

Modelação de uma Coluna sob Vácuo da Refinaria de Sines

Thayná Gonçalves Camões

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores: Prof.^a Ana Maria de Figueiredo Alves

Eng.^a Cristina Maria Diamantino Ângelo

Júri

Presidente: Prof.^a Maria Filipa Gomes Ribeiro

Orientador: Prof.^a Ana Maria de Figueiredo Alves

Vogal: Prof. Vítor Manuel Geraldês Fernandes

Novembro de 2014

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Prof.^a Filipa Ribeiro e ao Eng.^o José Roque por me terem dado a oportunidade de realizar este estágio e aprender tanto sobre modelação e sobre a realidade do mundo empresarial.

Gostaria de agradecer às minhas orientadoras. À Eng.^a Cristina Ângelo por toda a atenção, preocupação e amizade e à Prof.^a Ana Alves por toda simpatia e disponibilidade. E também à todos os colegas da Direcção Técnica de Refinação da Galp Energia por toda a boa disposição e por me fazerem sentir sempre parte da equipa, em especial à Ana Rita Costa e à Ana Rita Oliveira por toda a ajuda na revisão da tese. Quero agradecer ainda à Raquel Neiva pela sua inestimável ajuda e por ter-me ensinado tanto sobre o Petro-SIM.

Aos meus queridos amigos, que nunca me deixaram desanimar, que se mantiveram constantes na minha vida independente da distância, dos horários de trabalho e das dificuldades. Um agradecimento especial à Estelle Garanhão e ao Bernardo Reis por me acompanharem em todas as batalhas, dentro e fora da faculdade. Ao Leonel Gomes e ao Diogo Marçal por toda a amizade e por todo apoio. À Emeline Santos e à Mafalda Lancinha por todo carinho neste período tão desafiante da minha vida e por todos os bons momentos passados em Lyon. À Raquel Pires e à Bruna Dias por estarem sempre presentes, aconteça o que acontecer.

Por fim, quero agradecer a minha incansável família e dedicar-lhe este trabalho, pelo seu apoio incondicional e por todo o esforço feito para que eu conseguisse finalizar esta etapa.

RESUMO

A crescente necessidade de valorização das fracções mais pesadas do crude torna essencial o estudo e optimização dos processos de destilação sob vácuo.

O presente trabalho consiste na modelação da unidade de destilação sob vácuo II da refinaria de Sines utilizando o software TMPetro-SIM. Assim, foram construídos dois modelos distintos: o modelo TMDISTOP, um modelo simplificado de colunas de destilação, e o modelo rigoroso prato-a-prato.

Do modelo DISTOP desenvolvido conclui-se que este leva a uma melhor representação da unidade em estudo em relação ao modelo utilizado pela Galp actualmente.

Por sua vez, o modelo prato-a-prato construído consegue prever satisfatoriamente o desempenho da unidade, contudo o baixo fraccionamento encontrado entre o gasóleo de vácuo leve e pesado torna necessário manipular a eficiência de prato o que leva, em alguns casos, a um aumento do desvio aos dados reais. Deste modo constata-se a necessidade de proceder ao estudo das causas desta baixa eficiência a fim de complementar este trabalho. Ainda assim trata-se de uma boa ferramenta inicial para a simulação da unidade de vácuo em estudo.

Palavras-chave: Refinação, Colunas de destilação sob vácuo, Modelação, Petro-SIM, Modelo DISTOP, Modelo prato-a-prato

TRADEMARK / REGISTERED TRADEMARK REFERENCE

TMPetro-SIM and DISTOP are trademarks of KBC Advanced Technologies plc, and are registered in various territories.

ABSTRACT

The growing necessity of crude oil heavy fraction valorization make it essential to study and optimize the vacuum distillation process.

This work addresses the modelling of Sines refinery's vacuum distillation unit II using TMPetro-SIM as process simulator. To accomplish this task, two distinct models were built: a TMDISTOP model, which is a simplified model, and a tray-to-tray rigorous model.

From the DISTOP model developed in this work it is possible to conclude that it leads to an improvement in the unit representation, and thus in the prediction of the properties of its products, when compared with the current model used by Galp.

On the other hand, the tray-to-tray model built is able to satisfactorily predict the VDU II performance, although due to the low fractionation found between the light vacuum gasoil and the heavy vacuum gas oil it was necessary to manipulate the Murphree efficiency, which led to some deviations from the plant data. Thus, further studies are necessary to identify the causes of this low efficiency. Nevertheless, the tray-to-tray model developed is a good starting simulation tool for this distillation unit.

Keywords: Refining, Vacuum distillation columns, Modelling, Petro-SIM, DISTOP model, Tray-to-tray model.

TRADEMARK / REGISTERED TRADEMARK REFERENCE

TMPetro-SIM and DISTOP are trademarks of KBC Advanced Technologies plc, and are registered in various territories.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2.1 Objectivos.....	1
2.2 Organização.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Refinação.....	2
2.1.1 Aparelho refinador da Galp.....	2
2.1.1.1 Refinaria de Sines.....	4
2.2 Avaliação da qualidade das fracções petrolíferas.....	7
2.2.2 Curva de destilação.....	7
2.2.1.1 Destilação TBP (true boiling point).....	8
2.2.1.2 Destilação ASTM.....	9
2.2.1.3 Destilação simulada por cromatografia em fase gasosa (Dsim).....	9
2.2.2 Densidade.....	10
2.2.3 Viscosidade	11
2.2.4 Ponto de inflamação (<i>flash point</i>).....	11
2.3 Destilação.....	12
2.3.1 Generalidades	12
2.3.1.1 Eficiência de prato	13
2.3.1.2 Colunas de destilação na refinação do crude	14
2.3.2 Unidade de Destilação sob Vácuo II da Refinaria de Sines.....	16
2.3.2.1 Introdução	16
2.3.2.2 Descrição processual	18
2.3.2.3 Principais considerações de funcionamento e controlo	23
3. MODELAÇÃO DA VDU II: VISÃO GERAL.....	28
3.1 Generalidades.....	29
4. MODELO DISTOP	30
4.1 Calibração automática.....	30
4.2 Modelação da VDU II	35
4.2.1 Dados requeridos.....	35
4.2.2 Construção do modelo	38
4.2.3 Resultados e discussão.....	45
5. MODELO RIGOROSO PRATO-A-PRATO.....	55
5.1 Calibração	56
5.2 Estruturação do modelo: Linha de transferência.....	56
5.3 Modelação da VDU II	57
5.3.1 Dados Requeridos.....	57
5.3.2 Caso 1: <i>quen</i> ch do resíduo de vácuo representado fora da coluna.....	58
5.3.2.1 Construção do modelo	58
5.3.2.2 Resultados e discussão	64
5.3.3 Caso 2: <i>quen</i> ch do resíduo de vácuo como segunda alimentação	67
5.3.3.1 Construção do modelo	67
5.3.3.2 Resultados e discussão	68
5. CONCLUSÕES E PRESPECTIVAS FUTURAS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXOS.....	77
A-1. REFINARIA DE SINES.....	77

A-2. CRUDE ASSAY	79
A-3. UNIDADE DE DESTILAÇÃO SOB VÁCUO DA REFINARIA DE SINES.....	86
A-4. MODELOS TERMODINÂMICOS DE PREVISÃO DE PROPRIEDADES EM PETRO-SIM	87
• Equação de Estado: Peng-Robinson.....	87
• Modelos de Pressão de Vapor	88
A-5. GERAÇÃO DOS PSEUDO-COMPONENTES EM PETRO-SIM.....	89
A-6. CÁLCULO DA QUALIDADE DA CORRENTE DE RESÍDUO DE VÁCUO PELO PETRO-SIM.....	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do aparelho refinador da Galp [18].	3
Figura 2 – Processo de conversão tecnológica [18].	3
Figura 3 – Esquema simplificado da refinaria de Sines [16].	6
Figura 4 – Exemplo de pontos de corte [10].	8
Figura 5 – Curvas ASTM e TBP para um corte de gasolina [4].	9
Figura 6 – Esquema de uma coluna de destilação [21].	13
Figura 7 – Esquema do funcionamento de um refluxo circulante e de um stripper lateral [10].	14
Figura 8 – Esquema da secção de stripping [3].	15
Figura 9 – Gap e Overlap [4].	16
Figura 10 – Esquemático da VDU II. [25].	18
Figura 11 – Circuito de resíduo de vácuo. [25].	20
Figura 12 – Circuito de wash-oil. [25].	20
Figura 13 – Circuito de HVGO [25].	21
Figura 14 – Circuito de LVGO [25].	21
Figura 15 – Circuito de destilado [25].	22
Figura 16 – Circuito de topo [25].	23
Figura 17 – Esquema geral da modelação efectuada para a VDU II.	28
Figura 18 – Modos de calibração e previsão.	28
Figura 19 – Representação do volume Interchange [41].	31
Figura 20 – Efeito do front shape factor [41].	33
Figura 21 – Efeito do back shape factor [41].	33
Figura 22 – Efeito dos shapes factors na curva de destilação de um crude utilizado pela Galp .	34
Figura 23 – Efeito dos shapes factors nas curvas obtidas pelo PS.	34
Figura 24 – Efeito da alteração no valor dos shape factors do HVGO nas caudas das curvas de destilação.	35
Figura 25 – Interface de monitorização da unidade em tempo real.	36
Figura 26 – Excel de monitorização da unidade.	37
Figura 27 – Modelo de simulação da unidade em estudo.	39
Figura 28 – Esquema do separador “calibration input” do workbook construído.	40
Figura 29 – Configuração final do modelo DISTOP da VDU II.	41
Figura 30 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 28/maio/2014.	43
Figura 31 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes ao dia 28/julho/2014.	44
Figura 32 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 12/maio/2014.	47
Figura 33 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 19/maio/2014.	48
Figura 34 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 28/maio/2014.	49
Figura 35 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 9/junho/2014.	50
Figura 36 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 7/julho/2014.	51
Figura 37 – Densidades reais vs simuladas.	52
Figura 38 – Rendimentos reais vs simulados.	53
Figura 39 – Viscosidade do RV real vs simulada.	54
Figura 40 – Esquema da relação do sub-flowsheet de uma coluna com o flowsheet principal.	55
Figura 41 – Representação do regime de fluxo estratificado na linha de transferência [34].	56
Figura 42 – Monitor page.	59
Figura 43 – Simulação de um pumpdown (A) e simulação do wash-oil que é reciculado à fornalha (B) [42].	59
Figura 44 – Sub-flowsheet do modelo prato-a-prato.	60
Figura 45 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes ao dia 4/agosto/2014.	61
Figura 46 – Configuração final do modelo T2T utilizando os dados referentes ao dia 4/agosto/2014: flowsheet principal.	63
Figura 47 – Configuração final do modelo T2T utilizando os dados referentes ao dia 4/agosto/2014: sub-flowsheet.	64
Figura 48 – Curvas de destilação reais vs simuladas antes e depois da calibração.	65

Figura 49 – Configuração final do modelo T2T utilizando os dados referentes ao dia 11/agosto/2014: flowsheet principal.....	68
Figura 50 – Configuração final do modelo T2T utilizando os dados referentes ao dia 11/agosto/2014: sub-flowsheet.....	68
Figura 51 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes ao dia 11/agosto/2014.	69
Figura 52 – Curvas de destilação reais vs simuladas com diferentes modelos termodinâmicos de previsão de propriedades.	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos crudes de acordo com os graus API.	11
Tabela 2 - Dados requeridos para a construção do modelo da VDU II.....	36
Tabela 3 – Testes de destilação utilizados.	37
Tabela 4 – Configuração final da VDU II.	41
Tabela 5 – Factores de calibração médios para os casos em que se utiliza destilação ASTM e TBP.....	42
Tabela 6 – Propriedades do RV reais vs simuladas correspondentes ao dia 28/julho/2014.	45
Tabela 7 – Factores de calibração utilizando a calibração actual e a nova calibração.	45
Tabela 8 – Configuração inicial da VDU II.	58
Tabela 9 – Condições operatórias da coluna.....	62
Tabela 10 – Densidade e viscosidade dos produtos.	63
Tabela 11 – Condições operatórias da coluna.	66
Tabela 12 – Densidade e viscosidade dos produtos.....	67
Tabela 13 – Condições operatórias da coluna.....	70
Tabela 14 – Densidade e viscosidade dos produtos.	71
Tabela 15 – Modelos de Pressão de Vapor [31],[40].....	88

LISTA DE ABREVIATURAS

AD – Desvio absoluto
API – *American Petroleum Institute*
ASTM – *American Society for Testing and Material*
BET – *Back-end temperatures*
BIP – *Base Interchange Parameter*
Dsim – Destilação simulada por cromatografia em fase gasosa
EOS – Equação de Estado
FBP – Temperatura de ponto final
FC – Factores de calibração
FCC – Unidade de *cracking* catalítico em leito fluidizado
FET – *Front-end temperatures*
GPL – Gás de petróleo liquefeito
HC – Hidrocarbonetos
HVGO – Gasóleo de vácuo pesado
IBP – Temperatura de ponto inicial
IP – Vapor a pressão intermédia
KBC – KBC Advanced Technologies plc.
 K_{UOP} – Factor de Watson
LP – Vapor a baixa pressão
LVGO – Gasóleo de vácuo leve
PA – Refluxo circulante (pumparound)
PR – Peng-Robinson
PS – Petro-SIM
RAT – Resíduo atmosférico
RV – Resíduo de vácuo
SR – *Straight run*
T – Temperatura
T2T – Prato-a-prato
TBP – *True boiling point*
VDU II - Unidade de destilação sob vácuo II da Refinaria de Sines
VGO – Gasóleo de vácuo
VI – *Volume Interchange*

1. INTRODUÇÃO

Na indústria de refinação do crude, uma das mais importantes, competitivas e desafiadoras existentes, é crucial minimizar os custos operacionais. Assim, surge a necessidade de criação de modelos de simulação que ajudem na escolha das matérias-primas e na avaliação dos produtos obtidos, bem como na otimização da performance dos processos de refinação servindo como ferramenta de *troubleshooting*. A capacidade de construir modelos precisos para cada unidade processual é a chave para a otimização do desempenho global de uma refinaria.

Os processos de destilação, atmosférica e sob vácuo, têm um papel determinante no processo de refinação ao separar o crude em fracções (ou cortes), caracterizadas pela respectiva volatilidade, que são posteriormente tratadas noutras unidades da refinaria ou enviadas para armazenagem. Trata-se de uma operação com um grande consumo energético e, como tal, os benefícios económicos da sua optimização podem ser substanciais. Para além disso, a crescente necessidade de valorização das fracções mais pesadas do crude torna a destilação sob vácuo uma unidade que deve ser estudada e optimizada.

2.1 Objectivos

O objectivo deste trabalho é modelar a coluna de Destilação sob Vácuo II da Refinaria de Sines com o simulador TMPetro-SIM utilizando dois métodos distintos para a resolução da coluna, o TMDISTOP e o Prato-a-Prato, representando a qualidade do fraccionamento e prevendo de forma precisa as propriedades dos produtos. O modelo DISTOP é utilizado para a geração de dados que alimentam o modelo de programação linear, usado na selecção de matérias-primas e no planeamento da Galp, onde a aderência aos dados reais dos rendimentos e propriedades previstas por estes modelos tem um grande impacto na optimização da margem bruta da refinaria tornando essencial que haja uma constante monitorização e adaptação dos mesmos [28],[29]. Por sua vez, a modelação rigorosa prato-a-prato tem a finalidade de ser utilizada pelos engenheiros de processo como ferramenta de *troubleshooting* para melhoria do desempenho da unidade.

2.2 Organização

O presente trabalho encontra-se organizado da seguinte forma: No capítulo 2 apresenta-se os principais conceitos necessários para a modelação da unidade de vácuo II da refinaria de Sines, envolvendo a sua contextualização nesta refinaria, a caracterização do processo de avaliação da qualidade das fracções, e por fim a descrição da unidade em estudo e de alguns conceitos relevantes nas colunas de destilação de uma refinaria. No capítulo 3, expõe-se uma visão geral da metodologia aplicada na modelação da unidade e ainda algumas generalidades do *software* utilizado. No capítulo 4 e 5 descreve-se o processo efectuado para a construção do modelo DISTOP e do modelo prato-a-prato, respectivamente, apresentando-se os resultados obtidos e as análises dos mesmos, e para o caso do modelo DISTOP desenvolvido é ainda comparado com o modelo já existente na Galp. Finalmente, no capítulo 6 encontram-se as principais conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros no âmbito do tema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Refinação

Em geral, o processo de refinação pode ser agrupado em quatro secções: separação, conversão, aprimoramento e tratamento.

Nos processos de separação, tais como a destilação e a extracção, a carga é separada de acordo com as diferenças existentes numa determinada propriedade física ou química entre os seus vários componentes, com base nas suas propriedades de transferência de massa [20]. Estes processos têm em vista um futuro processamento desta carga ou o controlo da sua qualidade [9].

No caso das unidades de destilação, primeira etapa de qualquer refinaria, o crude é separado em diversas fracções definidas por um intervalo de destilação específico e podem ser encaminhadas para a armazenagem ou para outra unidade da refinaria, pelo que o seu funcionamento afecta todo o restante processo de refinação.

Por outro lado, as Unidades de conversão (*cracking*) transformam correntes de hidrocarbonetos (HC) pesados em produtos mais leves e valorizáveis, através de processos químicos que podem ser catalíticos ou não, permitindo atingir altos rendimentos em combustíveis, fornecendo flexibilidade operacional para manter a produção de produtos leves face as normais flutuações da qualidade do crude e permitindo um aproveitamento dos crudes pesados [9]. Os processos de conversão são geralmente complementados por processos físicos que separam a fracção não convertida dos constituintes obtidos pela transformação da carga.

Nos processos de aprimoramento converte-se compostos de baixa qualidade, reorganizando a sua estrutura molecular, em produtos mais valorizáveis, em especial componentes de gasolina com elevado índice de octano (Ver anexo A-2). São exemplos destas unidades o reforming catalítico e a alquilação.

No tratamento há remoção ou transformação de contaminantes da carga através de processos químicos ou físicos, não ocorrendo alterações significativas dos hidrocarbonetos, tais como a lavagem com soda cáustica e hidrotratamento.

2.1.1 Aparelho refinador da Galp

O aparelho refinador da Galp, esquematizado na figura 1, é constituído pelas Refinarias de Sines e de Matosinhos e apresenta actualmente uma capacidade de processamento de crude de 330 mil barris/dia, o que representa 20% da capacidade de refinação ibérica [17].

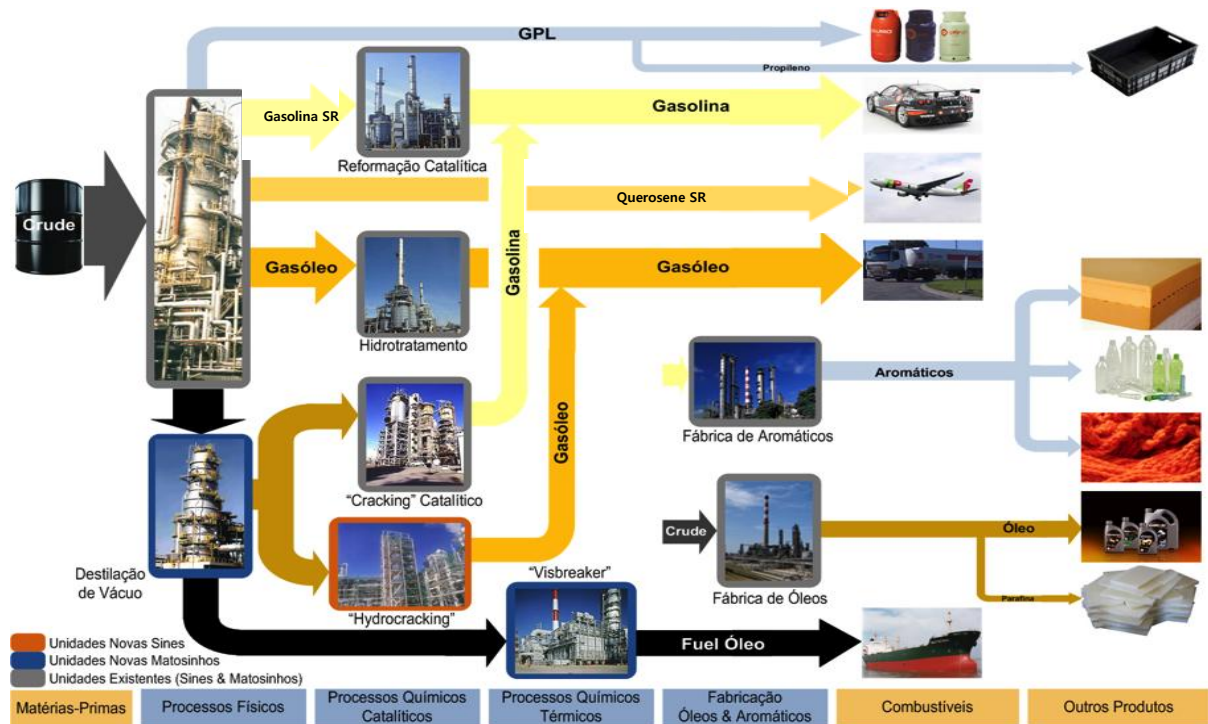


Figura 1 – Esquema do aparelho refinador da Galp [18].

