilada	K
T_b	Temperatura normal de ebulição	°C
T_f	Temperatura de ignição	K

Siglas

AR	Água de resfriamento
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
EVTE	Estudo de viabilidade técnica e econômica
iiSE	<i>Industrial Integrated Simulation Environment</i>
KB	indicador de Kauri-Butanol
LI	Limite inferior
LS	Limite superior
PFE	Ponto final de ebulição
PIE	Ponto inicial de ebulição
PR	Peng-Robinson
R	Razão de refluxo externa
TBP	<i>True boiling point</i>
VS	Vapor de superalta pressão

Capítulo 1

Introdução

Os compressores de gás de carga de plantas petroquímicas produtoras de compostos olefínicos, como eteno e propeno, são propensos ao fenômeno de sujamento, conhecido como *fouling*. Este fenômeno é função da temperatura em que operam, bem como da presença de precursores de sujidades, em geral, compostos orgânicos.

À medida em que a campanha destes equipamentos se desenvolve, ocorre a crescente deposição de polímeros, levando a perdas de potência, evidenciadas pelo aumento de dispêndio energético por tonelada de gás processada. Além disso, paradas de máquina não programadas passam a ser necessárias, elevando a custos operacionais e de manutenção (HAQ et al., 1998).

A injeção de óleo de lavagem, popularmente chamado de *wash oil*, é parte da estratégia de controle de polimerização das plantas produtoras de olefinas da unidade de químicos do Rio Grande do Sul da Braskem. Aplica-se tal estratégia através de injeções contínuas ou intermitentes. Estudos realizados internamente, apontam que o óleo injetado de forma contínua possui características aquém das recomendadas para esta finalidade. Portanto, para um tratamento de excelência, costuma-se adquirir óleos de fornecedores externos, para injeções periódicas, o que envolve altos custos de aquisição e logísticos.

A fim de proporcionar lavagens intermitentes com maior frequência e qualidade, realizou-se uma pesquisa prévia com os seguintes propósitos: prospectar as composições comumente recomendadas por tradicionais fornecedores do mercado e avaliar a possibilidade de se produzir um produto com características similares, a par-

tir de correntes internas ao processo. Nesta ocasião, averiguou-se que uma torre de destilação da unidade, operante na área de fracionamento de aromáticos, possui inventário com potencial de aplicação na formulação do produto almejado.

Assim, o presente trabalho visa avaliar a inclusão de uma retirada lateral à coluna, para a produção de um *wash oil* capaz de substituir os óleos comerciais. Para atingir tal objetivo, os seguintes passos foram seguidos neste trabalho:

- prospecção dos parâmetros de qualidade de *wash oils* disponíveis comercialmente;
- identificação das correntes internas com potencial de aplicação na formulação de um produto com qualidade similar às prospectadas;
- montagem da simulação do processo, no *software* iiSE, e validação com os dados de projeto do sistema escolhido;
- proposta de inclusão de uma retirada lateral à coluna, a qual resulte em um produto de excelente qualidade;
- avaliação dos impactos causados ao sistema original pela inserção de tal retirada.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Descrição do processo produtivo de olefinas

Os principais produtos de interesse de uma unidade produtora de químicos básicos são os olefínicos eteno e propeno, compostos orgânicos constituídos por carbono e hidrogênio, que contêm ao menos uma ligação dupla entre carbonos. Embora possuam diferenças no que tange ao processamento e tecnologias, as plantas produtoras, em geral, são constituídas por cinco áreas: fornos, efluentes, compressão, área fria e área morna.

Na etapa de craqueamento, pelos fornos de pirólise, a matéria-prima é subdividida em moléculas de menor cadeia carbônica, devido a exposição a altas temperaturas. Entre os principais produtos originados estão: hidrogênio, metano, olefinas e aromáticos. Na área de efluentes, ocorre a recuperação dos cortes de maior peso molecular presentes no gás craqueado.

A área de compressão é responsável pela recuperação dos cortes pesados remanescentes no gás craqueado, e pelo fornecimento de energia ao gás que, nas áreas fria e morna, passará pela etapa de fracionamento. Nesta última etapa, a corrente gasosa é especificada como produto, ou seja, é purificada à concentração requerida para comercialização.

2.1.1 Descrição da área de compressão

O objetivo da área de compressão é elevar a pressão dos gases craqueados, separando os hidrocarbonetos leves, de cadeias com até quatro carbonos, das correntes de gasolina e de compostos contaminantes do processo - água, ácido sulfídrico e dióxido de carbono. A pressão conferida agirá como força motriz para o escoamento do fluido até a conclusão do processo produtivo e auxiliará no fracionamento dos hidrocarbonetos.

O compressor de gás de carga, principal equipamento da área, normalmente, é composto por 5 estágios de compressão em série e é acionado por uma turbina a vapor. Os três estágios iniciais compõem a chamada compressão primária e os dois últimos a compressão secundária.

Gradualmente, a cada estágio, os gases, que alimentam a área sob condições brandas de temperatura e pressão, são comprimidos. Entre cada etapa, há vasos de resfriamento que, além de favorecerem a compressibilidade, realizam a separação de substâncias condensáveis, minimizando o arraste de líquido para os estágios subsequentes, os quais retornam à área de efluentes.

Com a finalidade de retirar H_2S e CO_2 , presentes na corrente originada do craqueamento, na fronteira entre a compressão primária e secundária, ocorre o tratamento cáustico. A remoção desses compostos se faz necessária uma vez que o H_2S é venenoso para os catalisadores dos reatores à jusante do processo e o CO_2 pode congelar na área de fracionamento a frio, obstruindo linhas e equipamentos.

Os gases craqueados, provenientes das torres de lavagem cáustica, são comprimidos nos dois últimos estágios de compressão, de forma análoga aos três primeiros. Nesta seção ocorre a separação de compostos de cadeias longas remanescentes, os quais são destinados às áreas apropriadas ao seu processamento e, também, a secagem do gás comprimido, finalizando o processo de compressão. Resultante desta etapa, tem-se, essencialmente, gases comprimidos desde o H_2 até o C_4 , com traços de C_4^+ .

A Figura 2.1 mostra de forma simplificada o processo de compressão descrito.

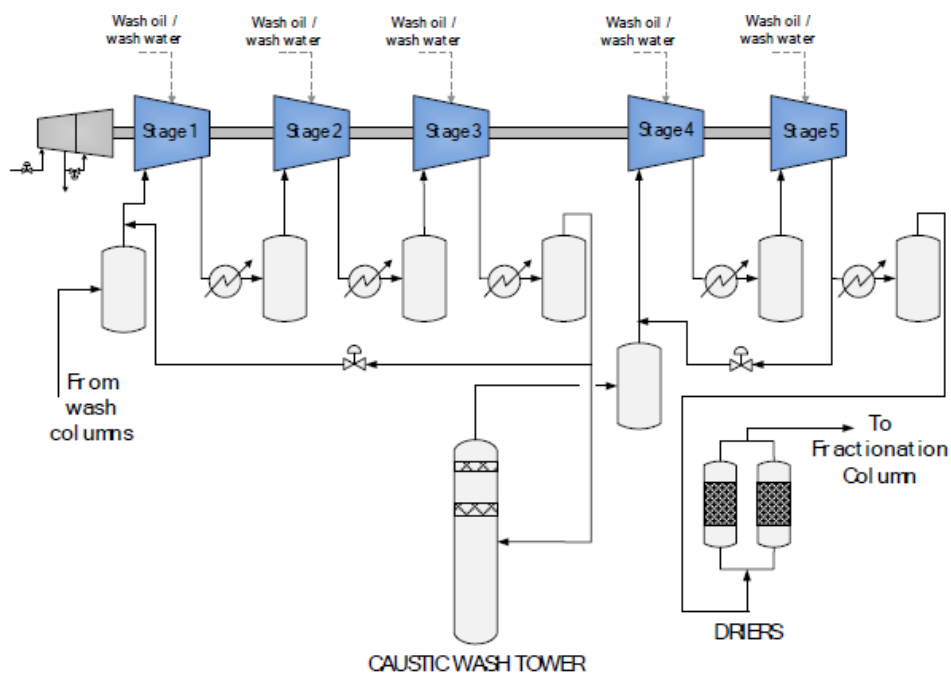


FIGURA 2.1. Fluxograma simplificado da área de compressão. Fonte: (ISLAM, 2011)

2.2 Fenômeno de incrustação

O fenômeno de incrustação, também chamado de *fouling*, nos compressores de gás de carga, resulta majoritariamente de reações de polimerização e condensação, as quais envolvem materiais precursores, presentes no gás craqueado, que se polimerizam e se depositam na superfície interna dos compressores e resfriadores inter estágios (HAAN; SULLIVAN, 2001). Estas reações, que causam prejuízos tanto de custo energético quanto de produção à unidade produtora de olefinas, manifestam-se através da redução da eficiência da máquina e do *head* produzido pela mesma. Na Figura 2.2 é ilustrado o efeito causado pelas incrustações nos internos de um compressor.

