

Recuperação do solvente utilizado no fracionamento do Light Cycle Oil

Palavras-Chave: Deep Eutectic Solvents, Extração, Light Cycle Oil.

Autores/as:

Anna Giulia Farias Ribeiro (FEQ/Unicamp)

Prof.^a Dr.^a Patricia Fazio Martins Martinez (FEQ/Unicamp)

INTRODUÇÃO:

Durante o refino do petróleo, para se obter as substâncias de interesse, são necessárias diversas operações físicas e químicas encadeadas, separando, com isso, frações e transformando-as em produtos de grande utilidade. [1] Uma dessas etapas é o Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC), onde há a formação de um produto intermediário, o *light cycle oil* (LCO), que é uma mistura de compostos aromáticos e alifáticos

A presença de aromáticos, de enxofre e de nitrogênio e a baixa concentração de cetanos impossibilitam a utilização da mistura como combustível (diesel), sendo necessária, portanto, uma etapa de separação. [3] Uma forma de executar tal procedimento é a partir de uma extração líquido-líquido, em que poderiam ser escolhidos líquidos iônicos para a função de solvente. No entanto, devido aos grandes volumes de solvente necessários para o processo e à sua toxicidade, sua utilização prejudicaria a realização da operação de separação que se tornaria muito cara.

Assim, estuda-se a possibilidade de utilizar, como alternativa, uma nova classe de solventes, os *deep eutectic solvents* (DES). Esse novo solvente é uma mistura de dois ou mais componentes geralmente sólidos que, numa dada temperatura, formam uma única fase com ponto de fusão mais baixo do que o previsto para uma mistura ideal [3]. Dessa forma, constitui-se um solvente líquido mais barato, mais fácil de ser produzido e menos tóxico, contribuindo positivamente para a realização de processos de extração. [4]

Portanto, neste trabalho, avaliou-se, via simulação, a recuperação do *Deep Eutectic Solvent* TBPB:LA no fracionamento do *Light Cycle Oil*. Para isso, considerou-se uma mistura modelo Tetralin:Dodecano para representá-la, sendo que o Tetralin foi empregado como representante dos aromáticos e o Dodecano dos alifáticos.

METODOLOGIA:

Para isso, primeiramente, pesquisamos na literatura propriedades físico-químicas e de equilíbrio de DES com o objetivo de, em seguida, realizar, utilizando o software Aspen, uma modelagem termodinâmica do processo com os dados obtidos. Busca-se também realizar uma análise de sensibilidade para avaliar como o sistema se comporta com a variação de seus parâmetros, razão solvente:alimentação e o número de estágios, de modo a se obter alta pureza e recuperação de aromáticos e alifáticos.

Primeiramente, foi definida a corrente de entrada, contendo as substâncias que serão separadas, posteriormente, com a introdução da extração líquido-líquido. Como em escala industrial essa corrente possui inúmeros componentes, foi necessário adotar uma corrente de alimentação modelo que concentra de forma genérica as características daquela corrente presente nos processos reais.

A corrente de alimentação foi definida como uma mistura 70% tetralin, representante dos aromáticos, e 30% dodecano, representante dos alifáticos, com vazão mássica de 500 Kg/h.

Em seguida, selecionou-se o DES composto por brometo de tetrabutílfosfônio (TBPB) e ácido levulínico (LA) numa relação de 1:4, uma vez que esta proporção, de acordo com a literatura, quando comparada a outras, proporcionou maiores valores de Coeficientes de Distribuição e Seletividade, contribuindo, assim, para uma melhor performance do processo de separação. [2]

Além disso, utilizar o LA agrega um caráter mais sustentável ao DES por ser um composto proveniente da biomassa, tornando, assim, o processo mais independente de fontes fósseis. [5]

Para realizar a regressão dos dados da literatura e encontrar os parâmetros de interação binária, considerou-se o modelo termodinâmico NRTL (*non-random two liquid*) e, como o solvente em questão não se encontrava no banco de dados, definiu-se o DES como pseudocomponente.

