



# Implementação de Membranas Poliméricas para Recuperação do Solvente Utilizado na Desparafinação de Óleos Base

**RUI JORGE FERNANDES DE ARAÚJO SILVA**

novembro de 2018

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO**

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO ENERGIA E BIORREFINARIA



Orientação:  
Co-Orientação:







## **Agradecimentos**

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador na Galp, o Engenheiro Joaquim Santos, por me ter recebido na empresa, pelo apoio, saber científico, conselhos e motivação depositada em mim para o sucesso deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto, por continuar a possibilitar aos alunos a realização deste tipo de dissertações em ambiente empresarial e por possuir um corpo docente cuja disponibilidade e prontidão são admiráveis.

Ao Engenheiro Luís Silva, pela orientação ao longo do trabalho.

Uma palavra de agradecimento a todos os meus amigos que estiveram sempre presentes e nunca falharam com o seu apoio nos melhores e piores momentos.

Por fim, aos meus pais por terem tornado tudo isto possível e ao fim de cinco anos resultar num Mestrado.



## Resumo

A unidade de desparafinação por cristalização/filtração da Fábrica de Óleos Base da refinaria de Matosinhos tem como objetivo remover as parafinas contidas nos óleos base com recurso a um solvente. No entanto, alguns problemas relacionados com o ajuste de proporções dos componentes do solvente (metil-etil-cetona – MEK e tolueno) ou até o teor de água contido no mesmo deram origem a este projeto.

Este trabalho teve como objetivos encontrar uma tecnologia alternativa para a recuperação de solvente isento de óleo desparafinado tanto quanto possível e que permitisse, a jusante da recuperação do óleo, diminuir o teor de água no solvente.

A implementação de membranas poliméricas foi a alternativa escolhida para a realização deste estudo. Assim, optou-se por avaliar o desempenho de membranas de poliimidas com um refinado tipicamente tratado na UN 2300, o óleo 150 SN. Para este caso, o caudal que é alimentado ao sistema de recuperação do óleo desparafinado é de 98360 kg/h com uma composição em massa de 27,2% em óleo e 72,8% em solvente.

Verificou-se, através de uma otimização numérica, que o fluxo de componentes através da membrana resultava num transporte seletivo, ou seja, a permeação do MEK era muito maior em relação à do tolueno e esta última muito maior relativamente à do óleo.

Obteve-se uma rejeição do óleo de 98,8% o que se traduz numa recuperação de 42% do solvente inicialmente alimentado ao conjunto de membranas com pureza de cerca 97% distribuído por 63,1% em MEK e 34,1 % em tolueno.

Esta corrente de solvente recuperado pode ser utilizada diretamente nas diluições efetuadas a montante da filtração e, uma vez que é rica em MEK, poderá permitir um maior ajuste de proporções no solvente consoante o óleo que se pretende tratar.

Verificou-se também que seriam necessários 3 conjuntos de membranas com uma área total de 784 m<sup>2</sup>.

A corrente de retentado possui 58% do solvente alimentado sendo este mais rico em tolueno, com 48% (m/m). Realizou-se uma simulação em *Aspen Plus* do sistema de recuperação do óleo desparafinado cuja alimentação seria esta corrente de retentado. Observou-se que é possível obter uma corrente de óleo desparafinado puro. Assim,

99,1% do solvente alimentado a este sistema é recuperado na proporção de 32÷68 (m/m) em MEK/tolueno.

O teor de água na corrente de solvente húmido recuperado foi reduzido de 25,4% para 15%, o que se traduz numa redução do caudal de vapor de retificação de 1000 para 135 kg/h.

Verificaram-se ganhos energéticos relativamente ao consumo de energia da fornalha, tendo havido uma poupança de 4,4% em relação ao valor do consumo energético da fornalha do sistema atual, 4,35 Gcal/h.

Realizou-se um estudo económico do projeto para se verificar a atratividade do mesmo. Avaliou-se a possibilidade de aquisição dos modelos *PuraMem*® *Selective/Performance/Flux* e *PuraMem*® *S600* da marca *Evonik*.

No caso do modelo *PuraMem*® *S600*, cuja área/módulo é de 24 m<sup>2</sup> seriam necessários 33 módulos, o que representaria um investimento total de 743 k€. Por outro lado, seriam precisos 25 módulos do modelo *PuraMem*® *Selective/Performance/Flux*, em que a área/módulo é de 32 m<sup>2</sup>. Neste caso, o investimento seria de 563k€. A margem bruta resultante da redução do consumo energético na fornalha e do caudal de vapor de retificação foram avaliadas em 225 k€/ano.

Apenas o modelo *PuraMem*® *Selective/Performance/Flux* apresenta atratividade de investimento apresentando os seguintes valores dos indicadores de viabilidade: VAL de 139k€, TIR de 22% e PR de 2,9 anos.

Em suma, implementando uma bateria de membranas de poliimida poderá resultar, para além de todos os ganhos mencionados, num aumento de carga à unidade devido a uma maior taxa de diluição, ou seja, aumentando a diluição do óleo efetuada a montante dos filtros, irá permitir uma maior taxa de filtração com menor colmatação do meio filtrante. Ainda assim, não se descarta a possibilidade de adquirir uma coluna de separação para que possam haver ganhos maiores no ajuste de proporções do solvente.

**Palavras Chave:** Óleos base, Membranas, Poliimida, Desparafinação, OSN

## Abstract

The crystallization/filtration dewaxing unit of Matosinhos refinery aims to remove the paraffins contained in the base oils using a solvent. However, some problems related to the adjustment of proportions of solvent components (methyl ethyl ketone - MEK, and toluene) or even the water content of the solvent led to the realization of this project.

The aim of this work was to find an alternative solvent recovery technology free from oil and to reduce the water content in the solvent downstream of the oil recovery.

The implementation of polymer-based membranes was the chosen alternative for this study. The performance of polyimide membranes was studied with a typically treated base oil of UN 2300, 150 SN. In this case, the flow rate that is fed to the dewaxed oil recovery system is 98360 kg/h with a mass composition of 27.2% in oil and 72.8% in solvent.

After numerical optimization, it was verified that the flow of components through the membrane resulted in a selective transport, that is, the permeation of the MEK was greater than the toluene and the latter one much greater than the oil.

A 98.8% oil rejection resulted in a recovery of 42% of the solvent initially fed to the train of membranes with purity of about 97% distributed by 63.1% in MEK and 34.1% in toluene.

This recovered solvent stream can be used directly in the dilutions made upstream of the filtration and, since it is rich in MEK, may allow a greater adjustment of proportions in the solvent depending on the oil to be treated.

It was also found that 3 sets of membranes with a total area of 784 m<sup>2</sup> would be required.

The retentate stream has 58% of the solvent fed and is richer in toluene, with 48% (w/w). A simulation for the dewaxed oil recovery system was performed in Aspen Plus. It has been observed that a pure dewaxed oil stream can be obtained. Thus, 99.1% of the solvent fed to this system is recovered with the ratio of 32÷68 (w/w) in MEK/toluene.

The water content in the recovered wet solvent stream was reduced from 25.4% to 15%, which results in a reduction of the rectifying steam flow rate from 1000 to 135 kg/hr.

There was energy savings related to the energy consumption of the furnace, and that resulted in an economy of 4.4% in relation to the energy consumption of the furnace of the current system, 4.35 Gcal/h.

An economic study of the project was carried out to verify the attractiveness of the project. The possibility of purchasing the PuraMem® Selective / Performance / Flux and PuraMem® S600 models from the Evonik brand was evaluated.

In the case of the PuraMem® S600 model, whose area / module is 24 m<sup>2</sup> would require 33 modules, which would represent a total investment of 743k€. On the other hand, it would be required 25 modules of the PuraMem® Selective / Performance / Flux model, where the area / module is 32 m<sup>2</sup>. In this case the investment would be 563k€. The gross margin resulting from the reduction of the energy consumption in the furnace and the rectification steam flow was evaluated at 225k€ / year.

Only the PuraMem® Selective / Performance / Flux model shows investment attractiveness, with the following results of viability indicators; VAL of 139k€, IRR of 22% and PR of 2.9 years.

In summary, by implementing a polyimide membrane battery, it may result, in addition to all the gains mentioned, in an increase in unit load due to a higher dilution rate, that is, by increasing the dilution of the oil carried out upstream of the filters, it will allow a higher rate of filtration with less fouling of the filter fabrics. Still, it is not ruled out the possibility of acquiring a separation column so that there may be greater gains in adjusting solvent proportions.

**Key Words:** Base oil, Membranes, Polyimide, Dewaxing, OSN

## Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	A GALP .....	1
1.2.	A Refinaria de Matosinhos.....	3
1.3.	A Fábrica de Óleos Base .....	4
2.	Unidade de Desparafinação por MEK, UN 2300.....	7
2.1.	Constituição da UN 2300.....	7
2.1.1.	Refrigeradores.....	8
2.1.2.	Filtros .....	12
2.1.3.	Recuperação do Solvente.....	14
3.	Descrição da Proposta de Recuperação de Solvente .....	21
3.1.	Recuperação de Solvente com um <i>Splitter</i> e uma Desidratadora .....	21
3.2.	Recuperação de Solvente com uma Bateria de Membranas Poliméricas .....	23
3.2.1.	Processos de Separação por Membranas .....	24
3.2.2.	Membranas Poliméricas de Nanofiltração.....	27
4.	Implementação de uma Bateria de Membranas.....	35
4.2.	Definição do Problema, Balanços de Massa e Otimização.....	35
4.1.1.	Discussão dos Resultados.....	40
4.2.	Simulação do Sistema de Recuperação de Solvente do Óleo Retentato em <i>Aspen Plus</i> .....	42
4.2.1.	Definição do Problema a Simular e Escolha do Método Termodinâmico.....	43
4.2.2.	Discussão de Resultados .....	46
5.	Análise da Viabilidade Económica do Projeto .....	51
6.	Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros .....	55
	Bibliografia.....	59
	Anexos .....	63
	Anexo A - Resultados da Simulação do Sistema de Recuperação de Óleo Desparafinado Atual.....	63
	Anexo B - Comparação Resultados da Simulação do Sistema de Recuperação de Óleo Desparafinado com a Carga Atual e com a Carga das Membranas.....	67

Anexo C - Informação Técnica das Membranas <i>Evonik</i> modelos <i>PuraMem</i> ® <i>Selective/Performance/Flux</i> e <i>PuraMem</i> ® S600.....	71
Anexo D - Análise Económica: Exemplos de Cálculo .....	75

## Índice de Tabelas

Tabela 1. 1. Descrição das Capacidades Inicial e Atual dos produtos da Fábrica de Óleos Base, em toneladas [3]. .....	5
Tabela 2. 1. Possíveis diluições com solvente MEK/Tolueno que se podem efetuar e diferentes pontos de injeção, respeitando as bases do projeto fornecidas pela Texaco. ....	9
Tabela 2. 2. Efeito do caudal e da temperatura do solvente MEK/Tolueno nas diluições efetuadas e possíveis consequências nas etapas subsequentes à refrigeração [4]. ...	12
Tabela 3. 1. Classificação das separações por membranas (adaptado de Humphrey, 1997) [10]. .....	25
Tabela 3. 2. Influência da Temperatura, Pressão, Caudal e Concentração da alimentação durante a utilização de módulos de membranas [16]. .....	33
Tabela 4. 1. Condições da Corrente de Alimentação. ....	36
Tabela 4. 2. Principais resultados dos balanços de massa e otimização efetuadas ao conjunto de membranas. ....	39
Tabela 5. 1. Parâmetros necessários para a implementação de membranas poliméricas e comparação entre os modelos compatíveis da marca Evonik. ....	51
Tabela 5. 2. Valores das reduções dos consumos de energia na fornalha, em Gcal/h, e do caudal de vapor de retificação, em kg/h, bem como o ganho total anual da redução de consumos em milhar de euros. ....	53
Tabela 5. 3. Mapa Resumo do Estudo da Viabilidade Económica da Implementação de Membranas Poliméricas na UN 2300. ....	53
Tabela A. 1. Tabela de Comparação Entre as Condições de Operação do Sistema de Recuperação do Óleo Desparafinado Descritas no Manual e as Simuladas em Aspen Plus. Correntes 1 a 20, Segundo o Diagrama da Figura 4.4. ....	65
Tabela A. 2. Tabela de Comparação Entre as Condições de Operação do Sistema de Recuperação do Óleo Desparafinado Descritas no Manual e as Simuladas em Aspen Plus. Correntes 21 a 40, Segundo o Diagrama da Figura 4.4. ....	66

Tabela B. 1. Tabela de Comparação Entre as Condições de Operação do Sistema de Recuperação do Óleo Desparafinado Atuais Simuladas e as com o Retentado como Carga, em Aspen Plus. Correntes 1 a 20, Segundo o Diagrama da Figura 4.4.....	68
Tabela B. 2. Tabela de Comparação Entre as Condições de Operação do Sistema de Recuperação do Óleo Desparafinado Atuais Simuladas e as com o Retentado como Carga, em Aspen Plus. Correntes 21 a 40, Segundo o Diagrama da Figura 4.4.....	69
Tabela C. 1. Principais aplicações e vantagens das membranas do tipo PuraMem ®.	71
Tabela C. 2. Características típicas gerais das membranas PuraMem ®.....	72
Tabela C. 3. Dimensões típicas das membranas do tipo PuraMem ®.....	73
Tabela D. 1. Dados necessários ao cálculo do investimento das membranas e das respetivas receitas anuais que se geram.....	75
Tabela D. 2. Resultados operacionais, amortizações, resultados antes de impostos, líquidos e cash flow líquido da análise a preços correntes para membranas PuraMem ® Selective/Performance/Flux. ....	76
Tabela D. 3. Resultados dos Cash Flows descontados tendo em conta o momento em que se começam a obter resultados operacionais positivos para membranas PuraMem ® Selective/Performance/Flux.....	77
Tabela D. 4. Resultados operacionais, amortizações, resultados antes de impostos, líquidos e cash flow líquido da análise a preços correntes para membranas PuraMem ® S600. ....	77
Tabela D. 5. Resultados dos Cash Flows descontados tendo em conta o momento em que se começam a obter resultados operacionais positivos para membranas PuraMem ® S600. ....	77

## Índice de Figuras

Figura 1. 1. Esquema do aparelho refinador integrado da GALP [1].	2
Figura 1. 2. Esquema das Unidades de Tratamento da Fábrica de Óleos Base da Refinaria de Matosinhos e Respetivos Produtos Obtidos [3].	6
Figura 2. 1. Esquema processual da secção de refrigeração e filtração para desparafinação de óleos base [3].	8
Figura 2. 2. Pormenor representativo da secção de refrigeradores e respetivas diluições com solvente que a carga de alimentação sofre.	9
Figura 2. 3. Variação da temperatura de separação de fases em função do teor de água num solvente com 40% em MEK, para um óleo com viscosidade de 20 mm <sup>2</sup> /s a 100 °C, e um ponto de fluxão de -6 °C [5].	11
Figura 2. 4. Pormenor esquemático do circuito processual do óleo com a parafina cristalizada que passa através dos filtros e a posterior acumulação de solvente e recirculação de óleo desparafinado.	13
Figura 2. 5. Sistema de recuperação do óleo desparafinado.	15
Figura 2. 6. Sistema de recuperação de solvente da parafina mole.	16
Figura 2. 7. Sistema de recuperação da parafina dura.	17
Figura 2. 8. Diagrama processual relativo ao sistema de recuperação de MEK.	18
Figura 3. 1. Esquema representativo da implementação de uma coluna "splitter" de separação do MEK do Tolueno.	22
Figura 3. 2. Esquema representativo da implementação de uma coluna de desidratação de MEK integrada no sistema de remoção de água já existente [7].	23
Figura 3. 3. Representação esquemática de um sistema de 2 fases separado por uma membrana (adaptado de Mulder, 1991) [10].	25
Figura 3. 4. Características das membranas quanto aos mecanismos predominantes e regime de transporte (adaptado de Humphrey, 1997) [10].	26
Figura 3. 5. Diagrama de blocos típico para uma instalação de múltiplos módulos de membranas para recuperação de solvente de óleos lubrificantes [14].	28
Figura 3. 6. Estrutura interna do módulo, em espiral, das membranas [14].	29
Figura 4. 1. Ilustração de um conjunto de módulos em espiral de membranas e respetivas correntes envolvidas.	35

Figura 4. 2. Fluxograma do processo de iteração de cálculo para a determinação das frações molares de cada componente nas correntes de permeado e retentado, dos caudais molares das respetivas correntes bem como a área necessária para a bateria de membranas, utilizando a ferramenta Solver do Excel. ....	38
Figura 4. 3. Esquema da integração de baterias de membranas poliméricas e respetivos resultados obtidos após otimização numérica.....	40
Figura 4. 4. Flowsheet da simulação do sistema de recuperação de solvente do óleo base desparafinado. ....	45
Figura 4. 5. Representação gráfica da variação da pureza da corrente de óleo em função do caudal mássico de vapor de retificação, em kg/h. ....	49
Figura C. 1. Ilustração com a identificação das dimensões de um módulo de membrana. ....	73

## Nomenclatura

### Lista de Símbolos

$A_M$	Área ativa da membrana ( $m^2$ )
$C_i$	Concentração da espécie $i$ ( $mol_i mol^{-1}_T$ )
$D_i$	Coeficiente de Difusão da espécie $i$ ( $m^2 s^{-1}$ )
$J_i$	Fluxo de difusão da espécie $i$ ( $mol_i m^{-2} s^{-1}$ )



## 1. Introdução

A unidade curricular Dissertação/Estágio/Projeto é uma disciplina do segundo ano curricular do Mestrado em Engenharia Química que visa que o aluno desenvolva um trabalho, em ambiente industrial ou não, e que seja capaz de aplicar os conhecimentos adquiridos durante a sua formação.

O trabalho, projeto ou estágio deve estar relacionado com a área científica de Engenharia Química e, neste caso, descreve-se um trabalho realizado em parceria com a empresa Galp.

O objetivo consiste no estudo da implementação de uma bateria de membranas poliméricas para recuperação do solvente utilizado na Unidade de Desparafinação de Óleos Base, UN 2300.

Esta avaliação visa aumentar a eficiência do processo sendo que dever-se-á otimizar a separação do solvente (que é uma mistura binária de metil-etil-cetona (MEK) e de tolueno) dos óleos e parafinas. Consequentemente, pretende-se reduzir o consumo de utilidades, derivado das novas condições de operação bem como da quantidade de água presente no solvente que resulta da sua recuperação posterior.

Deste modo, o relatório aqui apresentado começa por descrever a empresa na qual o trabalho foi realizado. Tem uma secção destinada a descrever a fábrica de óleos base, a unidade de desparafinação por MEK, e as alternativas para resolução do problema. Descrevem-se os balanços de massa efetuados e as implicações das novas condições de operação nos sistemas atualmente existentes. Por fim, retiram-se as principais conclusões do trabalho.

### 1.1. A GALP

A Galp é um grupo detentor de várias empresas em Portugal que atua fortemente no setor da energia, que desenvolve negócios rentáveis e sustentáveis. É feita a exploração e refinação de petróleo, a distribuição de produtos petrolíferos, de gás natural e também se gera e comercializa eletricidade.



Existe ainda o negócio de Gas&Power que inclui o aprovisionamento, distribuição e comercialização de gás natural. Estas atividades têm, cada vez mais, vindo a ser integradas com as atividades de produção e comercialização de eletricidade.

## 1.2. A Refinaria de Matosinhos

A refinaria de Matosinhos está localizada na costa noroeste de Portugal e entrou em funcionamento no ano de 1969. É uma refinaria do tipo *hydroskimming*, ou seja, executa principalmente o processo de destilação, ao contrário da refinaria de Sines que possui unidades catalíticas de *hydrocracking*, *fluid catalytic cracking* e de alquilação. Tem uma capacidade de destilação de cerca de 110 kbpd, com cerca de 14 unidades processuais distribuídas por 400 hectares [1].

Já a refinaria de Sines é responsável por cerca de 70% da capacidade total de refinação (capacidade de destilação de 220 kbpd), sendo a principal refinaria de Portugal e uma das maiores da Península Ibérica [1].

O complexo industrial de Matosinhos inclui, para além da fábrica de combustíveis, uma fábrica de aromáticos, uma fábrica de óleos base e uma de lubrificantes. Possui também uma interligação ao terminal para petroleiros no porto de Leixões através de vários oleodutos com mais de 2 quilómetros de extensão.

A fábrica de aromáticos e solventes tem uma produção atual de 440 kt/ano e possui vários sistemas tecnológicos avançados, destacando-se pela fiabilidade, economia de funcionamento e qualidade [1].

A fábrica de óleos base tem uma capacidade de tratamento de 1,30 Mt/ano de petróleo bruto e a de lubrificantes possui uma capacidade de produção e 80 kt/ano [1].

A refinaria põe ainda um grande foco na otimização processual da refinação e na maximização da sua eficiência energética. Tem implementada a *metodologia lean six sigma*, que promove a melhoria contínua, o controlo da viabilidade do processo, o combate ao desperdício e a eficiente gestão do pessoal. Tem também o programa RCM (*reliability centered maintenance*) que visa gerir o ciclo de vida dos equipamentos aumentando a previsibilidade e disponibilidade das unidades.

### 1.3. A Fábrica de Óleos Base

A refinação do petróleo é um processo que se serve dos diferentes pesos moleculares, volatilidades e temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos constituintes do crude para os separar, originando diversos produtos intermédios e finais.

Normalmente a refinação está dividida em quatro etapas:

- Separação dos hidrocarbonetos por destilação
- Pré-tratamento e purificação dos produtos intermédios
- Processamento térmico e catalítico das frações de menor valor
- Tratamento e mistura de produtos intermédios para integração em produtos finais.

As refinarias mais simples realizam a destilação do crude, os pré-tratamentos e misturas de produtos intermédios. No caso das mais complexas, há a realização de todas as etapas, porém, o que as distingue das mais simples são os processos de valorização de cortes de fuel com valor económico inferior ao crude que necessita de tratamentos térmicos e/ou catalíticos para poderem ser incorporados na *pool* dos combustíveis. A gama e a qualidade dos produtos refinados dependem dos tipos de crude utilizados como matéria-prima e das estruturas instaladas na refinaria.

A título de exemplo, as refinarias da América do Norte são tipicamente orientadas para a produção de produtos destilados leves como a gasolina, mas, noutras regiões, como a Europa, a orientação é para destilados médios como o gasóleo e o jet fuel. Há, por outro lado, refinarias configuradas para a produção de outros produtos especializados como os óleos base, os naftenos e betumes [2].

A Fábrica de Óleos Base (FOB) é uma unidade industrial integrada no complexo da refinaria de Matosinhos. Tem como finalidade produzir óleos base (principal constituinte dos óleos lubrificantes e dos óleos de processamento), parafinas e betumes.

Esta unidade arrancou em 1969, tendo sido ampliada a sua capacidade inicial, em 1984, produzindo-se óleos base e parafinas. Só em 1988 é que houve o último aumento de produção, começando a ser produzidos os betumes.

A principal matéria-prima utilizada nesta fábrica é o petróleo bruto de rama *Arabian Light*. A FOB fraciona o resíduo mais pesado do tratamento do petróleo, produzindo destilados que são o primeiro estágio da produção de óleos base.

Na Tabela 1.1, encontram-se descritas as capacidades de produção iniciais e atuais da FOB, em toneladas.

Tabela 1. 1. Descrição das Capacidades Inicial e Atual dos produtos da Fábrica de Óleos Base, em toneladas [3].