Segundo Snider (2007), para suprir tais efeitos negativos, costuma-se elevar a velocidade operacional do compressor, sob forma de manter as pressões operacionais do sistema, requerendo maior entrega energética das turbinas propulsoras, que passam a consumir maior quantidade de vapor por tonelada de gás craqueado. Nota-se, pois, o papel limitante das turbinas na supressão dos impactos causados pelos mecanismos de *fouling*. O autor ressalta que, sendo a turbina insuficiente para suprir tais efeitos, aumenta-se a pressão de sucção do primeiro estágio de compressão, o que, portanto, requer o aumento da pressão de operação dos fornos de pirólise, elevando a severidade

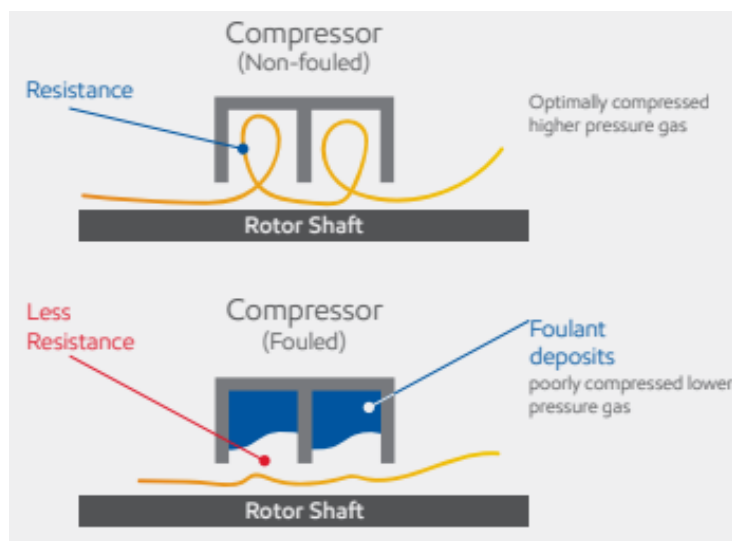


FIGURA 2.2. Imagem ilustrativa dos efeitos causados pelo fenômeno de *fouling* nos internos do compressor. Fonte: adaptado de Player et al. (2018)

do sistema e diminuindo a seletividade para a produção de eteno.¹

2.2.1 Mecanismos de polimerização

Segundo Haan e Sullivan (2001), as reações de polimerização por radicais livres são as principais responsáveis pelo fenômeno, enquanto que as de condensação por Diels-Alder são responsáveis em menor escala.

Conforme ilustrado pelos mecanismos das Figuras 2.3 e 2.4, as reações de polimerização por radicais livres são iniciadas tanto pela decomposição de hidroperóxidos quanto pelo fornecimento de calor. Uma vez formado o radical livre, rápidas reações com monômeros presentes, a exemplo do butadieno, geram novos radicais. O novo radical continua a reagir com outros monômeros, desempenhando a etapa de propagação. Na medida em que a cadeia polimérica cresce, eleva-se seu peso molecular e, conseqüentemente, a insolubilidade (SNIDER, 2007; HAAN; SULLIVAN, 2001).

O mecanismo descrito pela Figura 2.5, embora em menor escala, contribui à

¹Por severidade, entende-se uma medida de conversão dos fornos. Esse fator está relacionado a diversas condições operacionais do equipamento, que incluem: qualidade de carga, nível de temperatura de saída da seção de radiação, pressão parcial dos hidrocarbonetos, relação entre vapor de diluição e hidrocarbonetos, tempo de residência no equipamento e pressão de sucção do primeiro estágio de compressão.

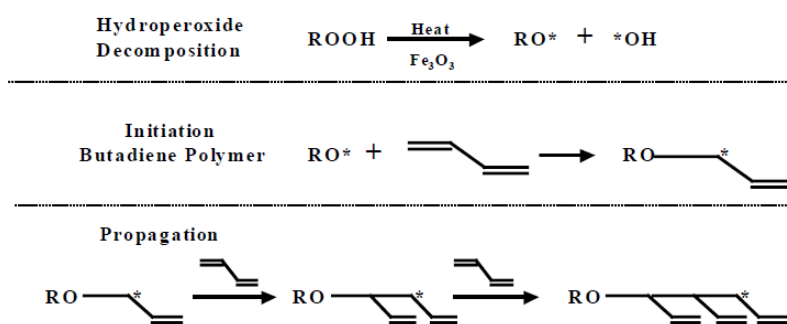


FIGURA 2.3. Reação de polimerização por radicais livres iniciada por peróxido. Fonte: Haan e Sullivan (2001)

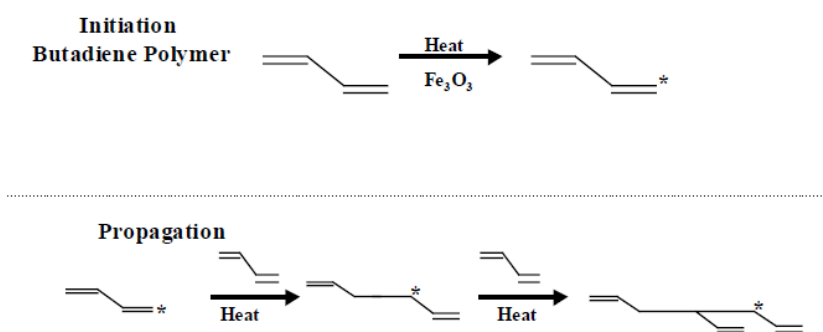


FIGURA 2.4. Reação de polimerização por radicais livres iniciada termicamente. Fonte: (HAAN; SULLIVAN, 2001)

formação de sujidades. Estas reações resultam na formação de materiais de alto peso molecular, que condensam na superfície interna das máquinas e são, gradualmente, desidrogenados, formando coque (HAAN; SULLIVAN, 2001).

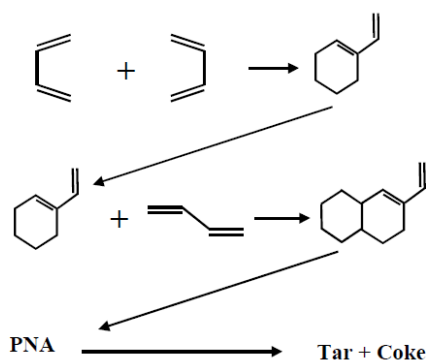


FIGURA 2.5. Condensação de Diels-Alder. Fonte: Haan e Sullivan (2001)

2.2.2 Estratégias de mitigação de *fouling*

Diversas estratégias são empregadas para mitigação de *fouling* em compressores de gás de carga, entre elas: injeção de óleo de lavagem (*wash oil*), injeção de água nas carcaças, injeção de inibidores poliméricos e a aplicação de revestimento interno (HAAN; SULLIVAN, 2001). A mais comum, entre as plantas produtoras de olefinas, é a injeção de *wash oil*, produto objeto de estudo do presente trabalho.

No que tange à injeção de *wash oil*, tal estratégia pode ser aplicada de forma contínua ou intermitente, de acordo com a realidade e tecnologia da planta produtora de olefinas. Contudo, é fundamental que se atente à qualidade do produto injetado, pois *wash oils* de baixa qualidade podem levar à introdução e ao depósito de impurezas nos internos dos compressores (SNIDER, 2007). Segundo Player et al. (2018), a qualidade, para efetivar a solubilização de hidrocarbonetos pesados, está pautada em três pilares, são eles: solvência, pureza e volatilidade.

A alta solvência do produto determina o potencial de remoção de depósitos. Este parâmetro é quantificado através da medição de aromaticidade, do indicador de Kauri-Butanol (Kb), e, também, do Ponto Misto de Anilina. Pelo valor de Kb se determina a agressividade do solvente na dissolução de determinados materiais. A partir do ensaio de ponto misto de anilina, verifica-se o potencial de solvência entre compostos os aromáticos, determinando a temperatura na qual ocorre a separação entre as fases (DUTSCHMANN et al., 2016).

A respeito da pureza, avalia-se o teor de goma, através da determinação do número de Bromo, uma vez que a sua formação pode promover novas superfícies para depósito de incrustações. Além disso, é recomendada a avaliação de ponto de nuvem, que indica a presença de ceras e asfaltenos, propensos à formação de polímeros e a determinação dos teores de cloretos orgânicos, sulfetos e sedimentos, pois tais compostos possibilitam a ocorrência de reações cruzadas e ocasionam na corrosão dos internos da máquina (PLAYER et al., 2018).

O pilar de volatilidade é embasado na determinação da curva de destilação do produto, sobretudo, nos pontos inicial (PIE), final (PFE) e com 50% de amostra desti-

lada. Este pilar indica se o *wash oil* permanecerá em fase líquida sob as condições de operação do equipamento. Deve-se atentar para produtos em condições extremas de pontos iniciais e finais de ebulição: sendo o *wash oil* de natureza muito leve, há a possibilidade de ocorrer a vaporização de seus componentes; *wash oils* com altos pontos finais de ebulição podem acarretar em depósitos nos internos do compressor. Ambas as condições corroboram para a ineficiência do produto (DUTSCHMANN et al., 2016).

As principais propriedades dos produtos Exx-Wash 210TM e Exx-Wash 240TM, os quais são comercialmente reconhecidos pela alta performance na mitigação de *fouling*, são comparadas na Tabela 2.1. Às avaliações que abrangem os três pilares de qualidade, são acrescentados valores sugeridos para o ponto de ignição do produto, essencial para que este seja transportado e armazenado de forma segura.

TABELA 2.1. Comparação entre alguns dos parâmetros de qualidade dos produtos Exx-Wash 210TM e Exx-Wash 240TM (EXXONMOBIL, 2017)

Propriedade	Exx-Wash 210 TM	Exx-Wash 240 TM	Unidade	Método
Aromaticidade	-	>99	wt%	GC1
	90	-	vol%	ASTM D1319
Ponto Misto de anilina	24	12	°C	ASTM D611
KB	89	100	-	ASTM D1133
Ponto de ignição	75	102	°C	ASTM D39A
PIE	196	229	°C	ASTM D86
PFE	278	285	°C	ASTM D86

Além disso, nas Tabelas 2.2 e 2.3, a empresa fornecedora dos dois produtos informa os limites inferiores (LI) e superiores (LS) das principais especificações.