Foi concluído em 2012 o processo de reconversão tecnológica das refinarias, com vista a ajustar o perfil de produção às necessidades do mercado ibérico, onde existia até 2012 um défice de gasóleo, maximizando a produção de gasóleo e diminuindo a produção de fuelóleo. A reconfiguração processual, representada na figura 2, por um lado, reforçou a complementaridade operacional das duas refinarias³, criando um sistema refinador plenamente integrado com trocas de produtos entre as duas refinarias, e, por outro, dotou de uma maior flexibilidade as unidades do aparelho refinador, permitindo uma resposta mais rápida a alterações da procura de produtos refinados [17].

- Unidade de Destilação a vácuo
- Visbreaker
- Unidade de recuperação de enxofre
- Unidade de tratamento de águas

- Hydrocraker de gasóleo pesado
- Steam Reformer
- Unidade de recuperação de enxofre



Figura 2 – Processo de conversão tecnológica [18].

Apenas a Refinaria de Sines será analisada em detalhe, uma vez que o objecto em estudo pertence a esta refinaria.

³ A refinaria de Sines envia para Matosinhos matéria-prima para sua fábrica de aromáticos, enquanto a refinaria de Matosinhos produz matéria-prima para o Hydrocracker de Sines.

2.1.1.1 Refinaria de Sines

A refinaria de Sines possui 34 unidades processuais e está dividida em Fabricação I, Fabricação II, Fabricação III, Fábrica de Utilidades e Central de cogeração [17]. Estas três fabricações relacionam-se com as fases evolutivas da refinaria de Sines, onde a fabricação I corresponde ao início da sua actividade com características de *hydroskimming*⁴, por volta de 1980, que com a construção da fabricação II, em meados de 1990, passa a possuir uma configuração complexa do tipo *cracking*⁵ sendo posteriormente convertida em *hydrocracking*⁵ com a inclusão da fabricação III (2011) [9],[16].

Nesta secção apenas a fabricação II será exposta com detalhe, uma vez que o objecto de estudo deste trabalho é a unidade de destilação sob vácuo deste zona da refinaria. Contudo, as unidades da fabricação I e III encontram-se descritas com mais pormenor no anexo A-1.

Fabricação I

A fabricação I engloba as unidades cuja finalidade é separar o crude em fracções, unidades de destilação atmosférica e destilação sob vácuo I, bem como as unidades de tratamento destas, destacando-se as unidades de *merox* e hidrotratamento, e ainda a unidade e produção de hidrogénio, *steam reforming*, e a unidade de conversão *platforming*, onde se obtém um componente de gasolinas de elevado índice de octano. Nesta zona da refinaria produz-se gases, gasolina, combustíveis de aviação, gasóleo e fuelóleo [17].

Fabricação II

Esta zona da refinaria reúne a Unidades de Destilação de Vácuo II, *Visbreaker*, Unidade de *Cracking* Catalítico em Leito Fluidizado (FCC) e Alquilação.

- **Destilação sob Vácuo II:** Esta unidade tem como carga o resíduo atmosférico (RAT) proveniente da destilação atmosférica a partir do qual se obtém destilado, gasóleo de vácuo (VGO) e resíduo de vácuo (RV). O destilado depois de dessulfurado é enviado para a *pool* de gasóleos, o VGO constitui a alimentação do FCC e do *Hydrocraker* e o RV alimenta a unidade de *Visbreaker* [17].
- **Visbreaker (Viscorredutor):** O principal objectivo desta unidade é reduzir a viscosidade do RV proveniente das unidades de vácuo I (em pequena percentagem) e vácuo II. Esta redução é conseguida através de um processo de *cracking* térmico, obtendo-se resíduo de *visbreaker*, gasóleo, gasolina e off-gás. O resíduo de *visbreaker* é utilizado como componente de fuelóleo, o gasóleo depois de dessulfurado é enviado para a *pool* de gasóleos, a gasolina é alimentada ao FCC, onde é utilizada como *lift-stream*, e o off-gas é enviado para a unidade de concentração de gases do FCC [17].

⁴ Corresponde a classificação Solomon para o nível de complexidade de uma refinaria, onde uma refinaria *hydroskimming* equivale a uma configuração simples (unidades de destilação, unidades de *reforming* e hidrotratamento) [9].

⁵ Classificação Solomon que corresponde a uma configuração complexa, envolvendo a adição de processos de conversão de modo a aumentar a percentagem de recuperação e a qualidade dos combustíveis e ainda reduzir a fracção de produtos pesados [9].

- **FCC (Fluid Catalytic Cracking):** Esta unidade tem como carga o VGO produzido nas unidades de vácuo I e II e, em menor percentagem, RAT de certa qualidade que é segregado para este fim. A carga é transformada através de um processo de *cracking* catalítico em fuel-gás, GPL, gasolina, *swing-cut* (componente de gasóleo), gasóleo leve (LCO) e *slurry*⁶ (componente de fuelóleo) [17]. O GPL depois de tratado é separado em propileno, utilizado na indústria petroquímica, e butileno, utilizado como carga à unidade de alquilação. A gasolina, que é o principal produto desta unidade, depois de dessulfurada é enviada para a *pool* de gasolinas [17]. No FCC tem-se ainda a formação de coque à superfície do catalisador, que é continuamente regenerado e reenviado ao reactor, sendo este transportado em leite fluidizado pela carga.
- **Hidrotratamento (Gasolina do FCC):** Esta unidade tem como objectivo dessulfurar, na presença de catalisadores sólidos adequados, a gasolina produzida na unidade de FCC de forma a reduzir o seu teor de enxofre e, conseqüentemente, as emissões poluentes. A gasolina é inicialmente tratada num reactor onde, através de uma reacção com hidrogénio, os dienos são convertidos em olefinas, sendo posteriormente separada em dois produtos: numa gasolina mais leve, que é enviada directamente para a *pool* de gasolinas, e numa mais pesada que é enviada para a secção de dessulfuração onde, na presença de hidrogénio e catalisadores, é removido o enxofre, sendo depois enviada também para a *pool* de gasolinas [17].
- **Alquilação:** O objectivo desta unidade é produzir alquilado, que é utilizado como componente de gasolinas. Trata-se de um componente de elevada qualidade devido essencialmente ao elevado índice de octano, à ausência de olefinas e aromáticos e à baixa densidade.

Fabricação III

A fabricação III é constituída por três unidades principais: *Hydrocraker*, unidade que converte o gasóleo de vácuo em produto mais leves e valorizáveis, *steam reforming* e unidade de recuperação de enxofre (SRU) [17].

Fábrica de utilidades

Nesta fábrica são produzidas e distribuídas uma grande variedade de utilidades, tais como vapor de água a diversas pressões, energia eléctrica, água de refrigeração, ar comprimido geral e de instrumentos, fuelóleo tratado, água desgaseificada, água desmineralizada, água bruta e água potável e ainda é feito o tratamento de condensado. [17]

Central de cogeração

A central de cogeração da refinaria, tem como objectivo produzir vapor e energia eléctrica para a refinaria, exportando o remanescente para a rede eléctrica [17].

Na figura 3 apresenta-se um esquema simplificado da refinaria de Sines.

⁶ Corresponde à parte da carga não convertida+produtos pesados+finos do catalisador.

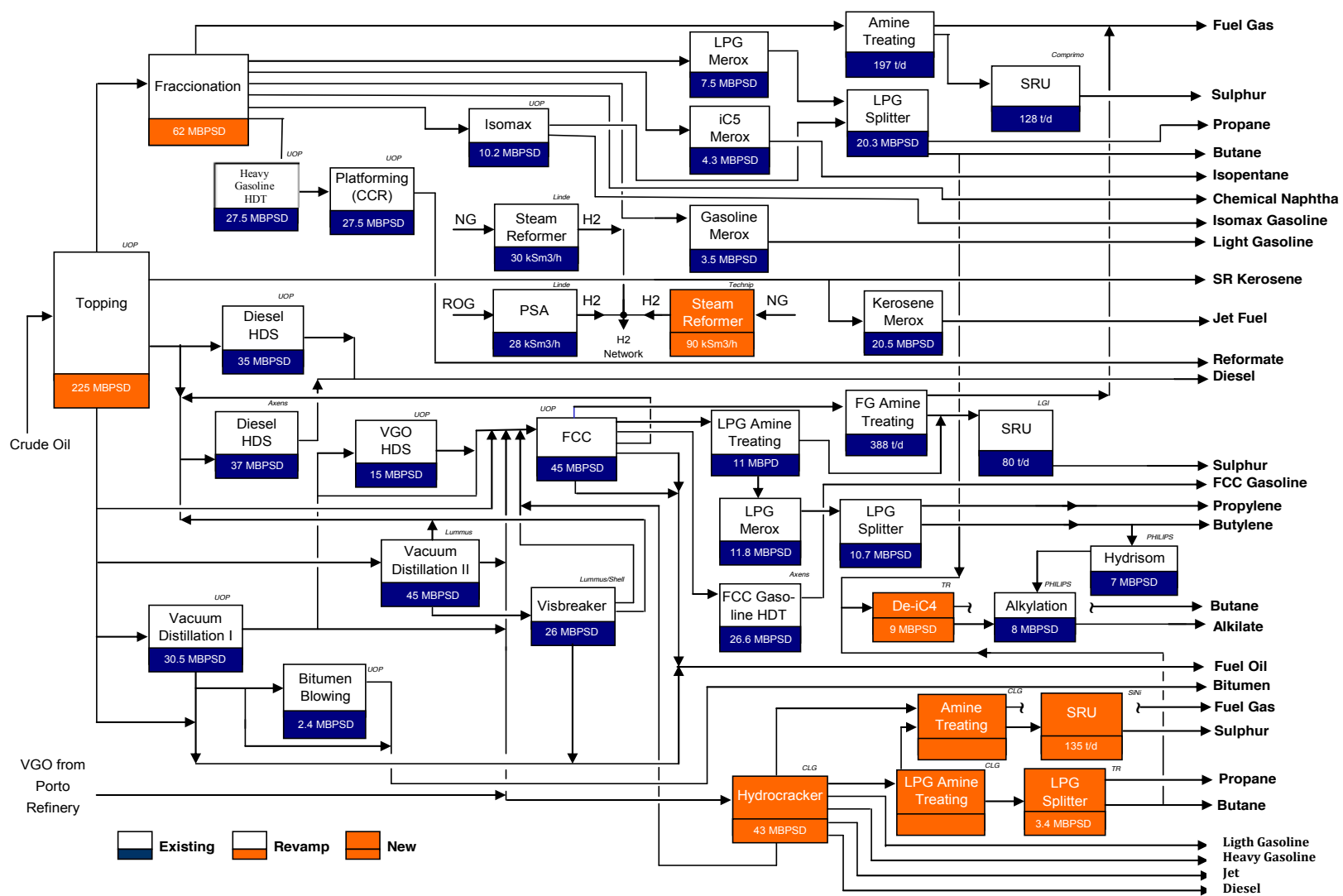


Figura 3 – Esquema simplificado da refinaria de Sines [16].

2.2 Avaliação da qualidade das fracções petrolíferas

Em virtude da complexidade da sua composição, as propriedades físicas e químicas de um crude e das suas fracções são normalmente avaliadas através de uma bateria de testes laboratoriais à qual se chama *crude assay* e que, determinando a sua qualidade, permitem adquirir um grau de previsibilidade e fornecer informações úteis para os refinadores, produtores e *traders* de crude. O *crude assay* pode variar consideravelmente, tanto a nível de detalhe como de complexidade, dependendo do tipo de crude e dos requisitos exigidos pela refinaria [7].

Todos os testes efectuados para a construção de um *crude assay* utilizam equipamentos normalizados e métodos reconhecidos. Existem várias organizações internacionais que estabelecem características específicas ou técnicas standards para este tipo de testes, através das suas publicações regulares, como é o caso da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e da ISO (*International Organization for Standardization*) [6],[7].

Nesta secção serão apresentadas apenas as propriedades que foram utilizadas para avaliar a qualidade das fracções da unidade de vácuo II da refinaria de Sines, servindo como dados input para a modelação da unidade.

No anexo A-2 explica-se como é construído o *crude assay* na Galp, elucidando-se ainda outras propriedades relevantes para a caracterização do crude e das suas fracções. É de referir que o estudo das propriedades relevantes num *crude assay*, ainda que não sendo o objectivo deste trabalho, tornou-se numa ferramenta valiosa na análise dos dados obtidos pelos modelos, apresentados mais a frente, ao fornecer uma visão mais completa da importância relativa das propriedades usadas para caracterizar uma fracção.

2.2.2 Curva de destilação

Os testes de destilação aplicados a um crude ou a uma fracção baseiam-se na obtenção da distribuição de temperaturas de ebulição, caracterizando a respectiva volatilidade. O intervalo de destilação obtido dá indicações sobre a composição de uma amostra e o seu comportamento durante a refinação e armazenamento. Pode ainda influenciar as características de queima, bem como o ponto de inflamação, definido mais abaixo, e a viscosidade, tendo um efeito importante na segurança e performance [1].

Os resultados de um teste de destilação são normalmente apresentados sob a forma de curva de destilação em que se representa a temperatura de ebulição em função da percentagem destilada, em peso ou volume. Para os testes estandardizados, que serão apresentados de seguida, medem-se as temperaturas de ebulição entre o ponto inicial (IBP) e o ponto final (FBP), definindo o intervalo de destilação, e onde os pontos intermédios geralmente correspondem às percentagens destiladas de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 %. A IBP é definida como a temperatura a qual a primeira gota de condensado é recolhida e a FBP como a maior temperatura observada quando quase toda amostra se encontra destilada (> 95% volume) [4].

Os pontos de corte de uma fracção variam muito de acordo com a refinaria e com os rendimentos que se deseja obter, correspondendo nos testes de destilação às temperaturas IBP e FBP. Na figura 4 apresenta-se as fracções geralmente produzidas e os respectivos pontos de corte [10].

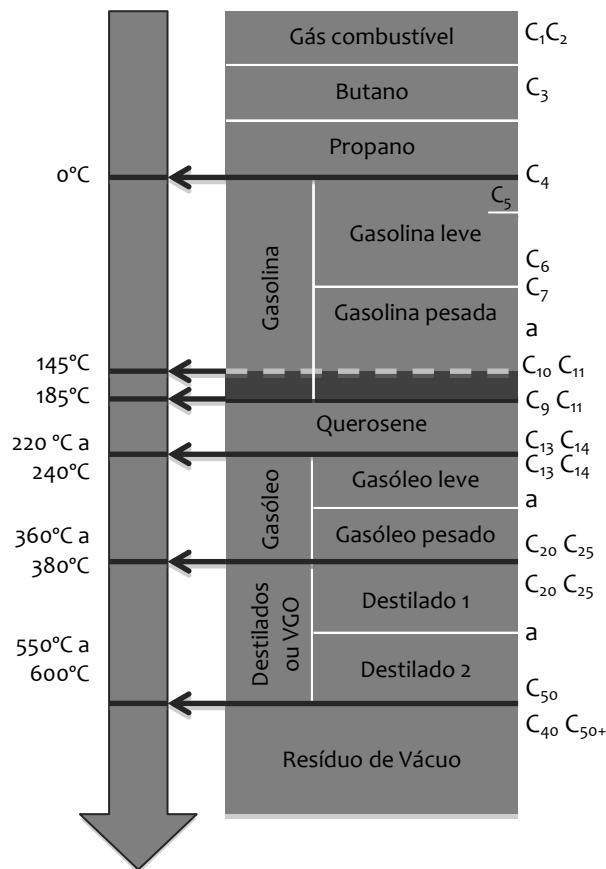


Figura 4 – Exemplo de pontos de corte [10].

2.2.1.1 Destilação TBP (*true boiling point*)

A destilação TBP é obtida através de um teste de destilação descontínua, descrito pelo método ASTM D2892, que utiliza uma coluna que contém cerca de 15-18 pratos teóricos e que opera com uma razão de refluxo de 5:1 [1],[7]. O teste ASTM D2892 é aplicado a crudes estáveis, isto é desbutanizados, e a fracções petrolíferas com a excepção de Gás de Petróleo Liquefeito (GPL), gasolinas muito leves e fracções com pontos de ebulição acima de 400°C⁷. Com este teste é possível obter-se gás liquefeito, fracções de destilação e resíduo, determinar os rendimentos em peso e volume para cada uma das fracções e ainda gerar a curva de destilação [7].

Na destilação TBP de um crude, para temperaturas superiores a 340°C o resíduo começa craquear termicamente, pelo que a destilação prossegue sob vácuo (P_{\min} de 0.266 kPa) até atingir-se um ponto de ebulição de aproximadamente 535°C (pressão atmosférica) [7]. As temperaturas obtidas por operações sob vácuo são corrigidas para pressão atmosférica.

⁷ Neste caso aplica-se o teste ASTM D1160, abordado mais a frente.

2.2.1.2 Destilação ASTM

A destilação ASTM é efectuada num equipamento essencialmente constituído por uma coluna de destilação descontínua com um andar de equilíbrio e sem refluxo, obtendo-se um grau de fraccionamento bastante menor do que o obtido por uma destilação TBP. Este tipo de destilação é muito utilizado nas refinarias para monitorizar fracções específicas, devido à sua rapidez e simplicidade associadas à pequena quantidade de amostra necessária [6].

Para fracções leves como a gasolina, o querosene e o gasóleo, a destilação é efectuada segundo o teste ASTM D86 utilizando temperaturas até 400°C e pressão atmosférica [4],[7].

Para as fracções com pontos de ebulição mais elevados, devido às reacções de *cracking* resultantes da sua instabilidade térmica, a destilação é efectuada sob vácuo utilizando-se o método ASTM D1160, sendo este aplicado a amostras que possam ser parcialmente ou totalmente vaporizadas até 400°C utilizando pressões reduzidas (6.55 até 0.133 kPa) [4],[7].

As temperaturas obtidas por uma destilação ASTM não representam as temperaturas de ebulição reais dos componentes presentes numa fracção petrolífera, devido ao seu grau de fraccionamento, afectando o valor das IBP e FBP. Assim, para uma destilação ASTM, obtém-se uma IBP maior e uma FBP menor do que as consideradas para o teste TBP, e portanto um intervalo de destilação menor, como mostra a figura abaixo.