Produto	Capacidade Inicial (t)	Capacidade Atual (t)
Óleos Base	100 000	150 000
Parafinas	5 000	12 000
Betumes Asfálticos	30 000	150 000

As unidades processuais que constituem a instalação utilizam diversos processos físico-químicos que conferem diferentes propriedades aos destilados para a obtenção dos óleos base correspondentes. Na Figura 1.2 apresenta-se o esquema da fábrica de óleos base [3]. As unidades são designadas da seguinte forma:

- UN 2000 – Destilação Atmosférica e de Vácuo
- UN 2100 – Desasfaltação
- UN 2200 – Extração de Aromáticos
- UN 2300 – Desparafinação
- UN 2400 – Hidrogenação de óleos
- UN 2500 – Hidrogenação de parafinas
- UN 2600 – Produção de Betumes

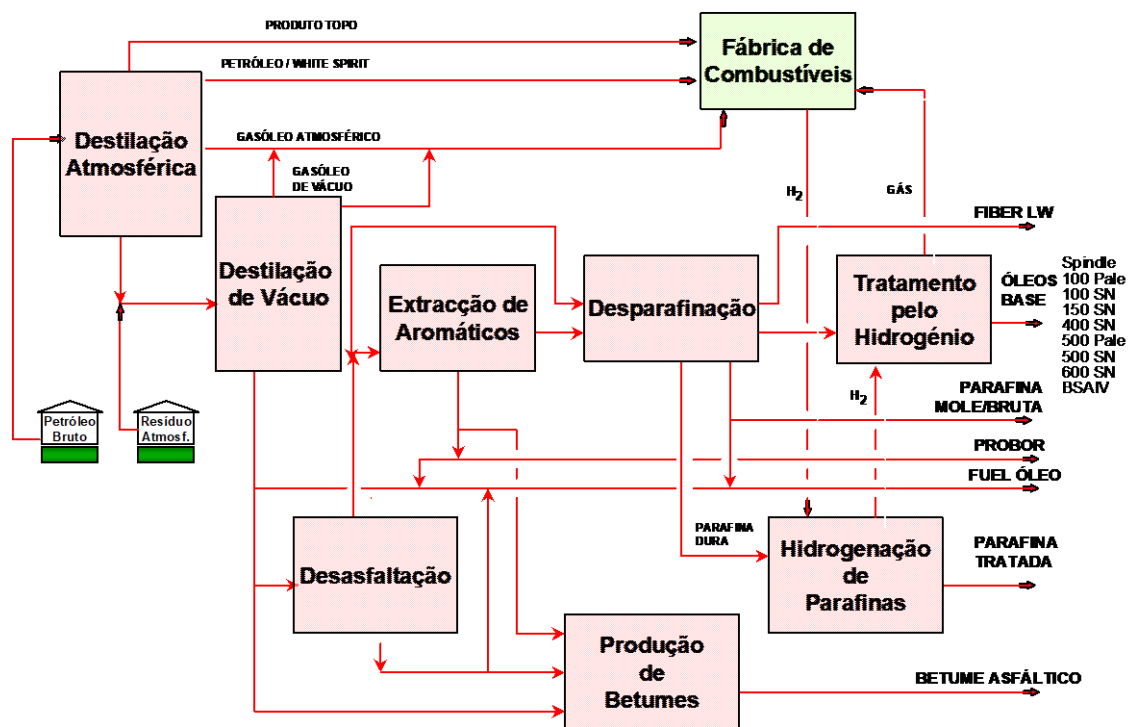


Figura 1. 2. Esquema das Unidades de Tratamento da Fábrica de Óleos Base da Refinaria de Matosinhos e Respetivos Produtos Obtidos [3].

## 2. Unidade de Desparafinação por MEK, UN 2300

A unidade de desparafinação por MEK, também chamada de UN 2300, trata os refinados provenientes da unidade 2200 ou os destilados da unidade 2000 por processos de cristalização/filtração utilizando como solvente uma mistura de metil-etil-cetona (MEK) e tolueno.

Trata uma carga de 150.000 a 256.000 t/ano de óleos parafínicos. Os tipos de refinados que dão origem aos desparafinados são: 100 SN, 150 SN, 500 SN e Bright Stock. Há ainda a produção de parafinas duras do tipo 51/53, 57/59, 65/68, de cera microcristalina e também de parafinas moles BE 30 [3].

O tratamento aqui utilizado separa da carga os compostos parafínicos de ponto de fusão elevado cuja presença no óleo base final lhe retiram características de fluidez a baixas temperaturas.

Os óleos refinados provenientes da unidade de extração pelo furfural alimentam separadamente a unidade vindos da armazenagem intermédia, a secção 6300.

### 2.1. Constituição da UN 2300

As principais secções que constituem a unidade de desparafinação são:

- I. Refrigeradores e Filtros
- II. Secção de Recuperação de Solvente
- III. Sistema de Remoção de Água
- IV. Sistema de Gás Inerte
- V. Sistema de Refrigeração

Deste modo, por observação da Figura 2.1, é possível perceber o esquema geral da UN 2300 que será posteriormente explicado [4].

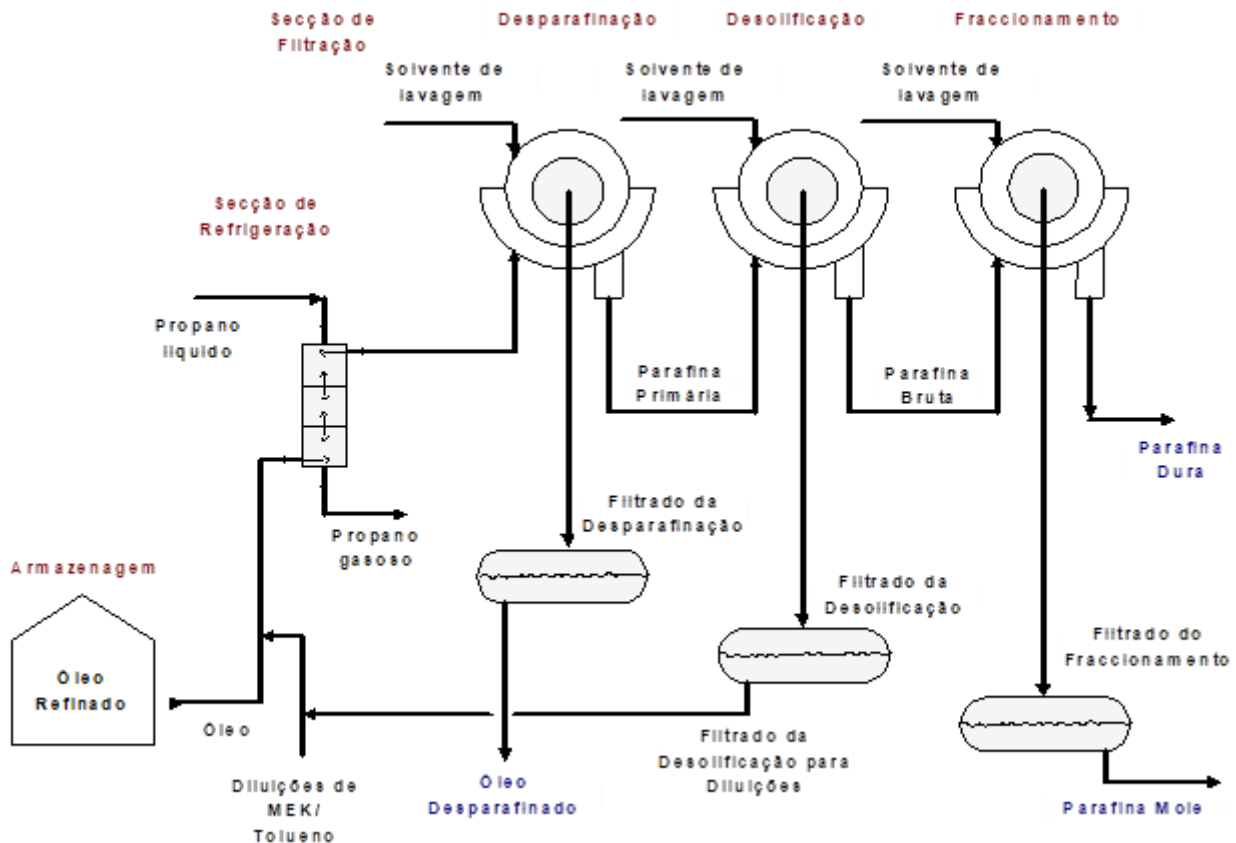


Figura 2. 1. Esquema processual da secção de refrigeração e filtração para desparafinação de óleos base [3].

### 2.1.1. Refrigeradores

O processo de desparafinação de óleos base segue os tratamentos ilustrados na Figura 2.1, nomeadamente a refrigeração da corrente e posterior filtração para obtenção dos produtos desejados.

Assim, a carga de óleo proveniente da secção 6300 sofre uma diluição inicial com solvente, constituído essencialmente por MEK e tolueno numa proporção que depende do tipo de óleo a tratar, e é em seguida aquecida para permitir a homogeneização completa da mistura. Posteriormente dá-se o arrefecimento da corrente de alimentação aos permutadores e aos refrigeradores da desparafinação.

Saindo do arrefecedor, a carga é dividida em duas correntes paralelas que passarão nos permutadores de tubo duplo colocados em série e de seguida cada uma alimentará um conjunto de três refrigeradores dispostos num circuito em paralelo. Estas secções de refrigeração são alimentadas com propano que proporciona a diminuição da temperatura até à temperatura de filtração, que ronda os  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

São feitas diluições adicionais com solvente podendo ser adicionadas em diferentes pontos de injeção durante o arrefecimento. A escolha destes pontos é feita tendo sempre em conta as bases do projeto da unidade fornecidas pela *Texaco*.

Para cada corrente, os pontos de injeção poderão ser os descritos na Tabela 2.1. Para melhor visualização do circuito processual desde a entrada dos permutadores de tubo duplo até à saída dos refrigeradores, com as respetivas diluições, apresenta-se na Figura 2.2 um pormenor do diagrama processual da secção de desparafinação.

Tabela 2. 1. Possíveis diluições com solvente MEK/Tolueno que se podem efetuar e diferentes pontos de injeção, respeitando as bases do projeto fornecidas pela *Texaco*.

Diluição a efetuar	Ponto de Injeção
2ª Diluição	Meio ou Fim do 1º Permutador
3ª Diluição	Meio do 2º Permutador
4ª Diluição	Princípio, Meio ou Fim do 1º Refrigerador
5ª Diluição	Meio ou Saída do 2º ou 3º Refrigerador

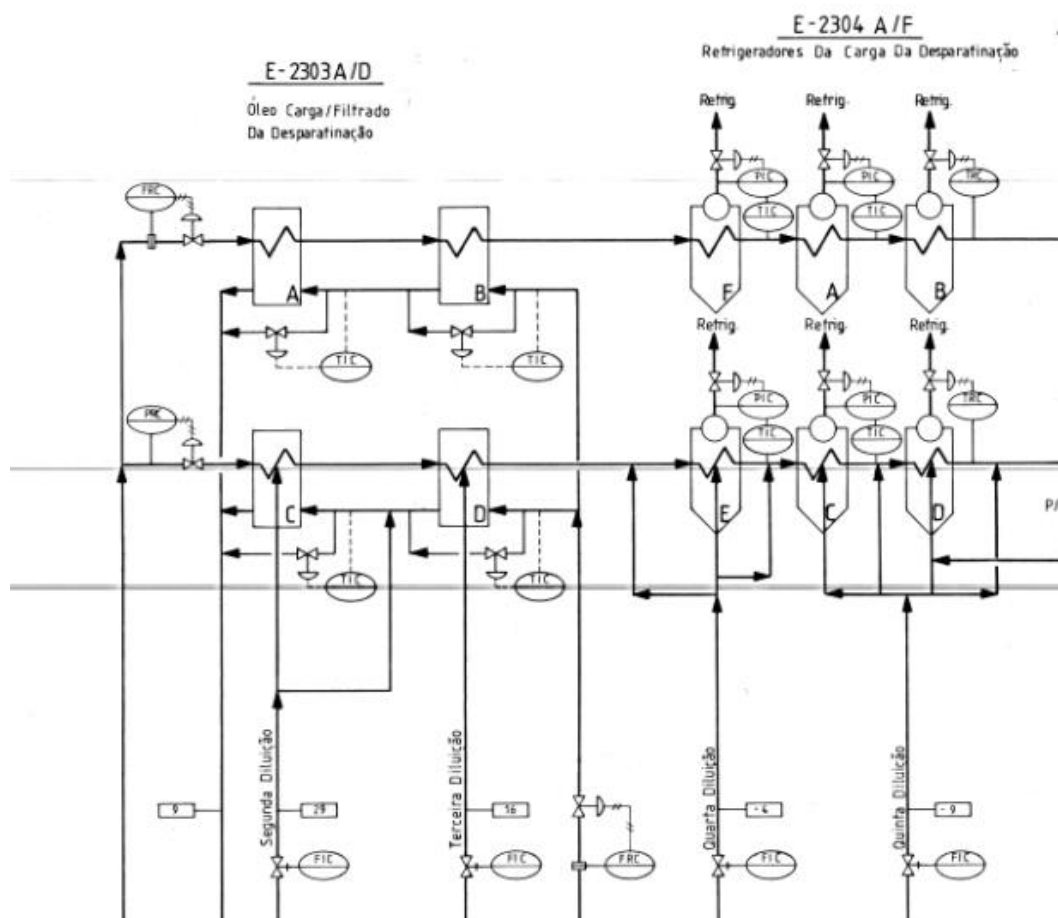


Figura 2. 2. Pormenor representativo da secção de refrigeradores e respetivas diluições com solvente que a carga de alimentação sofre.

Neste trem de refrigeração, a adição do solvente irá permitir que o óleo se dissolva no mesmo, diminuindo a sua viscosidade e permitindo que haja a cristalização das parafinas, principalmente as de ponto de fusão mais elevadas, que não são solúveis neste solvente.

Segundo as bases do projeto, a mistura solvente deverá ser constituída por 55% de Tolueno e 45% de MEK (% em volume). O MEK é um componente que atenua o caráter solvente do tolueno aumentando a sua seletividade pois a mistura resultante apenas dissolve determinados tipos de hidrocarbonetos nos óleos lubrificantes. À temperatura de filtração, as parafinas são praticamente todas insolúveis em MEK/tolueno.

O objetivo deste processo é cristalizar a parafina de forma a que seja, posteriormente, facilmente filtrável e que o bolo formado tenha boas características de lavagem.

Os processos mais comuns para separação de óleos das parafinas baseiam-se na cristalização das parafinas com um solvente que modifica as condições de equilíbrio termodinâmico apenas pela sua presença no líquido. Um solvente ideal deverá dissolver o óleo e precipitar toda a parafina. Aliada à precipitação, as parafinas devem formar um cristal que esteja solto, ou seja, que tenha dimensões suficientemente grandes para permitir que o óleo seja filtrado através dele [5].

A alimentação feita ao processo é muito importante para os resultados da desparafinação. Por exemplo, se o óleo alimentado for muito viscoso, os cristais formados serão mais microcristalinos tornando assim mais difícil a filtração [5].

Assim, ao adicionar MEK ao óleo a tratar este irá funcionar como anti-solvente e dá-se a cristalização de parafinas. No entanto, formar-se-iam duas camadas na fase de óleo além dos compostos parafínicos cristalizados: uma em que o óleo estaria dissolvido no solvente e outra em que o solvente estaria dissolvido no óleo.

A existência destas três fases iria diminuir os rendimentos em óleo desparafinado e, também o de filtração pois o óleo precipitado iria colmatar os filtros. Para se evitar este problema adiciona-se tolueno que é um composto aromático que vai dissolver o óleo evitando assim a formação de uma terceira fase.

Um aumento na proporção de MEK na mistura solvente irá diminuir a diferença entre a temperatura de filtração e o ponto de fluxo necessária e melhorar a taxa de filtração.

No entanto, por outro lado, a separação dos compostos parafínicos depende da temperatura de filtração, do teor de água no solvente e da viscosidade da alimentação. Quando a viscosidade do óleo de alimentação aumenta, a separação de fases irá ocorrer com um rácio de MEK menor.

O teor de água que o solvente contém tem um grande impacto na temperatura de separação de fases. É de extrema importância que o solvente seja o mais anidro possível. É de se notar que a mistura MEK/Água forma um azeótropo e, conseqüentemente, não é possível a sua separação por destilação simples. A Figura 2.3 mostra a variação da temperatura de separação de fases com o aumento do teor de água no solvente.

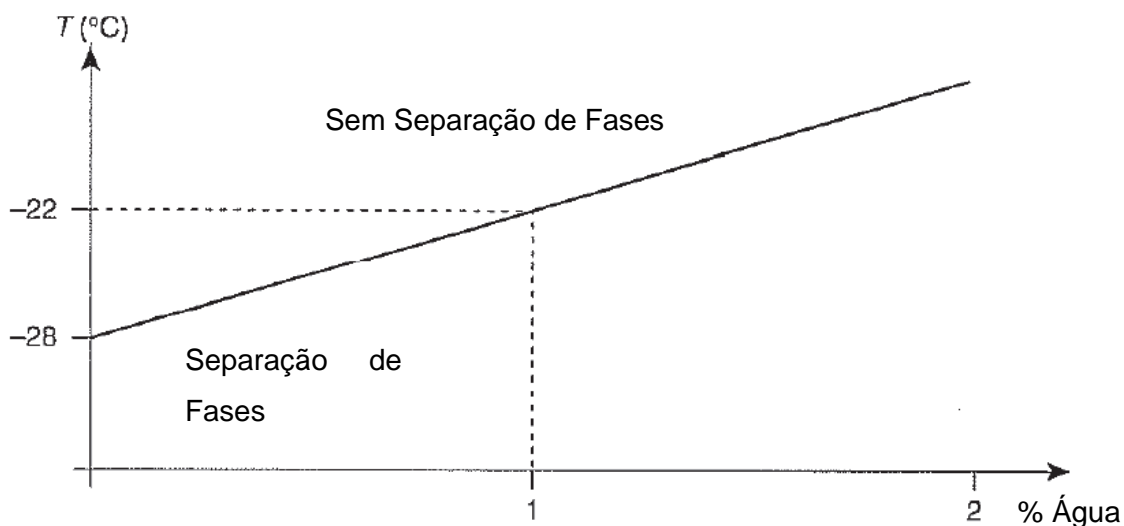


Figura 2. 3. Variação da temperatura de separação de fases em função do teor de água num solvente com 40% em MEK, para um óleo com viscosidade de 20 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C, e um ponto de fluxo de -6 °C [5].

O caudal de filtração também é um fator muito importante a considerar e este é inversamente proporcional à viscosidade do material a filtrar. Quanto maior for a quantidade de solvente menor será a viscosidade do material, conseqüentemente maior o caudal de filtração, mas também maior a quantidade de utilidades necessárias para a sua recuperação.

Assim, as diluições que se realizam são extremamente importantes. Não se pretende ter uma quantidade de solvente demasiado excessiva nem insuficiente. A sua temperatura também é importante pois influencia nos rendimentos e nas características dos produtos obtidos. Na Tabela 2.2 encontram-se descritos os efeitos das diluições com solvente e as possíveis conseqüências que pode ter nos produtos obtidos e/ou condições de operação.

Tabela 2. 2. Efeito do caudal e da temperatura do solvente MEK/Tolueno nas diluições efetuadas e possíveis consequências nas etapas subsequentes à refrigeração [4].

Variável a Considerar	Tipo de Efeito	Consequências
Caudal	Excessivo	Baixo teor de cristais de parafinas
		Bolo de filtração demasiado fino
		Prejudica a velocidade de filtração
		Perda de vácuo nos filtros se a tela ficar sem bolo
	Insuficiente	Alto teor de cristais de parafinas
		Problemas de bombagem e entupimento
		Formação de um bolo demasiado espesso
		Diminuição da velocidade de filtração
Temperatura	Demasiado Alta	Temperatura da mistura superior à prevista
		Baixo rendimento em parafinas duras
		As parafinas duras obtidas estarão fora das especificações
		Maior tendência para as parafinas duras possuírem um intervalo de ponto de fusão maior
	Demasiado Baixa	Temperatura da mistura inferior à temperatura de fracionamento das parafinas
		Maior rendimento em parafinas duras
		Maior teor de óleo residual
		As parafinas duras obtidas estarão fora das especificações
		Maior tendência para a parafina dura possuir um intervalo de ponto de fusão menor

### 2.1.2. Filtros

Após passagem nos refrigeradores, a mistura de óleo e cristais de parafina (com solvente) é alimentada a um acumulador de alimentação dos filtros da desparafinação. Os filtros são do tipo tambor rotativo. A mistura, ao entrar no tambor, encontra uma tela onde ficará retida a parafina cristalizada deixando passar apenas a fase de óleo desparafinado dissolvido em solvente para um acumulador de filtrado.

O bolo é lavado com solvente frio para reduzir o teor de óleo para o mínimo possível e também é solto do filtro devido à soproagem de gás inerte.

Existem três secções com seis filtros e, em cada filtro, há uma lâmina fixa que recebe continuamente o bolo de parafina encaminhando-o para um parafuso sem fim que o dirige para a “bota do filtro” que consiste num recetor vertical. Usualmente são utilizados três filtros para desparafinação, dois para desoleificação e um para fracionamento.

O filtrado da desparafinação (saída do primeiro filtro) segue o circuito para os permutadores primários e passa também pelos permutadores do solvente seco. Este vai, posteriormente, para o sistema de recuperação de solvente do óleo desparafinado. O filtrado poderá também ser recirculado para se fazer um ajuste na proporção de sólido-líquido. Este circuito do óleo antes de separado das parafinas e depois de desparafinado pode ser melhor visualizado no pormenor esquemático presente na Figura 2.4.

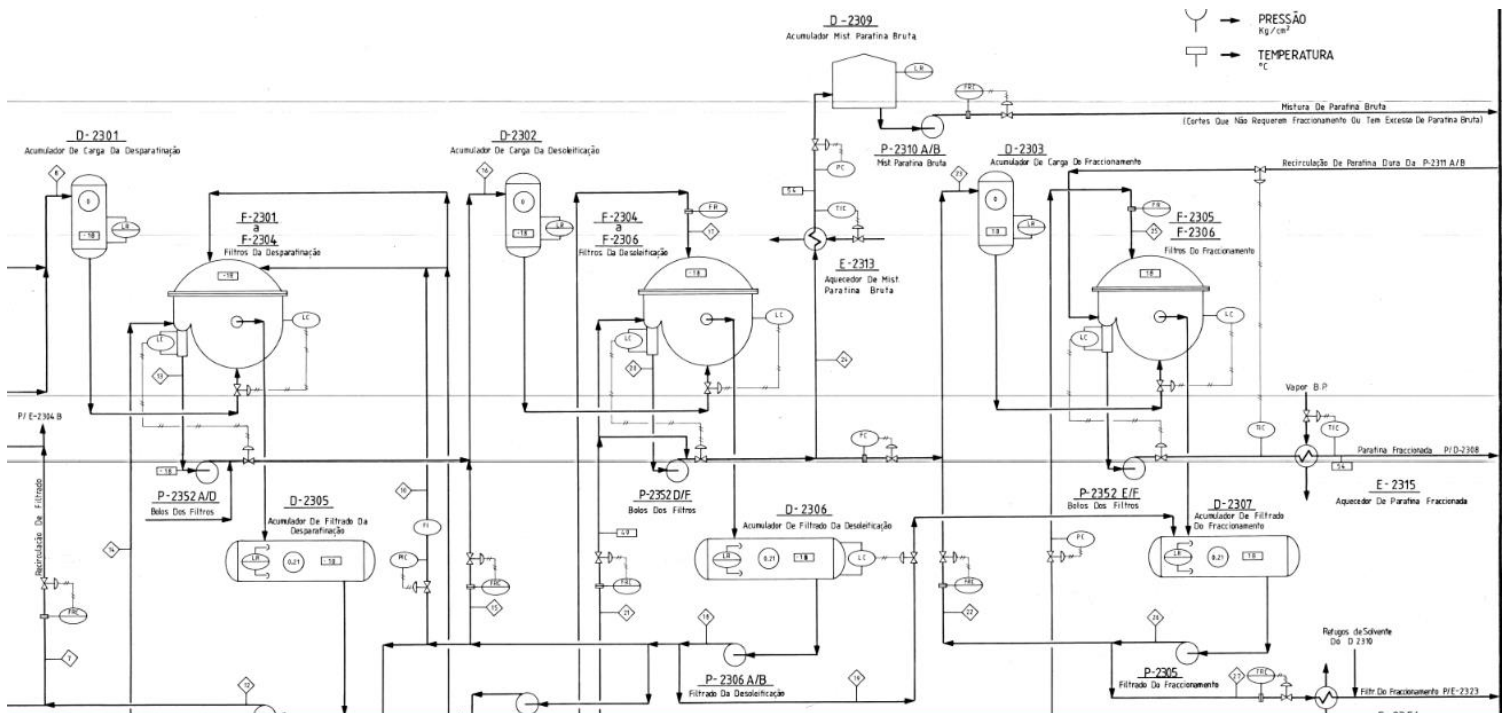


Figura 2. 4. Pormenor esquemático do circuito processual do óleo com a parafina cristalizada que passa através dos filtros e a posterior acumulação de solvente e recirculação de óleo desparafinado.