Feita a regressão, seguiu-se com a simulação, utilizando uma coluna de extração para a separação do Dodecano, outra para a separação do Tetralin, onde também se adicionou água, como anti-solvente. Em seguida, a corrente de saída resultante dessa operação é introduzida em um Vaso Flash, separando em duas correntes distintas de água e DES, que serão voltarão para as respectivas colunas de extração como reciclo, diminuindo a perda desses componentes.

a)

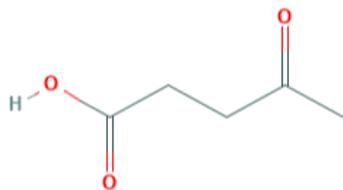


Figura 1: Fórmula estrutura do LA(a) e TBPB (b).

Fonte: PubChem

b)

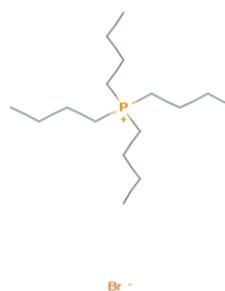


Tabela 1: Propriedades físico-químicas do DES formado por TPBP:LA (1:4) (a) e Dados de Equilíbrio líquido-líquido do sistema {Tetralin (1) + Dodecano (2) + TBPB:LA (1:4) (3)} à T= 30°C. (b)[3]

a)		b)					
Propriedades	Valor Numérico	Fase Refinado			Fase Extrato		
Temperatura Crítica (Tc) [K]	802,53	w_1^R	w_2^R	w_3^R	w_1^E	w_2^E	w_3^E
Pressão Crítica (Pc) [bar]	41,99	0,0000	0,9995	0,0005	0,0000	0,0002	0,9998
Volume Crítico (Vc) [cm ³ /mol]	428,67	0,9850	0,0000	0,0150	0,1500	0,0000	0,8500
Massa molar	160,8	0,1811	0,8162	0,0027	0,0318	0,0006	0,9676
Temperatura de ebulição [K]	518,15	0,2602	0,7367	0,0031	0,0457	0,0008	0,9535
Zc	0,2697	0,3552	0,6414	0,0034	0,0627	0,0009	0,9364
Ω	0,244	0,4468	0,5483	0,0049	0,0831	0,0010	0,9159
		0,5338	0,4605	0,0057	0,1002	0,0011	0,8987
		0,6381	0,3554	0,0065	0,1188	0,0013	0,8799

Simulação do processo de fracionamento do LCO.

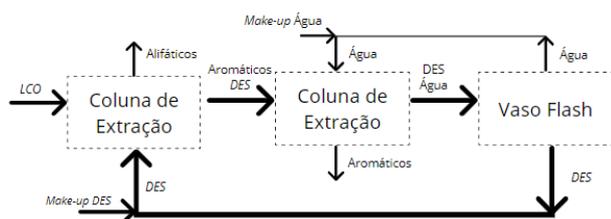


Figura 2: Esquema do processo de fracionamento do LCO.

Tabela 2: Parâmetros de Interação Binária Tetralin:Dodecano:DES.

i-j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	c_{ij}
1-2	3,46728	678,48	-900	0,86489
1-3	1,8235	-0,847712	1100	0,121955
2-3	9,02283	7,27381	-778,23	0,256993

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Modelo Termodinâmico:

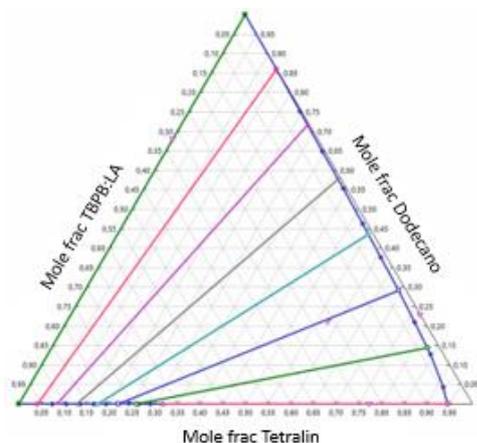


Figura 3: Diagrama Ternário obtido na regressão.

Tabela 3: RMSE de cada variável considerada pelo software.

Variável	RMSE
Temperatura	0
Pressão	0
Fase 1	
Fração mássica de Tetralin	0,00392
Fração mássica de Dodecano	0,00305
Fração mássica de TBPB:LA (1:4)	0,00255
Fase 2	
Fração mássica de Tetralin	0,00698
Fração mássica de Dodecano	$6,889 \cdot 10^{-5}$
Fração mássica de TBPB:LA (1:4)	0,00651

Análise de Sensibilidade da Primeira Coluna de Extração:

Influência da Vazão mássica de solvente e número de pratos da primeira coluna.