TABELA 2.2. Limites inferiores e superiores dos principais parâmetros de qualidade do Exx-Wash 210TM(EXXONMOBIL, 2016a)

Propriedade	LI	LS	Unidade
Teor de aromaticidade	85	-	vol%
Ponto de ignição	62	-	°C
PIE	175	-	°C
PFE	-	315	°C

TABELA 2.3. Limites inferiores e superiores dos principais parâmetros de qualidade do Exx-Wash 240™ (EXXONMOBIL, 2016b)

Propriedade	LI	LS	Unidade
Teor de aromaticidade	98	-	vol%
Ponto de ignição	80	-	°C
PIE	200	-	°C
PFE	-	315	°C

2.3 Curvas de destilação para caracterização de misturas

A volatilidade é um dos pilares primordiais para avaliação da qualidade de um *wash oil*, e esta propriedade é avaliada através de determinados pontos da curva de destilação destes produtos. Segundo Riazi (2005), compostos puros possuem valores únicos e constantes de pontos de ebulição. No entanto, para misturas, a temperatura na qual ocorre a vaporização varia da temperatura de ebulição do componente mais volátil à do menos volátil. Portanto, os pontos de ebulição de uma determinada mistura podem ser representados pelos pontos de ebulição dos componentes nela presentes, de acordo com a sua composição. No caso de misturas de petróleo, que apresentam uma extensa gama de componentes, são comumente utilizadas curvas de destilação como forma de representação.

O método ASTM D86 (*American Society of Testing and Materials*) é um dos mais antigos e simples procedimentos utilizados para determinar características de frações de petróleo. O procedimento prescrito para este método, consiste na disposição de uma alíquota de 100 mL em um balão volumétrico, à pressão atmosférica, a qual é gradualmente vaporizada e recuperada em um condensador, representado por uma proveta graduada. Um termômetro é disposto entre estes instrumentos e leituras são registradas, à medida em que a fase vaporizada ascende o termômetro, formando gotículas a determinados volumes de líquido recuperado. Dada a formação da primeira gotícula na superfície do termômetro, a temperatura inicial de ebulição da amostra é registrada. A partir deste momento, a taxa de destilação é ajustada para 4,5 mL/min até que 5 mL da alíquota inicial deixem o balão volumétrico. A curva de destilação é, portanto, construída a partir do registro das temperaturas nas porcentagens de 0 a

100 %, a cada 5 % de volume destilado (SPIEKSMASMA, 1998; RIAZI, 2005).

No entanto, embora as temperaturas inicial e final de ebulição sejam as de maior interesse, o método ASTM D86 apresenta inconsistências para sua determinação, caso seja conduzido para misturas compostas de hidrocarbonetos de natureza muito leve ou muito pesada, uma vez que após o resfriamento o líquido condensado não apresenta o volume de 100 mL. Diz-se, portanto, que as fases iniciais e finais de vaporização não estão em estado estacionário, pois a taxa de vaporização não é igual à taxa de recuperação. Isso se deve ao fato de parte dos componentes mais voláteis presentes não condensarem, sendo considerados como perdas do processo e, também, pela existência de resíduo de vapor, referente a compostos pesados no aparato, ainda que toda a fase líquida tenha evaporado (SPIEKSMASMA, 1998).

Além das incertezas geradas por perdas e resíduos inerentes ao procedimento experimental, este método é impreciso para pesados cortes de petróleo, haja visto que altas temperaturas favorecem reações de craqueamento destes compostos, os quais passam a apresentar diferentes temperaturas de ebulição dos compostos originais presentes na mistura. Riazi (2005) afirma ainda que os efeitos do craqueamento são significantes em temperaturas acima de 350 °C, embora o método deva ser utilizado com cautela a partir de 250 °C .

O método True Boiling Point (TBP) é um procedimento mais robusto que o ASTM D86, porém que dispense mais tempo e custos operacionais. Embora este não possua um procedimento experimental padrão, em geral, envolve a utilização de uma coluna de destilação entre 15 e 100 pratos teóricos e altas razões de refluxo, entre 1 e 5, o que confere precisão ao experimento, gerando resultados que se aproximam de separações completas. Ressalta-se, que este procedimento considera, também, a degradação das frações de petróleo a altas temperaturas e, como forma de minimizar a distorção dos resultados obtidos, reduz gradualmente a pressão a 40 mmHg (RIAZI, 2005).

Métodos de interconversão entre as técnicas foram desenvolvidos, para que, a partir do método de destilação disponível, estime-se a temperatura correspondente ao método desejado. No caso da conversão da curva TBP em ASTM D86, ou vice-versa, o

método de Riazi-Daubert pode ser aplicado, conforme a seguinte equação:

$$TBP = a(ASTMD86)^b \quad (2.1)$$

onde os valores de a e b a serem utilizados variam conforme a quantidade vaporizada, conforme a Tabela 2.4.

TABELA 2.4. Parâmetros para o cálculo da conversão entre as curvas TBP e ASTM D86 de acordo com a Equação 2.1.

Volume (%)	a	b	Range ASTM D86 (°C)
0	0,9177	1,0019	20-320
10	0,5564	1,09	35-305
30	0,7617	1,0425	50-315
50	0,9013	1,0176	55-320
70	0,8821	1,0226	65-330
90	0,9552	1,011	75-345
95	0,8177	1,0355	75-400

Riazi (2005) aborda, também, a determinação de demais propriedades a partir da curva de destilação obtida experimentalmente via ASTM D86 ou estimada através da aplicação dos cálculos de interconversão. A exemplo, pode-se calcular pela Equação 2.2 o ponto de ignição de determinada mistura.

$$T_f = 15,48 + 0,70704(T_{10}) \quad (2.2)$$

onde T_{10} corresponde à temperatura, em Kelvin, observada quando 10 % de amostra se encontra vaporizada.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo são apresentadas as ferramentas utilizadas para a realização do trabalho e as considerações para a escolha da coluna de destilação a ser estudada para a produção do óleo de lavagem desejado.

Visando tornar a injeção de *wash oil* de excelente qualidade acessível e recorrente nos compressores de gás de carga da unidade produtora de olefinas, adotou-se como formulações de referência as dos produtos Exx-Wash 210TM e Exx-Wash 240TM e buscou-se por correntes internas com potencial de aplicação na formulação de um produto com qualidade similar. O alto teor de aromaticidade e o range de temperaturas de ebulição requeridos, foram norteadores da pesquisa, fato que levou à adoção de uma das torres do setor de fracionamento de compostos aromáticos como objeto de estudo.

3.1 Torre fracionadora de aromáticos

Nesta etapa do processo produtivo, são obtidos produtos como benzeno, tolueno, xileno, solvente aromático de corte de C_9 e uma corrente C_{10}^+ . A coluna escolhida como objeto de estudo produz solvente de corte C_9 ao topo que possui fins comerciais, e C_{10}^+ ao fundo, que é destinado à óleo combustível.

O sistema desta coluna é composto, originalmente, por uma coluna destiladora (T01), que contém 20 pratos, por um pré-aquecedor de carga (P01) e por um arranjo de condensação da corrente de topo, que abrange um resfriador (P02) e um vaso con-

densador (V01). A alimentação ocorre imediatamente acima do prato 4, através de uma corrente C_9^+ (F), originada ao fundo da torre de xilenos, que se mistura à uma fração recirculada da corrente de fundo (B02). A Figura 3.1 ilustra, simplificada, o fluxograma do processo.

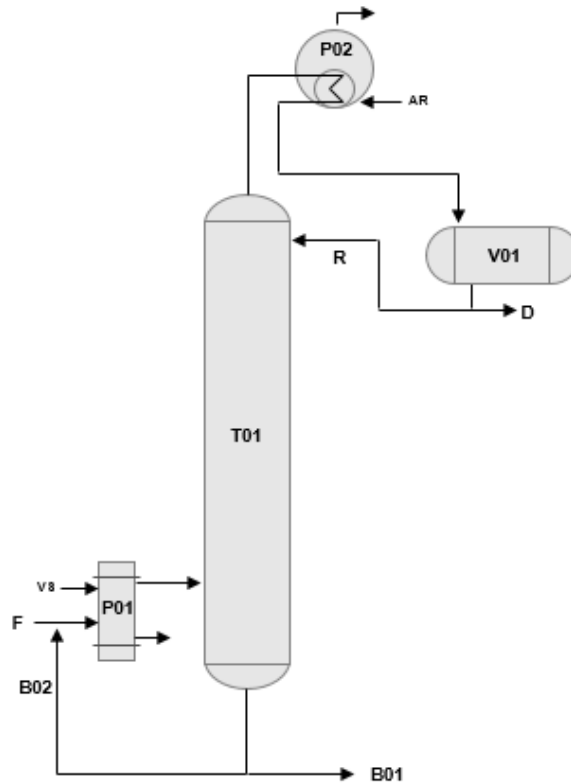


FIGURA 3.1. Fluxograma simplificado da torre fracionadora de aromáticos.