A quantidade de solvente utilizado durante a lavagem do bolo é função da espessura do mesmo e do tempo a que este será exposto a esta operação. O solvente deverá ser convenientemente distribuído e aplicado sobre o bolo da parafina de modo a retirar-lhe a maior parte de óleo.

A má distribuição do solvente durante a lavagem ou a aplicação de uma quantidade insuficiente do mesmo poderá levar a um baixo rendimento em óleo desparafinado. Para evitar que isto aconteça dever-se-ão aumentar os caudais nos chuveiros de lavagem.

O segundo filtro que é possível visualizar na Figura 2.4 é o filtro de desoleificação. A carga deste filtro é constituída pela mistura de parafinas “primárias” que sai das botas do filtro de desparafinação. A operação deste filtro é similar à do primeiro, sendo que o seu filtrado é utilizado nas diluições, na lavagem dos filtros da operação primária e pode ainda ser recirculado para a própria operação.

O bolo parafínico da operação secundária é encaminhado das botas do filtro para o terceiro equipamento, o filtro de fracionamento. O filtrado desta operação segue para o sistema de recuperação de solvente da parafina mole, após permuta de calor com propano quente. Parte deste filtrado poderá ser utilizado para recirculação do mesmo.

### 2.1.3. Recuperação do Solvente

Na secção de recuperação de solvente existem três sistemas principais de recuperação. O primeiro, evidenciado na Figura 2.5, destina-se a separar o solvente da mistura do óleo desparafinado. O segundo, ilustrado na Figura 2.6, é utilizado para tratar o solvente da mistura da parafina mole e o solvente da mistura da parafina bruta, quando a unidade estiver a trabalhar em desparafinação seguida de desoleificação. O terceiro sistema recupera o solvente da mistura da parafina fracionada e está representado na Figura 2.7.

**SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DO ÓLEO DESPARAFINADO**

**LEGENDA**

- ◊ → IDENTIFICAÇÃO  
Número da contênte (ver balanço material)
- → PRESSÃO  
Kg/cm<sup>2</sup>
- → TEMPERATURA  
\*C (caso tratamento SAE 30)

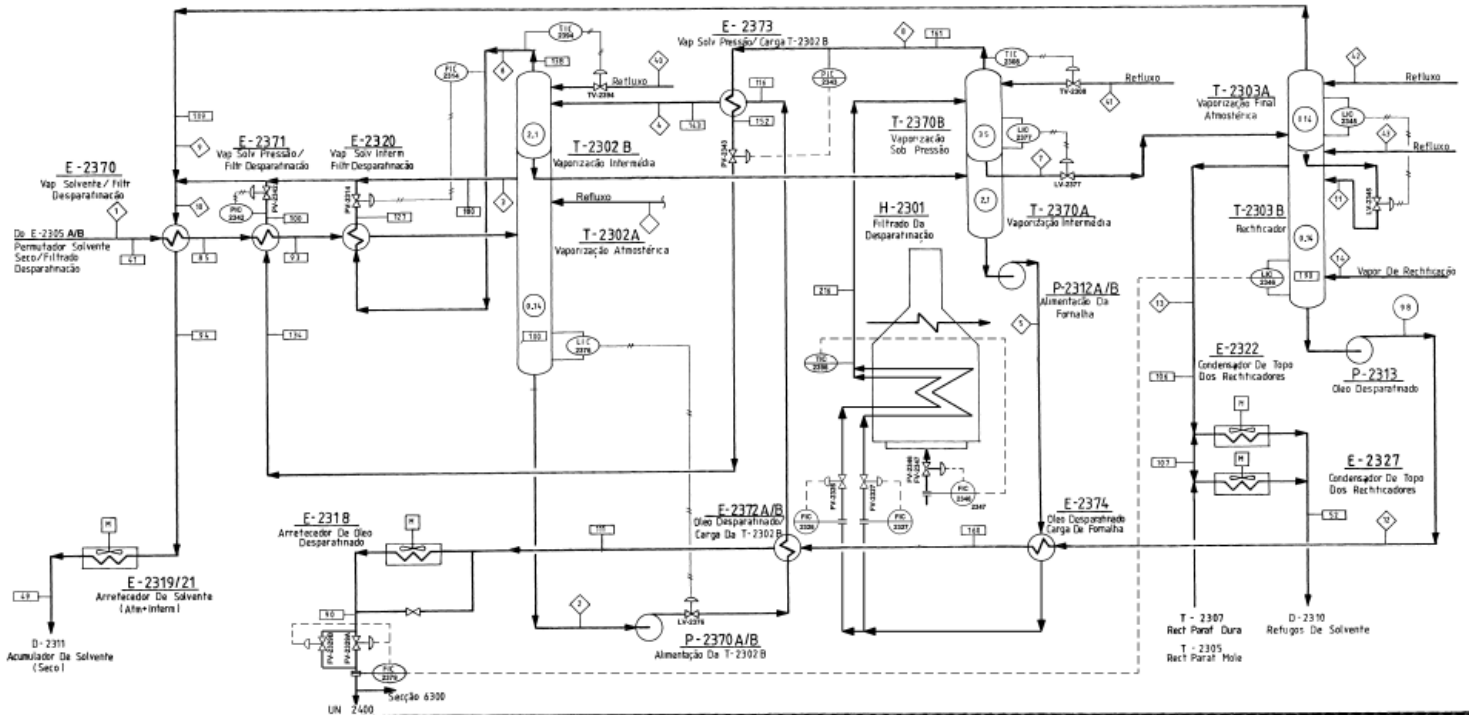


Figura 2. 5. Sistema de recuperação do óleo desparafinado.

No caso da recuperação do solvente do óleo desparafinado, tem-se como objetivo principal obter uma corrente isenta de solvente. O filtrado da desparafinação é pré-aquecido antes de ser alimentado à primeira coluna. No primeiro permutador de calor (E-2370), o solvente já recuperado sob a forma de vapor é parcialmente condensado aquecendo a corrente de filtrado. Esta corrente irá ser alimentada a uma primeira coluna (T-2302 A) onde se irá realizar a vaporização flash atmosférica do solvente presente no filtrado. Gerar-se-á então uma corrente descendente de líquido, rica em óleo, e uma corrente ascendente de vapor, rica em solvente.

A corrente de topo é encaminhada para o E-2370 e posteriormente para o acumulador de solvente D-2311. Já a corrente de fundo é retirada da primeira coluna, aquecida e reencaminhada para a segunda coluna, a T-2302 B (localizada acima da primeira). Nesta coluna, a vaporização de solvente é feita a uma pressão superior à pressão atmosférica. O produto de topo é utilizado no aquecimento da corrente de filtrado no terceiro permutador (E-2320) e o de fundo dirige-se para a terceira coluna de vaporização intermédia (T-2370 A).

Desta coluna parte uma corrente de fundo para uma fornalha onde é aquecida e encaminhada para a coluna T-2370 B. Da quarta coluna o topo é utilizado no aquecimento do filtrado no segundo permutador (E-2371) e a corrente de fundo segue para a coluna T-2303 A. Nesta a corrente de solvente, na forma de vapor, de topo é a que é utilizada no primeiro permutador e, a de fundo, segue para a coluna de *stripping* T-2303 B. Neste *stripper* é utilizado vapor de retificação para purificar a corrente de óleo que sai, isenta de solvente, para a unidade UN 2400.

À saída do último permutador, cerca de 25% do solvente utilizado está vaporizado. Aproximadamente 30% do solvente contido na mistura líquida é recuperado na coluna de vaporização intermédia, sendo o remanescente separado sob pressão.

Todos os vapores de solvente são condensados através da passagem em aerorrefeecedores, deixando-os a 49 °C e encaminhados para um tanque de solvente para a secção de “solvente seco”.

### SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DA PARAFINA MOLE

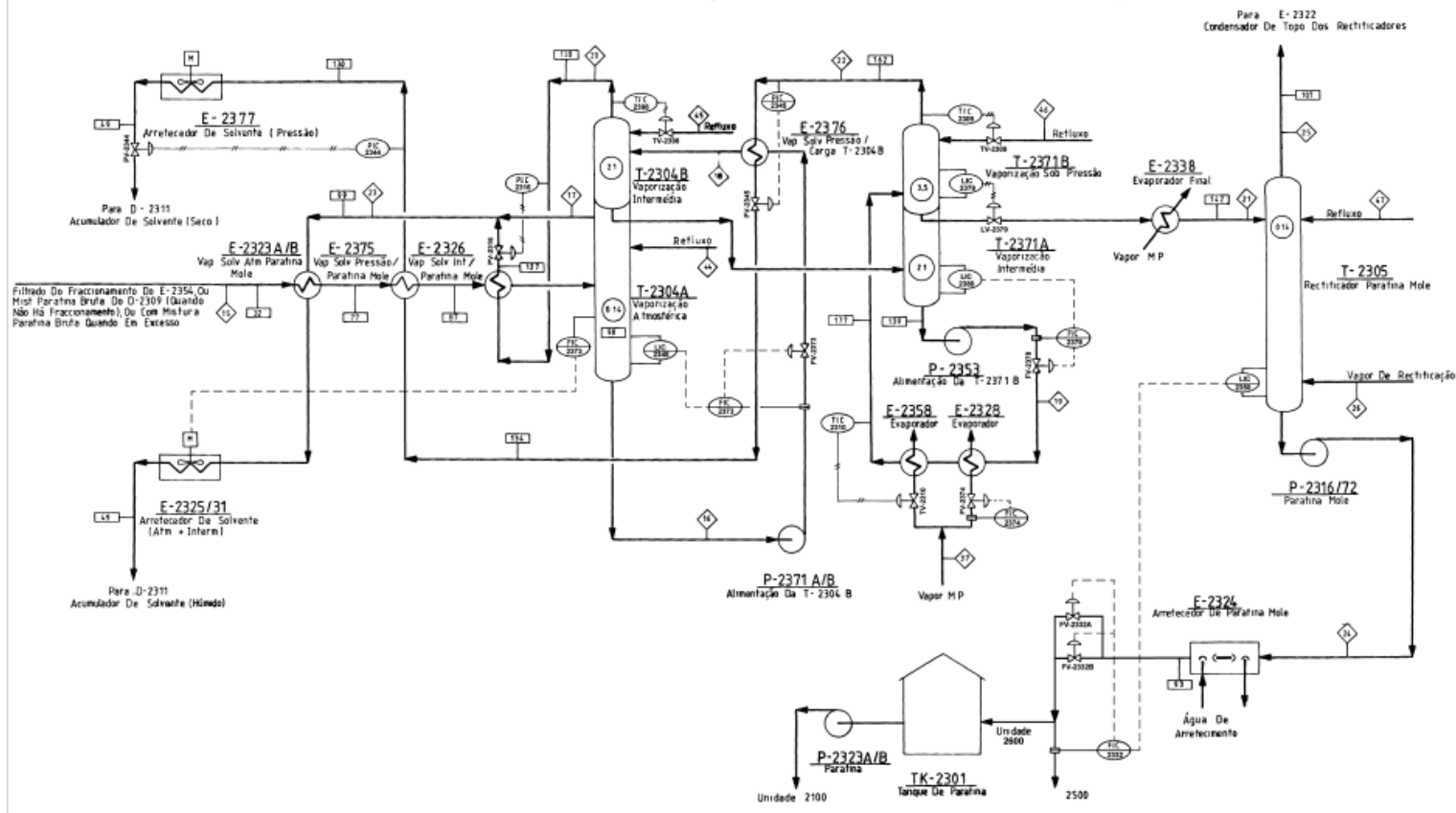


Figura 2. 6. Sistema de recuperação de solvente da parafina mole.

O sistema de recuperação do solvente da parafina bruta ou mole é semelhante ao já descrito. Há apenas a exceção de não existir calor retirado do produto. Dois evaporadores (de vapor de média pressão) são empregues e os vapores *flash* de solvente a alta pressão são recuperados e considerados sempre como “secos”. A parafina mole é encaminhada para a UN 2100, UN 2500 e para a UN 2600.

## SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DA PARAFINA DURA

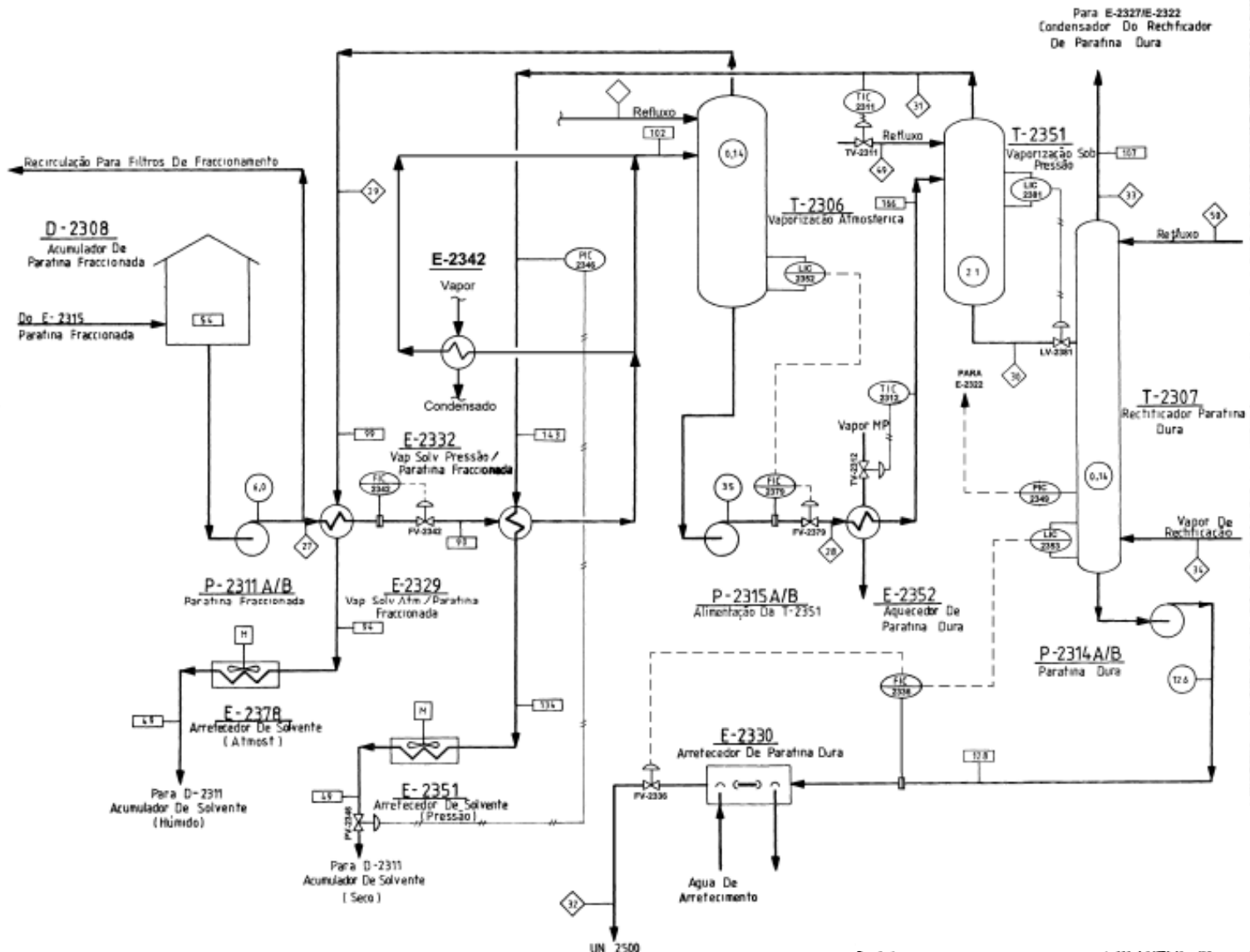


Figura 2. 7. Sistema de recuperação da parafina dura.

Por último, na recuperação de solvente da parafina dura, a mistura de parafina fracionada é pré-aquecida e consegue-se vaporizar cerca de 45% do solvente. O solvente restante é recuperado em aquecedores que utilizam vapor de média pressão. A parafina ainda líquida segue para um retificador de parafina dura onde são removidos vestígios de solvente.

Os vapores atmosféricos de solvente parcialmente condensado são encaminhados para a “secção húmida” do acumulador de solvente, após condensação total. Já os vapores sob pressão são condensados e arrefecidos num aero-arrefecedor e depois enviados para o lado “seco” do mesmo.

Na figura 2.8, apresenta-se o sistema de recuperação de MEK que será posteriormente descrito.

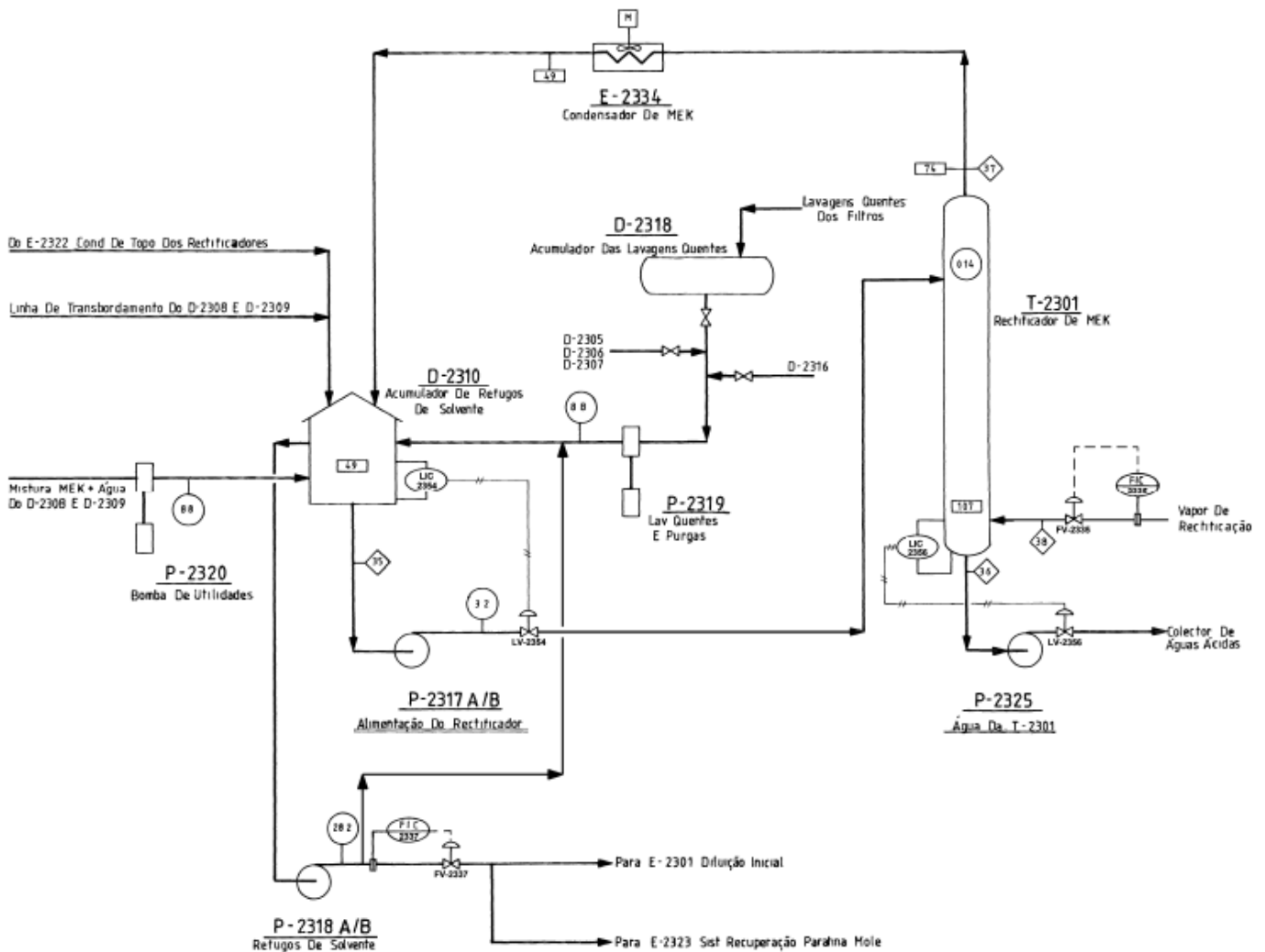


Figura 2. 8. Diagrama processual relativo ao sistema de recuperação de MEK.

Todo o solvente húmido é recolhido no tanque de refugos de solvente (D-2310) e, é neste tanque onde se dá a separação entre o solvente e a água que surge no processo. A camada superior é rica em solvente e contém algum óleo e a inferior é rica em água.

O MEK é altamente solúvel em água (a sua solubilidade é de 27 g/100 mL de água a 20 °C) enquanto que o tolueno é praticamente insolúvel na mesma (solubilidade de 0,05 g/100 mL de água a 20 °C) [6].

Deste modo, a fase aquosa presente no tanque de refugos terá uma grande quantidade de MEK dissolvida em água. Esta fase é então bombada para uma coluna de retificação de MEK. Neste retificador utiliza-se vapor saturado de baixa pressão como meio de aquecimento, a fase de topo é devolvida para o tanque de refugos do solvente e a água sai pela base da coluna para tratamento.

É de se notar que o solvente recuperado que é considerado “seco” possui cerca de 0,5% de água e, após passar no retificador, o solvente “húmido” recuperado possui cerca de 2% de teor de água.

Semanalmente são feitas duas aferições de tolueno e de MEK fresco ao acumulador de solvente para garantir a proporção necessária destes compostos na mistura solvente e, deste modo, não predominar o teor em água no mesmo, por efeito de concentração.

Deve-se também ter em conta que o óleo a produzir, ao entrar na UN 2300, poderá conter algum teor em água, pois o tratamento final realizado na UN 2200 é feito com vapor.

A camada superior do tanque de refugos é encaminhada para o sistema de recuperação de parafina mole, podendo também seguir para o aquecedor de alimentação de carga, onde é usada como diluição inicial primária.