Farias et al., 2021 apresentou a análise de sensibilidade da primeira coluna de extração e, avaliando a influência da vazão mássica de solvente e o número de pratos, percebeu-se que a pureza e a recuperação de cada um dos componentes possuem comportamentos inversos dependendo da quantidade de solvente aplicada. Por exemplo, para altas vazões de solvente (entre 2500 e 2900 kg/h), a pureza de Tetralin é baixa, enquanto sua recuperação é alta. Dessa forma, para seguir com a etapa de recuperação do solvente, aplicou-se 2750 kg/h como a vazão do DES.

Em relação à influência do número de pratos, foi possível perceber que o processo não é tão sensível a sua variação, fazendo com que somente até 5 estágios teóricos se note um aumento significativo na pureza e na recuperação dos componentes de interesse. Assim, aumentar ainda mais esse número não apresentou melhora pronunciada na performance da separação, fazendo com se utilizasse 5 pratos para seguir com a etapa de recuperação do solvente.

Independentemente do número de pratos da coluna, o perfil do comportamento da recuperação e pureza de de Tetralin e Dodecano frente a variação da composição de entrada na coluna é muito parecido em colunas com 4, 5 e 6 estágios teóricos). Conforme se aumenta a fração mássica de Tetralin na corrente de alimentação, há um aumento na recuperação dessa substância e uma diminuição na recuperação de Dodecano. Além disso, o aumento da fração mássica de Tetralin também indicou uma maior pureza na corrente de saída.

Análise de Sensibilidade da Segunda Coluna de Extração:

Influência da Vazão do Anti-solvente e do Número de Pratos.

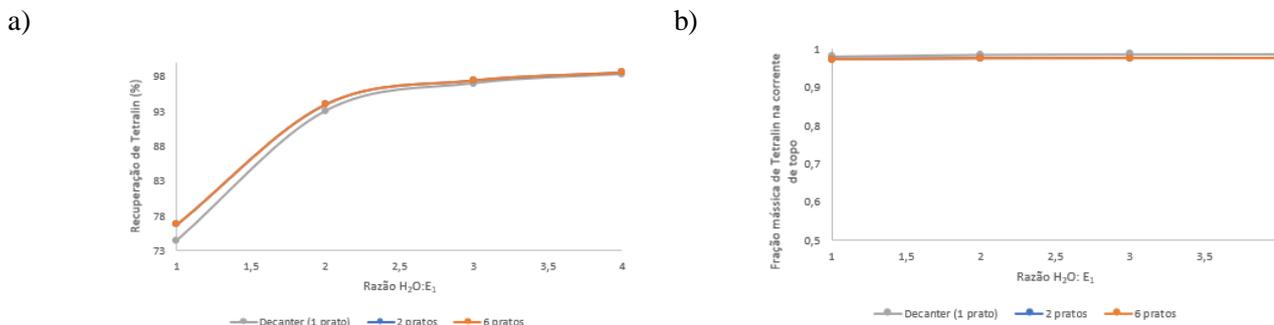


Figura 4: Influência da vazão de água e do número de pratos da segunda coluna na recuperação (a) e na pureza (b) de Tetralin.

Percebeu-se que, enquanto a pureza do Tetralin não é afetada com a variação do número de pratos ou de vazão do solvente, a recuperação do composto tem um comportamento diferente. A baixas vazões, essa porcentagem é muito afetada, não proporcionando uma separação efetiva. Além disso, a partir de uma proporção de 3,5:1 (H₂O:E₁), não há mudança significativa na porcentagem avaliada, sendo essa a vazão mínima de anti-solvente a ser empregada no processo. Em relação ao número de pratos, é possível notar que ela não afeta muito os resultados, sendo, portanto, um o número ideal para realizar a operação.