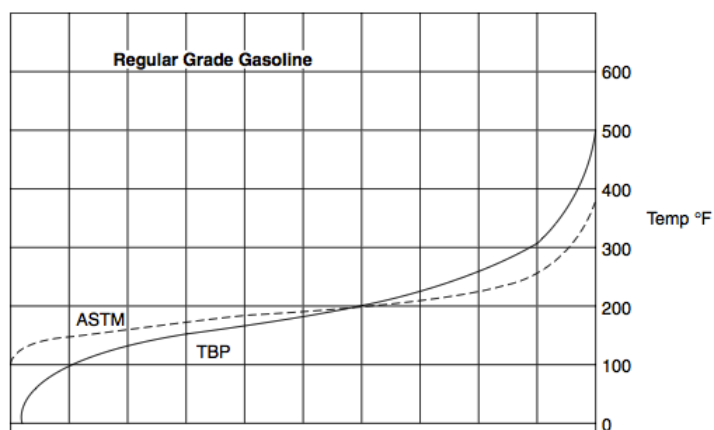


Figura 5 – Curvas ASTM e TBP para um corte de gasolina [4].

2.2.1.3 Destilação simulada por cromatografia em fase gasosa (Dsim)

Apesar da destilação ASTM ser um teste rápido e conveniente, não é um método consistente e reprodutível pelo que, em seu lugar, se pode optar pela destilação simulada por cromatografia gasosa. Trata-se de um método simples, mas preciso, onde se obtém o intervalo de destilação de uma mistura de HC sem qualquer ambiguidade [6].

A cromatografia gasosa é um método de separação de misturas por interacção dos seus componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. A fase estacionária, neste caso, é um líquido que propicia a distribuição dos componentes da mistura entre as duas fases através das diferenças de volatilidade. Como

fase móvel utiliza-se um gás inerte, denominado por gás de arraste, que transporta a amostra através da coluna, sendo os gases mais utilizados o hidrogénio, azoto, hélio e argon.

A separação dá-se na coluna cromatográfica, que contém a fase estacionária e por onde passa o gás de arraste transportando a amostra até ao detector. Através da fase móvel os componentes da amostra deslocam-se a diferentes velocidades de migração, influenciadas pelo grau de interacção de cada componente com a fase estacionária. Assim, as substâncias que têm maior interacção com a fase estacionária são retidas por mais tempo, eluindo mais lentamente [11], [12].

Na destilação simulada por cromatografia gasosa, a eluição é função da temperatura de ebulição dos componentes da amostra, que por sua vez pode ser correlacionada com o tempo de retenção através da calibração com uma mistura conhecida de HC [6].

Para este tipo de destilação destacam-se três tipos testes ASTM: ASTM D2887, ASTM D3710 e ASTM D7169. O ASTM D2887 é aplicado a produtos petrolíferos e fracções com temperaturas de ebulição maiores que 55°C e cuja FBP seja menor que 538°C, obtendo-se resultados equivalentes aos obtidos pela destilação TBP [13]. Por outro lado, para produtos petrolíferos e fracções cuja FBP seja menor que 260°C utiliza-se o método ASTM D3710 [14]. Por fim, o método ASTM D7169 é utilizado em crudes e resíduos, permitindo determinar a distribuição de pontos de ebulição até temperaturas de 720°C, a pressão atmosférica, e portanto além dos limites do craqueamento térmico [15].

A destilação simulada é um método rápido e robusto para determinar a curva TBP e prever rendimentos, sendo na prática utilizado para guiar e controlar a destilação TBP, por avaliação dos volumes recuperados para cada fracção, e como estimativa rápida dos rendimentos de fracções leves obtidas.

Para a modelação da VDU II, como será explicado mais adiante, foram utilizados os testes de destilação ASTM e Dsim.

2.2.2 Densidade

Uma das principais características de um crude ou de uma fracção petrolífera é a densidade, servindo esta como indicação do seu comportamento durante o processamento.

Na indústria de refinação a densidade é normalmente expressa em termos de densidade API (*American Petroleum Institute*). Geralmente, crudes mais leves, e portanto com um grau API elevado, têm maiores rendimentos em gasolina e destilados médios, sendo por conseguinte mais valorizados que os crudes com um baixo API.

A densidade API é definida pela equação 1.

$$API (^{\circ}) = \frac{141.5}{densidade\ relativa_{15^{\circ}C}} - 131.5 \quad (1)$$

Em que a densidade relativa é dada pelo rácio entre a densidade (ou massa volumétrica) do material e a densidade da água pura. Por definição a água tem um API de 10°.

Na tabela 1 apresenta-se a classificação do crude de acordo com os graus API utilizada pela Galp.

Tabela 1 – Classificação dos crudes de acordo com os graus API.

Classificação	API (°)
Leve	>36
Médio	28-36
Pesado	<28

Contudo, de modo a simplificar a comparação de densidades entre diferentes materiais, por vezes, esta propriedade é apresentada apenas em termos de densidades relativas, e conseqüentemente em quantidades adimensionais, expressas portanto em múltiplos da densidade do material de referência que, como referido acima, é geralmente a água.

Existem diversos métodos laboratoriais normalizados para a determinação da massa volumétrica, densidade relativa e densidade API. Neste trabalho foi utilizado o teste ASTM D4052, que permite a determinação da densidade das fracções petrolíferas sendo aplicado a líquidos com pressão de vapor menores que 600 mmHg e viscosidades menores que 15 000 cSt a temperatura do teste. Neste teste introduz-se um pequeno volume de amostra num tubo oscilante cuja alteração da massa no tubo resulta numa mudança na frequência de oscilação, que em conjunto com os dados de calibração permite determinar a densidade da amostra [32].

2.2.3 Viscosidade

A viscosidade de um material indica a facilidade com que este flui. Esta propriedade é determinada de forma a assegurar a movimentação adequada de um crude ou de uma fracção durante todo o processo de refinação, armazenamento e distribuição, sendo também importante para o cálculo da perda de pressão no sistema de tubagens da refinaria e como especificação para as bombas e permutadores de calor [7].

A viscosidade cinemática (μ/ρ) é ainda um parâmetro de caracterização importante para as fracções mais pesadas, nas quais não é possível obter-se o intervalo de destilação devido a decomposição térmica durante a destilação [6].

Neste trabalho utilizou-se uma modificação do método ASTM D445, que permite a determinação da viscosidade cinemática de produtos petrolíferos líquidos por medição do tempo necessário para que um volume específico de líquido flua através de um viscosímetro capilar de vidro, sob acção da gravidade [33].

2.2.4 Ponto de inflamação (*flash point*)

O ponto de inflamação é a temperatura à qual é necessário levar uma fracção para que ela emita, em condições PTN, vapores em quantidade suficiente para que estes inflamem quando estão sob a presença de uma chama. Esta propriedade aparece associada à segurança das operações de transporte e armazenagem, estando directamente relacionada com a pressão de vapor.

O ponto de inflamação de um produto petrolífero pode ser também utilizado para detectar contaminações, indicando a presença de compostos mais voláteis num determinado produto ao obter-se um *flash point* substancialmente menor do que o esperado [1].

Nota-se que não houve análises do ponto de inflamação das fracções da VDU II, contudo é uma propriedade importante pelo que procurou-se garantir a consistência dos valores calculados pelo modelo. Os pontos iniciais de uma curva de destilação afectam o ponto de inflamação e as características de queima, pelo que se procurou garantir também um desvio aceitável entre o valor obtido pelo modelo e os dados reais relativos ao 5% e 10% de percentagem destilada nas curvas de destilação [1].

2.3 Destilação

2.3.1 Generalidades

A destilação fundamenta-se no equilíbrio termodinâmico líquido-vapor que permite separar dois ou mais componentes de uma mistura ao promover-se a sua vaporização parcial.

A diferença de composição das fases obtidas resulta da diferença de volatilidades dos vários componentes da mistura líquida inicial, ou seja das suas temperaturas de ebulição. Quanto maior for a diferença de volatilidades, maior será também a diferença de composição entre a fase líquida e a de vapor, e como tal, mais fácil será a separação por destilação.

As aplicações industriais do processo de destilação são várias, sendo a mais conhecida a da separação de misturas de hidrocarbonetos na indústria petroquímica em particular na refinação do crude.

Genericamente, considera-se que a coluna de destilação é constituída por uma série de andares de equilíbrio⁸ que promovem o contacto entre a fase líquida e os vapores. Em cada andar os vapores transferem parte do seu calor para a fase líquida fazendo com que os compostos mais pesados dos vapores condensem e os componentes mais leves do líquido vaporizem, enriquecendo assim, sucessivamente, a fase líquida nos componentes menos voláteis e a fase de vapor nos componentes mais voláteis.

Para promover a rectificação da fase de vapor, parte do destilado que é obtido no condensador de topo é reciclado para a coluna como refluxo. O refluxo arrefece e condensa o topo da coluna, fazendo com que as fracções mais pesadas dos vapores ascendentes condensem, não saindo juntamente com o produto de topo, o que melhora o processo de separação e conseqüentemente a qualidade do produto [20]. Do mesmo modo, para rectificar o resíduo que sai no fundo da coluna, parte deste é revaporizado e reenviado à coluna, levando a que os vapores quentes daí obtidos vaporizem qualquer fracção leve presente no resíduo, o que resulta numa diminuição da quantidade de compostos leves no produto de fundo [20].

Na prática, o contacto entre fases em cada andar de equilíbrio é promovido fisicamente numa série de andares discretos materializados em pratos, no caso da coluna de pratos, ou através de uma dada altura de enchimento, no caso da coluna de enchimento.

⁸ Define-se andar de equilíbrio (ou teórico) como uma unidade onde se promove o contacto entre as correntes de líquido e de vapor em circulação na coluna de destilação, na qual ambas se misturam, transferem energia e massa e saem, teoricamente, em equilíbrio.

Como mostra a figura 6, qualquer coluna de destilação pode ser dividida em três secções: zona *flash*, que corresponde à zona onde a alimentação entra na coluna, secção de rectificação, que corresponde à zona acima da zona *flash*, e a secção de *stripping* ou de esgotamento, que diz respeito à zona abaixo desta.

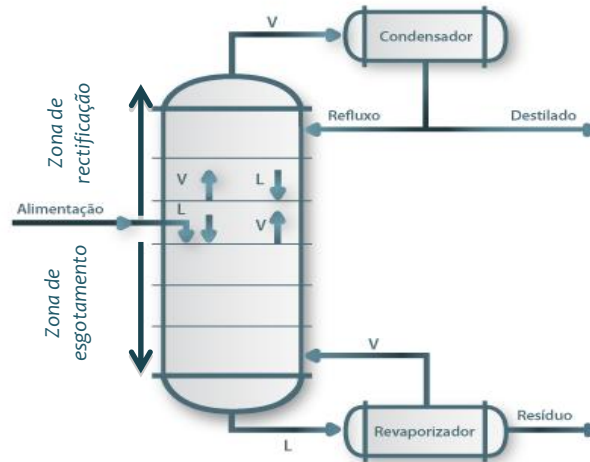


Figura 6 – Esquema de uma coluna de destilação [21].

Numa coluna de destilação o controlo da temperatura é crucial para a sua operação pois esta influencia a vaporização dos compostos leves de uma mistura líquida, de modo a manter-se uma quantidade mínima de compostos pesados no vapor, afectando a qualidade dos produtos [22]. Uma temperatura maior do que a especificada implica uma maior quantidade de compostos pesados vaporizados a subir a coluna, podendo fazer parte do produto de topo, por outro lado, uma temperatura mais baixa resulta em menos compostos leves vaporizados, ficando estes no fundo da coluna. A pressão também é um parâmetro importante, uma vez que afecta o ponto de ebulição de um líquido.

2.3.1.1 Eficiência de prato

Numa coluna de destilação real, as correntes de vapor e líquido que deixam um determinado prato não se encontram em equilíbrio, normalmente devido principalmente a um tempo de contacto insuficiente ou a uma mistura deficiente. Assim, de modo a ter-se em conta o afastamento do comportamento ideal, surge o conceito de eficiência de prato ou de Murphree [20].

A eficiência de Murphree assume que a composição do vapor entre os pratos é uniforme (isto é o vapor encontra-se bem misturado), assim como o líquido que está num prato, sendo a sua composição igual a do líquido que escorre para o prato inferior. Esta eficiência é definida com base na separação que se obtém em cada prato, podendo ser baseada na fase líquida (EML) ou na fase de vapor (EMV), e para um determinado componente corresponde a razão entra a variação na composição real e a variação na composição da fase prevista pela condição de equilíbrio [20]. As equações 2 e 3 dizem respeito a eficiência de Murphree para a fase de vapor líquida e a fase de vapor, respectivamente, onde x_n é a composição real

do líquido que sai do andar n , correspondendo $n-1$ ao prato acima deste, e x_n^* a composição ideal do líquido (isto é em equilíbrio com y_n).

$$EML = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n^* - y_{n-1}} \quad (2)$$

$$EMV = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (3)$$

2.3.1.2 Colunas de destilação na refinação do crude

A primeira etapa de qualquer processo de refinação consiste na separação do crude em fracções pelas unidades de destilação atmosférica e sob vácuo. De modo a aumentar a eficiência do processo de separação estas unidades podem apresentar refluxos circulantes e *strippers* laterais, esquematizados na figura 7.

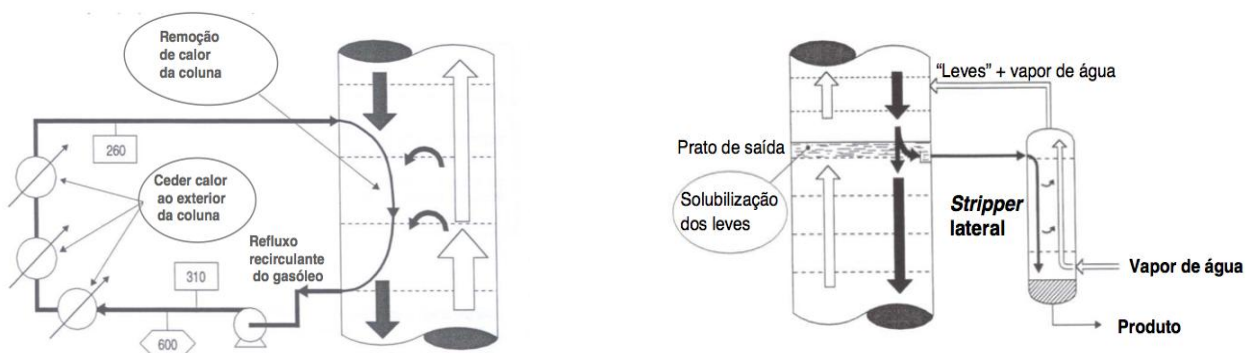


Figura 7 – Esquema do funcionamento de um refluxo circulante e de um stripper lateral [10].

Um refluxo circulante (*pumparound*) corresponde a uma fracção de líquido que é retirada da coluna, arrefecida no exterior e re-injectada alguns pratos acima, arrefecendo e condensando parcialmente os vapores ascendentes na coluna e aumentando a eficiência do processo de destilação.

De modo geral, os refluxos circulantes aumentam o refluxo interno, aumentando a quantidade de vapores ascendentes condensados, de forma a compensar as saídas dos produtos da coluna e limitando o caudal de vapor no topo. Permitem ainda uma integração energética com o trem de pré-aquecimento do crude/RAT, consoante se trata de destilação atmosférica ou sob vácuo, o que resulta numa elevada recuperação de calor, aumentando a eficiência térmica da coluna e diminuindo o calor necessário na fornalha. Contudo, estes refluxos tendem a reduzir a eficiência do fraccionamento nos pratos entre as suas correntes de saída e entrada, pois mistura-se um líquido mais fraccionado com um menos fraccionado, o que é claramente uma desvantagem [4].

Os *strippers* laterais, por sua vez, permitem retirar as fracções mais leves de um corte, de forma a controlar o ponto de ebulição inicial e recuperar produtos específicos, regulando o ponto de inflamação do corte. O *stripping* dos produtos é realizado em pequenas colunas localizadas nas saídas laterais com cerca

de 4-10 pratos, onde a revaporização parcial é obtida geralmente por injeção de vapor de água sobreaquecido, sendo as fracções leves e o vapor de água enviados de volta para a coluna.

Nestas colunas de destilação, como representado na figura 8, normalmente é ainda injectado vapor sobreaquecido na secção de *stripping*, o que conduz, por um lado, a remoção dos HC leves do resíduo e, por outro, reduz a pressão parcial dos HC presentes na zona *flash*, e portanto os seus pontos de ebulição, levando a que mais HC vaporizam e subam a coluna [4].

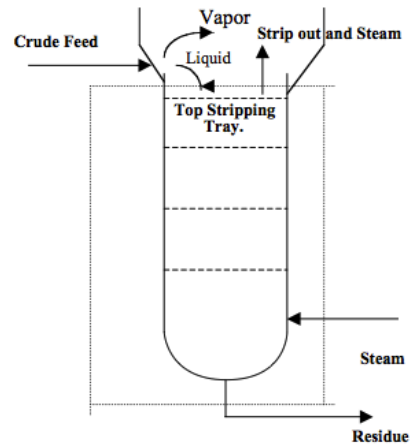


Figura 8 – Esquema da secção de stripping [3].

Overflash

Geralmente, as unidades de destilação trabalham em condições de *overflash*. Trata-se da quantidade extra de vaporização acima do exigido, por considerações de balanço de massa, que é necessária para garantir um refluxo adequado nos pratos entre a zona *flash* e a primeira saída lateral acima desta, indicando a quantidade de material proveniente do resíduo que será distribuído nos produtos mais leves. O *overflash* pode ser definido como o quociente entre o caudal volumétrico do líquido que sai do prato acima da alimentação e o caudal volumétrico da alimentação, e é tipicamente da ordem dos 2-10% [30].

Assim, a temperatura de saída da fornalha deve ser suficiente para vaporizar todos os produtos que são retirados acima da zona *flash* para além de alguma percentagem do produto de fundo. O *overflash* introduz calor em excesso na coluna, relativamente ao necessário para destilar os produtos de topo, assegura bons caudais de refluxo interno na coluna, melhorando o fraccionamento, e também previne a deposição de coque na zona de lavagem, no caso da coluna de destilação sob vácuo [27].

Fraccionamento

O grau de fraccionamento numa coluna de destilação é determinado pelo afastamento (*gap*) ou sobreposição (*overlap*) entre dois produtos laterais adjacentes [4]. No caso de um fraccionamento ideal, não existiria sobreposição nem afastamento e o ponto final de uma fracção corresponderia ao ponto inicial da fracção adjacente mais pesada, no entanto a separação das fracções nunca é perfeita e ao utilizar-se o teste de destilação ASTM sabe-se à partida que se terá um fraccionamento pobre.

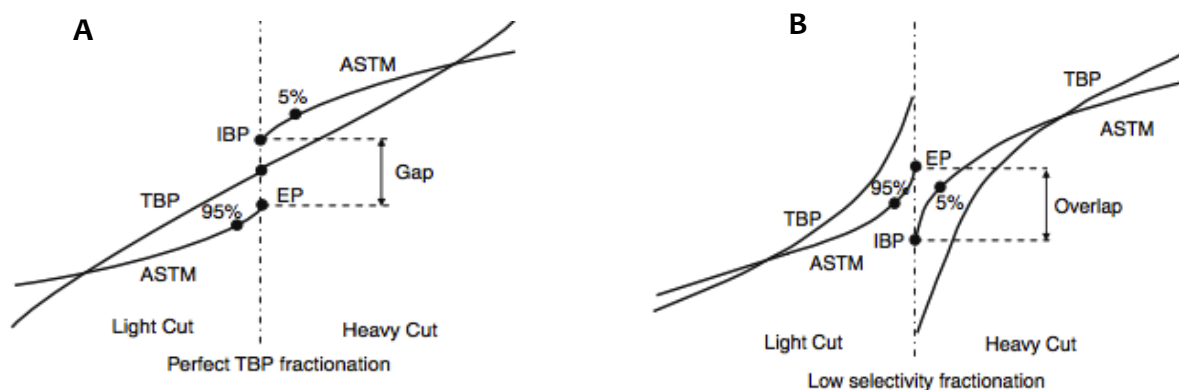


Figura 9 – Gap e Overlap [4].

Como se pode ver ao analisar a figura 9-A, para o caso em que existe um bom fraccionamento a temperatura final da fracção mais leve é inferior a temperatura inicial da fracção mais pesada, existindo um afastamento entre os extremos das curvas dos produtos. Por outro lado, para um fraccionamento pobre, como mostra a figura 9-B, a temperatura inicial da fracção mais pesada é menor do que a temperatura final da fracção mais leve, indicando a existência de material mais leve presente na fracção mais pesada e vice-versa, o que leva a formação de caudas nas curvas de destilação (*tails*) e conseqüentemente na sobreposição dos extremos das mesmas.