O teor de água presente no óleo ou no solvente é um fator muito importante que se deve sempre ter em conta. A seletividade do solvente pode ser alterada, ou seja, a sua função como anti-solvente das parafinas durante a cristalização é modificada e poderá resultar numa maior e melhor cristalização ou não. Existindo água na secção de refrigeração e filtros, a -20 °C, ocorre a cristalização da água (formação de gelo). A presença de gelo nos refrigeradores é indesejável pois provoca o desgaste do equipamento devido ao atrito criado podendo também arrastar consigo uma possível quantidade de óleo e/ou parafinas.



### 3. Descrição da Proposta de Recuperação de Solvente

Após descrição geral do funcionamento da unidade de desparafinação por MEK, verificou-se que existem alguns problemas relacionados com o solvente. Não existe uma garantia de que o ajuste na proporção MEK/Tolueno seja confiável para o óleo a tratar e, posteriormente, na recuperação de solvente, a água que aparece a contaminar o solvente poderá influenciar negativamente no processo de cristalização/filtração.

Existem então, atualmente, algumas alternativas estudadas que permitirão um melhor ajuste na proporção MEK/Tolueno e também reduzir o teor de água no solvente. Consequentemente, o consumo de utilidades e de energia será menor.

Uma das alternativas já foi proposta à Galp pela Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions, Inc. (BHTS) e consiste na implementação de um *splitter* do solvente e de uma coluna de desidratação.

Por outro lado, outra tecnologia que é aqui proposta consiste na implementação de um conjunto de membranas poliméricas que irão separar o óleo desparafinado do solvente. Ambas serão descritas posteriormente nas secções que se seguem.

#### 3.1. Recuperação de Solvente com um *Splitter* e uma Desidratadora

A coluna de separação ou *splitter* projetada pela BHTS teve por base o processamento das razões normais requeridas de MEK/Tolueno consoante as diferentes cargas da unidade. Segundo a empresa, esta coluna consistiria numa pequena torre em altura e diâmetro. Aqui ocorreria a separação do MEK do Tolueno e a pureza de ambas as fases seria igual ou superior a 95%.

Presumiu-se que o *splitter* seria instalado dentro dos limites da unidade de desparafinação e que a mesma teria disponível o armazenamento necessário. Um possível esquema para a instalação poderia ser o representado na Figura 3.1 [7].

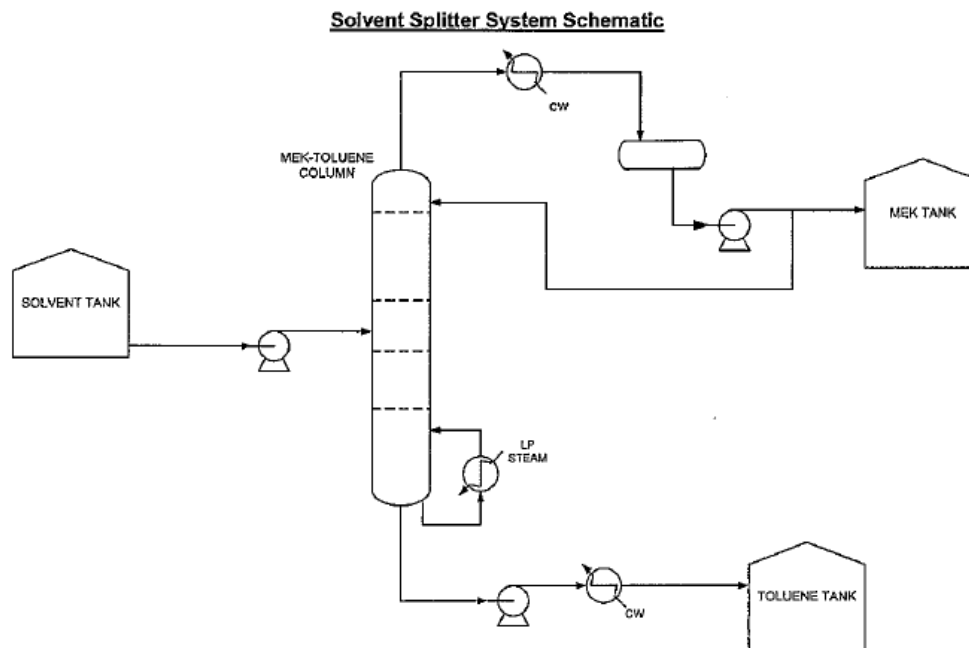


Figura 3. 1. Esquema representativo da implementação de uma coluna "splitter" de separação do MEK do Tolueno.

O solvente utilizado na unidade pode ser recuperado para que se possa reutilizar. É normalmente utilizado vapor para retificar o óleo desparafinado, a parafina mole e a dura. No entanto, as correntes de topo da coluna consistem numa mistura de solvente e água das quais é importante recuperar o solvente e remover a água do mesmo.

Atualmente é utilizado um tanque que serve de decantador para separar as correntes de topo dos recuperadores em duas fases, uma rica em solvente contendo alguém óleo e outra rica em água.

A nova coluna de desidratação poderia trabalhar em paralelo com o *stripper* de MEK já existente para reduzir o teor de água. De momento, a fase rica em solvente retorna ao processo como solvente "húmido" enquanto que a fase rica em água é alimentada a um *stripper* onde o solvente é removido.

Com a alternativa proposta, a operação continuará a ser realizada de igual modo à exceção do rumo que a fase rica em solvente toma, sendo esta bombeada desde o decantador para o topo da nova coluna de desidratação.

Esta coluna consistiria numa coluna de pratos com um reebulidor que utilizaria vapor de baixa pressão. O solvente que irá retornar ao processo iria conter menos do que 0,3% (m/m) de água. A corrente de topo da coluna seria constituída, na mesma, por água e solvente, sendo então encaminhada para o decantador [7].

Um possível esquema para a integração desta nova coluna ao sistema já existente poderia ser o representado na Figura 3.2.

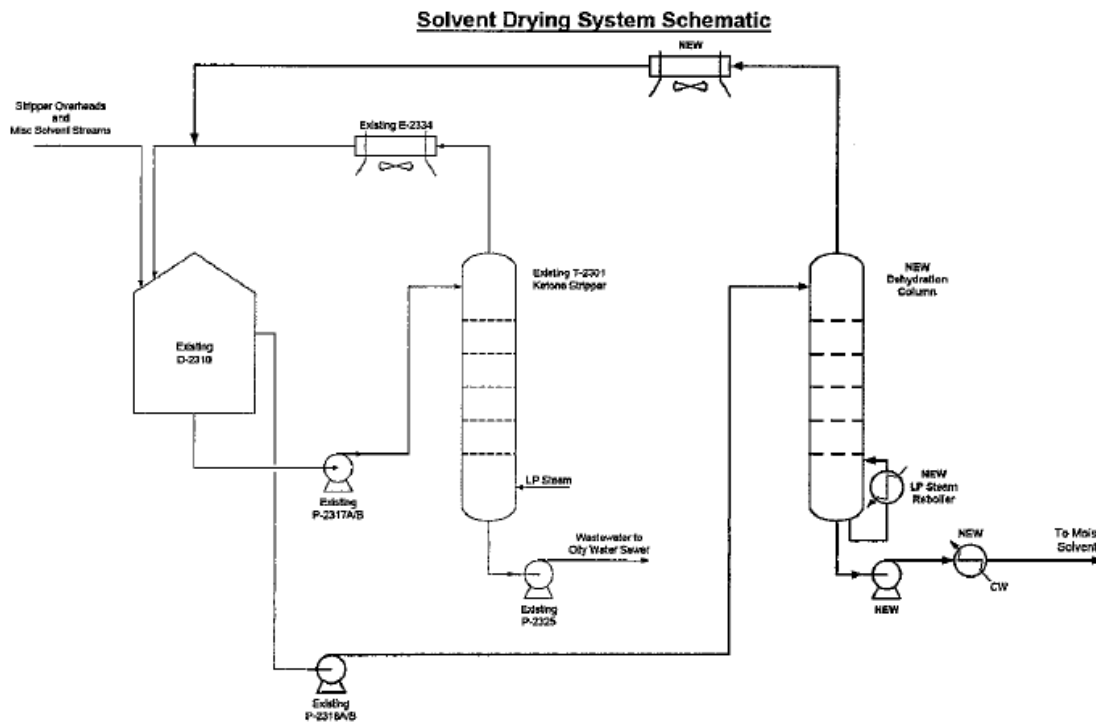


Figura 3. 2. Esquema representativo da implementação de uma coluna de desidratação de MEK integrada no sistema de remoção de água já existente [7].

### 3.2. Recuperação de Solvente com uma Bateria de Membranas Poliméricas

Voltando a mencionar, os principais objetivos do projeto consistem na separação do solvente do óleo, na possibilidade de maior ajuste na proporção MEK/Tolueno e na redução do teor de água no solvente. Resultante destes benefícios conseguir-se-á a otimização processual e energética da UN 2300. Estão presentes na literatura algumas alternativas tecnológicas para cumprir o pretendido.

As membranas poliméricas podem ser uma excelente escolha para a separação do solvente do óleo desparafinado. Poder-se-á reduzir a quantidade de solvente que chega à secção de recuperação do solvente, a quantidade de água que surge no *stripping* do óleo bem como, em termos energéticos, reduzir a energia gasta nesta secção.

No final, em termos de balanço de massa, é expectável reduzir o teor de água no solvente dito “seco” e no solvente considerado “húmido” também. Outra previsão poderá estar num aumento da gama de ajuste da proporção MEK/Tolueno uma vez que a afinidade do MEK à permeação através na membrana é superior à do Tolueno e à do óleo.

Note-se que a quantidade de MEK no solvente é variável consoante o tipo de óleo que se irá tratar, sendo os óleos de menor viscosidade (100 SN ou 150 SN) aqueles que necessitam de maior percentagem de MEK na composição do solvente (cerca de 60% a 70%) e, para o caso dos óleos de maior viscosidade (*Bright Stock*) a proporção deve ser da ordem dos 50%.

Quanto maior for a percentagem de MEK no sistema menor será a temperatura de filtração. Ou seja, o ajuste na proporção dos componentes do solvente utilizado é muito importante uma vez que irá influenciar a necessidade de frio na secção de filtração. Facilitar-se-á também o ajuste na proporção de MEK para o caso do *Bright Stock* sem que haja perdas de solvente.

### 3.2.1. Processos de Separação por Membranas

Na maioria dos processos químicos industriais é necessário separar, concentrar e purificar espécies presentes em diferentes correntes de modo a obter um produto com determinadas especificações. As membranas são uma alternativa tecnológica que têm vindo a destacar-se relativamente às operações de separação convencionais, uma vez que apresentam vantagens quanto aos consumos energéticos, seletividade e facilidade de *scale-up* [8]. Uma membrana consiste numa barreira permeável e seletiva existente entre duas fases diferentes, restringindo a transferência de massa, ou seja, permitindo a passagem de determinados materiais ao mesmo tempo que impede a passagem de outros [9]. A separação por membranas consiste na passagem seletiva de componentes e, então, a composição da corrente que passa pela membrana (permeado) é diferente da composição da corrente que não a atravessou (retentado) e tal ilustra-se na Figura 3.3 [10].

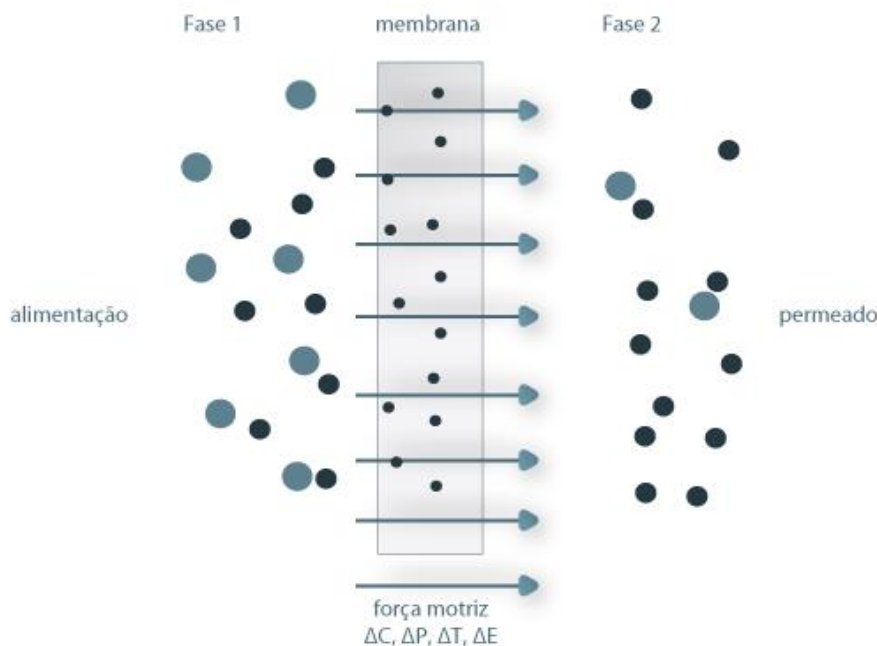


Figura 3. 3.Representação esquemática de um sistema de 2 fases separado por uma membrana (adaptado de Mulder, 1991) [10].

A utilização de membranas é considerada um processo de filtração que permite o fracionamento de solutos dissolvidos em correntes líquidas e a separação de misturas gasosas. A maioria dos processos utiliza o escoamento tangencial que promove a separação de partículas sólidas em suspensão de correntes líquidas ou gasosas em escoamento frontal, o que distingue da filtração convencional.

Os processos por membranas classificam-se, normalmente, pelo tamanho das partículas a separar e a relação entre o tamanho e a classificação do processo encontra-se na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1. Classificação das separações por membranas (adaptado de Humphrey, 1997) [10].

Processo	Mecanismo de Separação	Tamanho do poro ou intermolecular, Å	Regime de Transporte
Filtração de Partículas	Exclusão por tamanho	>50.000	Macro poros
Microfiltração	Exclusão por tamanho	500 – 50.000	Macro poros
Ultrafiltração	Exclusão por tamanho	20 – 50	Meso poros
Nanofiltração	Exclusão por tamanho	<20	Micro poros
Osiose Inversa	Solução/Difusão	<5	Molecular
Separação Gasosa	Solução/Difusão	<5	Molecular
Pervaporação	Solução/Difusão	<5	Molecular

É de notar também que há diferentes tipos de mecanismos que predominam nas separações por membranas, também presentes na Figura 3.4 em determinadas condições:

- A membrana possui poros que selecionam as espécies que atravessam por um critério geométrico (exclusão por tamanho)
- A membrana exerce um retardamento seletivo na passagem de espécies cujo tamanho é muito próximo do dos poros (difusão de Knudsen)
- O componente dissolve-se na membrana, migra através dela e emerge do outro lado (difusão em solução).

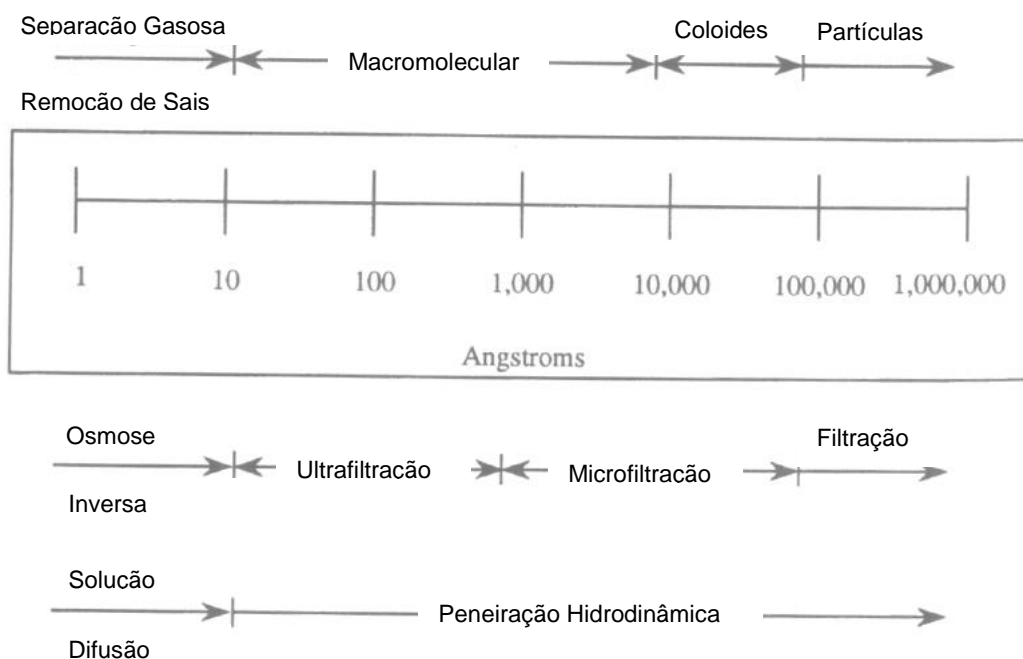


Figura 3. 4. Características das membranas quanto aos mecanismos predominantes e regime de transporte (adaptado de Humphrey, 1997) [10].

O processo de separação que será proposto neste trabalho consiste numa nanofiltração (NF) de solventes orgânicos. Este utiliza como força motriz a diferença de pressão. Os valores de pressão utilizados estão na gama de 5 a 35 bar. Este processo possibilita a difusão de iões monovalentes, de água e de certas soluções iónicas, sendo que retém moléculas complexas e espécies iónicas maiores [11] [12].

Por análise da Tabela 3.1 e da Figura 3.4 , os mecanismos aqui envolvidos são, simultaneamente, o de difusão em solução e de exclusão por tamanhos, sendo o regime de transporte feito através de microporos moleculares.

No modelo de difusão em solução, os permeantes dissolvem-se na membrana e difundem-se através do material da mesma segundo um gradiente de concentração. A separação entre diferentes permeantes é atingida devido à diferença na quantidade de material que se dissolve na membrana e à taxa a que um dado componente se difunde através da mesma.

O segundo modelo é o de fluxo através do poro ou exclusão por tamanhos em que os permeantes são separados devido a um caudal convectivo gerado pela diferença de pressão através dos poros. A separação atinge-se, pois, quando um dos permeantes é excluído por alguns dos poros da membrana enquanto os outros permeantes os atravessam.

### 3.2.2. Membranas Poliméricas de Nanofiltração

A nanofiltração de solventes orgânicos (OSN – *Organic Solvent Nanofiltration*) é uma tecnologia de membranas excelente para uma separação energeticamente eficiente em moléculas com alto peso molecular ( a partir de uma gama de 200 a 2000 Da) de solventes orgânicos em óleos por aplicação de um gradiente de pressão através da membrana [13].

Industrialmente, a OSN reduz a intensidade energética em relação às tecnologias convencionais. Oferece também vantagens como:

- Alternativa sustentável em relação à destilação ou evaporação
- Baixo consumo energético
- Condições operatórias menos agressivas
- Não degradação térmica dos produtos moleculares sensíveis
- Possibilita à indústria a reciclagem de solventes e reagentes
- Minimiza a produção de resíduos
- No caso de serem módulos, podem ser instalados como processo contínuo permitindo maior flexibilidade na integração com tecnologias já existentes

A *Exxon Mobil Corporation* desenvolveu processos avançados para recuperação de solventes utilizados na refinação de lubrificantes.

É um processo baseado em membranas e permite obter altos rendimentos em óleo lubrificante e, conseqüentemente, consome menos energia, podendo reduzir a quantidade de utilidades e, posteriormente, reduzir o nível das emissões das operações da desparafinação.

A utilização de materiais poliméricos em membranas para recuperação seletiva de solventes dos óleos consiste numa aplicação de nanofiltração muito inovadora. O material em estudo são as poliimididas e, mais do que 50% do solvente pode ser recuperado à temperatura de filtração [14].

Este processo usa pressões diferenciais elevadas, normalmente na gama de 27 a 55 bar, de forma a poder provocar a força motriz necessária à separação. A pressão poderá comprimir a membrana podendo resultar numa limitação relativamente ao seu tempo de vida útil.

Consegue-se obter uma corrente de solvente com cerca de 99% de pureza. A membrana poderá ser algo designado como uma estrutura esponjosa que manifesta grande resistência a altas pressões e aos solventes de desparafinação.

De acordo com a literatura disponível, conseguem-se obter reduções nas emissões de gases de efeito estufa em 20000 t/ano, do consumo de água de arrefecimento em  $1,51 \times 10^7$  L/dia e do consumo de fuel óleo em 36000 barris/ano [14].

O capital exigido também é reduzido, sendo cerca de um terço do capital necessário para uma instalação com tecnologia convencional. Na Figura 3.5 é possível observar um diagrama típico desta instalação de membranas.

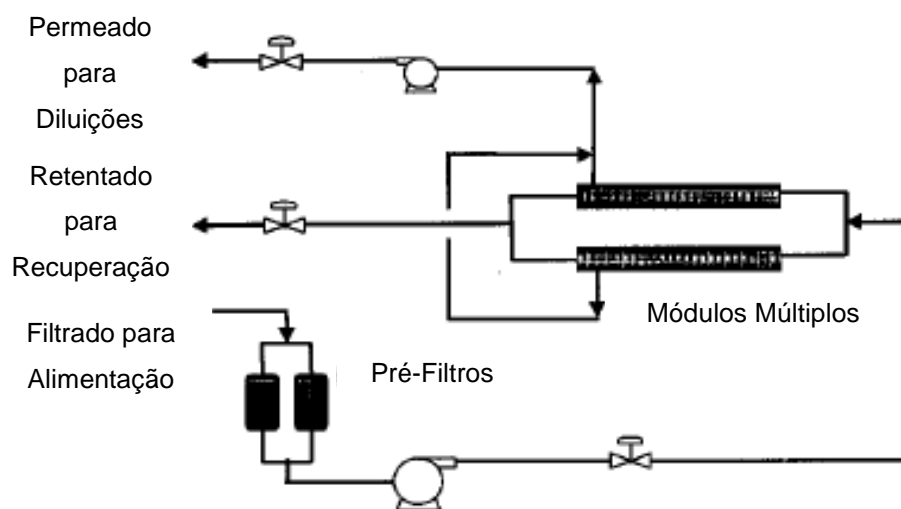


Figura 3. 5. Diagrama de blocos típico para uma instalação de múltiplos módulos de membranas para recuperação de solvente de óleos lubrificantes [14].

Uma bomba transporta o filtrado, constituído por óleo e solvente, através dos pré-filtros que são usados para remover partículas arrastadas e cristais de parafina. À saída, a corrente filtrada é alimentada a um trem de membranas sendo que o retentado irá para a secção de recuperação de solvente já existente enquanto o permeado será utilizado nas diluições feitas na secção de refrigeração.

A operação típica das membranas consiste no tratamento de 36.000 barris/dia de filtrado de óleo e origina 6000 – 9600 barris/ dia de solvente purificado. O solvente reciclado contém, normalmente, menos do que 1% de teor de óleo, representando então uma recuperação de 95% de óleo.

A representação de um módulo de membrana com esta constituição é possível de ser observada na Figura 3.6.