Influência da composição da corrente de alimentação da primeira coluna

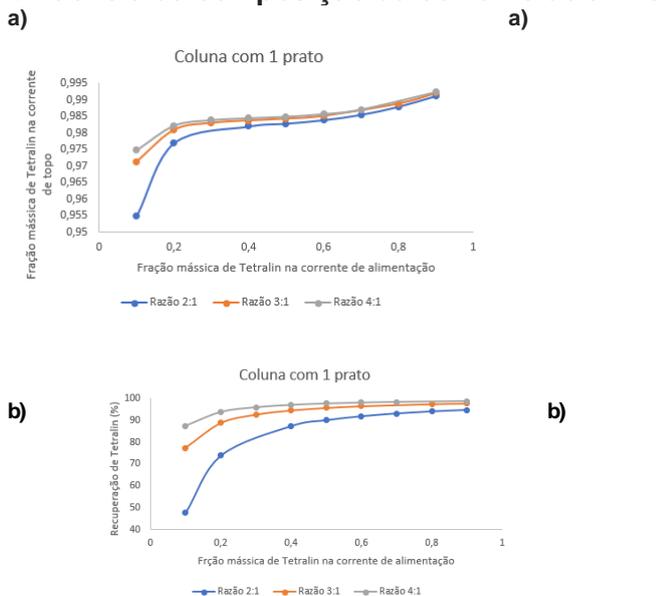


Figura 5: Influência da variação da composição na corrente de alimentação na fração mássica (a) e da recuperação (b) de Tetralin da corrente de topo numa uma coluna com um prato.

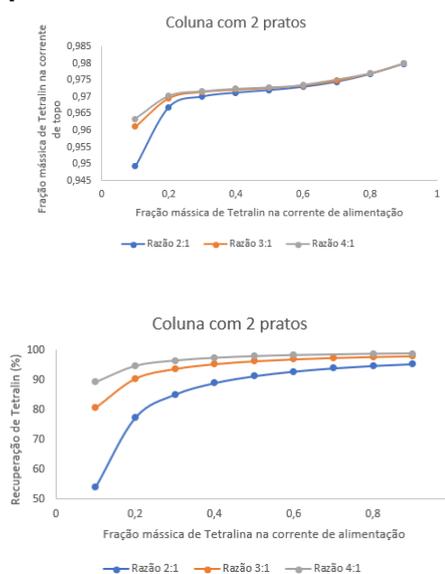


Figura 6: Influência da variação da composição na corrente de alimentação na fração mássica (a) e da recuperação (b) de Tetralin da corrente de topo numa uma coluna com dois pratos.

É possível observar que a pureza da corrente de topo tem um comportamento muito parecido entre colunas de um e dois pratos, apresentando um perfil crescente com o aumento da fração mássica de Tretalin na corrente de alimentação da primeira coluna. Além disso, esse aumento na fração mássica também acarreta numa maior recuperação do composto, sendo 0,5 o valor a partir do qual a quantidade recuperada de Tretalin é constante. Com isso, percebe-se que, se houver uma carga de menos rica em Tretalin, será necessário aumentar a quantidade de solvente utilizada no processo de modo a garantir que a recuperação do composto não seja prejudicada.

Avaliação do desempenho da segunda coluna considerando dois cenários diferentes: baixas e altas vazões de solvente TBPB:LA (1:4)

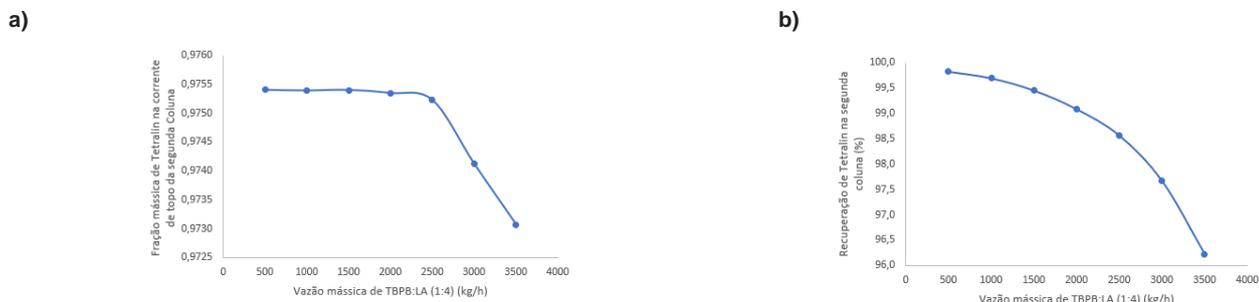


Figura 7: Influência da variação de solvente TBPB:LA (1:4) na fração mássica (a) recuperação de Tretalin (b) na segunda coluna de extração.