Operando analogamente a um condensador total, o sistema de topo da coluna recebe o produto de topo vaporizado, resfria-o com água de resfriamento (AR) e o condensa. Desta forma, origina-se o solvente de C9 aromático (D), do qual parte é enviada à estocagem e parte é utilizada como corrente de refluxo da fracionadora (R). Sob forma de controle de qualidade deste produto, a razão de refluxo que retorna ao equipamento demonstra-se uma importante variável operacional, pois a coloca a corrente condensada novamente em contato com os vapores da seção de enriquecimento e auxilia na remoção de possíveis compostos de menor volatilidade presentes no solvente condensado. Os principais parâmetros de qualidade do produto de topo da fracionadora são apresentados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. Principais limites de especificação da corrente D

Propriedades	% mássica
Não aromáticos	$\leq 1,2$
C8 aromáticos	$\leq 3,7$
C9 aromáticos	≥ 95
Difenilas	$\leq 0,1$

A corrente líquida obtida na seção de esgotamento da coluna é dividida de forma que parte é encaminhada à área de utilidades (B01) e parte é recirculada para a corrente de alimentação. Esta estratégia é aplicada como prevenção a possíveis incrustações na seção de fundo e como agente de otimização da troca térmica no pré-aquecedor de carga, o qual utiliza vapor de superalta pressão (VS) como fluido quente.

3.1.1 Dados de projeto do sistema

Registros do balanço material de projeto informam a composição das suas principais correntes. A Tabela 3.2 as descreve, de acordo com as identificações do fluxograma da Figura 3.1.

TABELA 3.2. Composição e vazões mássicas das principais correntes da T01, conforme balanço material de projeto.

Compostos	Composição (% mássica)		
	F	B	D
Etilbenzeno	0,03	-	0,04
p-Xileno	0,03	-	0,04
m-Xileno	0,05	-	0,08
o-Xileno	2,3	0,25	3,44
C9 saturado	0,69	0,93	0,54
C9 aromático	70,0	20,87	95,86
Difenilas	23,7	68,81	-
Aromáticos pesados	3,12	9,14	-
Vazões mássicas (kg/h)	1519,3	995	524,3

As demais informações referentes aos parâmetros operacionais seguem nas Ta-

belas 3.3 e 3.4.

TABELA 3.3. Condições de temperatura e pressão das correntes da T01.

	F	D	B	Unidade
Temperatura	244	80	190,1	°C
Pressão	2,03	1,13	1,4	kgf/cm ²

TABELA 3.4. Principais condições de projeto da T01.

		Localização	Unidade
Temperatura	80	Condensador	°C
	165,2	Topo	°C
	190,1	Fundo	°C
Pressão	1,28	Topo	kgf/cm ²
	1,40	Fundo	kgf/cm ²
ΔP	0,15	Topo - Condensador	kgf/cm ²
R	1,27	-	-

3.2 Simulação da T01

A comprovação da hipótese de se produzir o *wash oil* almejado nesta coluna, partiu da simulação aplicada aos dados de projeto do equipamento e da avaliação da possibilidade de se destinar as correntes de topo ou de fundo à injeção de *wash oil*. Na suposição de serem inadequadas, propõe-se a adição de uma retirada lateral à ela, de modo que a sua composição seja similar aos produtos de referência. Ressalta-se que a formulação de um *wash oil* de excelente qualidade, através de tal torre, tem o intuito de reduzir custos de aquisição e logísticos na compra de produtos externos, aliando a produção do solvente aromático comercializado e adotando um destino alternativo para parte da corrente oleosa, atualmente, encaminhada para queima na área de utilidades.

3.2.1 Ferramentas computacionais

Utilizou-se o simulador de processos iiSE (*Industrial Integrated Simulation Environment*) como ferramenta computacional, para reprodução do sistema da T01. O iiSE é um simulador de processos em estado estacionário baseado em tecnologias de soluções simultâneas, que proporcionam um conjunto flexível de especificações, desde que os graus globais de liberdade do modelo sejam respeitados (IISE, 2006). Desta forma, os pacotes de equipamentos disponíveis permitiram a simulação simplificada do sistema da fracionadora, facilitando a convergência e otimização do modelo. A Figura 3.2 traz a representação gráfica do sistema de projeto, em que as seguintes simplificações foram realizadas:

- Substituição do resfriador da corrente de topo e do vaso de refluxo por um condensador total com sub resfriamento.
- Adição de um refeedor, ao invés de um pré-aquecedor de carga com recirculação de produto fundo. Alteração que permitiu suprimir os 4 pratos abaixo da corrente de carga, uma vez que estes não promoviam a separação entre os componentes e, sim, seu acúmulo. O modelo simulado, conta, portanto com 16 pratos mais o condensador e o refeedor.

3.2.2 Componentes representativos do inventário da T01

Para especificação dos componentes de inventário no modelo, utilizou-se como referência o balanço material de projeto. Neste documento, conforme a Tabela 3.2, nem todos os compostos são identificados, mas sim, classificados pelos seus cortes e grupos funcionais aos quais pertencem. Os compostos saturados e aromáticos de corte C₉, bem como os difenílicos e aromáticos de natureza pesada, não são especificados no documento. Logo, recorreu-se aos registros laboratoriais de cromatografia aberta, de um ponto amostral localizado na corrente de topo da coluna, para identificar os componentes majoritários.

Dentre os compostos relatados no laudo de cromatografia aberta, o-etiltolueno, p-etiltolueno e n-propilbenzeno, apresentaram-se em maior quantidade, e foram esco-

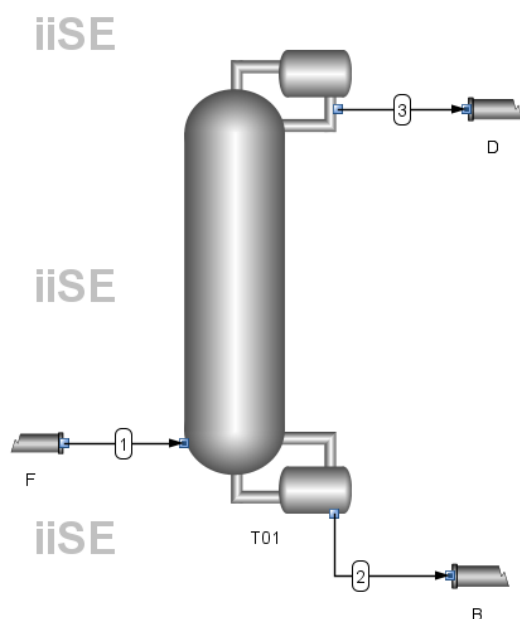


FIGURA 3.2. Representação gráfica da simulação com dados de projeto da coluna fracionadora estudada.

lhidos para representar a composição mássica do corte C9 aromático, a qual foi dividida igualmente entre os três componentes. O corte C9 saturado, seguindo a mesma premissa de escolha, é representado pelo n-nonano. No ponto amostrado, no entanto, inexistem compostos difenílicos e aromáticos pesados, para os quais, os componentes bifenil e antraceno foram escolhidos de forma empírica.

O detalhamento da composição utilizada para caracterizar as correntes da coluna T01 encontra-se na Tabela 3.5.

3.2.3 Principais especificações da simulação

A representação fidedigna do modelo simulado, depende que os graus globais de liberdade sejam satisfeitos, preferencialmente, através da especificação de parâmetros registrados na documentação de projeto do sistema. Soma-se a isso a escolha adequada de um modelo termodinâmico. Logo, para convergência da simulação, foi necessária a especificação de propriedades tanto da coluna quanto das correntes de processo. Para a T01 foram especificados os parâmetros da Tabela 3.4, com exceção das temperaturas de topo e fundo. No que tange as correntes, especificou-se a ali-

TABELA 3.5. Composição detalhada das principais correntes da T01 conforme dados de projeto.

Compostos	Composição (% mássica)		
	F	B	D
Etilbenzeno	0,03	-	0,04
p-Xileno	0,03	-	0,04
m-Xileno	0,05	-	0,08
o-Xileno	2,30	0,25	3,44
n-Nonano	0,69	0,93	0,54
o-Etiltolueno	23,3	6,96	31,95
n-Propilbenzeno	23,3	6,96	31,95
p-Etiltolueno	23,4	6,96	31,96
Bifenil	23,7	68,8	-
Antraceno	3,2	9,14	-

mentação de acordo com os dados de pressão e temperatura elencados na Tabela 3.3 e com a composição detalhada, expressa na Tabela 3.5. Além disso, foram informadas as vazões das correntes F e D, disponíveis na Tabela 3.2.

Para das propriedades termodinâmicas da mistura alimentada no sistema, optou-se pela aplicação da equação cúbica de estado de Peng-Robinson (PR), associada à regra de mistura clássica de van der Waals. Tal decisão foi pautada na natureza apolar dos compostos da corrente F e no fato de esta associação ser recomendada para uma ampla faixa de temperaturas e pressões.

3.3 Simulação com inclusão da retirada intermediária

No modelo que inclui a retirada intermediária na coluna de destilação foram mantidos especificações aplicados à simulação do projeto original, mencionados na Subseção 3.2.3. Como estratégia de definição do ponto ótimo de localização desta retirada, fez-se uso da ferramenta de otimização do iiSE aplicada manualmente a cada prato da torre, devido à impossibilidade de realização de uma análise de sensibilidade sem que se especifique a altura da corrente lateral. A formulação do problema de otimização exige as seguintes definições:

- Função objetivo: a qual representa a função matemática ou variável a ser otimizada.
- Restrições ao sistema: que determinam os critérios de qualidade ou segurança a serem seguidos.
- Variáveis de decisão: as quais serão manipuladas em benefício da função objetivo, dentro de uma determinada fronteira, onde, se respeitadas as restrições, será possível localizar o ponto ótimo.