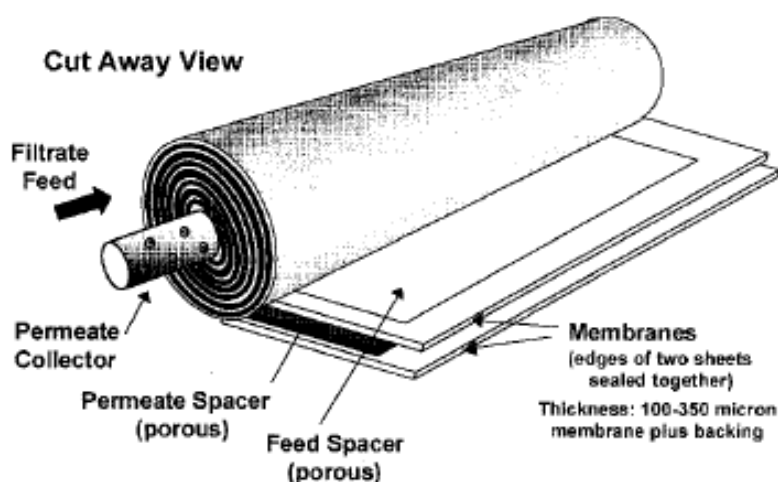


Figura 3. 6. Estrutura interna do módulo, em espiral, das membranas [14].

O material das membranas poderia ser algo habitualmente usado como a celulose ou uma polissulfona, porém, estes materiais são dissolvidos quando estão em contacto com o MEK.

Um dos pré-requisitos para o dimensionamento de membranas OSN à base de polímeros é a compatibilidade do material da membrana com uma alta gama de solventes orgânicos.

Outros requisitos passam pelo processamento de filmes, pela resistência mecânica e térmica, pela disponibilidade de material e pelo custo associado aos mesmos.

Os materiais poliméricos oferecem uma grande vantagem para a construção de membranas OSN pois possuem uma grande variedade de polímeros que podem ser escolhidos, baixo custo, de excelente processamento, boa reprodutibilidade e versatilidade para diferentes objetivos.

Os polímeros mais utilizados são aqueles que contêm grupos aromáticos ou ligações imida pois tais características conferem-lhes alta resistência a solventes e permitem a reticulação (ou, em inglês, *crosslinking*) para aumentar a resistência.

Atualmente, as membranas OSN são membranas com camadas assimétricas, ou seja, uma camada fina disposta noutra camada do mesmo material, mas mais porosa [13].

As poliimidas (PI) são dos polímeros mais utilizados para fabrico de membranas assimétricas devido à sua elevada resistência química e mecânica e à estabilidade térmica.

Quando utilizadas em membranas, deverá resultar num material robusto e mecanicamente resistente durante um período de tempo suficiente de serviço contínuo para manter os custos de manutenção a um nível razoável. Este material, por sua vez, pode ser obtido por processo de polimerização por condensação de diferentes espécies [15].

Este processo encontra-se registado sob o nome MAX DEWAX já existe implementado na refinaria do Texas, Mobil's Beaumont, nos Estados Unidos da América. Por outro lado, o material das membranas, dependendo da sua produção, pode-se encontrar registado sob diferentes marcas como por exemplo o Matrimid® 5218 (vendido pela Ciba-Geigy Corporation) ou a Ultem® 1000 (que é uma polieterimida).

O atual estado da arte para as PI presume que estas são reticuladas por diaminas durante a fase de "inversão" ou fase pós-sintética. O *crosslinking* permite o aumento da resistência da membrana e, dependendo do tipo de polímero a fabricar, podem ser resistentes a determinados sistemas solvente/não-solvente e a outros não.

Em princípio, a reticulação química é aplicável a determinados polímeros desde que esteja presente o grupo funcional adequado. Além de químico, o *crosslinking* pode ser térmico. Isto poderá resultar numa diminuição do tamanho do poro e, conseqüentemente na diminuição do fluxo [13].

Em dois dos estudos feitos à refinaria do Texas existentes na literatura considerou-se uma dada composição da alimentação que foi considerada como referência, nomeadamente o teor de óleo na corrente ser de 20% (m/m) e, a composição do solvente MEK/Tolueno ser 1:1. Adicionalmente ao referido, considerou-se também um tipo de óleo representativo para o estudo formado por  $C_{25}H_{52}$  com peso molecular 352,7 Da [16].

O transporte de componentes através da membrana poderá ser descrito através dos dois mecanismos concorrentes entre si mencionados na secção 3.2.1, respetivamente, o de difusão em solução e o de exclusão por tamanhos. Prevê-se que na operação com este módulo de membranas exista um gradiente de potencial químico resultante de duas forças motrizes: a diferença de pressão e a de concentração. Tal poderá ser descrito segundo a Equação 3.1 [17].

$$J_i = -L_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde  $J_i$  é o fluxo do componente  $i$  através da membrana ( $\text{mol}_i/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )

$L_i$  é o coeficiente de proporcionalidade entre o gradiente e o fluxo

$\frac{d\mu_i}{dx}$  é o gradiente do potencial químico através da membrana

Para definir qualquer modelo de permeação é necessário considerar algumas aproximações que irão contribuir para a sua construção. Deve-se então assumir que os fluidos, em ambos os lados da membrana, estão em equilíbrio com o material da interface. Isto significa que há um gradiente contínuo do potencial químico de um lado para o outro da membrana. Esta aproximação leva a afirmar que as taxas de adsorção e dessorção na interface da membrana são muito superiores à taxa de difusão através da mesma o que torna esta última etapa limitante junto à interface [17].

Os modelos de difusão em solução e de exclusão por tamanhos diferem na maneira como o gradiente de potencial químico é expresso. O primeiro assume que a pressão na membrana é uniforme e que o gradiente de potencial químico através da mesma é exclusivamente expresso como um gradiente de concentração. Já o segundo, assume que as concentrações de solvente e soluto são uniformes e o gradiente de pressão é o único a ter-se em conta.

Mediante tratamento matemático adequado, e tendo em conta as aproximações acima descritas, é possível criar uma analogia entre as Leis de Darcy e de Fick com a expressão do fluxo de um componente através de uma membrana.

Obtém-se assim a equação de transporte de uma membrana deste tipo, representada pela Equação 3.2 [17].

$$J_i = \frac{D_i K_i}{L} \left( C_{iO} - C_{iP} e^{-\frac{\vartheta_i (P_O - P_P)}{RT}} \right) \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:  $J_i$  é o fluxo de  $i$  através da membrana ( $\text{mol}_i/\text{m}^2_{\text{M}}.\text{h}$ )

$D_i$  é o coeficiente de difusão de  $i$  ( $\text{m}^2_{\text{M}}/\text{h}$ )

$K_i$  é o coeficiente de sorção da membrana para  $i$  ( $\text{mol}_T/\text{m}^3_{\text{M}}$ )

$L$  é a espessura da membrana ( $\text{m}_M$ )

$C_{iO}$  é a concentração, em fração molar, de  $i$  na mistura líquida da alimentação ( $\text{mol}_i/\text{mol}_T$ )

$C_{iP}$  é a concentração, em fração molar, de  $i$  na mistura líquida do permeado ( $\text{mol}_i/\text{mol}_T$ )

$\vartheta_i$  é o volume molar de  $i$  ( $\text{m}^3_i/\text{mol}_i$ )

$P_o$  e  $P_p$  são as pressões de operação a montante e do líquido do lado do permeado, respetivamente (atm)

$T$  é a temperatura de operação (K)

$R$  é a constante dos gases perfeitos ( $\text{atm}.\text{dm}^3/\text{K}.\text{mol}_i$ )

Além da equação de transporte da membrana, é possível calcular a rejeição do óleo na mesma. Este parâmetro define-se como a capacidade que a membrana terá em manter o óleo no lado do retentado e apenas permear o solvente. Descreve-se pela Equação 3.3.

$$R = \left[ 1 - \frac{\% \text{ óleo no permeado}}{\% \text{ óleo no retentado}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

Se o permeado não contiver óleo algum, a rejeição será de 100%. Estima-se que este parâmetro esteja na gama de 95% a 98%. Relativamente ao transporte de componentes, é de se esperar que a taxa de transporte do MEK seja maior do que a do tolueno e ambas muito maiores à do óleo [15].

Na Tabela 3.2 é possível observar o efeito de alguns parâmetros na operação com membranas de poliimida.

Tabela 3. 2. Influência da Temperatura, Pressão, Caudal e Concentração da alimentação durante a utilização de módulos de membranas [16].

Parâmetro Efeito	Temperatura	Pressão	Caudal de Alimentação	Concentração da Alimentação
Aumento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminui a viscosidade da corrente logo há menor rejeição, embora seja alta [15]</li> <li>• Aumenta o coeficiente de difusão</li> <li>• Aumenta o fluxo do permeado</li> <li>• Aumenta a razão MEK/Tolueno logo aumenta a taxa de transporte de MEK relativamente à do tolueno.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumenta o fluxo de permeado</li> <li>• Diminui o tamanho de poro da membrana</li> <li>• Pouco influencia a rejeição do óleo</li> <li>• Aumenta a razão MEK/Tolueno</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminui o fenómeno de concentração por polarização pois o regime é turbulento</li> <li>• Aumenta o fluxo do permeado</li> <li>• Aumenta a velocidade tangencial do fluido à superfície da membrana</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se a concentração de soluto for elevada há maior probabilidade de concentração por polarização</li> <li>• Se a concentração de óleo na alimentação for elevada, diminui muito o fluxo de permeado aumentando a concentração por polarização</li> <li>• A concentração do óleo pouco influencia a rejeição e a razão MEK/Tolueno.</li> </ul>

É de se notar também que com os resultados dos estudos chegou-se à conclusão que:

- Óleos com alta viscosidade têm menores fluxos
- Por análise dos resultados obtidos, ao extrapolar as linhas das variações do quociente entre o fluxo atual e o fluxo inicial em função do logaritmo do tempo de funcionamento da membrana para 12500 horas, o fluxo estimado, a -10 °C, permanece nos 84% do fluxo observado nas primeiras 100 horas de funcionamento. Mantém-se, deste modo, a pureza do solvente de 99% sendo que 12500 horas corresponde a 1,5 anos que é considerado um tempo representativo para a performance desejada para a vida de um sistema de membranas
- Há uma redução de 20% na razão energia consumida por volume de produto obtido.



## 4. Implementação de uma Bateria de Membranas

Após descrição detalhada sobre o processo de separação por membranas, neste capítulo pretende-se efetuar o estudo da implementação de um conjunto de módulos em espiral de membranas de poliimida. Deste modo, será feito o balanço de massa ao conjunto de membranas, com base em algumas aproximações consideradas. Posteriormente, ir-se-á avaliar que impacto terá a nova alimentação e suas condições no sistema de recuperação de solvente do óleo e será feita uma sugestão de *lay-out* para a integração da bateria de membranas na UN 2300.

### 4.2. Definição do Problema, Balanços de Massa e Otimização

O problema a formular consistirá num conjunto de equações que permitirão o cálculo das frações molares não conhecidas de cada componente da mistura (óleo, MEK e tolueno) em todas as correntes. Assim, é possível saber o nível de permeação de cada composto, o fluxo com que atravessam a membrana e a separação seletiva do solvente quase puro pela corrente de permeado. A Figura 4.1. representa de forma esquemática um conjunto de módulos em espiral de membranas.

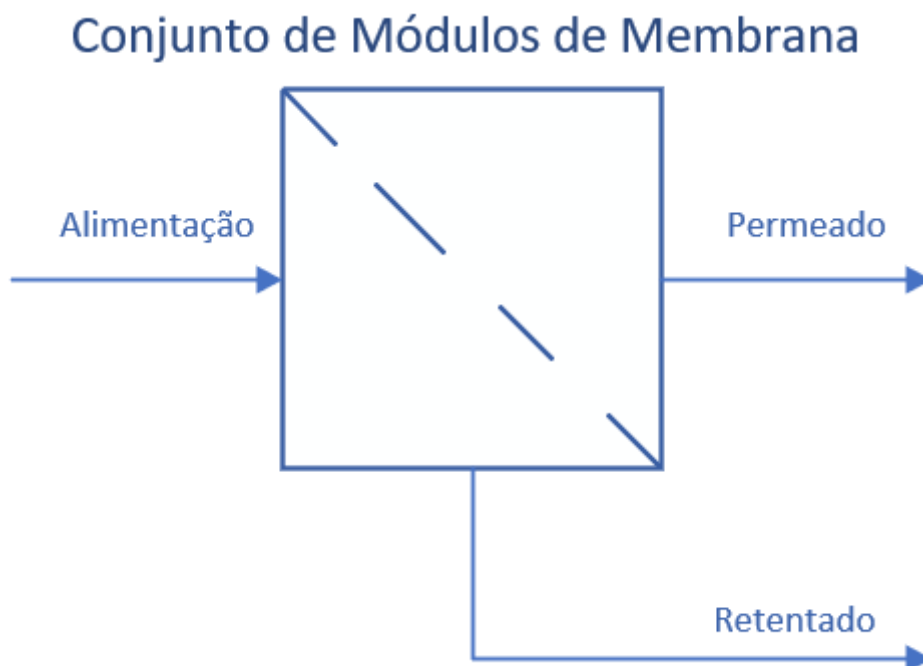


Figura 4. 1. Ilustração de um conjunto de módulos em espiral de membranas e respetivas correntes envolvidas.

O caso de estudo será feito a um óleo típico de baixa viscosidade produzido na Galp denominado 150 SN e a temperatura de alimentação desta carga e, conseqüentemente, de operação das membranas será de -5 °C, onde se consideraram válidos os valores dos parâmetros de permeação de componentes através da membrana. As características da corrente de alimentação encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Condições da Corrente de Alimentação.

Parâmetro	Valor	Unidade
$\rho_{\text{óleo}}, 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	812,00	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{\text{MEK}}, 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	805,00	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{\text{Tolueno}}, 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	867,00	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{\text{Mistura1,0}}, 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	828,52	kg/m <sup>3</sup>
$M_{\text{óleo}}$	352,691	kg/kmol
$M_{\text{MEK}}$	72,11	kg/kmol
$M_{\text{Tolueno}}$	92,14	kg/kmol
$M_{\text{Mistura1,0}}$	102,314	kg/kmol
$\dot{m}_{\text{óleo},0}$	26710	kg/h
$\dot{m}_{\text{MEK},0}$	35825	kg/h
$\dot{m}_{\text{Tolueno},0}$	35825	kg/h
$\dot{m}_{\text{Mistura1,0}}$	98360	kg/h
$\dot{n}_{\text{óleo},0}$	75,732	kmol/h
$\dot{n}_{\text{MEK},0}$	496,810	kmol/h
$\dot{n}_{\text{Tolueno},0}$	388,811	kmol/h
$\dot{n}_{\text{Mistura1,0}}$	961,353	kmol/h
$\%(m/m)_{\text{óleo},0}$	27,16	%
$\%(m/m)_{\text{MEK},0}$	36,42	%
$\%(m/m)_{\text{Tolueno},0}$	36,42	%
$C_{\text{óleo},0}$	0,07878	mol <sub>óleo</sub> /mol <sub>Mistura1</sub>
$C_{\text{MEK},0}$	0,51678	mol <sub>MEK</sub> /mol <sub>Mistura1</sub>
$C_{\text{Tolueno},0}$	0,40444	mol <sub>Tolueno</sub> /mol <sub>Mistura1</sub>

\*O óleo considerado como representativo foi o pentacosano, representado pela fórmula química C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>.

Os balanços molares que se podem escrever, tendo em conta o esquema representado na Figura 4.1., são representados nas Equações 4.1 a 4.4.

$$A_M \cdot \sum_i J_i = \dot{n}_P = \dot{n}_A - \dot{n}_R \quad \forall_{i=1,2,3} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$C_{i,0} \cdot \dot{n}_A = A_M \cdot J_i + C_{i,R} \cdot \dot{n}_R \quad \forall_{i=1,2,3} \quad \text{Equação 4.2}$$

$$C_{i,0} \cdot \dot{n}_A = C_{i,P} \cdot \dot{n}_P + C_{i,R} \cdot \dot{n}_R \quad \forall i=1,2,3 \quad \text{Equação 4.3}$$

$$C_{i,P} = \frac{J_i}{\sum_i J_i} \quad \forall i=1,2,3 \quad \text{Equação 4.4}$$

Sendo  $A_M$  a área da membrana ( $m^2$ ),  $J_i$ , o fluxo do componente  $i$  através da membrana ( $mol/m^2_M \cdot h$ ),  $\dot{n}_A$ ,  $\dot{n}_P$  e  $\dot{n}_R$ , os caudais molares da alimentação, do permeado e do retentado ( $mol/h$ ), respetivamente,  $C_{i,0}$ ,  $C_{i,P}$ ,  $C_{i,R}$  são as frações molares do componente  $i$  na alimentação, no permeado e do retentado ( $mol_i/mol_T$ ), respetivamente.

No caso do fluxo molar do componente  $i$ , considera-se válida a Equação 3.2 e, o parâmetro de permeabilidade de todos os componentes, constituído por  $\frac{D_i K_i}{L}$ , é conhecido à temperatura de  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Deste modo, recorrendo ao método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) implementado na ferramenta do *Excel* denominada *Solver* é possível resolver as equações acima apresentadas entre 4.1 a 4.4 de modo a obter o valor ótimo das incógnitas  $C_{i,P}$ ,  $C_{i,R}$ ,  $\dot{n}_P$  e  $\dot{n}_R$  e  $A_M$ . A função objetivo a minimizar é a soma dos quadrados de cada equação escrita na forma canônica. O processo de iteração utilizado encontra-se no esquema da Figura 4.2.

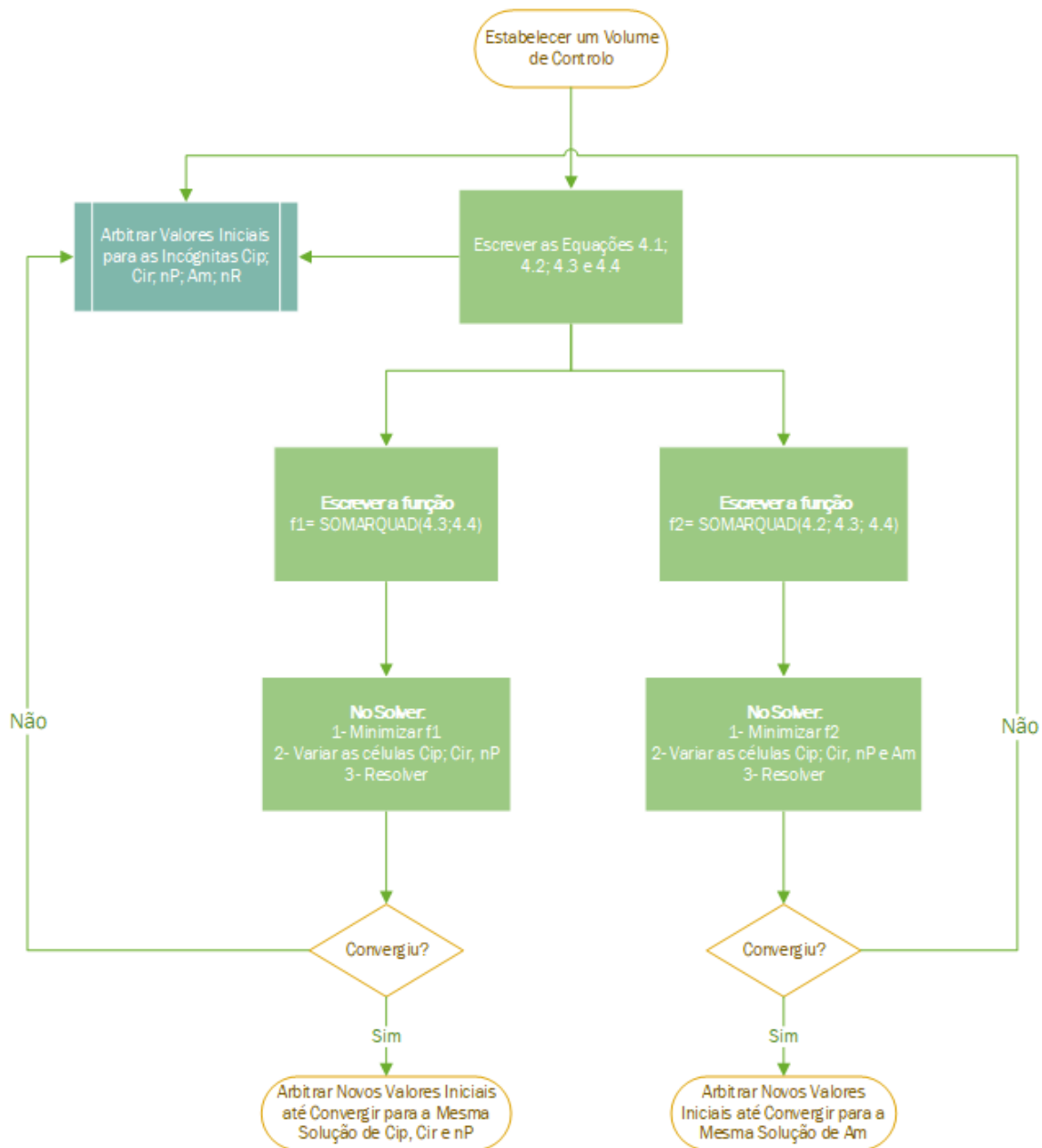


Figura 4. 2. Fluxograma do processo de iteração de cálculo para a determinação das frações molares de cada componente nas correntes de permeado e retentado, dos caudais molares das respetivas correntes bem como a área necessária para a bateria de membranas, utilizando a ferramenta *Solver* do *Excel*.

É de se notar que da primeira otimização (efetuada à função f1) obtêm-se os resultados das frações e caudais molares pretendidos. Já da segunda otimização, feita à função f2, resulta a área total necessária de um conjunto de membranas.

Visto que a percentagem de rejeição obtida para a primeira bateria de membranas era insuficiente (85,6%) optou-se por ensaiar uma nova separação do retentado obtido. Verificou-se que para obter uma rejeição superior a 98% é preciso um trem com 3 baterias de membranas.

Os principais resultados encontram-se descritos na Tabela 4.2 e também representados no esquema da Figura 4.3.

Tabela 4. 2. Principais resultados dos balanços de massa e otimização efetuadas ao conjunto de membranas.

<b>Membranas</b>	<b>Bateria 1</b>			<b>Bateria 2</b>		<b>Bateria 3</b>	
Descrição da Corrente	Alimentação	P1	R1	P2	R2	P3	R3
Temperatura (°C)	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0
Pressão (atm)		1,0		1,0		1,0	
Solvente (kg/h)	71650	11411	60239	9576	50662	8977	45678
MEK (kg/h)	35825	7508	28317	6850	21467	5080	13076
Tolueno (kg/h)	35825	3903	31922	2726	29196	3897	32602
Óleo (kg/h)	26710	521,3	26189	304,6	25884	35,82	21859
Total (kg/h)	98360	11932	86428	9881	76547	9012	67534
Rejeição (%)	85,6			90,9		98,8	
Área Necessária (m <sup>2</sup> )	298,0			250,7		235,2	

Na Figura 4.3 é possível verificar a integração simplificada que se pretende fazer com os três conjuntos de membranas, havendo a recolha de uma corrente única de permeado, rica em solvente. Cada corrente de retentado será alimentada à bateria de membranas imediatamente subsequente e, por fim haverá uma corrente final que irá para recuperação do solvente remanescente.