Como nem sempre é possível medir o IBP e o FBP no laboratório, define-se o grau de fraccionamento como a diferença entre a $T_{5\%}$ de um produto, numa destilação ASTM, e a $T_{95\%}$ do produto mais leve. Quando esta diferença é positiva temos um afastamento (*gap*) e portanto a indicação de um bom fraccionamento no entanto, se esta diferença for negativa temos uma sobreposição (*overlap*) que indica, como já mencionado, a existência de uma fracção do produto leve no produto pesado e vice-versa [4].

A qualidade de fraccionamento entre duas correntes consecutivas é afectada por factores tais como o caudal de vapor e líquido na zona da coluna entre essas correntes, o número de pratos e o calor extraído pelos refluxos circulantes [4].

2.3.2 Unidade de Destilação sob Vácuo II da Refinaria de Sines

2.3.2.1 Introdução

Após sofrer dessalinização e pré-aquecimento o crude passa por um separador *flash*, onde é parcialmente vaporizado, seguindo a sua fase gasosa directamente para a coluna de destilação atmosférica e a sua fase líquida para a fornalha, sendo parcialmente vaporizada, antes de entrar também na coluna. Na coluna atmosférica o crude é então separado em gases leves, gasolina, querosene, gasóleo ligeiro, gasóleo pesado e resíduo atmosférico. A coluna atmosférica da refinaria de Sines não possui uma configuração

standard, sendo, devido às suas elevadas dimensões, interiormente constituída por 4 compartimentos estanques à fase líquida descendente⁹ [23], [24].

O resíduo atmosférico obtido pela destilação atmosférica tem relativamente pouco interesse económico, pelo que é encaminhado para uma unidade de destilação sob vácuo de modo a obter-se produtos mais leves e valorizáveis.

O princípio de funcionamento de uma unidade de vácuo baseia-se no facto de o ponto de ebulição de qualquer composto diminuir quando se reduz a pressão. Se o RAT fosse aquecido à pressão atmosférica, a temperatura necessária para que os componentes mais leves entrassem em ebulição seria suficientemente alta para provocar *cracking* térmico. Assim, ao realizar-se uma destilação sob vácuo, consegue-se fazer uma extracção significativa dos componentes mais leves do RAT a uma temperatura abaixo daquela a que começam as reacções de *cracking*.

Colunas de destilação sob vácuo possuem zonas com leitos de fraccionamento e zonas de trocas de calor de forma a reduzir a queda de pressão na coluna, necessário para a criação de um vácuo ligeiro na zona de *stripping*, sendo esta geralmente constituída por pratos.

A Unidade de Destilação sob vácuo II da Refinaria de Sines (VDU II) processa o resíduo atmosférico, produzido pela destilação atmosférica, para obter destilado, gasóleo de vácuo leve (LVGO) e gasóleo de vácuo pesado (HVGO), que em conjunto constituem o gasóleo de vácuo (VGO), e ainda resíduo de vácuo (RV), e encontra-se equipada com cinco leitos de enchimento - leito de destilado, leito de fraccionamento, leito de LVGO, leito de HVGO e secção de lavagem - e 9 pratos.

O destilado de vácuo pode ser enviado para armazenagem, para a corrente de VGO ou ainda para blending em linha com o resíduo de *Visbreaker*. O VGO pode constituir a carga de alimentação do FCC e do *Hydrocracker*, ser dessulfurado ou ser enviado para armazenagem. O RV, juntamente com o resíduo da unidade de Vácuo I, constitui a carga principal à unidade de *Visbreaker*.

A VDU II encontra-se representada na figura 10.

⁹ Significa que o líquido sai e entra do compartimento lateralmente mas não desce a coluna.

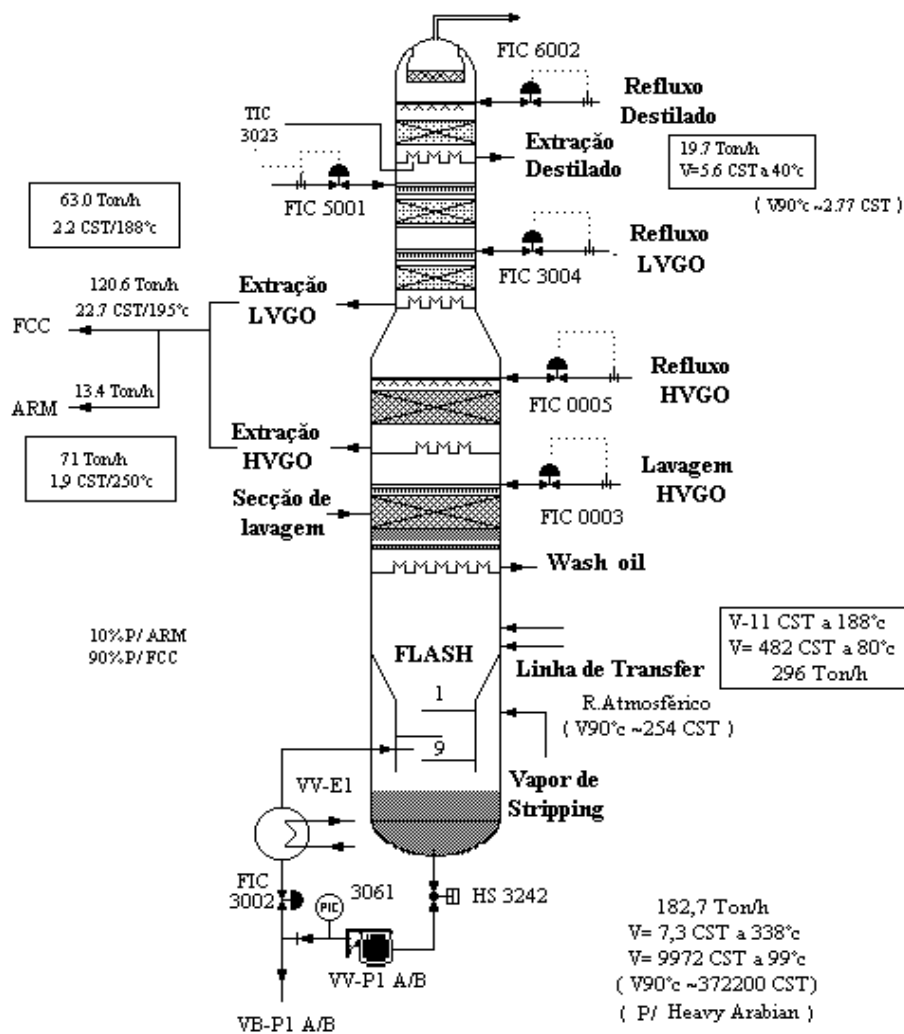


Figura 10 – Esquemático da VDU II. [25]

2.3.2.2 Descrição processual

Carga da Unidade

A VDU II foi projectada para processar resíduo atmosférico directamente da unidade de destilação atmosférica ou da armazenagem. No primeiro caso considera-se a alimentação quente, com uma temperatura de aproximadamente 188°C, e no segundo caso uma alimentação fria com cerca de 80°C [25],[26].

Pré-aquecimento da carga

A alimentação é pré-aquecida num trem de permuta e tem como objectivo obter a temperatura adequada para o RAT à entrada da fornalha, onde vai ser aquecido e vaporizado. Este trem permite simultaneamente arrefecer os diferentes produtos.

O percurso ao longo do trem de permuta depende de se tratar de carga quente ou fria. A descrição detalhada do pré-aquecimento, quer para a alimentação quente quer para a alimentação fria, encontra-se no anexo A-3.

Fornalha (VV-H-1)

O resíduo atmosférico depois de pré-aquecido segue para a fornalha, onde é aquecido e vaporizado, saindo com uma temperatura de aproximadamente 400°C. A temperatura da corrente de saída não deve ser superior a 410°C, de forma a evitar o *cracking* do resíduo e consequentemente uma excessiva formação de coque e uma possível desestabilização do *Visbreaker* [25], [26].

A fornalha possui 8 passagens, sendo injectado vapor sobreaquecido nessas passagens de modo a favorecer a evaporação do resíduo atmosférico. O vapor dá início à vaporização, reduz a temperatura nas passagens e gera velocidade suficiente para manter a temperatura das paredes das serpentinas o mais baixo possível, de forma a evitar *fouling*¹⁰ e falhas mecânicas [26].

A fornalha também é utilizada para sobreaquecer o vapor de água gerado nas Unidades de Vácuo e *Visbreaker*, existindo na secção de convecção uma serpentina para o vapor de pressão intermédia (IP) e uma para o vapor de baixa pressão (LP).

Coluna de destilação sob vácuo (VV-V-1)

O efluente da fornalha, constituído por uma mistura bifásica de líquido e vapor, entra na zona *flash* da coluna de vácuo onde se dá a separação entre a fase líquida e a vaporizada.

Na secção de *stripping*, constituída por pratos que promovem o contacto líquido-vapor, o esgotamento é feito utilizando vapor LP sobreaquecido que, como já mencionado anteriormente, serve para retirar os componentes mais leves do RV.

Devido às elevadas temperaturas ($\pm 400^\circ\text{C}$) e aos tempos de residência longos (± 15 min), que favorecem as indesejadas reacções de *cracking*, utiliza-se o resíduo de vácuo da Unidade de Vácuo I, que entra no prato 8 da secção de *stripping* da VDU II, para fazer *quench*¹¹ ao fundo da coluna [25],[26].

A temperatura máxima de operação para o fundo da coluna é 360°C, pelo que no caso de não haver caudal na unidade de vácuo I, o permutador de calor do resíduo de vácuo (VV-E-1) assegura o conveniente arrefecimento [26].

A secção de *stripping* da VDU II encontra-se representada na figura 11.

¹⁰ *Fouling* é o acumulo de material não desejado em superfícies sólidas.

¹¹ Arrefecimento brusco por contacto directo

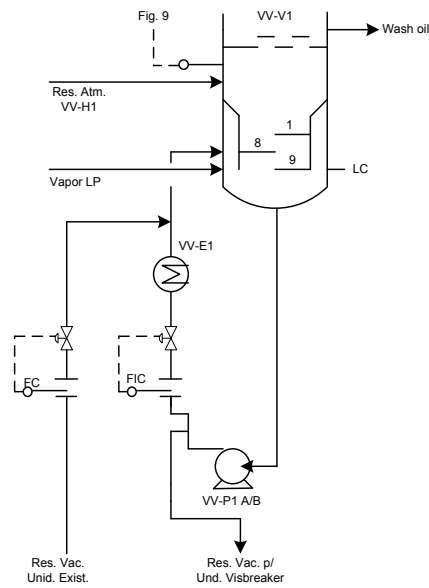


Figura 11 – Circuito de resíduo de vácuo. [25]

Os vapores provenientes da zona de flash passam por uma zona de lavagem e fraccionamento, onde são retiradas as fracções pesadas que são arrastadas pelos vapores. A lavagem é feita pela introdução, no topo desta secção, de HVGO que serve com fluido de lavagem (*wash-oil*).

A quantidade de *wash-oil* deve ser suficiente para assegurar que o enchimento fique convenientemente molhado, uma vez que parte substancial do fluido de lavagem evapora-se existindo o perigo de formação de pontos secos e subsequente de coque [25],[26].

O *wash-oil* retirado da unidade (*wash-oil* sujo) é recolhido num acumulador (VW-V2) seguindo para a linha de RAT e sendo recirculado para a entrada da fornalha, evitando assim perdas de produto. Isto permite, por um lado, que o líquido arrastado seja reciclado para o RV e por outro que o HVGO e os componentes mais leves sejam vaporizados novamente, sendo recuperados nos produtos destilados.

Na figura 12 encontra-se uma representação do circuito de *wash-oil*.

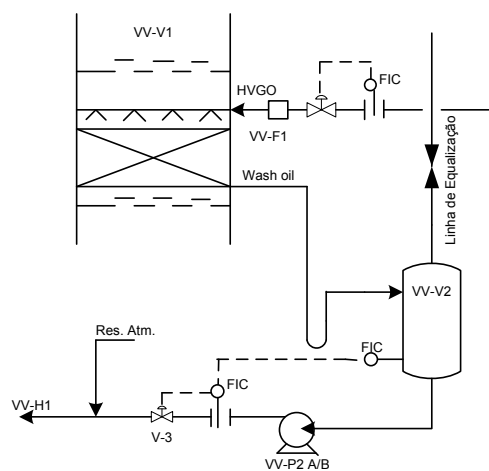


Figura 12 – Circuito de wash-oil. [25]

Os vapores que deixam a secção de lavagem são parcialmente condensados no leito de HVGO, onde a fase líquida é enviada em parte para a coluna como *wash-oil* e em parte para o permutador do pré-aquecimento de RAT. Deste, segue para outro permutador de calor, onde lhe é removido mais calor que é aproveitado na geração de vapor IP, dividindo-se então em duas correntes: HVGO retirado da unidade e refluxo, sendo este último enviado para o topo do leito de HVGO como meio de arrefecimento.

O circuito de HVGO encontra-se representado na figura 13.

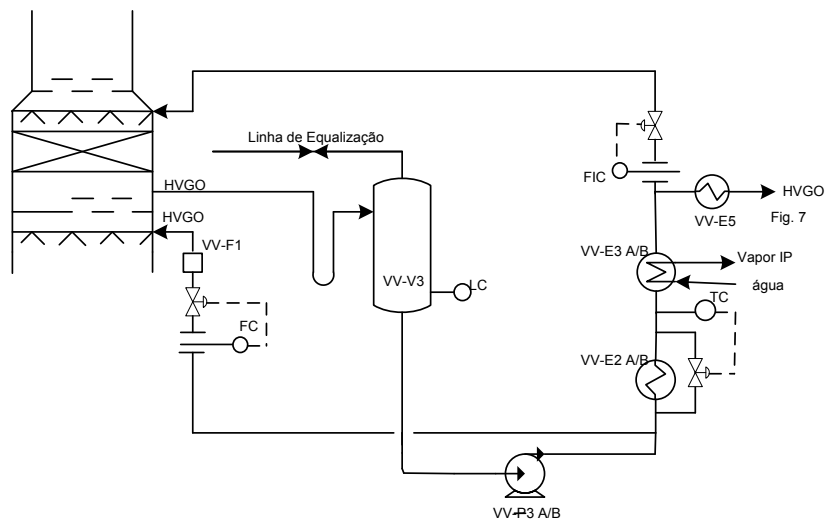


Figura 13 – Circuito de HVGO [25].

Os vapores remanescentes passam então para o leito de LVGO, onde são parcialmente condensados e passam para o permutador de calor, gerando vapor de baixa pressão e dividindo-se em duas correntes: uma é enviada à coluna como refluxo ao leito de LVGO e a outra constitui o LVGO como produto final.

O circuito de LVGO encontra-se representado na figura 14.

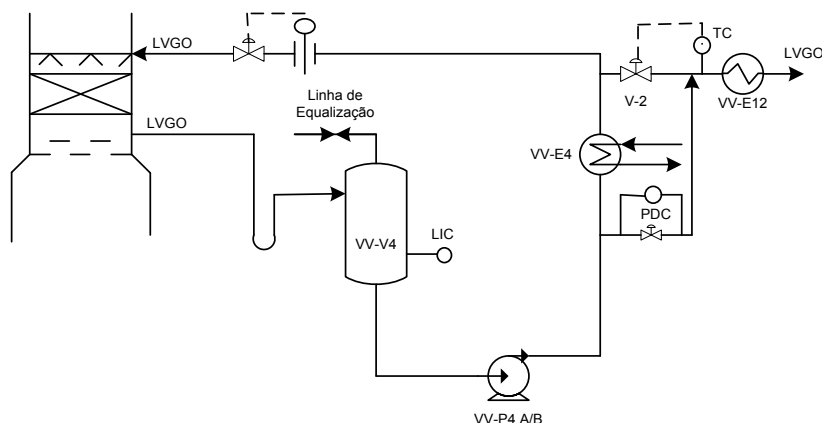


Figura 14 – Circuito de LVGO [25].

Os vapores que deixam o leito de LVGO seguem para o leito de fraccionamento, que se destina a assegurar uma boa separação entre LVGO e destilado [25].

Os vapores provenientes do leito de fraccionamento são então condensados no leito de destilado, onde a fase líquida obtida, por um lado, serve como refluxo ao topo do leito de fraccionamento e, por outro, segue para o aeroarrefecedor, onde uma parte é enviada para o topo do leito de destilado como refluxo, condensando os vapores de LVGO remanescentes, e outra parte corresponde ao destilado que é retirado da unidade.

A temperatura do destilado constitui uma medida da qualidade do fraccionamento de LVGO/destilado e, por este motivo, é controlada pelo caudal de refluxo de destilado ao leito de fraccionamento [26].

Na figura 15 encontra-se representado o circuito de destilado. Os vapores remanescentes são aspirados da coluna para o sistema de vácuo.

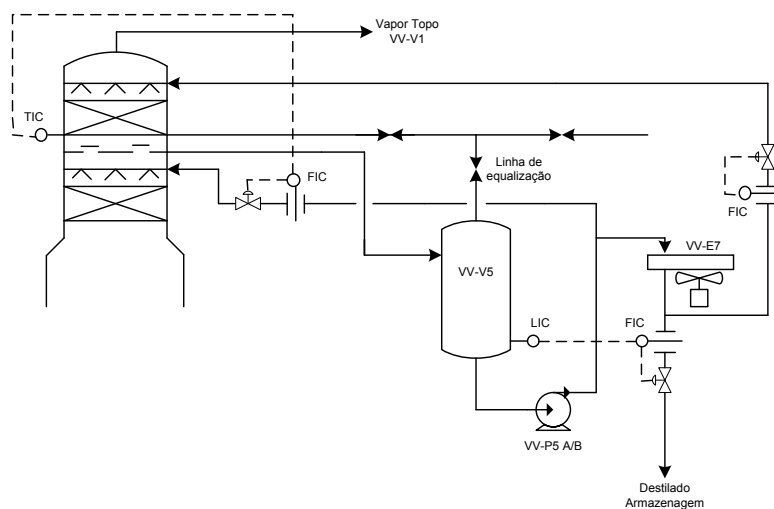


Figura 15 –Circuito de destilado [25].

Sistema de vácuo

Os vapores do topo da coluna de vácuo contém vapor de água, vapores não condensáveis - constituídos essencialmente por gás craqueado, resultante do *cracking* térmico na fornalha, e fugas de ar - e vapores arrastados [26], [36]. Estes vapores são aspirados para o primeiro estágio do ejetor e, juntamente com o vapor de água (LP), condensados parcialmente no condensador de topo.

Os vapores que deixam o condensador de topo, formado principalmente por gás craqueado e algum vapor de água, são então aspirados para o segundo estágio do ejetor-condensador, sendo os líquidos obtidos nos dois condensadores recolhidos no primeiro acumulador de topo (VV-V6), que se encontra equipado com um septo permitindo a separação da água dos HC.

Os vapores do segundo condensador, compostos sobretudo por gás craqueado, são aspirados para a bomba de vácuo de anel líquido (VV-P8), a qual descarrega no segundo acumulador de topo (VV-V7), de onde a água é circulada para a bomba de vácuo. A água em excesso é drenada para o compartimento de água do VV-V6 e os HC para o compartimento de óleo rejeitado (*slop-oil*) deste mesmo acumulador.

Os vapores do segundo acumulador passam ao acumulador VV-V8 (off-gás) e daqui à fornalha de vácuo onde serão queimados, passando previamente pelo retentor de chama VV-S1. O sistema de vácuo da unidade encontra-se representado na figura 16.