Realizou-se a avaliação do desempenho da segunda coluna considerando dois cenários: baixas vazões de TBPB:LA (1:4), que corresponde a uma faixa entre 500 e 2000 kg/h, e altas vazões de 2000 até 3500 kg/h. Com isso, percebe-se que tanto a pureza quanto a recuperação de Tretalin são maiores na primeira faixa de vazões, indicando que uma separação efetiva nesse equipamento. Assim, em baixas vazões de solvente, embora a primeira coluna não seja capaz de separar o Tretalin do Dodecano, o segundo equipamento é capaz de recuperar o primeiro composto e garantir alta pureza ao final da operação, diminuindo possíveis perdas. Isso comprova o bom funcionamento do equipamento, que cumpre sua função no processo.

Uma outra ótica em relação a influência do solvente no processo

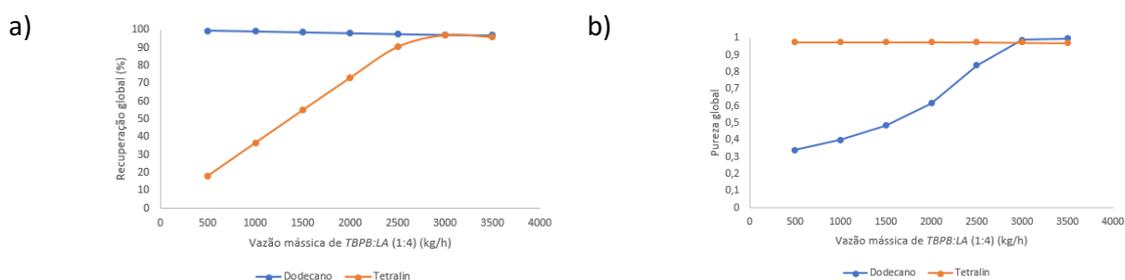


Figura 8: Influência da variação de solvente TBPB:LA (1:4) na recuperação global (a) e Pureza global (b) de Tretalin e Dodecano.

Para se orientar melhor na escolha da vazão do solvente, é necessário ter uma visão global do sistema, não apenas de um ou outro equipamento. Com isso, considerando a quantidade de Dodecano que sai na corrente de topo da primeira coluna e a quantidade de Tretalin da corrente de topo da segunda coluna, foi possível calcular a recuperação e pureza globais desses compostos. Assim, percebe-se que a recuperação de Dodecano varia pouco quando comparada à de Tretalin, possuindo seus valores máximos em altas vazões de DES. Em relação à pureza dos componentes, é possível observar que a fração mássica de Dodecano na corrente de topo da primeira coluna varia bastante e possui valor máximo em altas vazões de solvente. Já a pureza do Tretalin varia pouco frente a essa variação no sistema. Com isso, conclui-se que para se obter os melhores resultados é importante aplicar altas vazões de solvente, sendo ideal estar numa faixa de 2500 kg/h a 3000 kg/h.

Comparação entre resultados da Simulação e Literatura [2]

Tabela 4: Comparação entre correntes entre as correntes de saída segundo a Simulação e a Literatura [2].

	Literatura [2]		Simulação	
	Corrente rica em Dodecano	Corrente rica em Tretalin	Corrente rica em Dodecano	Corrente rica em Tretalin
Temperatura (°C)	30	30	30	30
Pressão (bar)	1	1	1	1
Vazão mássica (kg/h)	145,1	355,1	152,379	346,391
Fração mássica				
Tretalin	0,0127	0,9804	0,0401	0,9749
Dodecano	0,9866	0,0193	0,9583	0,0110
DES	0,0007	0,0000	0,0016	0,0000
H ₂ O	0,0000	0,0003	0,0000	0,0141

Tabela 5: Comparação entre correntes entre as correntes de reciclo e make-up segundo a Simulação e a Literatura [2].