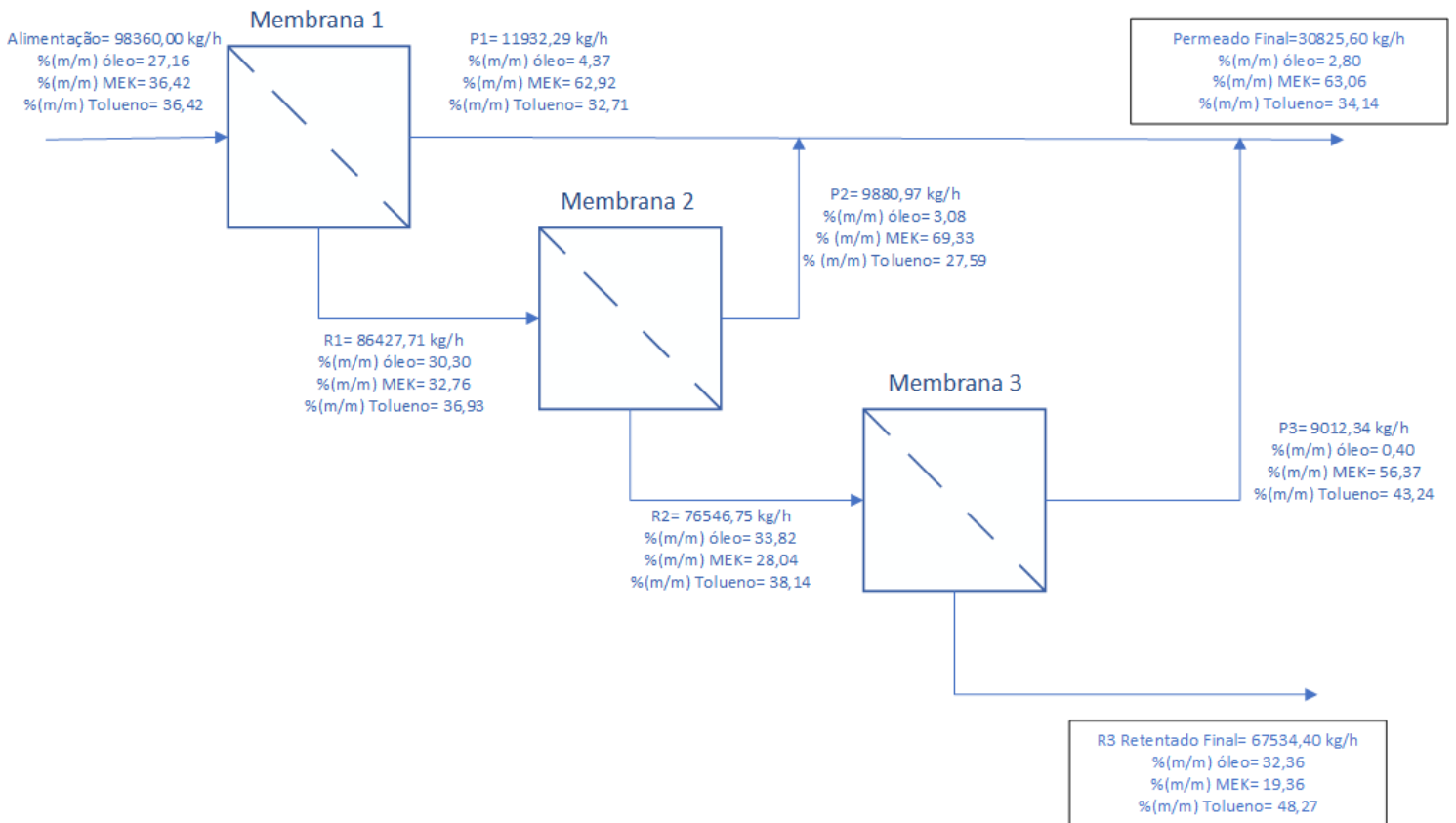


Figura 4. 3. Esquema da integração de baterias de membranas poliméricas e respetivos resultados obtidos após otimização numérica.

#### 4.1.1. Discussão dos Resultados

Através da análise da Tabela 4.2 verifica-se que, para atingir uma rejeição igual ou superior a 98%, à temperatura de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , são necessários três conjuntos de membranas poliméricas. Isto representa uma área total necessária de  $784\text{ m}^2$  que resultará numa recuperação total de cerca de 42% do solvente inicialmente alimentado à secção. A corrente de permeado recuperada tem uma pureza em solvente de aproximadamente 97% sendo este constituído por 63% de MEK e 34% de Tolueno.

Tal como era expectável, a permeação dos componentes do solvente é muito maior relativamente à permeação de óleo através da membrana. Ainda assim, a poliimida tem uma maior seletividade para que o MEK a atravesse pois é o componente com menor peso molecular.

O solvente recuperado na corrente de permeado pode ser utilizado diretamente nas diluições efetuadas ao longo do processo de desparafinação antes da secção de filtração ou até nas lavagens das telas dos filtros.

Note-se que a difusividade, o coeficiente de sorção e a espessura da membrana foram considerados válidos para a temperatura de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , porém, são variáveis fortemente dependentes da temperatura. Não foram encontradas na literatura equações ou relações que permitissem estimar estes parâmetros a diferentes temperaturas e, deste modo, os resultados obtidos poderão não estar de acordo com a temperatura ótima a que se deve realizar a separação.

Para este caso de estudo, o solvente é recuperado a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  e, assim, poderá ser necessária uma menor quantidade de energia no arrefecimento na secção de refrigeradores se este for utilizado num dos pontos de diluição atualmente realizados. Outro benefício que poderá estar aqui associado será o possível aumento de carga à unidade devido a uma maior taxa de diluição, ou seja, aumentando a diluição do óleo efetuada a montante dos filtros irá permitir uma maior taxa de filtração com menor colmatação do meio filtrante.

Por outro lado, a corrente de retentado é constituída por cerca de 58% do solvente inicialmente alimentado e este possui 48% de Tolueno e 20% em MEK.

Uma das vantagens que pode ser aqui apontada consiste na separação, não só do óleo do solvente, como também do MEK e do Tolueno. As membranas atuam assim como um *splitter* de solvente.

A corrente de retentado será alimentada à secção de recuperação de solvente e, a corrente daqui recuperada, uma vez que é constituída por mais tolueno, poderá ser utilizada nas lavagens realizadas nos filtros para arrastar o óleo contido à superfície dos cristais de parafina.

Aliado ao já mencionado, haverá um menor consumo de energia para separação do solvente da corrente de retentado, uma vez que possui menor caudal relativamente à situação atual. Tal será comprovado com os resultados apresentados na secção 4.2. deste capítulo.

## 4.2. Simulação do Sistema de Recuperação de Solvente do Óleo Retentado em *Aspen Plus*

A simulação de processos permite a previsão do comportamento do mesmo utilizando relações básicas da engenharia, como balanços de massa e de energia, equilíbrios de fase e também químicos. É possível simular o comportamento de um complexo industrial, uma vez fornecidos os dados fiáveis de propriedades termodinâmicas, condições de operação e modelação rigorosa de equipamentos [18].

A corrente de retentado a tratar contém ainda uma grande quantidade de solvente, o qual se pretende remover para a comercialização de óleo desparafinado puro. As suas características podem representar limitações para os aplicativos informáticos de simulação. Os simuladores de processos químicos industriais usam alguns modelos termodinâmicos para calcular a entalpia das correntes dos processos e prever o equilíbrio entre fases.

Porém, no caso de algumas misturas de matriz complexa, o facto de esta possuir compostos com características muito diferentes pode ser um fator de grande influência para a escolha do modelo termodinâmico a utilizar ou até mesmo, depois deste ser escolhido, poderão representar erros na obtenção e convergência de resultados.

O *Aspen plus* é um *software* que permite a otimização de processos químicos industriais e suas várias operações, entre elas, por exemplo, separações líquido-vapor, problemas de equilíbrio químico, entre outras.

Existe um ambiente de simulação onde se dispõe de um conjunto de blocos que, de alguma forma, procuram modelar equipamentos, dentro dos quais se opta pelo mais adequado à operação a realizar. Introduzem-se as condições operatórias inicialmente conhecidas de modo a obter as condições ótimas para o processo em estudo [19].

Este simulador tem como principal vantagem o reduzido tempo que necessita para a obtenção de resultados. No entanto, exige que o operador perceba os mecanismos que estão envolvidos nas iterações realizadas e deve também saber interpretar os resultados obtidos.

O *software* dispõe de várias ferramentas do simulador, dentro das quais a análise de sensibilidade e a *design specification* que possibilitam a criação de um cenário otimizado mediante a variação de outras condições [19].

#### 4.2.1. Definição do Problema a Simular e Escolha do Método Termodinâmico

A recuperação de solvente e simultânea purificação do óleo base é a causa do aquecimento da corrente de retentado que abandona a bateria de membranas até à temperatura do seu “flash” atmosférico. Posteriormente, existirá uma coluna de destilação que irá remover o solvente puro e, de seguida, uma coluna de *stripping* com vapor de retificação para arrastar possíveis vestígios de solvente que estejam dissolvidos na fase de óleo.

O *design* da separação de misturas líquidas por destilação requer a perceção da noção de equilíbrio líquido-vapor em misturas multicomponente, que requer o conhecimento dos coeficientes de fugacidade para a fase de vapor e, no caso da fase líquida, coeficientes de atividade. A pressões baixas ou moderadas os coeficientes de fugacidade podem ser estimados facilmente, mas é necessário conhecer dados experimentais para o cálculo de coeficientes de atividade. Porém, uma vez que a quantidade de misturas líquidas existentes no campo da engenharia química é muito variada, nem sempre existem estes dados disponíveis.

Existe um conceito de contribuição de grupos onde cada molécula é considerada como uma soma dos grupos funcionais, por exemplo, grupos cetona, carboxilo, amina, entre outros, que a constituem, e as suas propriedades termodinâmicas, em solução, estão correlacionadas. Com base neste conceito existe um método para o cálculo dos coeficientes de atividade através de contribuição de grupos é o UNIFAC (*Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC) Functional-Group Activity Coefficients*) [20].

No entanto, apesar dos seus benefícios, métodos como o UNIFAC tem limitações como a incapacidade de definir efetivamente os grupos funcionais de algumas espécies químicas e também como a falta de interação de parâmetros para os mesmos. Deste modo, existe a necessidade de uma abordagem alternativa para desenvolver modelos generalizados capazes de prever propriedades de equilíbrio vapor-líquido (VLE) e líquido-líquido (LLE) [21].

O método NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) baseia-se na teoria de composição local de Wilson e na teoria de dois líquidos em solução de Scott, providenciando uma representação precisa de sistemas VLE e LLE altamente não ideais [21].

Deste modo, optou-se por escolher o método NRTL que pode ser aplicado em sistemas simples ou complexos, parcialmente miscíveis ou não, em fase líquida, sendo então capaz de representar, com grande precisão, a estimativa de parâmetros de

interação como coeficientes de atividade e de fugacidade das misturas binárias de componentes [22]. Tal escolha deve-se ao facto do referido na secção 2.1.1., que se baseia no facto da mistura ser formada por três componentes: o óleo (representado, neste caso, pelo pentacosano,  $C_{25}H_{52}$ ), o MEK e o tolueno e de não apresentar um comportamento de mistura homogéneo mediante grandes variações na sua composição.

Foi então criado um cenário onde se simula a recuperação de solvente tal e qual como é realizada atualmente na unidade. O processo segue o esquema representado no diagrama processual da Figura 2.5. Os resultados da simulação, em termos de propriedades extensivas, devem igualar-se aos descritos nos balanços de massa de projeto descritos no manual de operação da UN 2300. Com isto, pretende-se ajustar a simulação ao comportamento real do sistema de recuperação de solvente e, uma vez alcançado este objetivo, introduzir uma nova carga, a corrente de retentado proveniente das membranas, e avaliar a resposta do sistema a esta diminuição de caudal com uma composição diferente.

Pretende-se também avaliar se existe ou não uma redução no consumo de energia. Para tal, dever-se-á comparar o valor do *input* energético que é feito na fornalha do sistema (H-2301), entre o consumo atual e o resultante da nova carga, independente do tipo de combustível que lá se utiliza.

Todas as colunas do sistema, à exceção de uma, são colunas de flash atmosférico ou de pressão intermédia. A última coluna é um *stripper* com 19 pratos.

Note-se que a corrente de óleo purificada é dirigida para a unidade de hidrogenação de óleos, UN 2400, a corrente de solvente “seco” é encaminhada para o acumulador de solvente D-2311 e a de solvente “húmido” irá alimentar o tanque de refugos de solvente D-2310, no sistema de recuperação de MEK. Todas as correntes que abandonam o sistema de recuperação de solvente aqui simulado respeitam as condições de temperatura e pressão limite, impostas pelos dados de projeto.

O *flowsheet* da simulação é apresentado na Figura 4.4. e, uma vez que foram utilizados dados descritos no manual de operação e nos diagramas processuais do sistema de recuperação do óleo desparafinado, nas Tabelas A.1 e A.2 do Anexo A, encontram-se os resultados da simulação e a comparação destes com os descritos no manual de operação. Já nas Tabelas B.1. e B.2. do Anexo B, faz-se a comparação entre os valores de simulação obtidos para o sistema atual e o caso da nova carga.

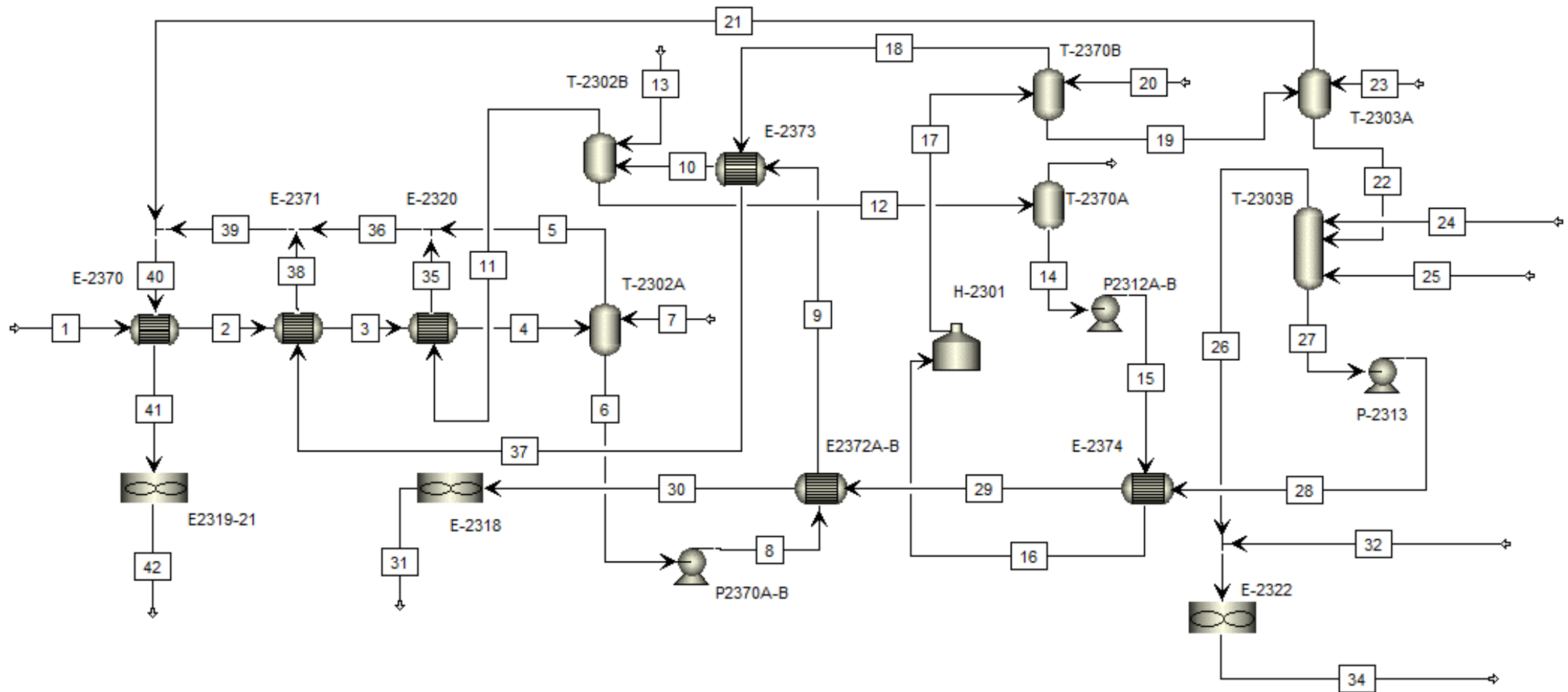


Figura 4. 4. Flowsheet da simulação do sistema de recuperação de solvente do óleo base desparafinado.

#### 4.2.2. Discussão de Resultados

Nas Tabelas A.1. e A.2. podem ler-se os valores de temperatura, pressão e composição (em kg/h) de todas as correntes que constituem o sistema de recuperação do óleo desparafinado. Nestas tabelas, as propriedades com a designação **A** representam aquelas que estão descritas nos balanços de massa do manual de operação da UN 2300 ou, nalguns casos, os valores que estão presentes nos diagramas processuais **RP/84/0-56** e **7200-3043.1.50.20**. Já aquelas que possuem a designação **S** correspondem a todos os valores obtidos em simulação para o mesmo sistema.

Foi possível observar que a grande maioria dos valores dos caudais obtidos em *Aspen* são superiores aos existentes e, no caso de temperaturas e pressões, estes valores são maioritariamente coincidentes à exceção de algumas temperaturas.

A corrente de topo da coluna **T-2370B**, segundo o simulador, encontra-se a 216 °C, porém a temperatura descrita para esta corrente é de 161 °C. Note-se que todas as colunas foram simuladas como “*Flash*” ou seja, consistem em um andar de equilíbrio e, conseqüentemente, a temperatura de operação será a temperatura a que as correntes de topo e fundo abandonam este equipamento. Ou seja, na simulação foi descrito que a coluna iria operar a 216 °C e, portanto, as correntes de topo e fundo sairiam à mesma temperatura. No entanto, uma vez que existe uma corrente de refluxo (corrente 20) constituída por solvente seco a 52 °C que é alimentada no cimo da coluna, a corrente 18 poderia sair mais fria (no limite a 161 °C). Posteriormente, a corrente 18 é utilizada para troca de calor no permutador **E-2373** e, uma vez que o seu conteúdo térmico é agora superior, irá arrefecer menos e todas as temperaturas das subsequentes correntes irão ser superiores às descritas no manual e/ou diagramas.

No caso da corrente 21 que é a de topo da coluna **T-2303A** existe uma diferença de cerca de 100 °C entre o cenário **A** e o **S**. Tal baseia-se no mesmo facto desta coluna ter sido simulada como um andar de equilíbrio único.

Relativamente à coluna de *stripping* **T-2303B** existem diferenças de temperatura entre o valor de projeto e o simulado em ambas as correntes de topo e fundo. Na corrente 26 existe uma diferença de menos 11 °C e na corrente 27 de mais 9 °C. A corrente 27 saindo a uma temperatura maior relativamente à esperada, as correntes 28, 29 e 30 são diretamente afetadas pois irão realizar trocas de calor menores.

Deste modo, estas diferenças de temperaturas encontradas em pontos específicos do sistema poderão ser justificadas pelo modelo de simulação utilizado.

O simulador é um programa que tem na sua base determinados modelos de blocos e pressupostos de modo a que, após os cálculos que efetua com base nos dados que lá são introduzidos, resultam valores que correspondem a situações de equilíbrio e com um grau de otimização elevado. Assim, quando se fixa a temperatura no bloco *flash*, obrigatoriamente as temperaturas das correntes de saída são iguais à do bloco. Sabe-se que, na realidade, as situações de equilíbrio não se comportam tal e qual os modelos de cálculo preveem.

Por outro lado, é de se notar que os resultados obtidos foram muito próximos dos dados do sistema de recuperação e, pode-se considerar que o modelo de simulação se ajustou adequadamente aos dados do sistema. Uma sugestão seria ensaiar um *radfrac* sem condensador nem reebulidor e com 1 andar de equilíbrio. Trata-se de um recipiente sem utilidades (nem quente nem fria) que não obriga que as correntes de saída tenham de ter a mesma temperatura.

É também de se referir que as colunas *Flash*, na sua realidade física, possuem dois pratos para evitar o arrastamento de óleo na corrente de vapor que é separada. As correntes de refluxo são introduzidas mais frias para arrefecer os pratos e evitar também a passagem do óleo. Assim, a simulação poderia ser feita utilizando outro tipo de equipamento disponível no *Aspen* que são as colunas *RADFRAC* que talvez possam assemelhar-se mais ao comportamento real das mesmas. Não foi testada esta possibilidade uma vez que apenas se verificaram as diferenças acima mencionadas e também porque a coluna **T-2303B** é do tipo *RADFRAC* e também houve uma ligeira discrepância entre os valores.

Relativamente aos caudais das correntes, observou-se, tal como já referido, uma discrepância não significativa entre os valores sendo que os da simulação são superiores aos do projeto.

Optou-se por analisar aqui as correntes que abandonam o sistema, ou seja, as correntes 31, 34 e 42.

- No caso da corrente 31, existe uma diferença de 108 kg/h no caudal de óleo que corresponde a um erro de 0,4% pois este é arrastado em pequenas quantidades durante a recuperação do solvente nos “*flashes*”. No entanto, a pureza da corrente de óleo é a mesma nos dois cenários.
- Já para a corrente 34, a diferença no valor do caudal é de 70 kg/h. Porém, o teor de água desta corrente não é similar, sendo no cenário real de 25,4% e no cenário simulado de 15,2%.

- A diferença na corrente 40 é de apenas 14 kg/h. Deve-se ter em atenção que nas Tabelas A.1. e A.2. estão apenas representadas as correntes até à 40, porém, em termos de caudal, este é o mesmo para as correntes 41 e 42.

Por fim, o último dado a analisar foi o consumo energético da fornalha **H-2301**. O valor obtido na simulação teria de ser igual ou ligeiramente inferior ao consumo real. Obteve-se um gasto energético de 4,35 Gcal/h. O consumo nominal real é de 5,08 Gcal/h (com eficiência de 91%).

Ir-se-ão agora discutir os resultados obtidos tendo em conta que a carga do sistema é constituída pela corrente de saída das membranas, ou seja, a corrente final de retentado. A designação atribuída às propriedades agora simuladas foi **RS** e os resultados encontram-se nas Tabelas B.1. e B.2. do Anexo B.

Comparando a pureza do óleo desparafinado, pela análise da corrente 31, verificou-se que esta não se altera.

Já na corrente 34, verifica-se que esta corrente tem um teor de 15,2% em água e que o solvente é constituído por 44,7% em MEK e 55,3% em tolueno.

O restante solvente que é alimentado ao sistema e que vai sendo recuperado ao longo do mesmo, ou seja, 99,1% do solvente total usado no processo encontra-se presente na corrente 40 na proporção 32% em MEK e 68% em Tolueno.

Relativamente aos caudais das correntes que contêm solvente que é recuperado, há um aumento do valor numérico da quantidade do mesmo apenas devido à inserção de correntes de refluxo nas colunas *flash*.

Optou-se por verificar se o caudal de vapor na coluna de retificação **T-2303B** poderia ser reduzido de modo a diminuir o teor de água na corrente de solvente recuperado e, ao mesmo tempo fosse capaz de realizar a retificação da corrente de óleo que se pretende. Deste modo, realizou-se uma análise de sensibilidade em que a variável manipulativa foi o caudal de vapor da corrente 25 analisando o seu efeito na pureza do. Na Figura 4.5 encontra-se a representação gráfica da fração mássica da corrente de óleo recuperado (corrente 27) em função do caudal de vapor utilizado.