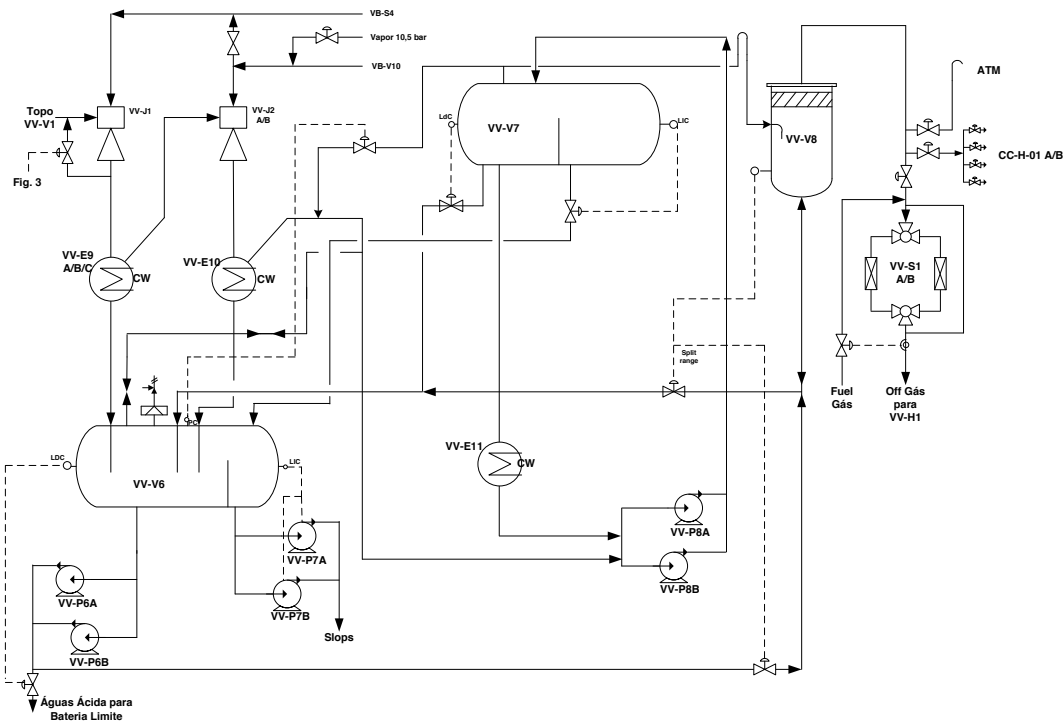


Figura 16 – Circuito de topo [25].

No anexo A-3 apresenta-se as características do equipamento associado à VDU II, bem como os controladores da unidade.

2.3.2.3 Principais considerações de funcionamento e controlo

Principais variáveis de controlo da destilação

Durante a operação normal, as principais variáveis de controlo para um determinado tipo de alimentação e pressão na zona *flash* da VDU II são a temperatura de saída da fornalha e os caudais de injeção de vapor e de vapor de *stripping* [26]. Um acréscimo na temperatura de saída da fornalha ou no caudal de injeção de vapor/vapor de *stripping*, ou em ambos, provoca um aumento da taxa de vaporização, originando um aumento da produção de VGO e um melhoramento na qualidade do resíduo (ponto de ebulição, ponto de fraccionamento, ponto de inflamação, etc.)

Como foi visto, o controlo correcto da temperatura de saída da fornalha é muito importante para evitar o *cracking* da alimentação, o que daria origem a depósitos de coque nas serpentinas da fornalha e ao pré-aquecimento do RV que alimenta a Unidade de *Visbreaker*.

Corte do resíduo de vácuo e temperatura da fornalha

A temperatura de saída da fornalha em conjunto com a pressão na coluna são os parâmetros chave de operação que determinam o corte do resíduo de vácuo e conseqüentemente o rendimento em gasóleo de vácuo. A uma certa pressão na coluna, o corte e o rendimento em VGO serão tanto maiores quanto maior for a temperatura de saída da fornalha – o aumento resultante da vaporização do RAT dá origem a um maior refluxo, de modo a manter-se a mesma temperatura de topo, e portanto a um maior grau de fraccionamento -, contudo, como já foi mencionado, quanto maior for esta temperatura maior será a tendência para o *cracking* térmico. A temperatura à qual tem início o *cracking* e a severidade do mesmo dependem principalmente do tipo da alimentação e da compatibilidade dos crudes, no caso de alimentações mistas.

O efluente do forno é alimentado à zona *flash* da coluna através de uma linha de transferência de grande diâmetro, onde ocorre uma quantidade substancial de vaporização devido as grandes alterações de pressão, resultando numa redução da temperatura de tipicamente 10°C [26].

Pressão da coluna de vácuo e controlo de inundação

Como foi referido anteriormente, a pressão na coluna é um dos parâmetros de operação chave sendo que quanto menor for a pressão maior será o rendimento em VGO (mais vaporização do efluente no forno). Contudo, quando se reduz a pressão não só o caudal mássico de vapor na coluna aumenta como também a densidade do vapor é menor, o que resulta num aumento do caudal volumétrico podendo resultar facilmente em inundação do enchimento da coluna e/ou em caudal crítico¹² da fornalha para a linha de transferência da coluna.

O caudal crítico na entrada da coluna resultará em flutuações da pressão e num grande aumento de arrastamento de líquido enquanto a inundação irá deteriorar o funcionamento da coluna, podendo também resultar em danos mecânicos internos [26].

A inundação ocorre mais facilmente no topo da coluna, onde a pressão absoluta é cerca de metade da pressão na zona *flash* e portanto uma pequena variação na pressão terá um efeito relativamente grande, e é indicada por um súbito aumento da queda de pressão através do leito inundado. [26]. Uma redução de vaporização (temperatura do fornalha reduzida, pressão na coluna aumentada) pode reduzir significativamente a queda de pressão no caso de inundação, bem como um aumento na taxa de arrefecimento dos refluxos de circulação que resulta numa diminuição da quantidade de vapores num leito.

A coluna tem controladores de pressão no topo, na zona de *flash* e entre cada leito, tendo sido os leitos projectados para operarem a uma distância segura da inundação permitindo algumas flutuações na pressão. As quedas de pressão normais entre os leitos encontram-se no anexo A-3.

Durante a operação normal, a queda de pressão entre o topo e a zona *flash* da coluna está entre 15 e 19 mbar [26].

¹² O caudal crítico corresponde ao valor máximo para o qual um aumento da queda de pressão (e portanto aumento de velocidade) resulta num valor constante caudal [46].

Caudal dos refluxos circulantes

Os refluxos circulantes permitem maiores temperaturas de saída da fornalha a fim de haver uma melhor e mais completa remoção das fracções leves do RAT e aumentam o refluxo interno, aumentando assim o fraccionamento.

Os caudais de refluxo circulante de LVGO e HVGO são feitos com caudal controlado, enquanto o de destilado é controlado automaticamente pela temperatura de saída do corte da coluna, que funciona, como foi visto, como padrão para a qualidade de fraccionamento de destilado/LVGO. A distribuição das trocas de calor é determinada pelo fraccionamento requerido [26].

Caudal dos cortes laterais

As quantidades produzidas de HVGO, LVGO e destilado são o resultado dos valores fixados nos respectivos controladores de caudais de refluxo e também no controlador da temperatura de saída do destilado, como já foi discutido.

Um aumento das condições de refluxo circulante conduz à obtenção de menos gasóleo de vácuo e de menos destilado, com pontos finais mais baixos e consequentemente pontos de corte mais baixos, e a um maior rendimento em resíduo de vácuo.

O ponto final de um corte depende da quantidade retirada. Se aumentarmos o caudal de retirada de um corte, diminuimos o refluxo interno disponível para os pratos inferiores. Uma vez que se reduz o refluxo interno, os vapores mais pesados abaixo do corte conseguem subir até este ponto, aumentando a temperatura do prato e dando origem a um produto mais pesado [26].

Secção de lavagem

O principal objectivo desta secção é remover o resíduo e partículas arrastadas pelos vapores da zona *flash* usando o HVGO como fluido de lavagem.

Nesta secção são utilizados tipos especiais de enchimento – enchimento menos denso, grelhas mais abertas - e o parâmetro chave para a operação é ter caudal de líquido suficiente em todo o leito, o que depende apenas do enchimento utilizado e do diâmetro da coluna [26]. A formação de coque, como resultado da existência de pontos secos, pode restringir a passagem de vapor no leito e aumentar o arrastamento de líquido pesado para as secções superiores da coluna, o que origina uma redução na qualidade dos produtos (mais contaminantes).

Um arrastamento severo (provavelmente causado por um caudal volumétrico de vapor elevado) pode ser controlado por exemplo pela redução da temperatura no fornalha, pela redução da capacidade, pelo uso de uma carga mais pesada e/ou pelo aumento da pressão na coluna.

O *wash-oil* que é recirculado para a entrada da fornalha permite que o líquido arrastado seja reciclado para o resíduo de vácuo enquanto os restantes componentes (HVGO e mais leves) são vaporizados novamente e podem ser recuperados nos produtos destilados.

Secção de HVGO

Na secção de HVGO da coluna de vácuo a maior parte do vapor é condensado. A taxa de transferência (Anexo A-3) é o factor mais importante para a carga de vapor das secções acima desta, controlando a inundação destas secções [26]. Por outro lado, o calor removido nesta secção é também a maior fonte da taxa de pré-aquecimento de alimentação da unidade.

Por causa da carga de vapor ser reduzida significativamente através do leito, este leito contém uma secção com um tipo de enchimento de elevada capacidade na parte inferior e um tipo de enchimento na parte superior de menor capacidade mas de elevada eficiência (em termos de transferência de calor) [26].

Secção de LVGO

Os vapores que deixam a secção do HVGO precisam de ser condensados para gerar os últimos dois produtos, destilado e LVGO. O principal objectivo desta secção é gerar um refluxo circulante suficientemente quente para pré-aquecer a alimentação e para produzir vapor LP, melhorando a recuperação de calor e a eficiência energética da coluna.

O caudal de refluxo circulante depende principalmente da optimização da produção de vapor LP, baseada nas propriedades do destilado. Mais caudal significa mais calor removido na secção de LVGO e menos na secção do destilado, o que resulta em mais geração de vapor LP e em menos refluxo na secção de fraccionamento o que pode causar menos produção de destilado (por causa da especificação $T_{95\%}$ da curva de destilação ASTM D86 do destilado).

Como apresentado anteriormente, o LVGO pode ser encaminhado para o gerador de vapor e/ou, através de *by-pass*, directamente para o trem de permuta do RAT. A divisão entre o arrefecimento do produto no gerador de vapor ou no pré-aquecimento da alimentação depende principalmente da temperatura do resíduo atmosférico.

Como o diâmetro da coluna é reduzido no leito do LVGO a carga de vapor continua a ser alta, pelo que esta secção é constituída por um tipo de enchimento de alta capacidade na parte inferior e por outro de menor capacidade, mas de alta eficiência energética, na parte superior [26].

Secção de fraccionamento

O objectivo da secção de fraccionamento é assegurar a separação entre o destilado e o LVGO. A quantidade de destilado que pode ser produzida depende da qualidade do seu ponto final, e portanto da especificação $T_{95\%}$ da curva de destilação do destilado. Quanto melhor for a separação nesta secção, mais destilado pode ser produzido com a mesma especificação.

Para obter a máxima separação possível, com a altura e diâmetro disponíveis da coluna de vácuo, utiliza-se um tipo de enchimento que combina elevada eficiência de separação com elevada capacidade [26].

Secção de destilado

O objectivo da secção de topo da VDU II é condensar praticamente todo o vapor desta secção, de modo a reduzir a carga ao sistema de vácuo que tem de comprimir os restantes vapores para a pressão

atmosférica. Uma vez que a carga de vapor se reduz significativamente através do leito do destilado, este contém uma secção com um tipo de enchimento de alta capacidade na parte do fundo e outro de menor capacidade, mas de alta eficiência na transferência de calor, na parte do topo [26].

Secção de stripping

A secção de *stripping* ou de esgotamento tem dois objectivos. Primeiro, os componentes muito leves dissolvidos no líquido devem ser libertados para obter um ponto de inflamação suficientemente alto e para reduzir o conteúdo em ácido sulfídrico do produto de fundo, gerado pelo *cracking* térmico na fornalha, a um nível baixo aceitável (tipicamente 1 ppm mássico). Segundo, e mais importante, é a recuperação dos gasóleos resultante da redução da pressão parcial na secção, o que permite a vaporização dos componentes mais pesados.

O *stripping* permite trabalhar com uma temperatura de saída da fornalha mais baixa para o mesmo ponto final do resíduo de vácuo, ou permite um ponto final mais elevado para a mesma temperatura de saída da fornalha.

- **Vapor de stripping:** O vapor de *stripping* para as colunas de vácuo precisa ser sempre sobreaquecido e deve-se garantir que não entra condensados, pois pode originar uma explosão de água que facilmente danifica o interior da coluna. O vapor de *stripping* vem directamente das serpentinas de sobreaquecimento do vapor da fornalha, pelo que o grau de sobreaquecimento pode variar dependendo do desempenho da serpentina [25].
- **Compartimento do fundo e quench:** A temperatura máxima de funcionamento para o fundo da coluna é 360°C [25]. Uma temperatura mais elevada, associada com um período de permanência longo, conduz ao indesejado *cracking* do RV, com a possível formação de coque no fundo e rápido entupimento, a jusante, da fornalha de *Visbreaker* devido ao elevado *fouling* causado pela alimentação pré-craqueada. Assim, normalmente a temperatura é mantida tão baixa quanto possível, procurando-se no entanto manter uma temperatura superior a 310°C pois uma temperatura inferior a esta terá um efeito negativo na taxa de transferência de calor necessária na fornalha de *Visbreaker* [26].

Como foi visto anteriormente, a temperatura do fundo da VDU II é reduzida por *quench* com resíduo frio da unidade de vácuo I, sendo este efectuado num prato especial para este fim uma vez que o compartimento de fundo da coluna não permite uma mistura adequada dos RV quente e frio.

3. MODELAÇÃO DA VDU II: VISÃO GERAL

De forma a cumprir os objectivos propostos para este tese utilizou-se o software TMPetro-SIM (PS), versão 5.0, que é um rigoroso simulador de processos da KBC Advanced Technologies plc (KBC) que permite simular desde unidades específicas, como reactores, a fábricas inteiras, incluindo complexos petroquímicos e refinarias, tanto em estado estacionário como em estado transiente (simulação dinâmica) [39]. Como apresentado na figura 17, a VDU II foi então modelada considerando dois métodos distintos para a resolução da coluna – o DISTOP e o Prato-a-Prato -, em estado estacionário, e utilizados dados que envolvem análises laboratoriais dos produtos e condições operatórias, sintetizando a alimentação a partir das correntes de saída num processo chamado de *Back Blending*.



Figura 17 - Esquema geral da modelação efectuada para a VDU II.

O desenvolvimento dos modelos, como representado na figura 18, envolveram duas etapas distinta: a calibração e previsão. No modo de calibração a informação da alimentação, dos produtos e das condições operatórias são conhecidas e calcula-se os factores de calibração, necessários para que o modelo represente adequadamente a unidade em estudo. Já no modo de previsão conhece-se as condições operatórias e os factores de calibração (calculados no modo de calibração) e o modelo é capaz de prever a qualidade dos produtos para diferentes cenários. Nota-se que na figura 18 as setas vermelhas representam a informação alimentada ao modelo (*input*), enquanto as laranjas representam a informação calculada por este (*output*).

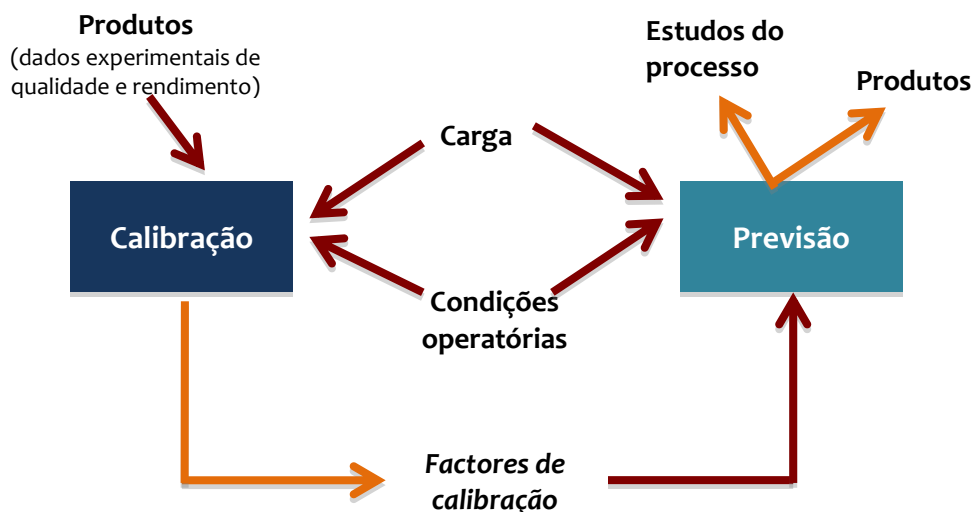


Figura 18– Modos de calibração e previsão.

3.1 Generalidades

Antes de iniciar a simulação de qualquer unidade é necessário selecionar a lista de componentes e o modelo termodinâmico de previsão de propriedades adequados ao processo a simular.

Para simulações de refinarias, é recomendado utilizar-se listas de componentes pré-definidas que contém uma mistura de componentes puros¹³ e pseudo-componentes¹⁴ pré-determinados de modo a ter-se um intervalo de temperaturas de ebulição suficientemente abrangente para representar a maioria das situações numa refinaria [40].

Por sua vez, a selecção do modelo termodinâmico determina o equilíbrio líquido-vapor (ao calcular a constante de equilíbrio) e as propriedades termodinâmicas das correntes (como entalpia e entropia), sendo que para o crude, gás e aplicações petroquímicas é recomendada a Equação de Estado de Peng-Robinson (PR) [31], [40]. Esta equação resolve rigorosamente qualquer sistema de uma, duas ou três fases com elevado grau de eficiência e fiabilidade.

Contudo, de acordo com a KBC, as colunas de destilação sob vácuo são melhor simuladas em PS utilizando modelos de pressão de vapor, sendo geralmente aplicado o Esso Tabular [40]. Apesar de o objectivo deste trabalho não ser a avaliação destes modelos, comparar-se-á mais a frente os resultados obtidos pela equação de PR e pelo método Esso Tabular. No anexo A-4 descreve-se estes modelos termodinâmicos.

Como foi visto anteriormente, a composição de um crude e dos seus cortes é normalmente desconhecida e as únicas informações disponíveis provêm de testes laboratoriais ou de *crude assays* existentes. Assim, os modelos de unidades de destilação de crude e de destilação sob vácuo utilizam *crude assays* como alimentação, sendo possível em PS aceder a um *assay* presente numa base de dados ou sintetizar um a partir de dados da refinaria, que podem provir dos cortes ou produtos obtidos a partir da corrente de interesse.

¹³ Componentes puros são componentes específicos com propriedades fixas com temperaturas de ebulição menores que 38°C (pentanos e componentes mais leves).

¹⁴ Pseudo-componentes são definidos para representar todo o material desconhecido cuja temperatura de ebulição está dentro de um determinado intervalo. As propriedades destes componentes são definidas pelo programa ou pelo utilizador e variam dependendo do fluido, com a excepção do ponto de ebulição.

4. MODELO DISTOP

DISTOP é um método de resolução simplificado para colunas de destilação em que o modelo de fraccionamento é resolvido secção por secção¹⁵ na seguinte ordem [41]:

- Zona *flash*;
- Zona de *stripping*;
- Zona de lavagem;
- Cada secção restante, subindo a coluna até atingir o topo.

Em colunas DISTOP, o balanço de massa e o balanço entálpico são também calculados secção por secção, sendo o fecho do balanço entálpico garantido pela especificação do *overflow* ou da temperatura da zona *flash*, e a distribuição dos pseudo-componentes em cada produto é prevista usando o modelo de fraccionamento [41]. No anexo A-5 encontra-se descrito o processo de geração dos pseudo-componentes em Petro-SIM.

Trata-se de um método robusto com uma convergência rápida que consegue autocorrigir erros grosseiros no balanço entálpico (por exemplo forçando o *overflow*) e que apresenta a opção de calibração automática, sendo muito utilizado para modelar colunas de destilação de refinarias.