	Literatura [3]		Simulação			
	Reciclo de DES	Reciclo de H ₂ O	Reciclo de DES	Reciclo de H ₂ O	Make-up de DES	Make-up de H ₂ O
Temperatura (°C)	30	30	30	30	30	30
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1
Vazão mássica (kg/h)	2754	10887	2749,09	10851,23	0,1	5,0036
Fração mássica						
Tetralin	0,0000	0,0005	0,0001	0,0005	0,0000	0,0000
Dodecano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DES	0,9985	0,0000	0,9986	0,0000	1,0000	0,0000
H ₂ O	0,0015	0,9995	0,0013	0,9995	0,0000	1,0000

CONCLUSÕES:

A partir da análise de sensibilidade da segunda coluna de extração, percebeu-se que, a baixas vazões, a recuperação de Tetralin é muito baixa, não prejudicando a separação do composto. Além disso, a partir de uma proporção de 3,5:1 (H₂O:E1), não há mudança significativa na porcentagem avaliada, sendo essa a vazão mínima de anti-solvente a ser empregada no processo. Com isso, 10855 kg/h é a menor quantidade de anti-solvente capaz de contribuir com uma maior recuperação do composto. Também se percebe que o aumento do número de estágios não influencia na recuperação de Tetralin, observando apenas alguma mudança quando se aumenta esse número de um para dois estágios. Assim, dois estágios é o número ideal para garantir uma boa separação dos compostos. É importante salientar que nenhuma dessas mudanças não apresentam influência significativa na pureza da corrente.

Em relação ao efeito da composição nos resultados dessa coluna, observou-se que a pureza da corrente de topo tem um comportamento muito parecido entre colunas de um e dois pratos. Além disso, nota-se também que, conforme se aumenta a fração mássica de Tetralin, maior será a pureza e recuperação do composto na corrente de topo.

Também se realizou a avaliação do desempenho da segunda coluna considerando dois cenários diferentes segundo a vazão de TBPB:LA (1:4). Com isso, foi possível observar que, embora haja uma baixa recuperação de na primeira coluna, quando se diz respeito a segunda coluna, quase a totalidade do composto que vai para o equipamento é recuperado. Além disso, a corrente de saída tem uma alta pureza, o que confirma o bom desempenho do segundo equipamento.

Por fim, avaliando o efeito da variação do solvente na pureza e recuperação globais, conclui-se que, de modo a possuir os melhores resultados na separação, são necessárias altas vazões de TBPB:LA (1:4), sendo estas dentro do intervalo de 2500 a 3500 kg/h, uma vez que tanto ambas acabam sendo maximizadas.

Além disso, comparando os resultados da Simulação e da Literatura, percebe-se que os desvios são desprezíveis, mostrando que o sistema foi bem representado pelo modelo termodinâmico e que a adição de correntes de reciclo foi bem-sucedida, caracterizado por baixíssimas vazões de correntes de make-up.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GURGEL, Alexandre; NETO, Afonso Avelino Dantas. Refino de petróleo e petroquímica, [s.d.]. Disponível em: http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf. Acesso em: 12 dez. 2020.
- [2] WU, Zhiming; ZENG, Qian; CHENG, Hongye; CHEN, Lifang; QI, Zhiwen. Extractive separation of tetralin-dodecane mixture using tetrabutylphosphonium bromide-based deep eutectic solvent. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, [S. l.], v. 149, p. 107822, 2020. DOI: 10.1016/j.cep.2020.107822.
- [3] LONGO JR., Luiz S.; CRAVEIRO, Marcus V.; LONGO JR., Luiz S.; CRAVEIRO, Marcus V. Deep Eutectic Solvents as Unconventional Media for Multicomponent Reactions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, [S. l.], v. 29, n. 10, p. 1999–2025, 2018. DOI: 10.21577/0103-5053.20180147.
- [4] FAN, Yunchang; WU, Hongwei; CAI, Dongxu; YANG, Tuojie; YANG, Lei. Effective extraction of harmine by menthol/anise alcohol-based natural deep eutectic solvents. *Separation and Purification Technology*, [S. l.], v. 250, p. 117211, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117211.
- [5] GAUDERETO, Helenize Silva; CABRAL, Lucas Gonze; RODRIGUES, Fabio de Ávila. Produção de ácido levulínico a partir do bagaço de cana: estudo cinético, simulação e viabilidade econômica. *Production of levulinic acid from sugarcane bagasse: kinetic study, simulation and economic viability*. [S. l.], v. 19, p. 20, [s.d.].
- [6] Farias et al., Avaliação da utilização do Deep Eutectic Solvent TBPB:LA no fracionamento do Light Cycle Oil, XXIX Congresso de Iniciação Científica UNICAMP, 2021.