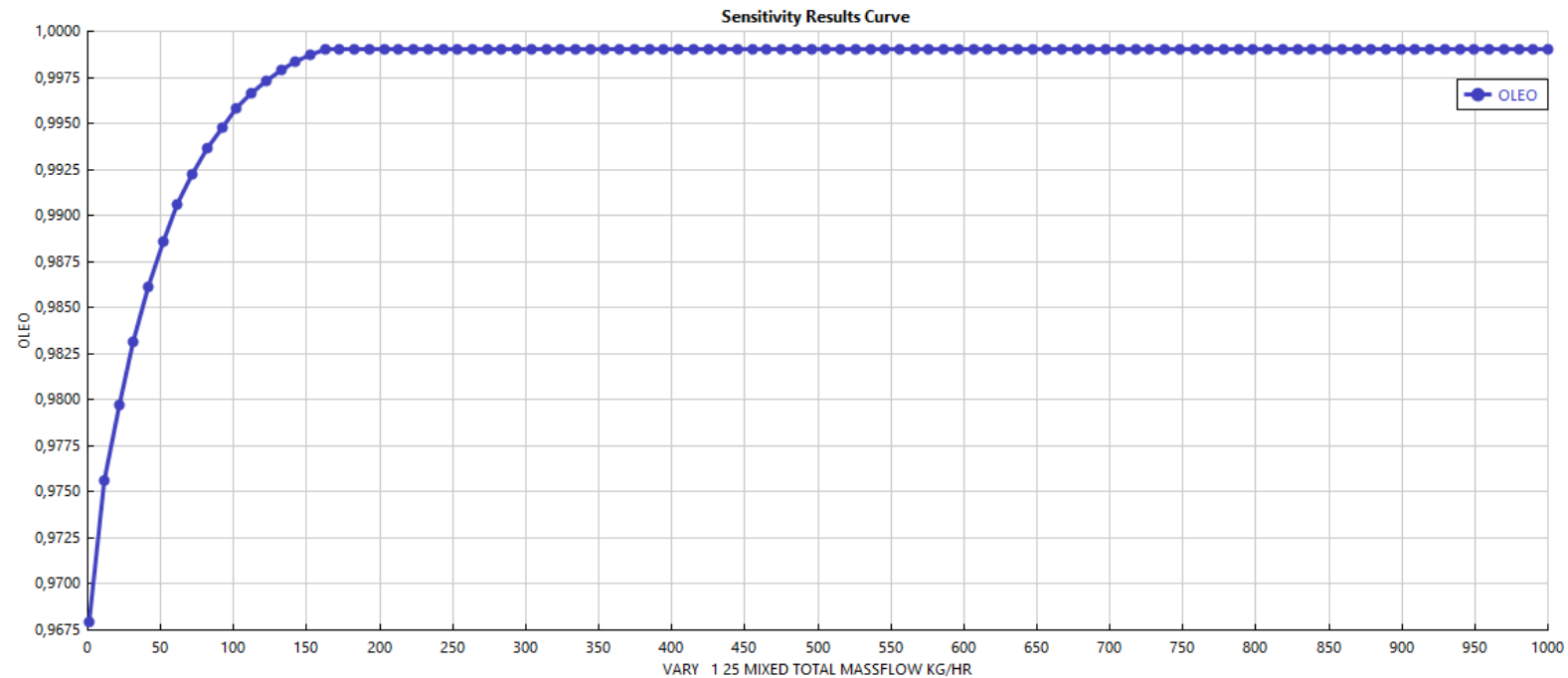


Figura 4. 5. Representação gráfica da variação da pureza da corrente de óleo em função do caudal mássico de vapor de retificação, em kg/h.

Após resolução do problema, e por observação da figura 4.5. verificou-se que 160 kg/h seria o caudal mínimo para as condições de operação atualmente praticadas e que iria proporcionar uma pureza de óleo igual à observada quando o caudal de vapor é de 1000 kg/h (99,9%). Utilizando este valor como valor inicial para a simulação em que se alimenta o retentado, observou-se que 135 kg/h seria o caudal ótimo para esta operação o que iria resultar num teor de água de 15% na corrente de solvente. Houve então uma redução total de vapor de retificação de 865 kg/h.

Por fim, relativamente ao consumo de energia da fornalha, houve uma redução de 0,19 Gcal/h, representando então uma poupança de 4,4% em relação ao valor do consumo energético da fornalha na primeira simulação.



## 5. Análise da Viabilidade Económica do Projeto

De modo a verificar a atratividade do projeto de implementação de um conjunto de membranas de poliimida avaliou-se, primeiramente, o desempenho do processo e os benefícios que as novas condições operatórias trarão ao sistema e, neste capítulo, ir-se-á avaliar a viabilidade económica do mesmo.

Para a aquisição das membranas, entrou-se em contacto com alguns fornecedores deste tipo de aplicações e, mediante as respostas obtidas, encontraram-se dois modelos da marca Evonik que se ajustavam às necessidades encontradas. Na Tabela 5.1. encontram-se descritos os parâmetros necessários bem como uma descrição sumária dos modelos encontrados.

Tabela 5. 1. Parâmetros necessários para a implementação de membranas poliméricas e comparação entre os modelos compatíveis da marca Evonik.

Parâmetros Necessários		PuraMem® S600		PuraMem® <i>Selective, Performance, Flux</i>	
Área Total Necessária	784 m <sup>2</sup>	Área Máxima de um Módulo	24,0 m <sup>2</sup>	Área Máxima de um Módulo	32,0 m <sup>2</sup>
Fluxo Máximo de Alimentação	41320 L/h	Fluxo Típico de Alimentação a um Módulo	7500 L/h	Fluxo Típico de Alimentação a um Módulo	12500 L/h
Componentes	Óleo MEK Tolueno	Compatível		Compatível	

As restantes características mais significativas bem como as dimensões dos módulos dos modelos mencionados na Tabela 5.1, encontram-se nas folhas de catálogo dos produtos presentes no Anexo C.

No caso da aquisição de qualquer um dos modelos, o preço estimado pela empresa para cada módulo foi de 15000 €. Optou-se por incluir no preço estimado uma margem de segurança de 50% para verificar se, cobrindo possíveis custos de aquisição de material extra como a instrumentação e controlo, de instalação e mão-de-obra, a sua compra seria ou não viável.

Para este estudo foram ainda considerados alguns pressupostos, nomeadamente:

- A implementação de membranas poliméricas na Unidade de Desparafinação por MEK, UN 2300, irá provocar uma redução na carga do sistema de recuperação do óleo desparafinado.
- O investimento necessário para a aquisição e instalação é de 562500 €, para membranas do modelo Puramem *Selective/Performance/Flux* ou de 742500 € no caso de membranas do modelo Puramem S600.
- A redução e carga a este sistema não acarreta qualquer custo de operação extra.
- O investimento seria todo realizado no momento 0.
- O empréstimo seria pago num prazo previsto de 5 anos com amortizações iguais ao longo do tempo.
- O pagamento do empréstimo inicia-se no momento 1, momento em que há resultados operacionais.

A verificação da atratividade do investimento é feita analisando os indicadores de viabilidade, nomeadamente o Valor Atual Líquido (VAL), a Taxa Interna de Rentabilidade (TIR) e o Período de Recuperação (PR).

O VAL é o valor atual de um projeto onde se reflete a estimativa de todo o dinheiro que se irá gastar e receber com o mesmo. Trata-se de uma avaliação inicial de todos os cash flows envolvidos no projeto, quer sejam positivos ou negativos. Se este indicador for positivo o projeto é rentável.

A TIR é outro indicador de extrema importância para avaliar a rentabilidade do projeto. No caso da TIR ser positiva é indicativo que a rentabilidade do projeto que se está a avaliar é superior à de outros possíveis investimentos sem risco. Assim, tem-se um cenário positivo para avançar. Esta taxa também revela a evolução financeira do projeto. Uma TIR baixa significa que o projeto é pouco atrativo e que para se tornar mais viável é preciso alterar pressupostos para se aumentar o retorno do investimento ou que existirão investimentos alternativos melhores e que este nunca verá a luz do dia.

Na Tabela 5.2 apresentam-se os dados relativos à redução de consumo energético na fornalha e redução do caudal de vapor de retificação bem como as receitas anuais que irão gerar tendo por base os preços do gás natural e do vapor de cogeração praticados na GALP nos primeiros sete meses do ano de 2018.

Tabela 5. 2. Valores das reduções dos consumos de energia na fornalha, em Gcal/h, e do caudal de vapor de retificação, em kg/h, bem como o ganho total anual da redução de consumos em milhar de euros.

Descrição	
Redução do Consumo Energético da Fornalha (Gcal/h)	0,19
Redução do Consumo de Vapor de Retificação (kg/h)	815
Redução do Consumo Energético da Fornalha (kUSD/Ano)	64,0
Redução do Consumo de Vapor de Retificação (kUSD/Ano)	207,4
Ganho Total Anual da Redução de Consumos (k€/Ano)	225
Taxa de Câmbio Média (USD/€)	1,2041

Note-se que o valor da taxa de câmbio média utilizado consiste na média dos valores das taxas de câmbio diários de janeiro a julho de 2018, publicados pelo Banco de Portugal. Os restantes valores foram obtidos mediante cálculos descritos no Anexo D.

Para projetos cujo valor do investimento é inferior a 1M € toma-se por convenção a análise económica num plano de 5 anos. O prazo de recuperação do investimento é um indicador que deverá ser inferior a 3 anos segundo o que aponta a análise de sensibilidade feita pela empresa.

Na Tabela 5.3. encontra-se um mapa resumo com os indicadores de rentabilidade obtidos para todos os cenários de ambos os modelos PuraMem<sup>®</sup> S600 e PuraMem<sup>®</sup> *Selective, Performance, Flux*.

Tabela 5. 3. Mapa Resumo do Estudo da Viabilidade Económica da Implementação de Membranas Poliméricas na UN 2300.

Indicadores de Viabilidade	PuraMem <sup>®</sup>	PuraMem <sup>®</sup>
	<i>Selective/Performance/Flux</i>	S600
Investimento (k€)	563	743
VAL (k€)	139	-2
TIR %	22%	11%
PR (Anos)	2,9	3,7

Através da análise à Tabela 5.3. verifica-se que o projeto poderá ser considerado economicamente viável, ou seja, existe um possível interesse em realizar a aquisição de uma bateria de membranas de poliimida desde que do tipo PuraMem® *Selective/Performance/Flux* pois o investimento mostrou-se atrativo mediante as receitas anuais que se geram.

No caso das membranas PuraMem® S600 o projeto não se mostra viável, apesar da TIR ser positiva, pois é necessário adquirir um maior número de módulos do mesmo. Testou-se a possibilidade de alterar a taxa de câmbio e, no caso desta diminuir, o VAL pode aumentar. No entanto os restantes indicadores não se alteram significativamente e existe ainda o facto de que o PR é superior a 3 anos.

Assim, a aquisição das membranas poderá trazer inúmeras vantagens aliadas ao aumento da eficiência energética da UN 2300, quer pela redução do consumo energético quer pela redução do teor de água presente no solvente recuperado. Em simultâneo esta tecnologia irá permitir um maior ajuste de proporções de componentes do solvente.

## 6. Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros

O principal objetivo deste trabalho foi encontrar uma alternativa tecnológica que fosse capaz de recuperar o solvente utilizado na desparafinação de óleos base na UN 2300 da refinaria de Matosinhos. Adicionalmente, também se pretendia obter uma separação seletiva dos constituintes do solvente, reduzir o consumo energético do sistema de recuperação de óleo desparafinado e, por fim, verificar se seria possível a redução do teor de água no solvente “húmido”.

Deste modo, após revisão bibliográfica, optou-se por testar a hipótese de implementar um conjunto de membranas de poliimida. Foi escolhido um óleo base que é normalmente tratado na unidade, de baixa viscosidade, denominado 150 SN. Através das equações de transporte através da membrana e de balanços de massa, conduziu-se um processo iterativo que permitiu concluir que seriam necessários 3 conjuntos de membranas com uma área total de 784 m<sup>2</sup>.

Para o efeito, esta área total das membranas representa uma rejeição em óleo de 98,8%, ou seja, obtém-se uma corrente total de permeado onde se recupera 42% do solvente inicialmente alimentado e com uma pureza de cerca 97%. Assim, a permeação do óleo através da membrana foi muito pequena, o que vai de encontro ao que era expectável.

O permeado também se mostrou mais rico em MEK, com um teor de 63%, o que significa que a passagem entre componentes do solvente através da membrana também foi mais seletiva neste caso. Este resultado era previsível tanto mais que é o componente com menor peso molecular. Isto irá permitir um maior ajuste de proporções do solvente mediante o óleo base a ser tratado e evitará a inserção de MEK fresco na unidade com tanta regularidade. Esta corrente rica em solvente é recuperada a -5 °C e também pode ser utilizada diretamente em diluições antes da secção de filtração ou então nas lavagens das telas dos filtros.

Pese embora a difusividade, o coeficiente de sorção e a espessura da membrana sejam parâmetros dependentes da temperatura, considerou-se constantes e válidos para a temperatura de -5 °C. Não se encontraram equações ou relações que permitissem estimar estes parâmetros a diferentes temperaturas e assim, os resultados obtidos poderão não estar de acordo com a temperatura ótima a que se deve realizar a separação.

Sugere-se então que se realize o estudo do fluxo de componentes através de uma membrana de poliimida a nível experimental onde se possam determinar estes parâmetros e avaliar o seu comportamento com a diminuição ou aumento da temperatura.

Esta alternativa processual permite um aumento de carga à unidade devido a uma maior taxa de diluição, ou seja, aumentando a diluição do óleo efetuada a montante dos filtros, irá permitir uma maior taxa de filtração com menor colmatção do meio filtrante.

As membranas atuam assim como um *splitter* de solvente. Porém, não se descarta a possibilidade de adquirir uma coluna de separação para que possam haver ganhos maiores no ajuste de proporções do solvente.

A corrente de retentado possui 58% do solvente alimentado e este é mais rico em tolueno (48%). Esta corrente é alimentada ao sistema de recuperação do óleo desparafinado e, após simulação em *Aspen Plus* deste sistema concluiu-se que era possível obter uma corrente de óleo desparafinado isenta de solvente. Assim, 99,1% do solvente alimentado a este sistema é recuperado seco com proporção em massa MEK/tolueno de 32/ 68, respetivamente.

O restante solvente é removido numa coluna de retificação com vapor e posteriormente adicionado às correntes de solvente húmido que são oriundas dos sistemas de recuperação das parafinas. O teor de água nesta corrente final é de 15% em massa.

Sugere-se agora que nas condições experimentais de operação atual se verifique que é possível reduzir o caudal de vapor de 1000 kg/h para 160 kg/h.

Por fim, foi realizado o estudo económico do projeto para se verificar a atratividade do mesmo. Foram contactados alguns fornecedores deste tipo de tecnologia e, optou-se por avaliar os modelos *PuraMem*® *Selective/Performance/Flux* e *PuraMem*® *S600* da marca *Evonik*.

Mediante a área total de membranas necessária, seriam precisos 33 módulos do modelo *PuraMem*® *S600*, cuja área/módulo é de 24 m<sup>2</sup> ou então de 25 módulos do modelo *PuraMem*® *Selective/Performance/Flux*, em que a área/módulo é de 32 m<sup>2</sup>. No primeiro caso o investimento seria de 743 k€ e, no segundo, de 563 k€. As receitas geradas devido à redução do consumo energético na fornalha e do caudal de vapor de retificação foram avaliadas em 225 k€/ano.

Concluiu-se que apenas a opção em adquirir membranas do tipo *PuraMem*® *Selective/Performance/Flux* apresenta atratividade de investimento uma vez que os seus indicadores de viabilidade resultaram num VAL de 139 k€, TIR de 22% e PR de 2,9 anos.

Sugere-se, por fim, que se avalie a viabilidade de aquisição de uma desidratadora e de um *splitter* e que se compare esta opção com a hipótese apresentada neste trabalho.

Para melhores resultados, e que se aproximem mais da realidade física do processo, o estudo a nível experimental do desempenho das membranas seria algo interessante de se realizar. Aliado a isto a obtenção de informação mais detalhada acerca do investimento nesta tecnologia seria algo que ajudaria na precisão da análise económica do projeto e ter-se-ia melhor noção acerca da aceitação ou não do projeto.



## Bibliografia

- [1] GALP, “Sobre Nós A Galp,” GALP, [Online]. Available: <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/a-galp>. [Acedido em 10 Junho 2018].
- [2] Galp Energia, “Fundamentos de Refinação / A Galp,” GALP, [Online]. Available: <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/os-nossos-negocios/refinacao-e-distribuicao/aprovisionamento-refinacao-e-logistica/fundamentos-de-refinacao>. [Acedido em 10 Junho 2018].
- [3] GALP ENERGIA, “Memória Descritiva da Fábrica de Óleos Base da Refinaria do Porto,” Porto, 2017.
- [4] GALP ENERGIA, Manual de Operação da Unidade de Desparafinação MEK, UN 2300, Porto, 2012.
- [5] J.-P. Wauquier e T. Hombourger, “Petroleum Refining,” em *Separation Processes*, Paris, França, T Editions Technip, 2000, pp. 477-523.
- [6] “Sistemas Inter,” Governo de São Paulo, Brasil, [Online]. Available: [http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=METILETILCETONA](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=METILETILCETONA). [Acedido em 16 Março 2018].
- [7] I. (. Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions, “Solvent Splitter and Dehydration Columns”. Portugal, Porto 19 September 2012.
- [8] “Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos,” [Online]. Available: [http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com\\_content&task=view#2](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view#2). [Acedido em 18 Maio 2018].
- [9] A. E. e. al, “Ultrafiltração,” Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2014.
- [10] M. R. e. al, Membranas: Compilação das Transparências Utilizadas na Disciplina de Tecnologias de Separação, Porto: Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2016.
- [11] GEA Process Engineering, “GEA : Engineering for a better world,” 06 Junho 2012. [Online]. Available: [https://www.gea.com/pt/binaries/general-membrane-filtration\\_tcm38-17109.pdf](https://www.gea.com/pt/binaries/general-membrane-filtration_tcm38-17109.pdf). [Acedido em 21 Maio 2018].
- [12] A. d. Aquino, “Revista e Portal Meio Filtrante,” Dezembro 2011. [Online]. Available: <http://www.meiofiltrante.com.br/edicoes.asp?id=740&link=ultima&fase=C>. [Acedido em 21 Maio 2018].

- [13] L. S. White e A. R. Nitsch, "Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 179, pp. 267-274, 2000.
- [14] R. M. e. a. Gould, "Membrane Separation in Solvent Lube Dewaxing," *Environmental Progress*, vol. 20, pp. 12-16, 2001.
- [15] L. White e A. Nitsch, "Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 179, pp. 267-274, 2000.
- [16] Y. K. e. al, "Separation performance of polyimide nanofiltration membranes for solvent recovery from dewaxed lube oil filtrates," *DESALINATION*, vol. 191, pp. 254-261, 2006.
- [17] Y. K. e. al., "Separation performance of polyimide nanofiltration membranes for solvent recovery from dewaxed lube oil filtrates," *DESALINATION*, vol. 191, pp. 254-261, 2006.
- [18] ASPEN TECH, "Aspen Tech Technology That Loves Complexity: Aspen Plus," © Aspen Technology, Inc, 2018. [Online]. Available: <https://www.aspentech.com/products/engineering/aspen-plus/>. [Acedido em 9 julho 2018].
- [19] Aspen Technology, Inc., Aspen Plus Steady State Simulation: Building and Running a Process Model, Aspen Tech, 1981-1999.
- [20] A. Fredenslund, J. Gmehling e P. Rasmussen, Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC: a group-contribution method, Amsterdam - Oxford - New York: ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING COMPANY, 1977.
- [21] S. Gebreyohannes, B. J. Neely e K. A. M. Gasem, "Generalized Nonrandom Two-Liquid (NRTL) Interaction Model Parameters for Predicting Liquid-Liquid Equilibrium Behaviour," *American Chemical Society: Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, pp. 12445 - 12454, 2014.
- [22] M. Pupo e P. Martins, "AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE NRTL E RAOULT UTILIZANDO DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE COMPOSTO BINÁRIO ÁLCOOL ALÍLICO E ACETONITRILA SOB DIFERENTES TEMPERATURAS," *Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer*, vol. 6, nº 10, pp. 1-9, Janeiro 2010.
- [23] R. W. B. J.G. Wijmans, "The solution-diffusion model: a review," *Journal of Membrane Science*, nº 107, pp. 1-21, 1995.
- [24] S. Z. M. Tawfik, "Production of lubricating base oil from slop wax by different subsequent refining techniques," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 447-451, 2011.
- [25] S. L. e. al, "Polymer-based membranes for solvent-resistant nanofiltration: A review," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, pp. 1653-1675, 2017.

- [26] S. Somer e T. Melin, "Performance evaluation of microporous inorganic membranes in the dehydration of industrial solvents," *Chemical Engineering and Processing*, vol. 44, pp. 1138-1156, 2005.



## Anexos

### Anexo A - Resultados da Simulação do Sistema de Recuperação de Óleo Desparafinado Atual

A Tabela A.1. contém a caracterização atual, segundo os balanços de massa descritos no manual de operação e diagramas processuais, das correntes 1 a 20 do sistema de recuperação do óleo desparafinado. Contém também os resultados obtidos da simulação, em *aspen plus*, deste sistema para que se possam comparar os valores e verificar se o modelo se ajusta aos dados da unidade. A designação **A** é utilizada para descrever as condições de operação atuais do sistema. Já a designação **S** será utilizada para descrever as condições operatórias que foram obtidas por simulação, mas que representam o sistema atual.

Na Tabela A.2. também é feita a comparação entre os valores da simulação e os atuais, sendo uma continuação da Tabela A.1. pois contém a descrição das correntes 21 a 40.

A composição do solvente na alimentação do sistema era inicialmente uma incógnita. Primeiramente considerou-se uma composição em massa de 50% para cada componente (MEK/Tolueno). Posteriormente, para melhor ajuste do modelo, verificou-se como respondia o sistema com um aumento/decrécimo de 10% na distribuição de MEK/Tolueno. Assim, chegou-se à conclusão de que a composição do solvente deverá rondar os 40% (m/m) para o MEK e os 60% (m/m) para o Tolueno.

As correntes 7,13,20,23 e 24 são correntes de refluxo de solvente seco. Optou-se por considerar que a composição, em massa, deste solvente seco seria de 50/50. A corrente 32 é constituída por solvente húmido proveniente das secções de retificação dos sistemas de recuperação das parafinas mole e dura.

É de se notar que a coluna T-2370A foi instalada por haver falta de capacidade de retenção da coluna T-2302B. Deste modo, na simulação a corrente de topo da coluna T-2370A não foi numerada pois não existe saída de componentes através da mesma.

As correntes 41 e 42 não foram descritas nestas tabelas pois contêm o mesmo caudal e composição que a corrente 40. Diferem apenas entre elas no seu conteúdo térmico, isto é, encontram-se à temperatura de 94 °C e 49 °C, respetivamente.

Por fim, as correntes 31,34 e 42 são as únicas correntes que abandonam o sistema de recuperação e respeitam, em qualquer cenário, as condições de temperatura e pressão impostas pelos dados de projeto do sistema.

Tabela A. 1. Tabela de Comparação Entre as Condições de Operação do Sistema de Recuperação do Óleo Desparafinado Descritas no Manual e as Simuladas em *Aspen Plus*. Correntes 1 a 20, Segundo o Diagrama da Figura 4.4.