4.1 Calibração automática

A calibração automática de uma coluna DISTOP permite que os factores de calibração disponíveis no algoritmo sejam ajustados facilmente pelo modelo de modo a atingir-se o desempenho observado da unidade em estudo, prevendo as curvas de destilações e propriedades dos produtos próximas das reais.

O parâmetro central desta calibração é o *Volume Interchange (VI)* que corresponde ao material de um corte mais pesado que acaba na cauda da curva do corte contíguo mais leve, e vice-versa, tratando-se de uma indicação da qualidade do fraccionamento onde um valor igual a zero corresponde a um fraccionamento perfeito enquanto um valor elevado indica um fraccionamento pobre [41]. Este parâmetro é calculado pelo modelo utilizando os dados correspondentes às curvas de destilação de dois cortes adjacentes, dando portanto a indicação da existência de um afastamento (*gap*) ou sobreposição (*overlap*) entre dois produtos adjacentes.

O VI é função da razão de refluxo, do vapor de *stripping*, do número de pratos e da eficiência da secção/dos *strippers*, em que um aumento num destes parâmetros resulta num melhor fraccionamento e consequentemente num menor valor de VI, e ainda do declive da curva de destilação TBP no ponto de corte, onde um maior declive indica um intervalo de ebulição mais amplo e portanto um fraccionamento mais fácil [40],[41].

¹⁵ Em Petro-SIM as secções são definidas com base na localização das correntes de saída. Uma secção corresponde assim a parte da coluna entre a saída de um produto e a do produto mais leve adjacente.

O ponto de corte de uma fracção é calculado pelo modelo e corresponde à temperatura à qual o volume de material em ebulição abaixo do ponto de corte na corrente mais pesada é exactamente igual ao volume de material em ebulição acima do ponto de corte na corrente mais leve [41].

A figura 19 apresenta uma representação das caudas de dois cortes adjacentes, ilustrando o conceito de VI.

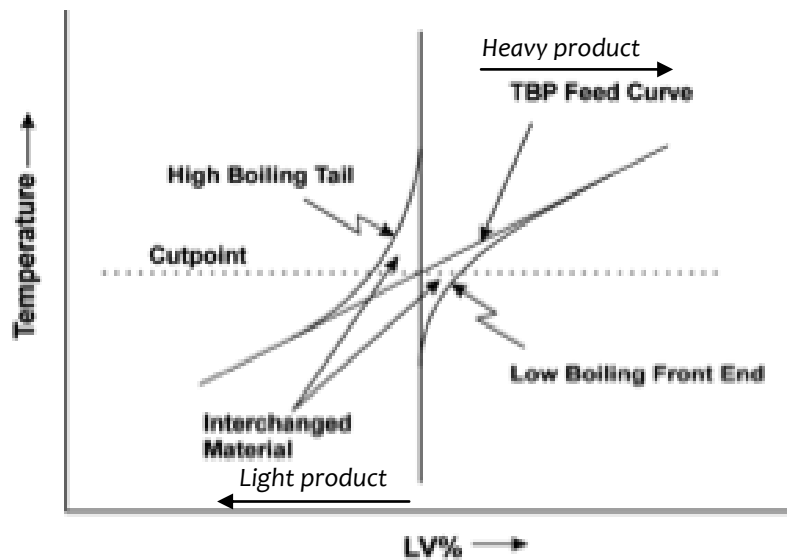


Figura 19 – Representação do volume Interchange [41].

De modo a ajustar a performance do fraccionamento, os modelos DISTOP dispõem de quatro factores de calibração: eficiência da secção ou *base interchange parameter* (BIP)¹⁶, eficiência dos *strippers*, *front shape factor* e *back shape factor*.

Eficiências

É um parâmetro que define o grau de separação entre um corte e os seus contíguos, afectando o formato das curvas de destilação. Uma eficiência inferior a 100% conduz a sobreposição das curvas de cortes adjacentes. Nota-se que a eficiência em DISTOP diz respeito a um parâmetro empírico, que representa uma eficiência média, e não corresponde a eficiência real dos pratos.

- **Eficiência da secção ou BIP:** A eficiência de uma secção corresponde a eficiência média do pratos da secção do produto em causa e afecta a qualidade do fraccionamento ou VI entre o respectivo produto e o produto mais leve. Este parâmetro é ajustado de modo a que os pontos de destilação e o VI calculado pelo modelo correspondam aos valores reais [40]. Um aumento na eficiência da secção resulta, por um lado, numa melhor separação entre um determinado produto e o produto mais leve adjacente, e conseqüentemente numa diminuição do VI, e por outro, num aumento das

¹⁶ Denomina-se, por razões históricas, o fator de calibração da eficiência da secção por BIP .

temperaturas correspondentes ao início da curva de destilação¹⁷(FET) do produto e numa diminuição da temperatura correspondentes ao final da curva¹⁸(BET) do produto mais leve adjacente.

O BIP, por sua vez, é um factor multiplicativo de 1 que se permite ajustar a qualidade de fraccionamento de uma secção da coluna, estando relacionado com a eficiência da secção como mostra a equação 4 [41]. O modelo ajusta assim a eficiência da secção ou o BIP de modo a que o VI calculado internamente por meio de uma correlação iguale o VI previsto pelos dados de destilação da unidade. Assim, ao fixar o BIP a eficiência da secção é calculada, e vice-versa.

$$VI_{previsto} = VI_{correlação}(f(\text{Eficiência da secção})) * BIP \quad (4)$$

- **Eficiência do stripper** : A eficiência de um *stripper* lateral corresponde a eficiência média dos pratos presentes no mesmo e afecta a quantidade da fracção leve do produto que retorna à coluna (*strip-out*) e a queda de temperatura no *stripper*. Esta eficiência é ajustada de modo a atingir a queda de temperatura observada e os pontos de destilação correspondentes ao início da curva [40]. Assim, um aumento na eficiência de um *stripper* resulta num aumento do *strip-out*, numa diminuição da temperatura de saída do produto e num aumento das FET.

Nota-se que mesmo que o *stripping* ocorra dentro da coluna principal e não num *stripper* lateral, como é o caso da secção de *stripping* de uma coluna de vácuo, deve-se especificar a sua eficiência.

Shape Factors

Os *shape factors* são utilizados para afinar o formato das caudas da curva de destilação. Em geral, o *front shape factor* afecta os pontos 1% e 5% da curva de destilação do produto e o *back shape factor* os pontos 95% e 99% do produto mais leve adjacente e podem ter valores entre 0.6 e 1.4 [41]. É de salientar-se que devido ao VI uma modificação nas FET/BET da cauda de um produto (criada pela presença de fracções com temperatura de ebulição menores que o ponto de corte do produto) terá um efeito equivalente na cauda do produto mais leve adjacente (correspondente às fracções mais pesadas presentes neste).

- **Front shape factor**: O *front shape factor* de um produto (X) actua abaixo do ponto de corte, como representado na figura 20. Assim, um aumento no valor do *front shape factor* resulta numa diminuição da quantidade de componentes leves no produto e portanto num aumento das FET, afectando ainda ligeiramente as BET do produto mais leve contíguo (Y).

¹⁷ Front-end temperatures (FET)

¹⁸ Back-end temperatures (BET)

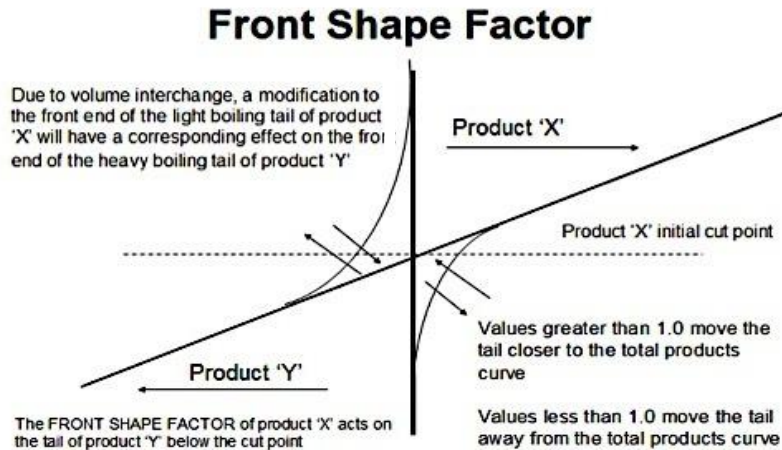


Figura 20 – Efeito do front shape factor [41].

- **Back shape factor:** O *back shape factor* de um produto (X) actua acima do ponto de corte, como mostra a figura 21. Portanto, um aumento no valor do *back shape factor* leva a uma redução da quantidade de componentes pesados na corrente mais leve contígua (Y) e consequente das BET desta mesma corrente, afectando ainda ligeiramente as FET do produto.

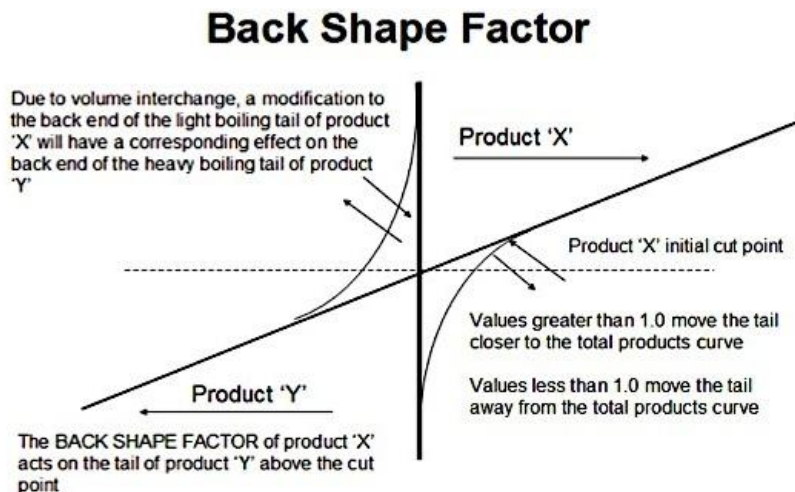


Figura 21 – Efeito do back shape factor [41].

É de referir que os *shape factors* não têm qualquer efeito no vapor e líquido de topo, uma vez para este os cálculos do modelo são baseados numa destilação súbita (*flash*) [41].

Na figura 22 ilustra-se o efeito dos *shape factors* na curva de destilação de um crude, efectuada pela Galp, onde o *back shape factor* do respectivo produto é representado pelas letras H (querosene), F (gasóleo ligeiro), D (gasóleo pesado), B (resíduo atmosférico) e o *front shape factor* pelas letras G (querosene), E (gasóleo ligeiro), C (gasóleo pesado) e A (resíduo atmosférico).

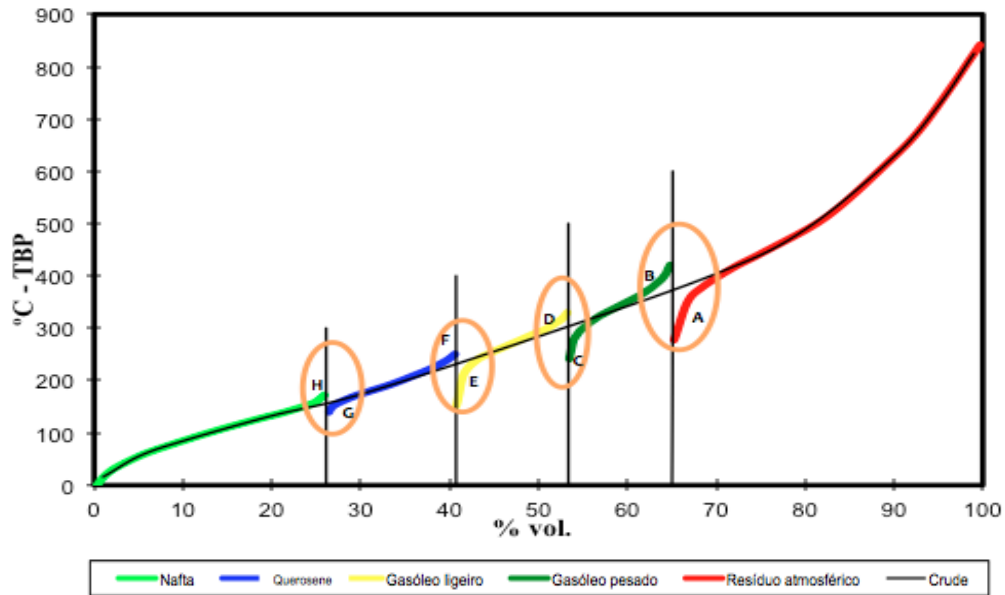


Figura 22 – Efeito dos shapes factors na curva de destilação de um crude utilizado pela Galp .

Na figura 23 ilustra-se o mesmo efeito para a curva de alimentação sintetizada pelo PS por *back blending*. Nesta, o *back shape factor* dos respectivo produtos é representado pelas letras F (LVGO), D (HVGO) e B (resíduo de vácuo) e o *front shape factor* pelas letras, E (LVGO), C (HVGO) e A (resíduo de vácuo).

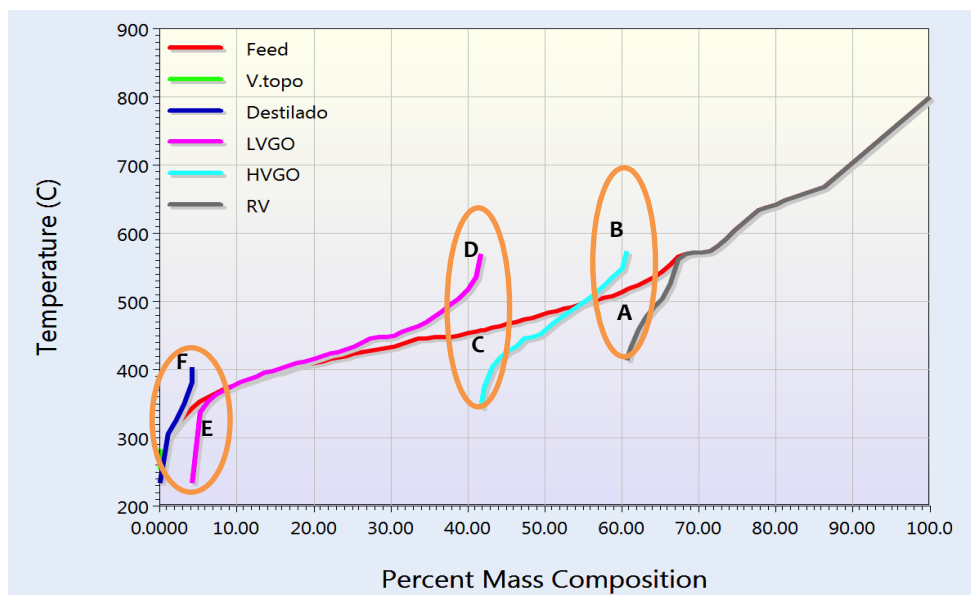


Figura 23 – Efeito dos shapes factors nas curvas obtidas pelo PS.

Shape factors com valores maiores que 1.0 tendem a comprimir a cauda, diminuindo o *overlap* entre as curvas adjacentes, enquanto factores menores que 1.0 tendem a expandir, aumentando a sobreposição entre os extremos das curvas. Na figura 24 encontra-se exemplificado este efeito para os *shape factors* do HVGO.

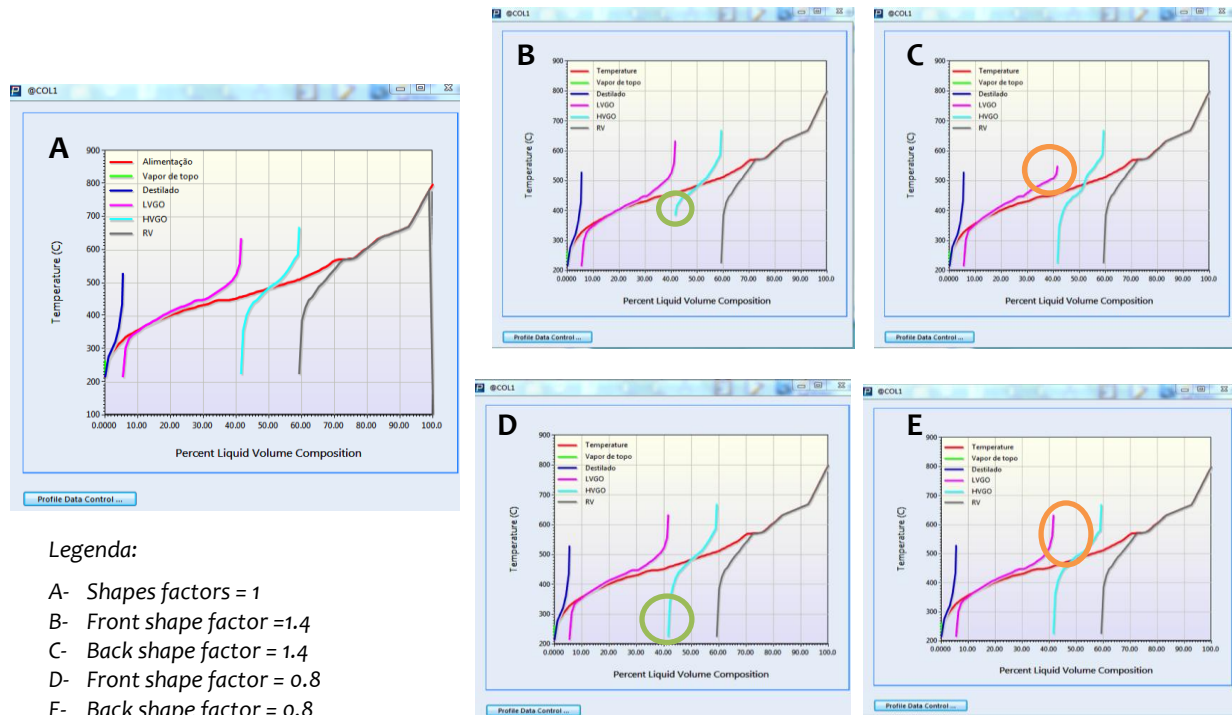


Figura 24 – Efeito da alteração no valor dos shape factors do HVGO nas caudas das curvas de destilação.

Se o tamanho da cauda (VI entre produtos) e o formato da cauda (distribuição do material) coincidirem com o das curvas obtidas pelos testes laboratoriais então as propriedades calculadas pelo modelo também deverão ser iguais aos dados da unidade.

Depois de a coluna estar calibrada a corrente de alimentação sintetizada (*back blended*) deverá prever rendimentos e propriedades dos produtos similares aos obtidos na refinaria, sendo possível ainda fazer previsões utilizando diversas condições operatórias ou variando as condições de alimentação.

4.2 Modelação da VDU II

4.2.1 Dados requeridos

Para a construção do modelo da VDU II, utilizando o método de resolução DISTOP, foi necessário recolher e analisar conjuntos de dados relacionados com as análises dos produtos e condições operatórias da coluna que correspondem a 16 dias, compreendidos entre 12 de maio e 8 de setembro de 2014.

A tabela 2 apresenta os dados necessários para a construção do modelo da unidade.

Tabela 2 - Dados requeridos para a construção do modelo da VDU II.

<u>Caudais</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Corrente de alimentação • Correntes de produto • Refluxos circulantes • Vapor de <i>stripping</i>
<u>Pressões</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Topo da coluna • Fundo da coluna • Zona <i>Flash</i>
<u>Temperaturas</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Topo da coluna • Fundo da coluna • Zona <i>Flash</i> • Correntes de produto • Refluxos circulantes • Vapor de <i>stripping</i>
<u>Análises</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Curvas de destilação e densidade dos produtos • Viscosidade do RV

Os caudais da corrente de alimentação e das correntes de produto foram retirados do balanço de massa da unidade, efectuado pela refinaria, enquanto os restantes caudais e as temperaturas e pressões das correntes foram obtidos através de uma interface que permite monitorizar os valores apresentados nos controladores da refinaria em tempo real, tendo sido utilizado para este efeito os valores médios de cada dia. A figura 25 apresenta o esquema da interface com o display geral da unidade, sendo o programa utilizado para este efeito o Aspen Process Explorer™. Os displays da unidade encontram-se no anexo A-3.