Para o sistema estudado, optou-se pela maximização da vazão mássica de retirada lateral como função objetivo, utilizando como variáveis de decisão as vazões mássicas das correntes D e B e a razão de refluxo (R). A região de operação de tais variáveis livres é limitada ao range de 800 a 1000 kg/h e 50 a 1000kg/h, respectivamente, para D e B, e por valores de R entre 0,5 e 3. Tais limites foram definidos com o intuito de avaliar a performance do sistema ao produzir o novo *wash oil*, impactando de forma reduzida a produção de produto de topo e oportunizando um destino alternativo à corrente de fundo. Além da função objetivo e das variáveis de decisão citadas, foram aplicadas restrições de cálculo sob os vieses de manutenção da qualidade do produto de topo, das principais características de referência para o novo *wash oil* e do limite de operação da temperatura de fundo do equipamento. Assim, os seguintes critérios foram estabelecidos:

- Limites mínimos e máximos de detecção dos compostos difenílicos, de corte C8 e C9 aromáticos e C9 saturados, conforme explicitado na Tabela 3.1 para a corrente D.
- Para a corrente lateral, PIE mínimo de 175 °C, conforme o limite inferior do produto Exx-Wash 210; PFE mínimo de 285 °C, conforme o desejável para o produto Exx-Wash 240 e PFE máximo de 315 °C, conforme sugerido para ambos óleos comerciais. Vide Tabelas 2.1, 2.3 e 2.2.
- Limite máximo de 310 °C para a seção de fundo da fracionadora que corresponde à média da temperatura de fluido quente utilizado no refervimento da coluna.

A aplicação dos critérios restritivos na ferramenta de otimização é realizada através da inclusão de variáveis representativas. Caso o critério estabelecido não faça parte das variáveis padrão mostradas no iiSE, faz-se necessária a criação de uma variável especial de cálculo utilizando a ferramenta da calculadora. A exemplo, variáveis foram criadas com o intuito de acompanhar os parâmetros de qualidade da corrente de topo D. Sabe-se que entre eles está o teor de compostos de corte C₉, de natureza aromática, logo, criou-se a “C₉ Aro”, que corresponde à soma das frações mássicas dos compostos n-propilbenzeno, o-etiltolueno e p-etiltolueno.

De forma análoga, procedeu-se na calculadora da corrente WOil. Nessa, além de variáveis relativas à composição, aplicou-se os cálculos para estimação dos pontos iniciais e finais de ebulição e do ponto de ignição pela curva ASTM D86, uma vez que os valores informados pelo *software* são dados de acordo com o método TBP. A Figura 3.3 ilustra o sistema simulado, bem como as calculadoras adicionadas para cada corrente.

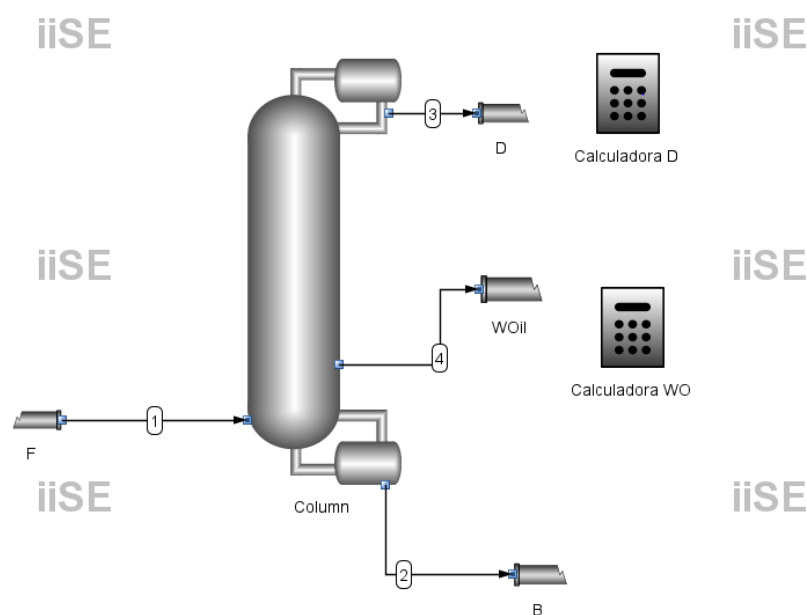


FIGURA 3.3. Representação gráfica das simulações com adição de retirada lateral.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes à validação da simulação com dados de projeto e os resultados da aplicação da ferramenta de otimização para a adequação dos parâmetros operacionais da coluna à produção do óleo de lavagem desejado.

4.1 Validação do modelo simulado

A partir das especificações mencionadas na Subseção 3.2.3, comparou-se as composições das correntes D e B resultantes da simulação com os dados informados no balanço material, conforme mostram as Tabelas 4.1 e 4.2.

Nota-se na análise comparativa das composições das correntes, algumas diferenças entre os valores de projeto e simulados, as quais não são consideradas significativas, tendo em vista a presença de compostos isômeros entre si e a possibilidade de rearranjos nas cadeias carbônicas.

Além das composições das correntes, avaliou-se as temperaturas obtidas em cada estágio da coluna. Foi verificado que as temperaturas dos estágios 2 e 17, representantes das seções de topo e fundo, respectivamente, estão de acordo com os dados de projeto, disponíveis na Tabela 3.4. Logo, considera-se o modelo representativo do sistema nas condições de projeto.

A hipótese de inclusão da retirada lateral na torre de destilação, perpassou, pre-

TABELA 4.1. Comparativo entre as composições da corrente de topo D obtida via simulação e as registradas no balanço material de projeto.

Componentes	Corrente D (% mássica)		
	Balanço material	Simulação	Erro relativo (%)
Etilbenzeno	0,04	0,04	0,0
p-Xileno	0,04	0,04	0,0
m-Xileno	0,08	0,08	0,0
o-Xileno	3,44	3,42	0,6
n-Nonano	0,54	1,01	87
o-Etiltolueno	31,95	30,54	4,4
n-Propilbenzeno	31,95	32,34	1,2
p-Etiltolueno	31,96	32,53	1,8
Bifenil	-	0,0	-
Antraceno	-	0,0	-

TABELA 4.2. Comparativo entre as composições da corrente de fundo B obtida via simulação e as registradas no balanço material de projeto.

Componentes	Corrente B (% mássica)		
	Balanço material	Simulação	Erro relativo (%)
Etilbenzeno	-	0,0	-
p-Xileno	-	0,0	-
m-Xileno	-	0,0	-
o-Xileno	0,25	0,27	8,0
n-Nonano	0,93	0,06	94
o-Etiltolueno	6,96	9,64	39
n-Propilbenzeno	6,96	6,24	10
p-Etiltolueno	6,96	5,86	16
Bifenil	68,8	68,8	0,0
Antraceno	9,14	9,13	0,1

viamente, a avaliação dos pontos normais de ebulição dos compostos de maiores frações mássicas presentes nas correntes D e B. Na possibilidade destes valores estarem na faixa sugerida para os produtos Exx-Wash 210TM e Exx-Wash 240TM, o estudo poderia ser voltado ao reaproveitamento destas correntes. A Tabela 4.3 relaciona as temperaturas normais de ebulição dos compostos presentes na mistura retiradas de Cheric (1995)

TABELA 4.3. Temperaturas normais de ebulição dos componentes de carga da T01.

Compostos	Tb (°C)	Compostos	Tb (°C)
Etilbenzeno	136,19	o-Etiltolueno	165,15
p-Xileno	138,37	n-Propilbenzeno	159,24
m-Xileno	139,12	p-Etiltolueno	162,05
o-Xileno	144,45	Bifenil	256,05
n-Nonano	150,82	Antraceno	341,85

Os dados obtidos, no entanto, descartam tal hipótese. Dado que a composição da corrente D é 95 % composta por o-etiltolueno, n-propilbenzeno e p-etiltolueno e seu range de temperaturas de ebulição aborda temperaturas da ordem de 159,24 a 165,15 °C, portanto, insuficientes para caracterizar um bom *wash oil*. No que tange à corrente B, esta é composta, majoritariamente por bifenil e antraceno, compostos demasiadamente pesados para suprir as características requeridas. Portanto, comprova-se a necessidade de adição da retirada lateral na coluna de destilação para alcançar os parâmetros adequados para o óleo desejado.

4.2 Otimização da produção do óleo

4.2.1 Inserção de retiradas laterais

Inicialmente foi testada de forma manual a inserção de retiradas laterais de líquido ao longo da coluna, porque o simulador iiSE não possui uma ferramenta de otimização mista-inteira (SAHINIDIS, 2019). Os testes iniciaram pelos pratos superiores da coluna. No entanto, a simulação com retirada nos 2 a 4, convergiram desrespeitando as restrições de qualidade impostas ao modelo, logo, foram desconsiderados da avaliação. Evidenciou-se o contrário na aplicação aos estágios subsequentes, de 5 a 16, os quais, para facilidade de identificação, serão mencionados nesta seção de acordo com a Tabela 4.4.

A Figura 4.1 permite comparar as vazões mássicas das correntes B, D e WOil e razão de refluxo R obtidas em cada caso simulado e, também, com as vazões previstas pelo projeto original.

TABELA 4.4. Testes de simulação da coluna com retirada lateral (corrente WOil) nos pratos 5 a 16.