Número da Corrente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Descrição da Corrente	Carga E-2370	Carga E-2371	Carga E-2320	Carga T-2302A	Topo T-2302A	Fundo T-2302A	Refluxo T-2302A	Carga E-2372 A/B	Carga E-2373	Carga T-2302B	Topo T-2302B	Fundo T-2302B	Refluxo T-2302B	Fundo T-2370A	Carga E-2374	Carga H-2301	Carga T-2370B	Topo T-2370B	Fundo T-2370B	Refluxo T-2370B
Temperatura A (°C)	41	85	93	102	99	101	52	101	119	145	145	145	52	145	145	158	216	161	216	52
Temperatura S (°C)	41	85	93	102	102	102	52	102	119	145	145	145	52	145	145	158	216	216	216	52
Pressão A (bar)	4,35	4,35	4,35	4,35	1,15	1,15	2,68	3,07	3,07	3,07	3,07	3,07	2,68	3,07	4,35	4,35	4,35	4,45	4,45	2,68
Pressão S (bar)	4,35	4,35	4,35	4,35	1,15	1,15	2,68	3,07	3,07	3,07	3,07	3,07	2,68	3,07	4,35	4,35	4,35	4,45	4,45	2,68
Óleo A (kg/h)	26710	26710	26710	26710	0	26710	0	26710	26710	26710	0	26710	0	26710	26710	26710	26710	0	26710	0
Solvente A (kg/h)	71650	71650	71650	71650	17550	54270	170	54270	54270	54270	22480	32720	930	32720	32720	32720	32720	34890	3090	5260
Água A (kg/h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total A (kg/h)	98360	98360	98360	98360	17550	80980	170	80980	80980	80980	22480	59430	930	59430	59430	59430	59430	34890	29800	5260
Óleo S (kg/h)	26710	26710	26710	26710	0,0209	26710	0	26710	26710	26710	0,131	26709	0	26709	26709	26709	26709	81	26629	0
MEK S (kg/h)	28660	28660	28660	28660	15725	13020	85	13020	13020	13020	4876	8610	465	8610	8610	8610	8610	10794	446	2630
Tolueno S (kg/h)	42990	42990	42990	42990	12532	30543	85	30543	30534	30543	5315	25693	465	25693	25693	25693	25693	25000	3323	2630
Água S (kg/h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Solvente S (kg/h)	71650	71650	71650	71650	28257	43563	170	43563	43563	43563	10191	34303	930	34303	34303	34303	34303	35794	3769	5260
Total S (kg/h)	98360	98360	98360	98360	28257	70273	170	70273	70273	70273	10191	61012	930	61012	61012	61012	61012	35875	30398	5260

Tabela A. 2. Tabela de Comparação Entre as Condições de Operação do Sistema de Recuperação do Óleo Desparafinado Descritas no Manual e as Simuladas em *Aspen Plus*. Correntes 21 a 40, Segundo o Diagrama da Figura 4.4.

Número da Corrente	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Descrição da Corrente	Topo T-2303A	Fundo T-2303A	Refluxo T-2303A	Refluxo T-2303B	Vapor Rect. T-2303B	Topo T-2303B	Fundo T-2303B	Óleo p/ E-2374	Óleo p/ E-2372 A/B	Óleo p/ E-2318	Óleo p/ UN-2400	Solv. da Rec. Parafinas	Solv. p/ E-2322	Solv. p/ D-2310	Solv. Seco da T-2302B	Solv. Seco do E-2320	Solv. Seco da T-2370B	Solv. Seco do E-2373	Solv. Seco do E-2371	Solv. p/ E-2370
Temperatura A (°C)	109	205	52	52	260	105	190	190	160	111	90	107	-	52	127	99	149	130	-	99
Temperatura S (°C)	205	205	52	52	260	94	199	199	171	130	90	107	103	52	133	97	158	157	100	101
Pressão A (bar)	1,15	1,15	2,68	2,68	2,39	1,15	1,15	10,6	10,6	10,6	10,6	1,16	1,15	1,15	3,07	1,15	4,45	4,45	1,15	1,15
Pressão S (bar)	1,15	1,15	2,68	2,68	2,39	1,15	1,15	10,6	10,6	10,6	10,6	1,16	1,15	1,15	3,07	1,15	4,45	4,45	1,15	1,15
Óleo A (kg/h)	0	26710	0	0	0	0	26710	26710	26710	26710	26710	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Solvente A (kg/h)	3510	720	1140	890	0	1610	0	0	0	0	0	3670	5280	5280	22480	40030	34890	34890	74920	78430
Água A (kg/h)	0	0	0	0	1000	1000	0	0	0	0	0	800	1800	1800	0	0	0	0	0	0
Total A (kg/h)	3510	27430	1140	890	1000	2610	26710	26710	26710	26710	26710	4470	7080	7080	22480	40030	34890	34890	74920	78430
Óleo S (kg/h)	28	26602	0	0	0	0	26602	26602	26602	26602	26602	0	0	0	0,13	0,15	81	81	81	108
MEK S (kg/h)	959	57	570	445	0	502	0	0	0	0	0	1835	2337	2337	4876	20600	10794	10794	31394	32353
Tolueno S (kg/h)	3135	757	570	445	0	1178	24,6	24,6	24,6	24,6	24,6	1835	3013	3013	5315	17847	25000	25000	42847	45983
Água S (kg/h)	0	0	0	0	160	158	2,02	2,02	2,02	2,02	2,2	800	958	958	0	0	0	0	0	0
Solvente S (kg/h)	4094	814	1140	890	0	1680	24,6	24,6	24,6	24,6	24,6	3670	5350	5350	10191	38448	35794	35794	74242	78335
Total S (kg/h)	4122	27416	1140	890	160	1838	26628	26628	26628	26628	26628	4470	6308	6308	10191	38448	35875	35875	74322	78444

## Anexo B - Comparação Resultados da Simulação do Sistema de Recuperação de Óleo Desparafinado com a Carga Atual e com a Carga das Membranas

As Tabelas B.1. e B.2. correspondem à comparação que pode ser feita entre os resultados do sistema de recuperação do óleo desparafinado que foi simulado com a carga que é atualmente feita e a carga que é proveniente das membranas (corrente do retentado).

Na Tabela B.1. conseguem-se comparar as correntes 1 a 20 e na Tabela B.2. as correntes 21 a 40.

Tabela B. 1. Tabela de Comparação Entre as Condições de Operação do Sistema de Recuperação do Óleo Desparafinado Atuais Simuladas e as com o Retentado como Carga, em *Aspen Plus*. Correntes 1 a 20, Segundo o Diagrama da Figura 4.4.

Número da Corrente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Descrição da Corrente	Carga E-2370	Carga E-2371	Carga E-2320	Carga T-2302A	Topo T-2302A	Fundo T-2302A	Refluxo T-2302A	Carga E-2372 A/B	Carga E-2373	Carga T-2302B	Topo T-2302B	Fundo T-2302B	Refluxo T-2302B	Fundo T-2370A	Carga E-2374	Carga H-2301	Carga T-2370B	Topo T-2370B	Fundo T-2370B	Refluxo T-2370B
Temperatura RS (°C)	-5	85	93	102	102	102	52	102	119	145	145	145	52	145	145	158	216	216	216	52
Temperatura S (°C)	41	85	93	102	102	102	52	102	119	145	145	145	52	145	145	158	216	216	216	52
Pressão RS (bar)	4,35	4,35	4,35	4,35	1,15	1,15	2,68	3,07	3,07	3,07	3,07	3,07	2,68	3,07	4,35	4,35	4,35	4,45	4,45	2,68
Pressão S (bar)	4,35	4,35	4,35	4,35	1,15	1,15	2,68	3,07	3,07	3,07	3,07	3,07	2,68	3,07	4,35	4,35	4,35	4,45	4,45	2,68
Óleo RS (kg/h)	21856	21856	21856	21856	0	21856	0	21856	21856	21856	0,119	21856	0	21856	21856	21856	21856	80	21777	0
MEK RS (kg/h)	13076	13076	13076	13076	801	12360	85	12360	12360	12360	5018	7807	465	7807	7807	7807	7807	10090	348	2630
Tolueno RS (kg/h)	32602	32602	32602	32602	714	31973	85	31973	31973	31973	6251	26187	465	26187	26187	26187	26187	25974	2844	2630
Água RS (kg/h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total RS (kg/h)	67534	67534	67534	67534	1515	66190	170	66190	66190	66190	11269	55851	930	55851	55851	55851	55851	36143	24968	5260
Óleo S (kg/h)	26710	26710	26710	26710	0,0209	26710	0	26710	26710	26710	0,131	26709	0	26709	26709	26709	26709	81	26629	0
MEK S (kg/h)	28660	28660	28660	28660	15725	13020	85	13020	13020	13020	4876	8610	465	8610	8610	8610	8610	10794	446	2630
Tolueno S (kg/h)	42990	42990	42990	42990	12532	30543	85	30543	30543	30543	5315	25693	465	25693	25693	25693	25693	25000	3323	2630
Água S (kg/h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total S (kg/h)	98360	98360	98360	98360	28257	70273	170	70273	70273	70273	10191	61012	930	61012	61012	61012	61012	35875	30398	5260

Tabela B. 2. Tabela de Comparação Entre as Condições de Operação do Sistema de Recuperação do Óleo Desparafinado Atuais Simuladas e as com o Retentado como Carga, em Aspen Plus. Correntes 21 a 40, Segundo o Diagrama da Figura 4.4.

Número da Corrente	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Descrição da Corrente	Topo T-2303A	Fundo T-2303A	Refluxo T-2303A	Refluxo T-2303B	Vapor Rect. T-2303B	Topo T-2303B	Fundo T-2303B	Óleo p/ E-2374	Óleo p/ E-2372 A/B	Óleo p/ E-2318	Óleo p/ UN-2400	Solv. da Rec. Parafinas	Solv. p/ E-2322	Solv. p/ D-2310	Solv. Seco da T-2302B	Solv. Seco do E-2320	Solv. Seco da T-2370B	Solv. Seco do E-2373	Solv. Seco do E-2371	Solv. p/ E-2370
Temperatura RS (°C)	205	205	52	52	260	94	197	198	167	119	90	107	104	52	136	99	159	158	104	104
Temperatura S (°C)	205	205	52	52	260	95	202	203	175	134	90	107	103	52	133	97	158	157	101	101
Pressão RS (bar)	1,15	1,15	2,68	2,68	2,39	1,15	1,15	10,6	10,6	10,6	10,6	1,16	1,15	1,15	3,07	1,15	4,45	4,45	1,15	1,15
Pressão S (bar)	1,15	1,15	2,68	2,68	2,39	1,15	1,15	10,6	10,6	10,6	10,6	1,16	1,15	1,15	3,07	1,15	4,45	4,45	1,15	1,15
Óleo RS (kg/h)	25	21752	0	0	0	0	21750	21750	21750	21750	21750	0	0	0	0,12	0,12	79,6	79,6	79,8	105
MEK RS (kg/h)	870	47	570	445	0	492	0	0	0	0	0	1835	2327	2327	5019	5817	10090	10090	15907	16777
Tolueno RS (kg/h)	2798	616	570	445	0	1041	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2	1835	2876	2876	6253	6965	25977	25977	32942	35740
Água RS (kg/h)	0	0	0	0	135	133	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	800	933	933	0	0	0	0	0	0
Total RS (kg/h)	3693	22415	1140	890	135	1666	21771	21771	21771	21771	21771	4470	6136	6136	11272	12782	36147	36147	48929	52622
Óleo S (kg/h)	28	26602	0	0	0	0	26602	26602	26602	26602	26602	0	0	0	0,13	0,15	81	81	81	108
MEK S (kg/h)	959	57	570	445	0	502	0	0	0	0	0	1835	2337	2337	4876	20600	10794	10794	31394	32353
Tolueno S (kg/h)	3135	757	570	445	0	1202	0	0	0	0	0	1835	3037	3037	5315	17847	25000	25000	42847	45983
Água S (kg/h)	0	0	0	0	1000	998	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	800	1798	1798	0	0	0	0	0	0
Total S (kg/h)	4122	27416	1140	890	1000	2703	26604	26604	26604	26604	26604	4470	7173	7173	10191	38448	35875	35875	74322	78444



## Anexo C - Informação Técnica das Membranas *Evonik* modelos *PuraMem*® *Selective/Performance/Flux* e *PuraMem*® S600

Nesta secção pretende-se apresentar toda a informação técnica disponibilizada pela *Evonik* acerca dos produtos do tipo *PuraMem*®

As membranas *PuraMem*® foram projetadas para serem utilizadas em aplicações de Nanofiltração de Solventes Orgânicos (OSN). A sua atuação é mais eficaz em solventes apolares, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Os produtos desta gama são normalmente utilizados em folhas planas para testes feitos a nível laboratorial e, por outro lado, a nível industrial ou em escala piloto são utilizados módulos com o formato espiral.

Na Tabela C.1 encontram-se descritas algumas aplicações e principais benefícios deste produto.

Tabela C. 1. Principais aplicações e vantagens das membranas do tipo *PuraMem*®.

Principais Aplicações	Vantagens
Remoção de impurezas poliméricas	Acrescentar valor ao produto
Purificação de produtos	Reduzir os custos de operação
Separação de monómeros ou dímeros	Reduzir o tempo processual
Fracionamento molecular	Amigo do ambiente
Troca de solvente à temperatura ambiente	
Recuperação e reciclagem de catalisadores	
Descoloração	
Recirculação de solvente	

A Tabela C.2 apresenta as especificações dos modelos *PuraMem*® S600 e do *PuraMem*® *Selective/Performance/ Flux*.

Tabela C. 2. Características típicas gerais das membranas PuraMem®.

<b>Especificação</b>	<b>PuraMem® S 600</b>						
Tipo	1812	2512	2520	2540	4020	4040	8040*
Tamanho Nominal (d x L)	1,8"x12"	2,5"x12"	2,5"x20"	2,5"x20"	4,0"x20"	4,0"x40"	8,0"x40"
Área da Membrana (m <sup>2</sup> )	0,11	0,17	0,60	1,8	2,0	5,4	24,0
Alimentação Típica (L.h <sup>-1</sup> )	150	500	500	500	1500	1500	7500
Distribuidor da Alimentação	30 mil (0,76 mm)						
<b>Especificação</b>	<b>PuraMem® Selective / Performance / Flux</b>						
Tipo	1812	2512	2520	2540	4020	4040	8040*
Tamanho Nominal (d x L)	1,8"x12"	2,5"x12"	2,5"x20"	2,5"x20"	4,0"x20"	4,0"x40"	8,0"x40"
Área da Membrana (m <sup>2</sup> )	0,18	0,27	1,1	2,2	2,5	6,7	32,0
Alimentação Típica (L.h <sup>-1</sup> )	300	800	800	800	2800	2800	12500
Distribuidor da Alimentação	30 mil (0,76 mm)						

\*Módulo do tipo fêmea

As membranas PuraMem® são estáveis em solventes pouco polares e apolares como álcoois, hidrocarbonetos aromáticos (tolueno, xileno), metil-etil-cetona (MEK), acetato de etilo e de butilo, entre outros. No caso das membranas PuraMem® S600, as condições de utilização são:

- Massa molecular máxima de exclusão 600 g.mol<sup>-1</sup>
- Fluxo mínimo 30 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>
- Pressão típica de operação [20 – 40] barg
- Pressão máxima 60 barg
- Temperatura máxima 50 °C

Já para o caso das membranas PuraMem® Selective, Performance, Flux, a solubilidade das moléculas e não a difusão é que predomina para a separação através da membrana. A exclusão é fortemente dependente da combinação solvente-soluto. As condições de utilização são:

- Pressão típica de operação [20 – 40] barg
- Pressão máxima 60 barg
- Temperatura máxima 50 °C

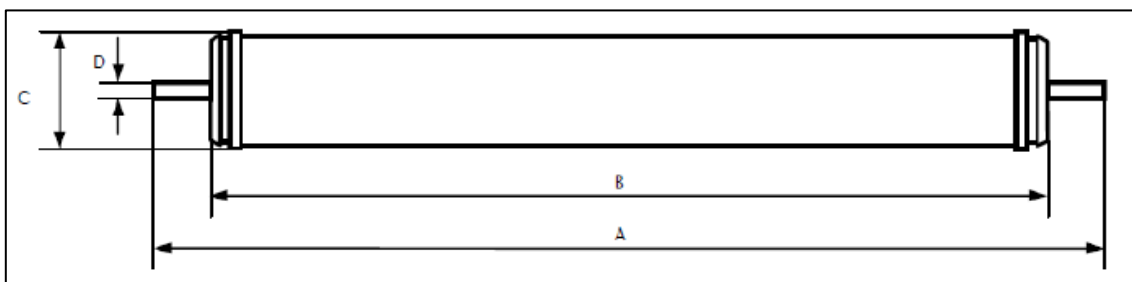


Figura C. 1. Ilustração com a identificação das dimensões de um módulo de membrana.

As dimensões típicas dos módulos, ilustradas na Figura C1, são as descritas na Tabela C.3.

Tabela C. 3. Dimensões típicas das membranas do tipo PuraMem®.

Tipo	A (mm)	B (mm)	C (mm)	D (mm)
1812	305	200	52	19,05
2512	305	200	63	19,05
2540	1016	910	63	19,05
4020	508	410	100	19,05
4040	1016	920	100	19,05



## Anexo D - Análise Económica: Exemplos de Cálculo

Para efetuar a análise da viabilidade do projeto foram calculados três indicadores de viabilidade, nomeadamente o VAL, a TIR e o PR.

Assim, foi preciso calcular o investimento que se iria realizar bem como as receitas que se geravam resultantes do mesmo. Os dados necessários ao cálculo do investimento e das receitas encontram-se na tabela D.1.

Tabela D. 1. Dados necessários ao cálculo do investimento das membranas e das respetivas receitas anuais que se geram.

Preço médio do Gás Natural (USD/kcal)	$3,85 \times 10^{-5}$
Preço médio do Vapor de Cogeração (USD/t)	29,1
Redução do consumo energético na fornalha (Gcal/h)	0,19
Redução do caudal de vapor de retificação (kg/h)	815
Preço dos módulos de membranas (€/módulo)	15.000
Número de módulos de PuraMem® S600 necessários	33
Número de módulos de PuraMem® Selective/Performance/Flux necessários	25

$$\text{Investimento} = n^{\circ} \text{ de módulos} \times \frac{\text{preço}}{\text{módulo}} \times \text{margem se custos adicionais}$$

- Membranas PuraMem® S 600

$$\text{Investimento} = 33 \times 15.000 \times 1,50 = 743.000 \text{ €} = 743 \text{ k€}$$

- Membranas PuraMem® Selective/Performance/Flux

$$\text{Investimento} = 25 \times 15.000 \times 1,50 = 563.000 \text{ €} = 563 \text{ k€}$$

$$\text{Receita Anual} = \frac{\text{Red. Consumo Fornalha} \times \text{Preço G. N} + \text{Red. Caudal Vap.} \times \text{Preço Vap.}}{\text{Taxa de Câmbio} \left( \frac{\text{USD}}{\text{€}} \right)}$$

$$\text{Receita Anual} = \frac{\frac{0,19 \times 8,5 \times 10^{-5} \times 24 \times 365 \times 10^{-3}}{10^{-6}} + \frac{815 \times 29,1 \times 24 \times 365 \times 10^{-3}}{1000}}{1,2041}$$

$$\text{Receita Anual} = 225 \text{ k€}$$

A vida contabilística a analisar é constituída por cinco (5) anos. Deste modo as amortizações anuais serão 113 k€ para o caso de membranas PuraMem® Selective/Performance/Flux e de 149 k€ no caso das PuraMem® S600.

Uma vez que se considerou que a aquisição de membranas não vai ter custos adicionais, os resultados operacionais e os resultados antes de impostos são valores iguais às amortizações. As taxas de IRC, de Juro e de Custos operacionais anuais (COC) são de 29,50%, 8,20% e 11,5%, respetivamente. O pagamento de IRC anual é calculado através do produto entre os resultados antes de impostos pela Taxa IRC.

$$\text{IRC} = \text{Resultado Antes de Imposto} \times \text{Taxa IRC}$$

O resultado líquido é a diferença entre o resultado antes de impostos e o IRC.

$$\text{Resultado Líquido} = \text{Resultado Antes de Imposto} - \text{IRC}$$

O Cash Flow Líquido será a soma do resultado líquido e das amortizações.

$$\text{Cash Flow Líquido} = \text{Resultado Líquido} + \text{Amortização}$$

De seguida, nas tabelas D.2 a D.5 encontram-se os resultados dos parâmetros descritos bem como dos cash flows descontados ao longo dos anos para ambos os tipos de membranas. Estes resultados foi o que permitiu calcular os indicadores de viabilidade VAL, TIR e PR.

Tabela D. 2. Resultados operacionais, amortizações, resultados antes de impostos, líquidos e *cash flow* líquido da análise a preços correntes para membranas *PuraMem* @ *Selective/Performance/Flux*.

Descrição	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Momento	0	1	2	3	4	5
(1) Margem Bruta	0	225	225	225	225	225
Redução do Consumo Energético na Fornalha e de Vapor de Retificação	0	225	225	225	225	225
(2) Custos Operacionais	0	0	0	0	0	0
(3) Amortizações	0	113	113	113	113	113
(4) Resultado Operacional (1)-(2)-(3)	0	113	113	113	113	113
(5) Encargos Financeiros						
(6) Resultados Antes impostos (4)-(5)	0	113	113	113	113	113
(7) IRC	0	33	33	33	33	33
(8) Resultado Líquido (6)-(7)	0	80	80	80	80	80
(9) Cash Flow Líquido ( 8)+(3)	0	192	192	192	192	192

Tabela D. 3. Resultados dos *Cash Flows* descontados tendo em conta o momento em que se começam a obter resultados operacionais positivos para membranas *PuraMem*® *Selective/Performance/Flux*.

Momentos	Investimento	Cash Flow	CR	$(1+COC)^n$	DCF	NCR	12	DCF*
0	-563		-563	1,0000	-563	-563	1,0000	-563
1		192	-370	0,8970	172	-390	0,7751	149
2		192	-178	0,8046	155	-236	0,6008	115
3		192	14	0,7218	139	-97	0,4657	89
4		192	206	0,6475	124	27	0,3609	69
5		192	398	0,5808	112	139	0,2798	54
<b>Total</b>		961			139			-86

Tabela D. 4. Resultados operacionais, amortizações, resultados antes de impostos, líquidos e *cash flow* líquido da análise a preços correntes para membranas *PuraMem*® *S600*.

Descrição	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Momento	0	1	2	3	4	5
(1) Margem Bruta	0	225	225	225	225	225
Redução do Consumo Energético na Fornalha e de Vapor de Retificação	0	225	225	225	225	225
(2) Custos Operacionais	0	0	0	0	0	0
(3) Amortizações	0	149	149	149	149	149
(4) Resultado Operacional (1)-(2)-(3)	0	77	77	77	77	77
(5) Encargos Financeiros						
(6) Resultados Antes impostos (4)-(5)	0	77	77	77	77	77
(7) IRC	0	23	23	23	23	23
(8) Resultado Líquido (6)-(7)	0	54	54	54	54	54
(9) Cash Flow Líquido ( 8)+(3)	0	203	203	203	203	203

Tabela D. 5. Resultados dos *Cash Flows* descontados tendo em conta o momento em que se começam a obter resultados operacionais positivos para membranas *PuraMem*® *S600*.

Momentos	Investimento	Cash Flow	CR	$(1+COC)^n$	DCF	NCR	12	DCF*
0	-743		-743	1,0000	-743	-743	1,0000	-743
1		203	-540	0,8970	182	-561	0,7751	157
2		203	-337	0,8046	163	-397	0,6008	122
3		203	-134	0,7218	146	-251	0,4657	94
4		203	68	0,6475	131	-120	0,3609	73
5		203	271	0,5808	118	-2	0,2798	57
<b>Total</b>		1 014			-2			-239