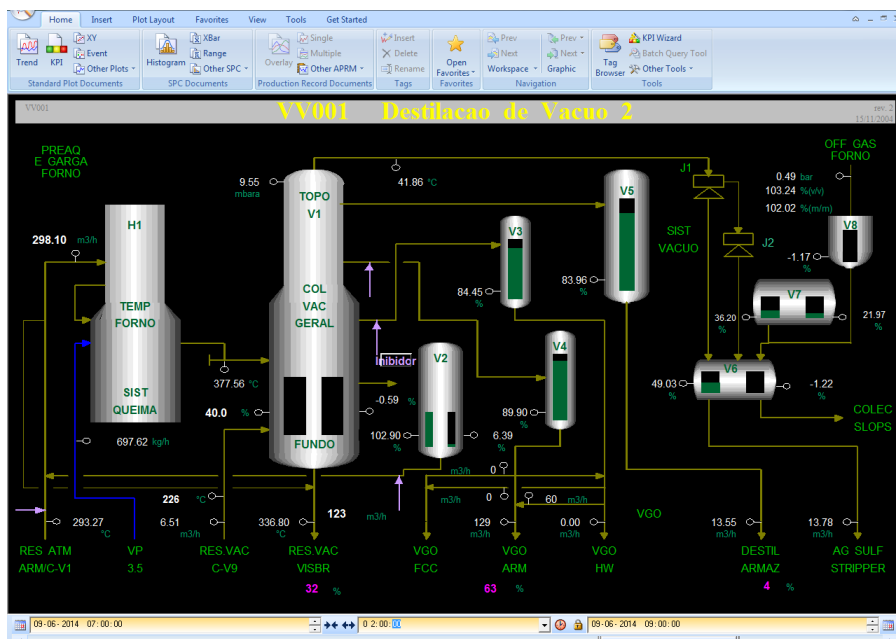


Figura 25 – Interface de monitorização da unidade em tempo real.

De modo a simplificar a recolha dos dados construiu-se uma folha de excel onde, ao conhecer-se o nome atribuído ao controlador da unidade (tag), é possível obter os valores apresentados neste durante o período temporal escolhido. Na figura 26 exemplifica-se o esquema do excel construído para a monitorização da unidade, considerando os controladores de temperatura.

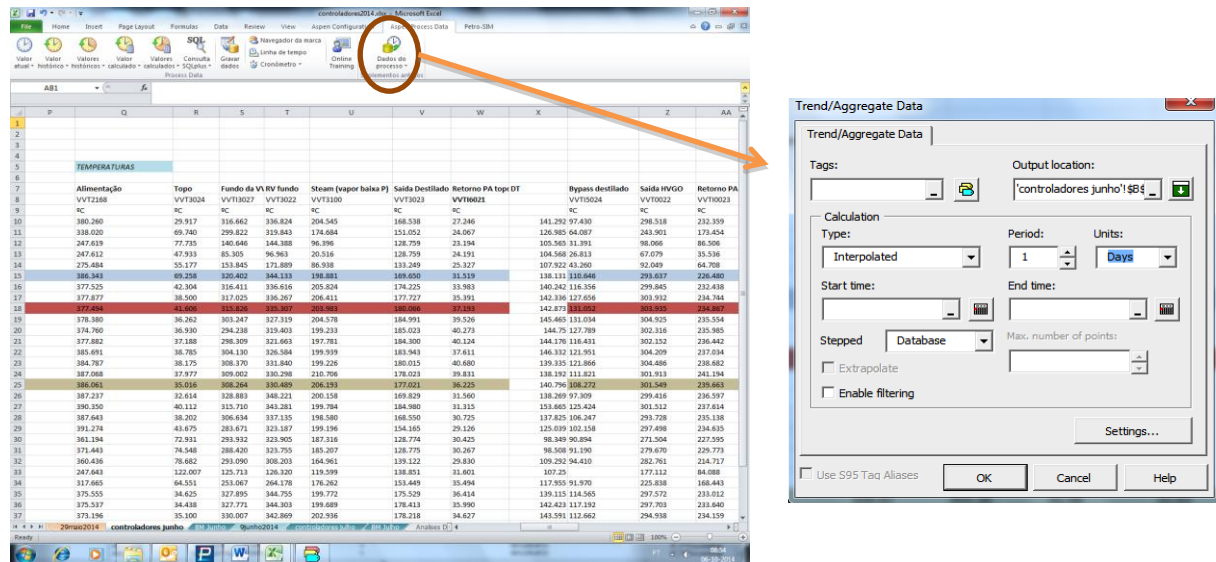


Figura 26 – Excel de monitorização da unidade.

Relativamente às análises feitas pelo laboratório da refinaria foram apresentados, ao longo dos vários conjuntos de dados, dois tipos de testes de destilação, como é apresentado na tabela 3. Numa primeira fase (12/05/2014 a 07/07/2014) as curvas de destilação eram obtidas segundo o teste ASTM - D86 para o destilado e D1160 para os produtos mais pesados -, contudo este teste não era realizado para o RV e esta corrente era calculada pelo PS, através de extrapolação e ajustes da curva de destilação sintetizada para a corrente de alimentação. No anexo A-6 encontra-se explicado sucintamente os passos efectuados pelo PS na estimativa da curva do RV.

De modo a considerar-se os dados de destilação reais do RV, ao invés da estimativa do PS, a destilação passou a ser feita pelo método de destilação simulada por cromatografia em fase gasosa (Dsim), com a excepção do destilado que se manteve segundo o teste ASTM D86 (28/07/2014 a 08/09/2014). Nota-se que a destilação Dsim é introduzida em PS como TBP wt%.

Tabela 3 – Testes de destilação utilizados.

Produtos	Teste de destilação	
	Conjunto de dados tipo 1	Conjunto de dados tipo 2
Destilado	ASTM D86	ASTM D86
LVGO	ASTM D1160	Dsim
HVGO	ASTM D1160	Dsim
RV	-	Dsim

Quanto à composição do vapor de topo, esta foi estimada pelo PS¹⁹ devido à ausência de dados relativos a esta corrente, no entanto o impacto desta estimativa é mínimo devido ao pequeno caudal associado a este produto e o facto de este seguir para o sistema de vácuo, não afectando nenhuma unidade a jusante.

É de referir que o controlador de pressão da zona *flash* encontrava-se avariado, pelo foi necessário calcular a pressão da zona *flash* e a pressão de fundo da coluna. A pressão da zona *flash* foi calculada sabendo que a queda de pressão entre esta zona e o topo é de 1.5-1.9 kPa [26], enquanto para a determinação da pressão de fundo considerou-se uma queda de pressão de 0.2 kPa - valor admitido no modelo da unidade já existente.

Como as condições de entrada da coluna correspondem às condições da zona *flash*, foi necessário ainda considerar uma diminuição de 10°C entre a saída da fornalha e a entrada da coluna, de modo a ter-se em conta o efeito da vaporização já mencionado [37].

4.2.2 Construção do modelo

A VDU II foi implementada inicialmente considerando o número de pratos teóricos correspondentes à altura de cada leito de enchimento²⁰, bem como aos equivalentes à secção de *stripping*, e contemplando uma corrente de alimentação combinada de RAT e *wash-oil*, uma corrente de vapor de *stripping*, cinco correntes de saída – vapor de topo, destilado, LVGO, HVGO e RV – e três refluxos circulantes (PAs).

O *quench*, efectuado com RV da unidade de vácuo I, foi representado fora da coluna, pois ao tratar-se de um modelo resolvido secção por secção e tendo em conta que a alimentação é sintetizada através dos dados dos produtos, à partida, já se encontra contabilizado o efeito deste RV na qualidade do RV final, bem como a sua contribuição na recuperação de gasóleos, sendo assim possível simplificar-se o modelo, tornando-se dispensável as análises do RV de *quench*.

Na figura 27 apresenta-se o modelo de simulação da VDU II.

¹⁹ O Petro-SIM auto-calcula os componentes leves traçando internamente os pontos de ebulição dos componentes puros (< C₅) na curva TBP gerada e determinando a sua composição por interpolação.

²⁰ Informação fornecida pelo o licenciador do equipamento ABB Lummus Global B.V.

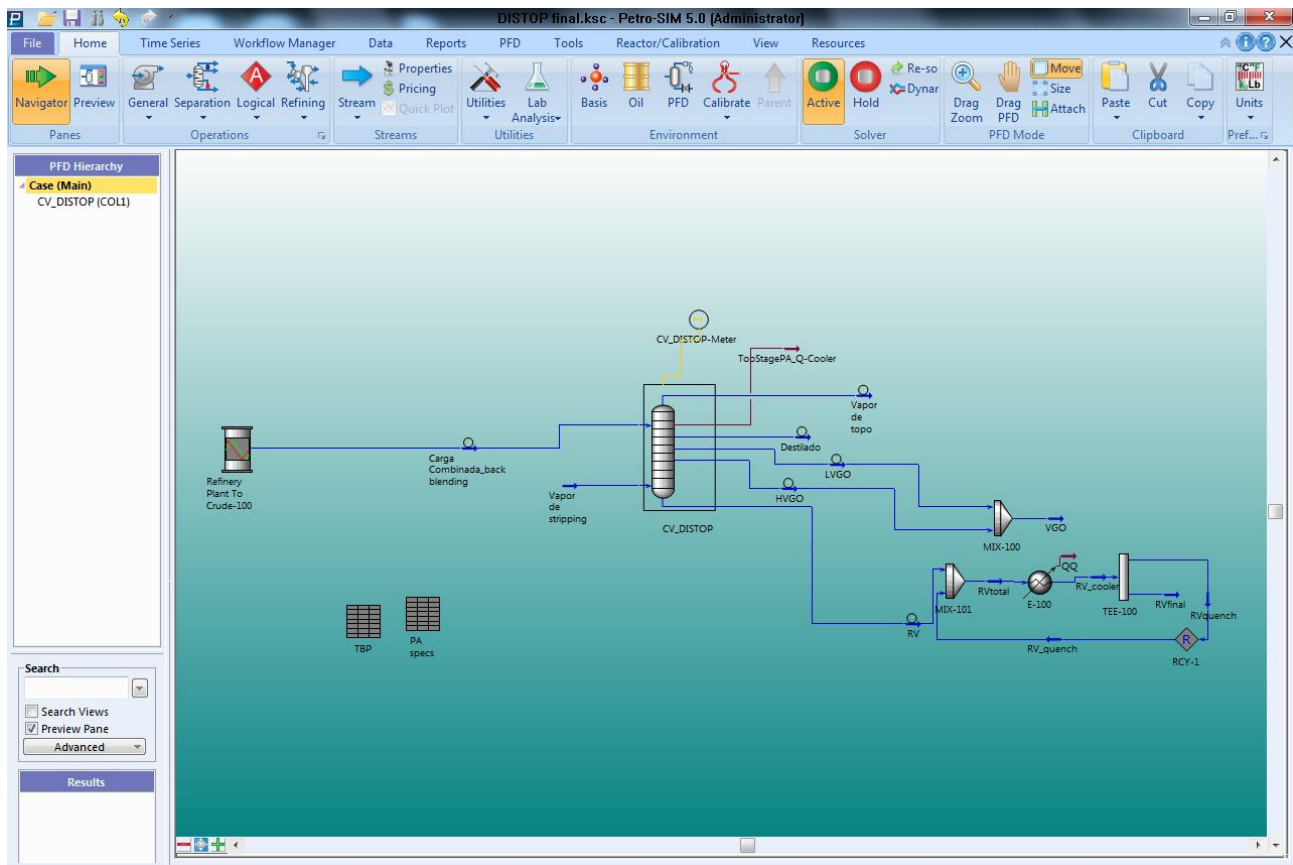


Figura 27 –Modelo de simulação da unidade em estudo.

Como foi explicado anteriormente, em DISTOP a calibração é feita automaticamente pelo modelo, calculando os factores de calibração do modelo ao ajustar o seu fraccionamento. De modo a obter-se valores para estes factores de calibração realmente representativos da unidade foi necessário calibrá-la utilizando os diversos conjuntos de dados. Assim, analisou-se os dados correspondentes a 16 dias, compreendidos entre 12 de maio e 8 de setembro de 2014.

De modo a simplificar a introdução dos vários conjuntos de dados e a posterior avaliação dos resultados obtidos utilizou-se a aplicação “workbook” disponível em PS, que fornece uma interface em excel que leva informação do e para PS permitindo ao utilizador introduzir os dados necessários e obter os resultados calculados pelo modelo no mesmo ficheiro. Depois de construído o workbook e de introduzido os dados relativos a cada dia utilizado no separador “calibration input”, correspondendo cada um destes dias a um respectivo caso numerado, ao calibrar cada um dos conjuntos de dados obtém-se os respectivos factores de calibração, bem como as propriedades e rendimentos calculados pelo modelo no separador “calibration results”. Nota-se que, como visto no capítulo 3, no modo de calibração o input do modelo consiste nas qualidades e rendimentos do produto, que levam a que o modelo sintetize a corrente de alimentação, bem como nas condições operatórias da coluna.

Na figura 28 encontra-se representado o esquema dos separadores *calibration input* presente no workbook construído.

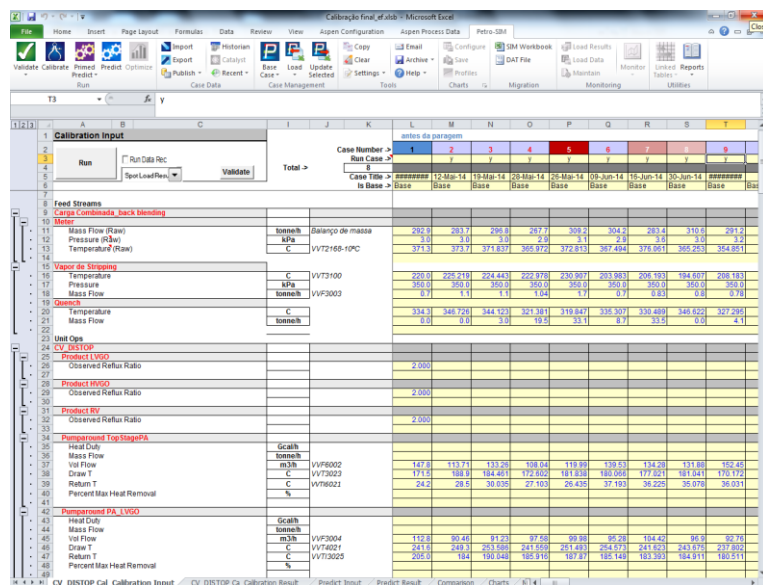


Figura 28 – Esquema do separador “calibration input” do workbook construído.

De forma a escolher-se a melhor configuração para a unidade em estudo, foi-se então avaliar o efeito que o número pratos de cada secção têm nas propriedades calculadas dos produtos (Curva de destilação, densidade e viscosidade) e nos respectivos rendimentos ao calibrar a coluna com diversas configurações, onde se procurou expressar o fraccionamento pobre encontrado entre o LVGO e o HVGO. Desta análise conclui-se que em geral, como se trata de um método que resolve secção por secção, o efeito é pouco expressivo e compensatório (isto é ao melhorar uns pontos da curva de destilação, piora outros). Assim, a escolha da configuração final recaiu sobre o modelo com o qual se obtém o melhor compromisso entre o desvio absoluto (AD)²¹ nos pontos-chave da curva de destilação (5, 10, 50, 90 e 95% volume destilado²²), na densidade e viscosidade, bem como nos rendimentos calculados.

Nota-se que para este fim utilizou-se os conjuntos de dados do tipo 1 (ver tabela 3), onde a curva de RV era estimada pelo PS, uma vez que estes correspondem aos primeiros testes efectuados.

A configuração final é apresentada na tabela 4, bem como na figura 29.

²¹ $AD = |real - previsto|$

²² Os pontos 1% e 99% têm um maior erro associado, qualquer que seja o tipo de destilação, não apresentado em geral resultados fiáveis [42].

Tabela 4 – Configuração final da VDU II.

Secções	Pratos	Correntes	Pratos
Leito de Destilado	1-3	Vapor de topo	1
		Saída de destilado	3
		Saída PA de destilado	3
		Retorno PA de destilado	1
Leito de Fraccionamento	4-6	-	-
Leito de LVGO	7-8	Saída de LVGO	8
		Saída PA de LVGO	8
		Retorno PA de LVGO	7
Leito HVGO	9-10	Saída de HVGO	10
		Saída PA de HVGO	10
		Retorno PA de HVGO	9
Secção de Lavagem	11-12	-	-
Zona Flash	13	Alimentação	13
Secção de stripping	14-17	Vapor de stripping	17
		Saída de RV	17

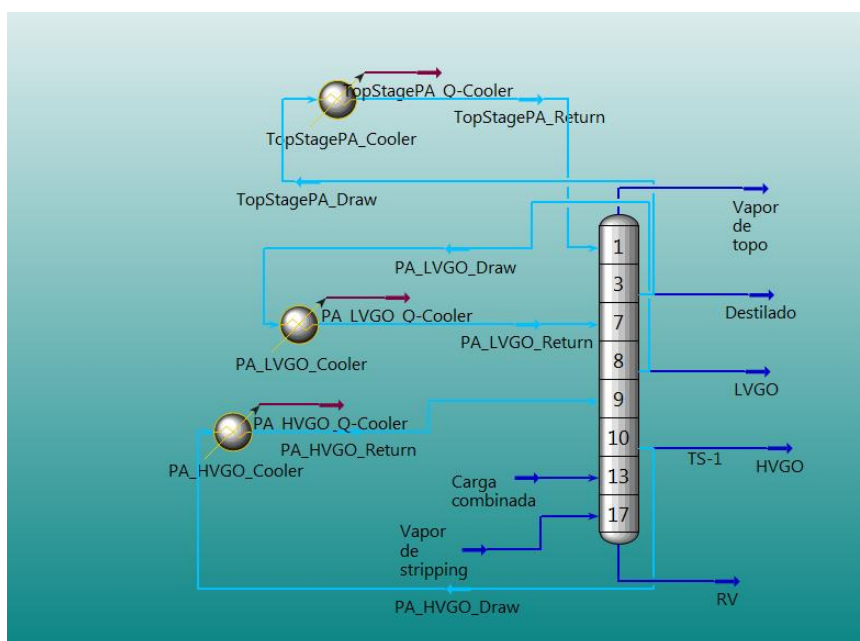


Figura 29 – Configuração final do modelo DISTOP da VDU II.

Depois de escolhida a configuração final para o modelo da VDU II, utilizou-se então os conjuntos de dados do tipo 2 (ver tabela 3), onde a curva de destilação do RV já se encontrava disponível, para a calibração da unidade. Os resultados obtidos pelo modelo em cada um dos casos foram então analisados,

descartando-se os dias que não garantiam um fecho do balanço de massa com um erro associado inferior a 5%, o que é consistente com o erro de leitura dos medidores, e um desvio absoluto aceitável das propriedades dos produtos.

Por fim, considerou-se vários factores de calibração (FC), resultantes da média dos FC obtidos nos diversos conjuntos de dados considerados. De modo a escolher-se os factores de calibração que melhor se ajustam aos dados da unidade, analisou-se então os resultados previstos pelo modelo nos diferentes casos com estes factores de calibração. Nota-se que, como visto no capítulo 3, o modo de previsão consiste em aplicar os factores de calibração a uma determinada alimentação e condições operatórias de modo a que o modelo calcule a qualidade dos produtos.

Os factores de calibração de um modelo DISTOP teoricamente são independentes do método de destilação utilizado e, segundo a KBC, para conjuntos de dados consistentes espera-se eficiências/BIPs similares cada vez que se calibra [41]. Contudo, ao comparar os FC calculados para os dias com destilação ASTM e os com destilação TBP verificou-se que estes não possuem valores muito próximos (os *shape factors* encontram-se limitados entre 0.8 e 1.4 e o BIP é um factor multiplicativo de 1), pelo que a média entre estes dois conjuntos de factores resulta num afastamento do modelo aos dados reais.