Teste	Localização da corrente WOil	Teste	Localização da corrente WOil
Caso 1	5	Caso 7	11
Caso 2	6	Caso 8	12
Caso 3	7	Caso 9	13
Caso 4	8	Caso 10	14
Caso 5	9	Caso 11	15
Caso 6	10	Caso 12	16

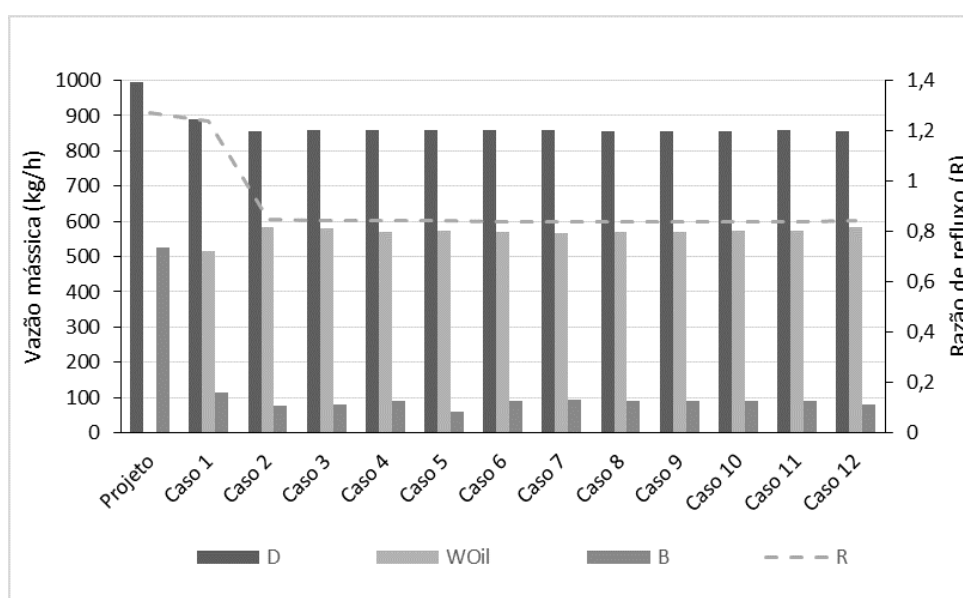


FIGURA 4.1. Representação gráfica das vazões obtidas, para as correntes D, B e WOil, e da razão de refluxo R em cada caso simulado.

As capacidades de produção do *wash oil* impactam de forma controlada a produção de produto D, com o benefício de reutilização da corrente de fundo, B, a qual apresenta reduções expressivas, com relação ao balanço de projeto original. Evidencia-se, a partir do exposto, que o caso 1 é o mais conservador com relação ao projeto quanto à capacidade de produção das correntes D e B e, também, da razão de refluxo resultante. Os demais apresentam maior divergência dos dados projetados e pequena variabilidade entre si. Esta primeira avaliação, no entanto, demonstra-se insuficiente para determinação da localização ideal da retirada lateral, a qual requer a avaliação da qualidade das correntes de topo e lateral e de critérios operacionais do sistema, feitos nas seções a seguir.

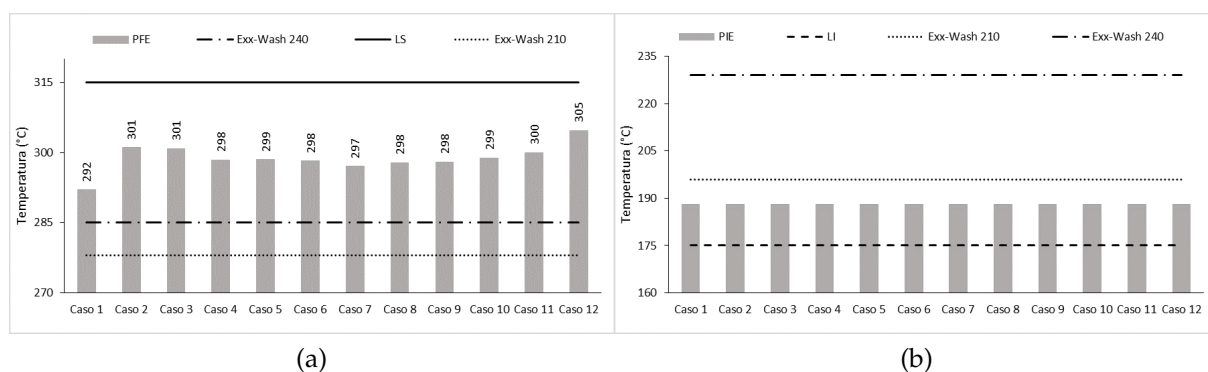


FIGURA 4.2. Pontos finais de ebulição (PFE) (a) e Pontos iniciais de ebulição (PIE) (b) da corrente WOil em cada caso simulado em comparação com a especificação dos produtos comerciais e com os limites aceitos para as propriedades.

4.2.2 Avaliação das correntes WOil obtidas

A curva TBP da corrente WOil, dada pelo iiSE, associada ao método de conversão de Riazi, Equação 2.1, permitiu a avaliação de um dos critérios de volatilidade propostos por Dutschmann et al. (2016), a cada teste realizado. Estimou-se, os pontos iniciais (PIE) e finais de ebulição (PFE) do produto, a 0 e 95 % de volume de destilado, respectivamente, e os resultados são mostrados na Figura 4.2.

Os casos simulados respeitam os critérios de restrição impostos para o produto lateral. Os PFEs apresentam valores próximos a 300 °C, superando, inclusive, o valor referente ao Exx-Wash 240TM. No que tange ao PIE, embora os valores modelados sejam inferiores aos dados pelos produtos de referência, os mesmos superam o limite inferior de especificação sugerido para o Exx-Wash 210TM, sendo em média de 188 °C.

Entre as características disponibilizadas pelos produtos de referência, estão a aromaticidade e o ponto de ignição. Logo, ainda que estas não tenham sido aplicadas à ferramenta de otimização como critérios restritivos, elas foram avaliadas. A Figura 4.3 apresenta os valores destas propriedades obtidos a cada caso simulado.

Nos casos avaliados, a aromaticidade superou o limite inferior de especificação, 98 %, dado pelo produto Exx-Wash 210TM e, também, o sugerido pelo Exx-Wash 240TM de que os valores devem ser superiores a 99 %. Para complementar a análise deste pilar, almeja-se realizar, em trabalhos futuros, os procedimentos experimentais que

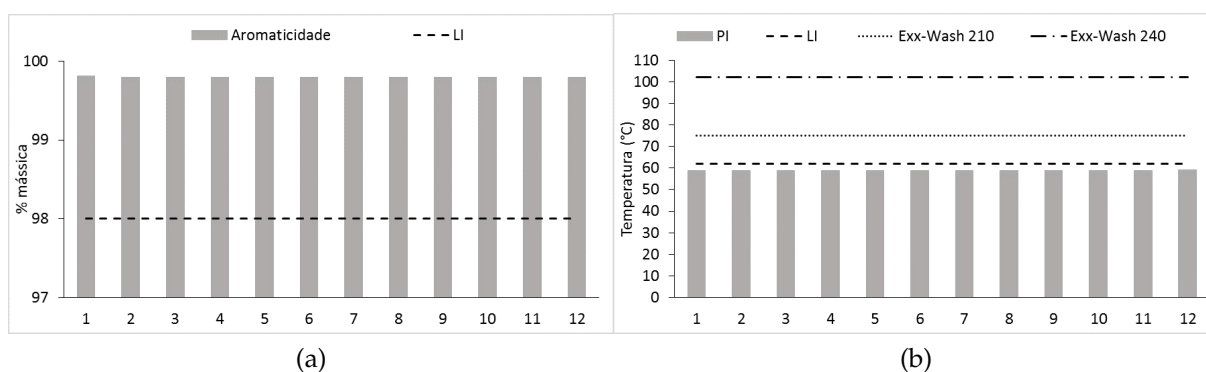


FIGURA 4.3. Aromaticidade da corrente WOil (a) e ponto de ignição (b) em cada caso simulado comparado com o limite inferior (LI) especificado para as propriedades.

determinam os valores de Kauri-Butanol e Ponto misto de anilina.

Os valores obtidos para o ponto de ignição, apresentaram-se muito próximos ao limite inferior estabelecido com base no de Exx-Wash 210TM. Ainda que não tenham atingido os limiares de referência, são considerados satisfatórios, tendo em vista as incertezas atribuídas à inexistência da composição exata da corrente e à necessidade de validação experimental do método de cálculo aplicado.

4.2.3 Avaliação das correntes de topo

Os critérios de especificação do produto de topo D foram monitorados, haja visto que esta corrente corrente é atualmente comercializada. As Figuras 4.4 e 4.5 expressam o comportamento das principais características acompanhadas, em cada caso simulado.

Os gráficos permitem observar que todos os casos respeitam as restrições impostas à corrente de produto D. Dentre eles, o teor de difenilas é o critério que sofre maior impacto pela mudança de localização da retirada lateral. Ou seja, quanto mais superior for a localização da retirada, maior a presença destes compostos no produto de topo. O exposto no caso 1 corrobora tal afirmação, ainda que este possua a maior razão de refluxo, parâmetro que age de forma a especificar produtos de topo. Além disso, os demais casos, que apresentam condições semelhantes entre si no que tange às vazões e razão de refluxo, expressam a tendência de redução de difenilas quanto

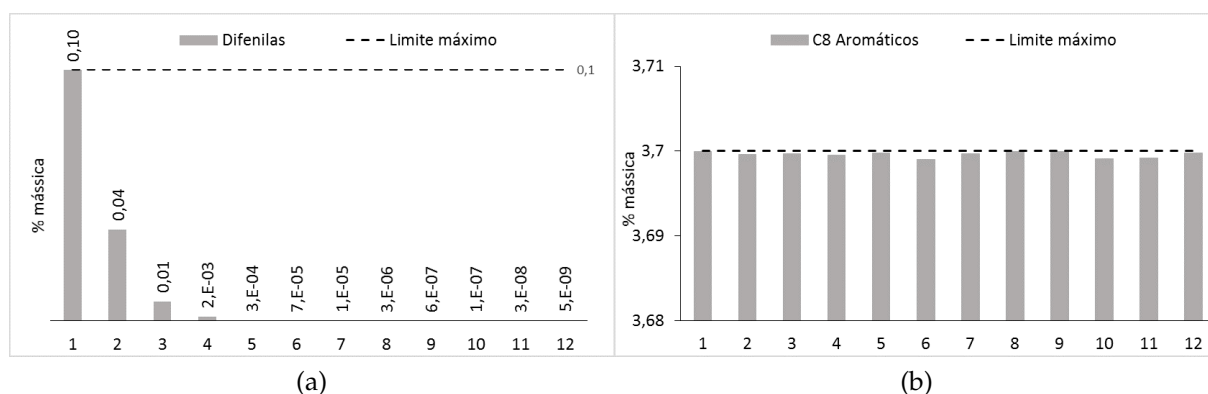


FIGURA 4.4. Teor de difenilas (a) e de C8 aromáticos (b) no produto de topo D a cada caso simulado em comparação com os limites máximos aceitos para estas propriedades.

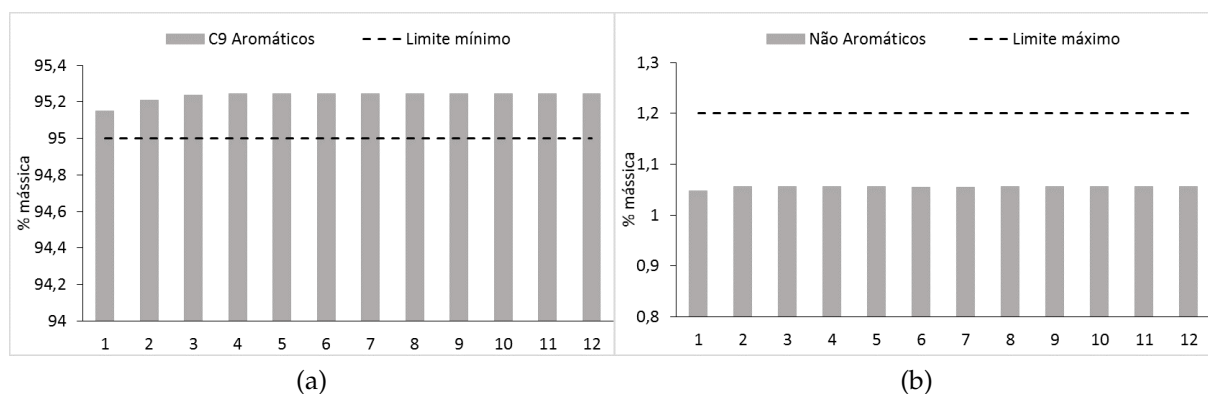


FIGURA 4.5. Teor de C9 aromáticos (a) e teor de compostos não-aromáticos (b) no produto de topo D a cada caso simulado.

mais inferior for a retirada lateral. As demais características, no entanto, são pouco impactadas pela localização desta corrente.

4.3 Acompanhamento das condições operacionais da T01

Segundo proposto por Roitman (2002), o grau de fracionamento possibilitado por uma coluna de destilação é determinado pelas vazões de líquido e vapor internas, L/V , que são geradas a partir da carga e do refluxo externo à coluna, R . Uma vez que a torre simulada é composta, majoritariamente, pela seção de enriquecimento, representada do estágio de carga ao de topo, quanto maior o refluxo externo que adentra

a seção, mais líquido descerá pela torre por unidade de massa de vapor que ascende, portanto, melhor será a separação, pois, nesta seção, a finalidade é reter compostos menos voláteis contidos nos vapores.

No entanto, a adição de retiradas laterais, causam perturbações na relação entre as vazões líquidas e vaporizadas circulantes, criando uma nova região no sistema, que agora é limitada pelo espaço entre a seção de topo e de retirada lateral e entre a retirada lateral e seção de fundo. As vazões líquidas nos pratos inferiores à retirada lateral, tornam-se menores do que as vazões localizadas acima dela, afetando, conseqüentemente, outros parâmetros operacionais à exemplo da temperatura. A Figura 4.6, expressa as relações L/V nos diferentes casos simulados.

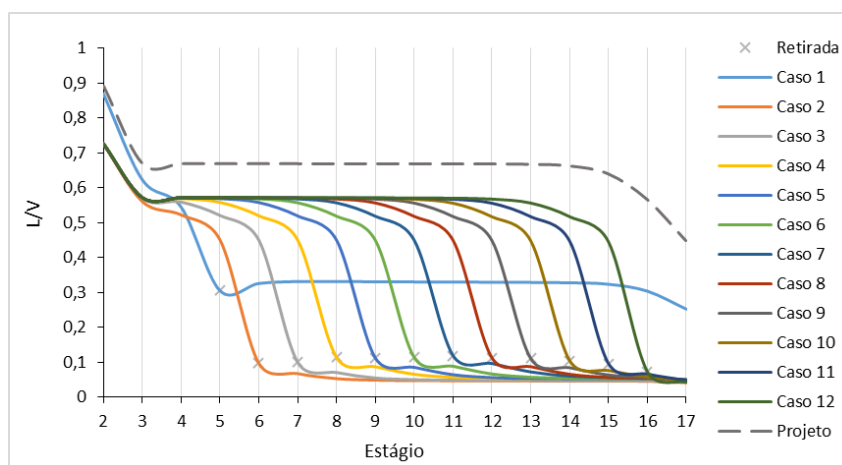


FIGURA 4.6. Perfis de vazões internas da coluna (L/V) com retiradas laterais comparadas à simulação de projeto.

O modelo de projeto e o caso 1 apresentam razões de refluxo externas similares e mais elevadas, em comparação aos demais casos. As discrepâncias entre os dois perfis de razões de refluxo internas, representados acima, ocorrem em decorrência da adição da retirada lateral ao caso 1, a qual altera a proporção L/V após o estágio 5, tornando-a menor nos pratos abaixo da retirada. Os demais casos exercem a mesma dinâmica descrita para o caso 1, porém, apresentam menor proporção L/V, tanto na seção superior à retirada quanto na inferior. Isso se deve por operarem a menores razões de refluxo externo e maiores vazões de retirada lateral.

No que tange às avaliações acerca dos perfis de temperatura, reitera-se que um

dos critérios que compõem as restrições ao modelo simulado é o de temperatura da seção de fundo da coluna, que deve ser inferior a 310 °C. Tal valor é embasado na média correspondente ao fluido quente utilizado para refervimento do sistema. Além disso, que a temperatura de sub resfriamento do condensador e as pressões de topo e fundo são variáveis fixadas no modelo simulado. Dito isso, estima-se que as temperaturas intermediárias às seções de topo e fundo, variem entre os ranges de ponto de saturação do sistema, nas respectivas pressões estabelecidas. A Figura 4.7 mostra os perfis de temperatura ao longo da coluna para cada teste realizado. As demarcações em "x" representam a localização da retirada lateral.

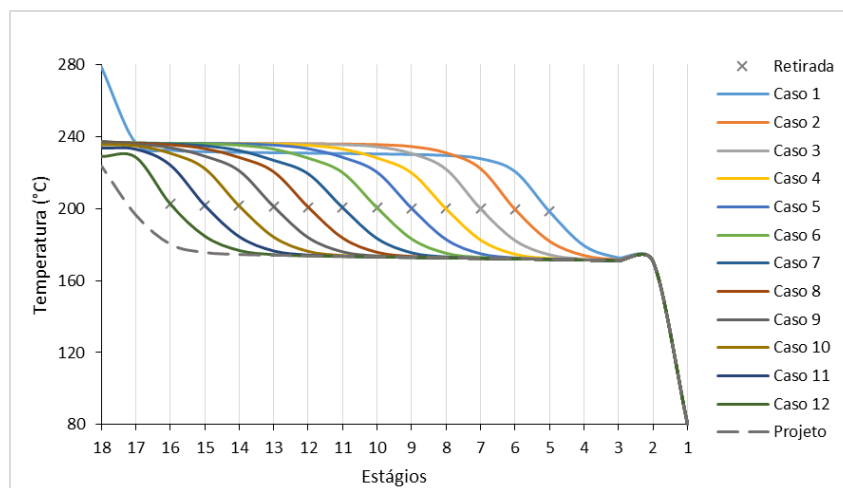


FIGURA 4.7. Perfis de temperatura referentes à simulação de projeto e com adição de retirada lateral nos diferentes casos estudados.

Nota-se que o efeito causado pela adição de retiradas laterais consiste na exigência de que a coluna opere a temperaturas mais elevadas ao longo dos estágios de fracionamento, possibilitando assim, o cumprimento das especificações do novo *wash oil*. Acredita-se, portanto, que a elevada temperatura de fundo do caso 1, seja resultante de tal exigência, pois, para que as condições da corrente D e de óleo de lavagem sejam satisfeitas, componentes menos voláteis devem estar presentes no estágio 5, tornando a mistura de produto de fundo mais concentrada em compostos pesados.

De forma complementar às avaliações dos perfis de temperatura e vazões internas, avaliou-se o impacto na energia requerida aos refervedores. Dado que as razões L/V ao longo da coluna são sensíveis às vazões de retirada de produtos laterais e que

o grau de fracionamento abaixo do estágio de retirada se torna menor, o fornecimento energético é, também, reduzido. Da Figura 4.8 é possível inferir a brusca redução na energia requerida no refeedor ao se adicionar retiradas laterais com altas vazões. A tendência apresentada graficamente, assemelha-se à formada pelos pontos que demarcam a o estágio de retirada lateral, na Figura 4.6, o que reforça a relação existente entre a redução do grau de fracionamento, com a de energia.

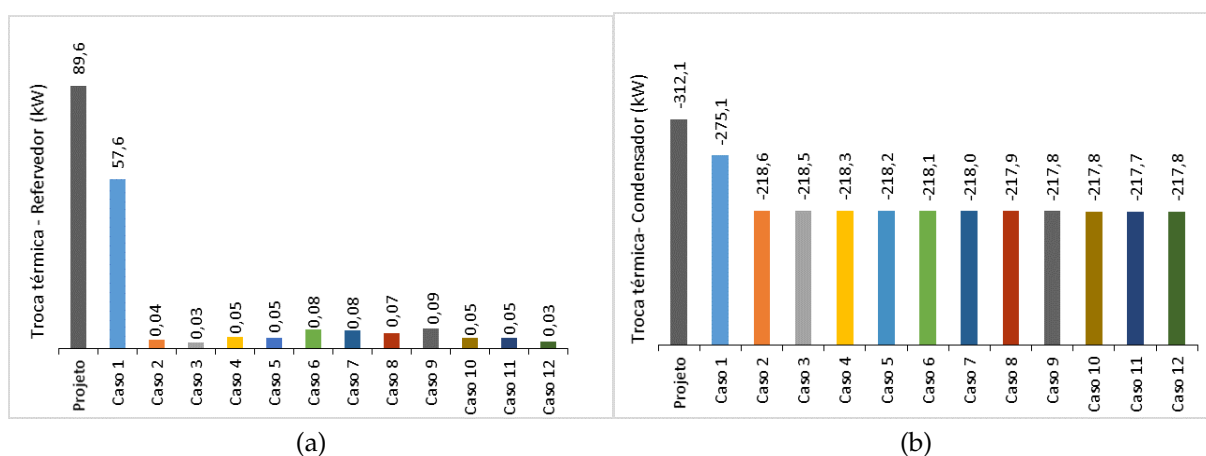


FIGURA 4.8. Gráfico representativo da energia requerida no refeedor (a) e condensador (b) para as configurações de projeto e com retirada lateral.

Sob o viés do desempenho do condensador total, dada a similaridade entre as razões de refluxo dos casos 2 a 12, não são observadas mudanças significativas de cunho energético. A simulação de projeto e o caso 1, por apresentarem maiores razões de refluxo, requerem maior troca térmica no sistema de condensação.

4.4 Escolha da localização ideal para a retirada lateral

Das análises realizadas, observa-se que nos casos em que a retirada é aplicada a estágios inferiores, opera-se com maior margem de segurança com relação ao limite máximo de difenilas permitidas na corrente D, pois, a partir do sexto caso, o percentual de bifênil tende a zerar. Considerando a oportunidade de aliar a formulação de um *wash oil* de excelente qualidade à redução energética no refervimento, os casos 10, 11 e 12 são os que se destacam.

Sob o viés da qualidade do produto almejado, os pontos finais de ebulição do *wash oil* produzido nos casos 11 e 12, por estarem localizados nos dois últimos estágios do equipamento, apresentam tendência à elevação. Ainda que estes valores não ultrapassem o limite superior de especificação das referências, 315 °C, revela-se prudente a aplicação da retirada lateral em estágios superiores. Portanto, optou-se pelo caso 10, o qual abrange todas as considerações.

4.4.1 Capacidade produtiva

O produto resultante da retirada lateral no 14° estágio da coluna apresenta a composição mostrada na Tabela 4.5.

TABELA 4.5. Composição do *wash oil* produzido pela retirada lateral no 14° estágio da T01.

Componentes	% mássica
Etilbenzeno	0,01
p-Xileno	0,01
m-Xileno	0,02
o-Xileno	0,84
n-Nonano	0,21
o-Etiltolueno	15,5
n-Propilbenzeno	12,7
p-Etiltolueno	12,3
Bifenil	56,7
Antraceno	1,6

Uma vez definido o estágio para a retirada do óleo de lavagem, evidenciou-se possíveis melhoras na operação do equipamento. As principais variáveis otimizadas da T01, em benefício da formulação do novo produto, estão registradas na Tabela 4.6.

Conclui-se, portanto, que posicionando a retirada lateral no 14° estágio da torre de fracionamento de aromáticos, contaria-se com uma capacidade produtiva de 13,7 t/dia de um *wash oil* de excelente qualidade para a unidade produtora. Em menos de 7 dias e meio, 100 t estariam disponíveis, quantidade adquirida na última aplicação

TABELA 4.6. Condições operacionais da coluna T01, após adição da retirada lateral no 14º estágio.

T01		Unidade
Estágio de retirada lateral	14	-
Razão de refluxo	0,84	-
Vazão mássica - D	857,2	kg/h
Vazão mássica - Woil	571,8	kg/h
Vazão mássica - B	90,4	kg/h
Q reboiler	0,047	kW
Q condensador	-217,8	kW

de produtos disponíveis comercialmente. Diariamente, 10,4 t, de óleo deixariam de ser destinadas à queima e o deficit causado na produção de produto D seria da ordem de 3,3 t. Soma-se a isso, a redução do consumo energético do sistema.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

Validado o modelo simulado com os dados do projeto original da T01 e confirmada a hipótese de adição de uma retirada lateral, a metodologia adotada na adequação dos parâmetros operacionais da coluna revela-se eficiente. Conclui-se que é possível se obter um *wash oil* de excelente qualidade, para compor a estratégia de mitigação do fenômeno de *fouling* nos compressores de gás de carga da unidade produtora de olefinas.

Adicionando-se a retirada lateral ao 14º estágio, em aproximadamente uma semana, 100 t de um produto com características similares ao Exx-Mobil 210TM e ao Exx-Mobil 240TM, reconhecidos por suas altas performances, estariam disponíveis para aplicação. Tal capacidade produtiva é aliada à produção de um produto de topo comercializado pela empresa e à redução da corrente de fundo, que é atualmente encaminhada para queima na seção de utilidades. Ainda, evidencia-se a oportunidade de redução do consumo energético do equipamento.

Recomenda-se que trabalhos futuros realizem a amostragem da corrente de alimentação da coluna, para verificação dos componentes de inventário e a validação do procedimento realizado no presente trabalho. Após, sugere-se a realização do estudo de viabilidade técnica e econômica (EVTE), bem como de testes laboratoriais, pautados em todas as avaliações previstas pelos três pilares de qualidade, e em planta, para a verificação da performance do produto formulado.

Referências Bibliográficas

- CHERIC. *Pure components properties*. 1995. Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/kdb/>>.
- DUTSCHMANN, D.; HARRISON, M.; YANG, Y. Conference presentation, *Compressor Wash Oil supply in a light feedslate environment*. 2016. Disponível em: <https://www.exxonmobilchemical.com/-/media/chemicals/kl-media-assets/2018/05/17/11/02/cwo_conference_paper_compressor_wash_oil_enpdf.pdf?la=en>.
- EXXONMOBIL. *Exx-Wash 210 Sales specification*. 2016. Disponível em: <<https://www.exxonmobilchemical.com/en/chemicals/webapi/dps/v1/datasheets/130000101516/1/en>>.
- EXXONMOBIL. *Exx-Wash 240 Sales specification*. 2016. Disponível em: <<https://www.exxonmobilchemical.com/en/chemicals/webapi/dps/v1/datasheets/130000101515/1/en>>.
- EXXONMOBIL. *Keep your business in motion with Exx-Wash process oil*. 2017. Disponível em: <https://www.exxonmobilchemical.com/en/library/library-detail/2468/em_compressor_wash_oil_brochure_web>.
- HAAN, S. de; SULLIVAN, B. K. Overview of cracked gas compressor fouling: Theories and practices. In: *Proceedings of the 13th, Ethylene producers conference*. Houston, TX: American Institute of Chemical Engineers, 2001. (AIChE), p. 114–130.
- Multistage Centrifugal Compressor Fouling Evaluation at High Power Settings*, v. 3 de *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*, (Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air, v. 3). V003T07A002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1115/98-GT-053>>.
- IISE. *Simulador iiSE*. 2006. Disponível em: <<http://www.iise.ltd/pt/simulador-iise/>>.
- ISLAM, N. Conference presentation, *Cracked Gas Compressor Control Tutorial*. 2011. Disponível em: <<https://www.aiche.org/academy/videos/conference-presentations/cracked-gas-compressor-control-tutorial>>.
- PLAYER, M. J.; YANG, Y.; CONRAD, M.; DUTSCHMANN, D. Conference presentation, *Compressor wash oil impact on process gas compressor efficiency and vibration*. 2018. Disponível em: <https://www.exxonmobilchemical.com/en/library/library-detail/2415/cwo_conference_paper_compressor_wash_oil_en>.

- RIAZI, M. D. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. Philadelphia, PA: ASTM, 2005. ISBN 0803133618.
- ROITMAN, V. *Curso de Formação de Operadores de Refinaria: Operações Unitárias*. Curitiba, PR, 2002.
- SAHINIDIS, N. V. Mixed-integer nonlinear programming 2018. *Optimization and Engineering*, v. 20, n. 2, p. 301–306, abr. 2019.
- SNIDER, S. *Olefins plant cracker gas compressor fouling*. 2007. Disponível em: <www.digitalrefining.com/article/1000511>.
- SPIEKSMAN, W. Prediction of ASTM Method D86 Distillation of Gasolines and Naphthas according to the Fugacity-Filmmodel from Gas Chromatographic Detailed Hydrocarbon Analysis. *Journal of Chromatographic Science*, v. 36, 1998. ISSN 00219665.