A diferença encontradas entre as médias dos FC correspondentes aos teste de destilação ASTM (conjunto de dados tipo 1) e TBP (conjunto de dados tipo 2) pode ser vista na tabela 5.

Tabela 5 – Factores de calibração médios para os casos em que se utiliza destilação ASTM e TBP.

Factores de calibração		ASTM	TBP
Front Shape Factor	LVGO	0.980	1.043
	HVGO	1.262	1.170
	RV	1.317	0.891
Back Shape Factor	LVGO	1.095	1.349
	HVGO	0.903	0.855
	RV	1.202	1.101
BIP	LVGO	0.979	1.754
	HVGO	1.061	1.454
	RV	1.477	1.147

Na figura 30 representa-se as curvas de destilação simuladas considerando a média dos factores de calibração dos diversos dias de dados utilizados (destilação ASTM e TBP) e considerando a média entre os FC correspondentes apenas aos conjuntos de dados do tipo 1 (destilação ASTM).

Nesta figura pode-se observar um aumento dos desvios nas curvas correspondentes ao primeiro conjunto de FC (FC ASTM+TBP). Este conjunto de factores de calibração leva a um aumento do desvio aos dados reais no final da curva de destilado, em 11°C para o ponto $T_{90\%}$ e em 8°C para $T_{95\%}$, verificando-se a mesma tendência na curva de HVGO. Para este último observa-se um aumento de 10°C para o $T_{95\%}$ e de 7°C para o $T_{95\%}$.

Relativamente ao LVGO, a média dos conjuntos de dados tipo 1 e 2 resulta num aumento do desvio no início da curva, passando este desvio de 9°C para 13°C no ponto $T_{5\%}$ e de 3C para 5°C no ponto $T_{10\%}$.

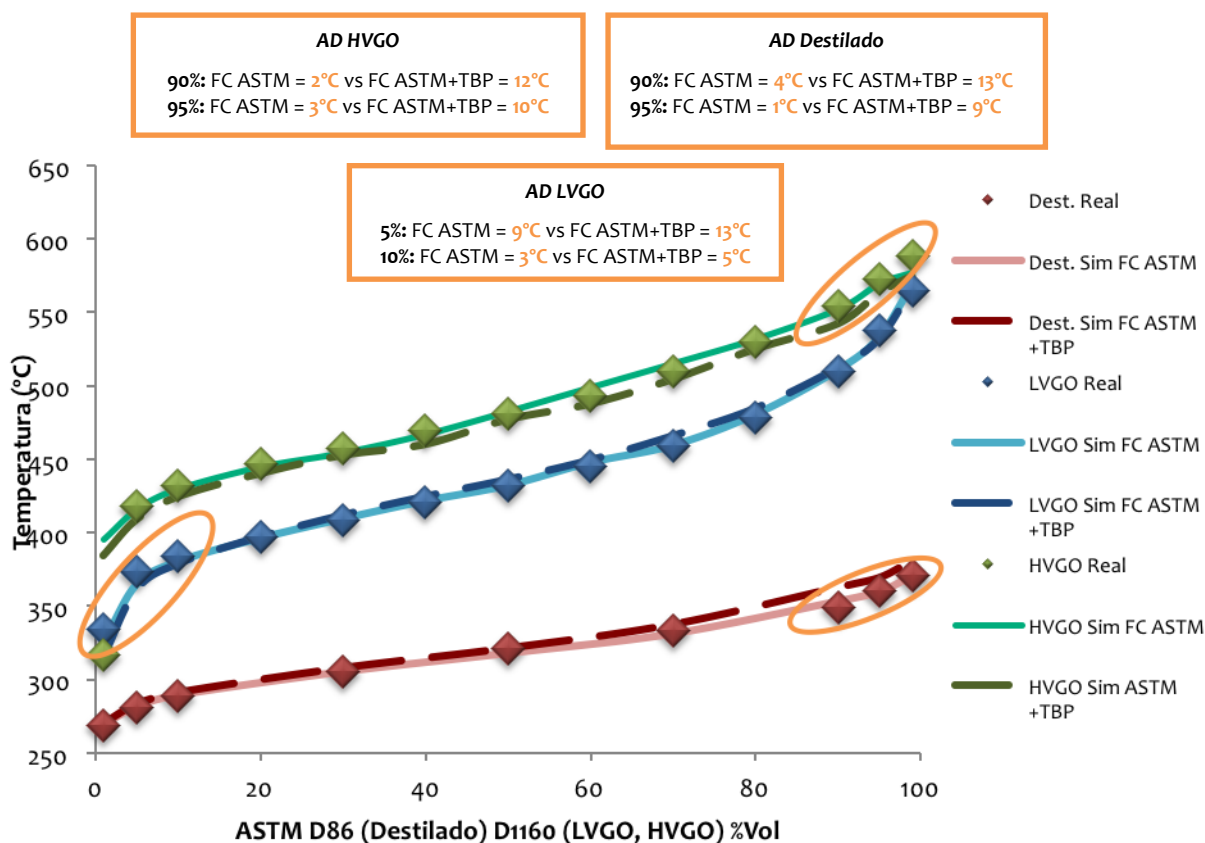


Figura 30 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 28/mayo/2014.

O PS trabalha sempre com curvas TBP vol% (Anexo A-5), pelo que as interconversões sofridas pelos métodos de destilação pode estar a contribuir indirectamente para as diferenças apresentadas nos FC, uma vez que para a destilação ASTM a interconversão é efectuada com base numa correlação enquanto para a destilação Dsim é feita com a densidade. É de referir ainda que o facto de não se ter alterado o método de destilação do destilado também para Dsim, nos respectivos conjuntos de dados, introduziu mais incoerência na calibração destes dias.

Como os FC não são consistentes entre si, conclui-se que a melhor estratégia é utilizar os FC de um método ou de outro. Assim, escolheu-se calibrar a unidade utilizando os conjuntos de dados correspondente à destilação ASTM, visto ser o teste de destilação utilizado rotineiramente para a monitorização da refinaria.

Os FC escolhidos foram os que garantem o menor desvio absoluto nos pontos-chave das curvas de destilação (5%,10%,50%,90% e 95% volume destilado), não ultrapassando em geral os 10°C²³, ao mesmo tempo que asseguram um AD inferior a 0.01 g/cm³²³ para as densidades calculadas e inferior a 2 wt%²³ para os rendimentos, mantendo o menor desvio possível para a viscosidade.

Depois de finalmente escolhido os FC que melhor representam a VDU II, comparou-se a performance do modelo construído com estes FC com o modelo de simulação da unidade já existente com os respectivos FC utilizados actualmente. Esta comparação é apresentada na secção seguinte.

²³ Valores considerados aceitáveis pela Galp [29].

Por fim, de modo a validar a estimativa da curva de destilação do RV feita pelo PS, foi-se comparar os resultados obtidos pelo modelo quando se introdução dos dados da curva do RV e quando esta curva era estimada. Esta validação é importante para aferir a fiabilidade desta estimativa, garantido que se trata de uma boa alternativa aos dados de destilação para esta fracção.

A figura 31 apresenta esta comparação para o caso do dia 28/julho/2014, onde se verifica que a estimativa feita pelo PS apresenta uma boa aderência aos dados no início da curva afastando-se a partir dos 40 wt%. Os principal problema com este afastamento, seria a sua influência na viscosidade do RV, uma vez que esta fracção segue para a unidade de viscorredução, contudo, como apresentado na tabela 6, verifica-se que a viscosidade inclusive apresenta um AD menor quando estamos a considerar a estimativa do PS.

Na realidade ao deixar o PS estimar a curva do RV estamos a dar-lhe graus de liberdade e consequentemente espaço para fazer iterações, o que resulta de forma geral numa boa representação das propriedades.

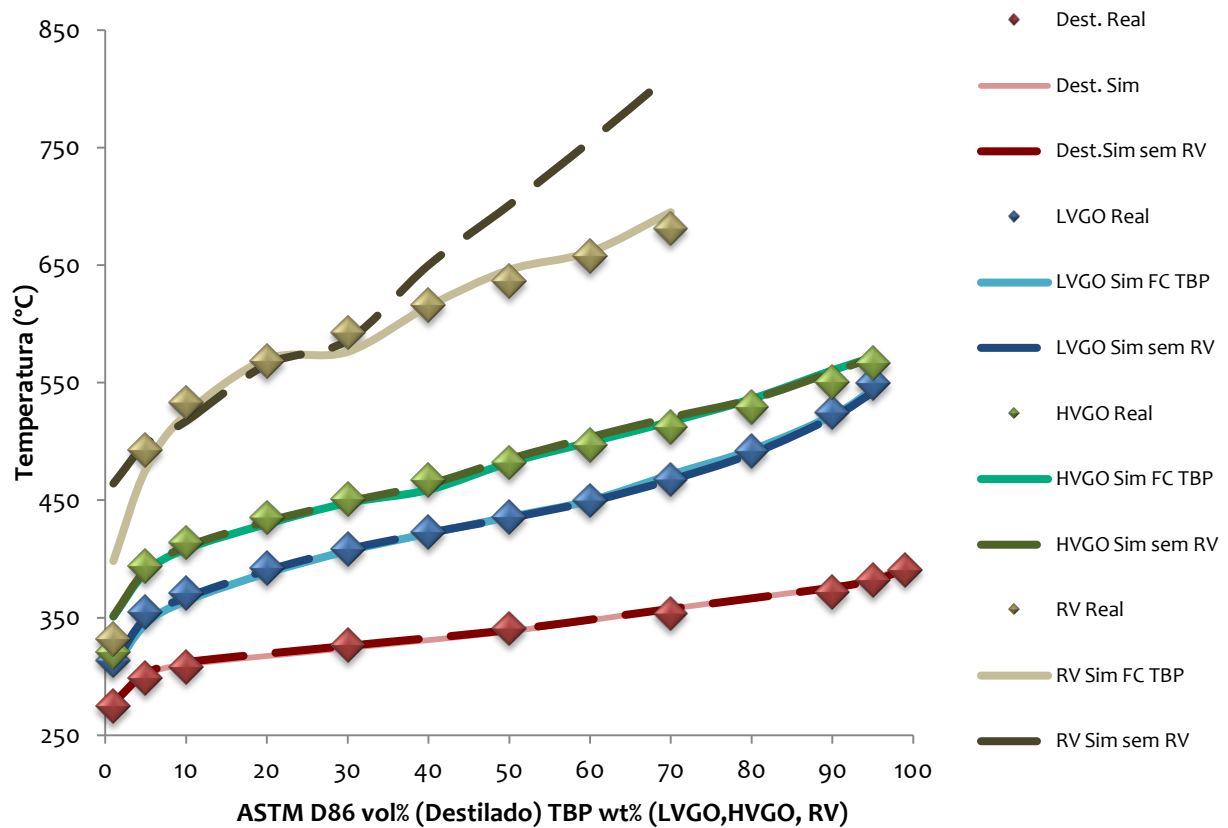


Figura 31 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes ao dia 28/julho/2014.

Tabela 6 – Propriedades do RV reais vs simuladas correspondentes ao dia 28/julho/2014.

Propriedades		RV Real	RV Sim	Desvio absoluto	RV Sim sem RV	Desvio absoluto
Densidade (g/cm ³)		1.1026	1.0131	0.0005	1.0124	0.0002
Viscosidade (cSt)	100°C	3 419	3 551	132	3 357	62
	135°C	404	415	12	398	5
Rendimento (%)		40.48	40.52	0.04	40.54	0.06

4.2.3 Resultados e discussão

Nesta secção analisar-se-á o ajuste aos dados reais das propriedades e rendimentos previstos pela calibração actual (FC actual) e pela nova calibração (FC escolhido). Na tabela 7 apresenta-se os parâmetros de calibração referentes a calibração actual e a nova calibração.

Nota-se que na calibração actual o parâmetro BIP é fixado e calcula-se a eficiência da secção, enquanto na nova calibração fixa-se a eficiência da secção e o valor do BIP é calculado²⁴ (a dependência destes dois factores foi explicada na secção “Calibração automática”). As eficiências fixadas correspondentes a cada secção tiveram que reflectir o fraccionamento encontrado entre o destilado e o LVGO (valor médio de 11°C) e entre o LVGO e HVGO (média de -120°C). Nota-se que esta sobreposição (*overlap*) entre as curvas de LVGO e o HVGO, resultante do fraccionamento pobre associado, é resultante do facto destes produtos serem misturados originando VGO antes de seguirem para outra unidade, como foi visto no capítulo 2.

Tabela 7 – Factores de calibração utilizando a calibração actual e a nova calibração.

Factores de calibração		Secção				
		Vapor de topo	Destilado	LVGO	HVGO	RV
Eficiência da secção	Cal.actual	100	40	20	30	40
	Cal.nova					
Eficiência do stripper	Cal.actual	-	-	-	-	45
	Cal.nova					70
BIP	Cal.actual	1	1	1	1	1
	Cal.nova			0.98	1.06	1.48
Front Shape Factor	Cal.actual	1	1	1	1.25	1.20
	Cal.nova			0.98	1.26	1.32
Back Shape Factor	Cal.actual	1	1	1	0.81	0.95
	Cal.nova			1.10	0.90	1.20

²⁴ Segundo a KBC este procedimento é o que resulta de modo geral em melhores resultados.

Comparando os novos parâmetros de calibração com os correspondentes à calibração actual verifica-se que para o LVGO os parâmetros de calibração mantiveram-se praticamente inalterados com a excepção do *back shape factor* onde se verifica um ligeiro aumento que conduz a uma ligeira diminuição dos componentes pesados na fracção leve adjacente (destilado) e conseqüentemente das temperaturas do final da curva de destilação da mesma. O mesmo efeito é verificado com o HVGO, onde também há um ligeiro aumento no *back shape factor*, afectando o final da curva do LVGO, enquanto os restantes factores de calibração se mantêm praticamente iguais. Relativamente ao RV, a nova calibração apresenta um aumento em todos os factores de calibração, em que o aumento da eficiência do *stripper* e do *front shape factor* resulta numa diminuição da quantidade de componentes leves no produto e conseqüentemente num aumento das temperaturas do início da curva de destilação do RV, enquanto o aumento correspondente ao *back shape factor* leva a uma diminuição das temperaturas do final da curva de HVGO. Quanto ao BIP, como mostra a equação 4 apresentada na secção “Calibração automática”, este encontra-se relacionado com o VI, pelo que um aumento neste parâmetro resulta num fraccionamento previsto entre o HVGO e o RV mais pobre.

As figuras 32 à 36 apresentam as curvas de destilação reais e previstas através da simulação utilizando a calibração actual e a nova calibração para os dias estudados, dando-se ainda destaque aos locais das curvas cujo AD seja maior que 10°C e portanto mais relevantes para a discussão ao apresentar-se um “zoom” destas zonas. A refinaria de Sines apresenta uma grande diversidade na qualidade dos crudes processados, pelo que nestas figuras verificar-se-á que as alterações encontradas não dizem respeito sempre a mesma fracção ao longo dos diferentes conjuntos de dados (desvios não sistemáticos).

Na figura 32, referente ao dia 12/maio/2014, verifica-se que a nova calibração permite eliminar os desvios encontrados entre os valores reais e previstos nos pontos-chave 90-95% do destilado, passando de um desvio de 14°C para cerca de 5°C e 1°C respectivamente. Para o HVGO a nova calibração reduz o desvio encontrado no início da curva de 19°C para 2°C no ponto $T_{5\%}$ e de 12°C para 2°C no ponto $T_{10\%}$. A boa aderência aos dados reais apresentada pela calibração actual nas restantes zonas destas curvas é mantida.

Relativamente à curva de LVGO, a calibração actual apresenta um bom ajuste entre a curva de destilação real e a prevista o qual é mantido com a nova calibração.

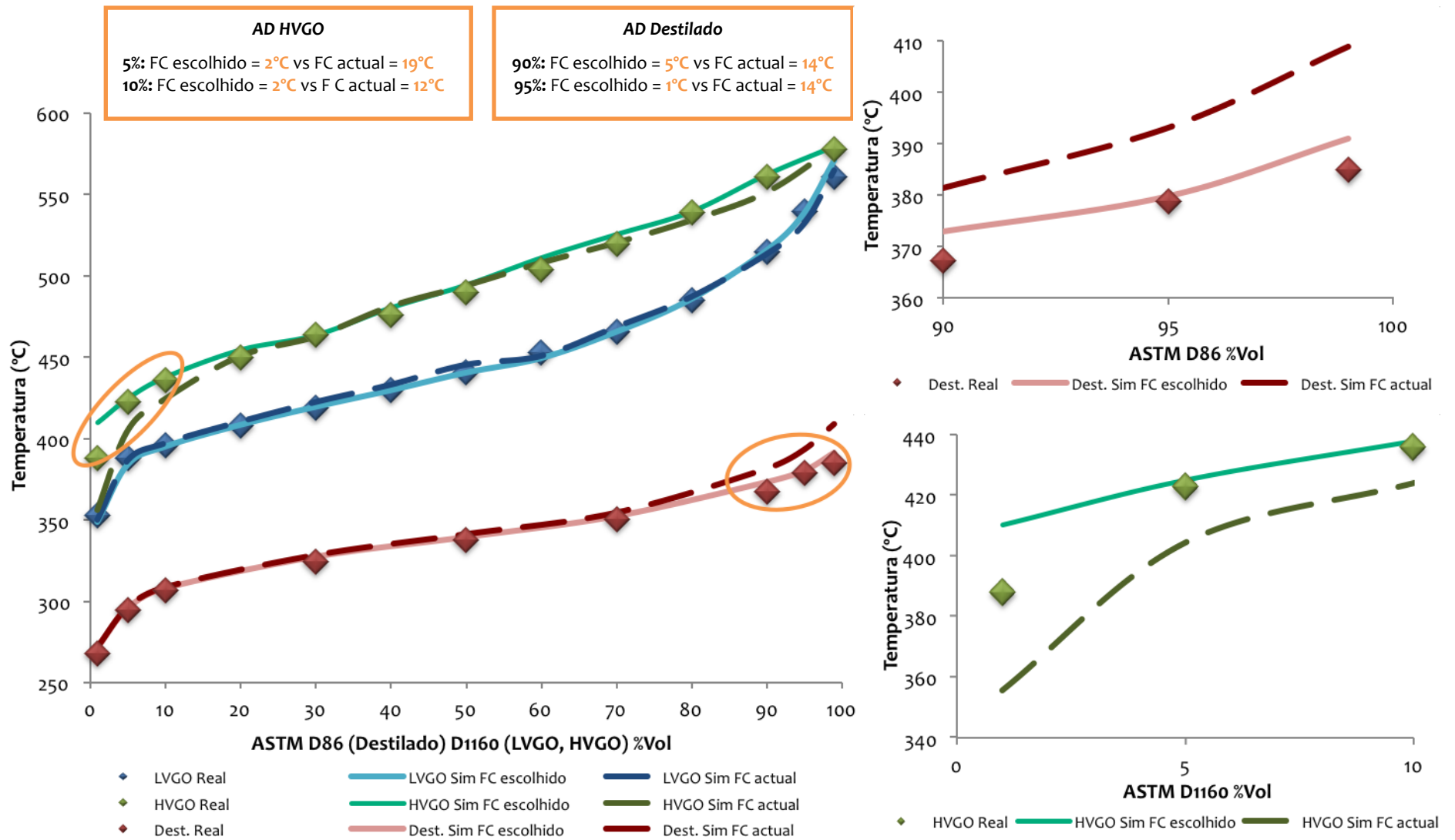


Figura 32 - Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 12/maio/2014.

A figura 33, referente ao dia 19/maio/2014, mostra um bom ajuste entre as curvas de destilação real e prevista de destilado e de LVGO com a calibração actual que se mantém nas curvas simuladas utilizando a nova calibração. Relativamente à curva de HVGO verifica-se que a nova calibração resulta numa melhoria nos pontos 5-10%, bem como nos 90-95%, levando a que esta curva passe de um desvio máximo nos pontos-chave de 32°C para 10°C.

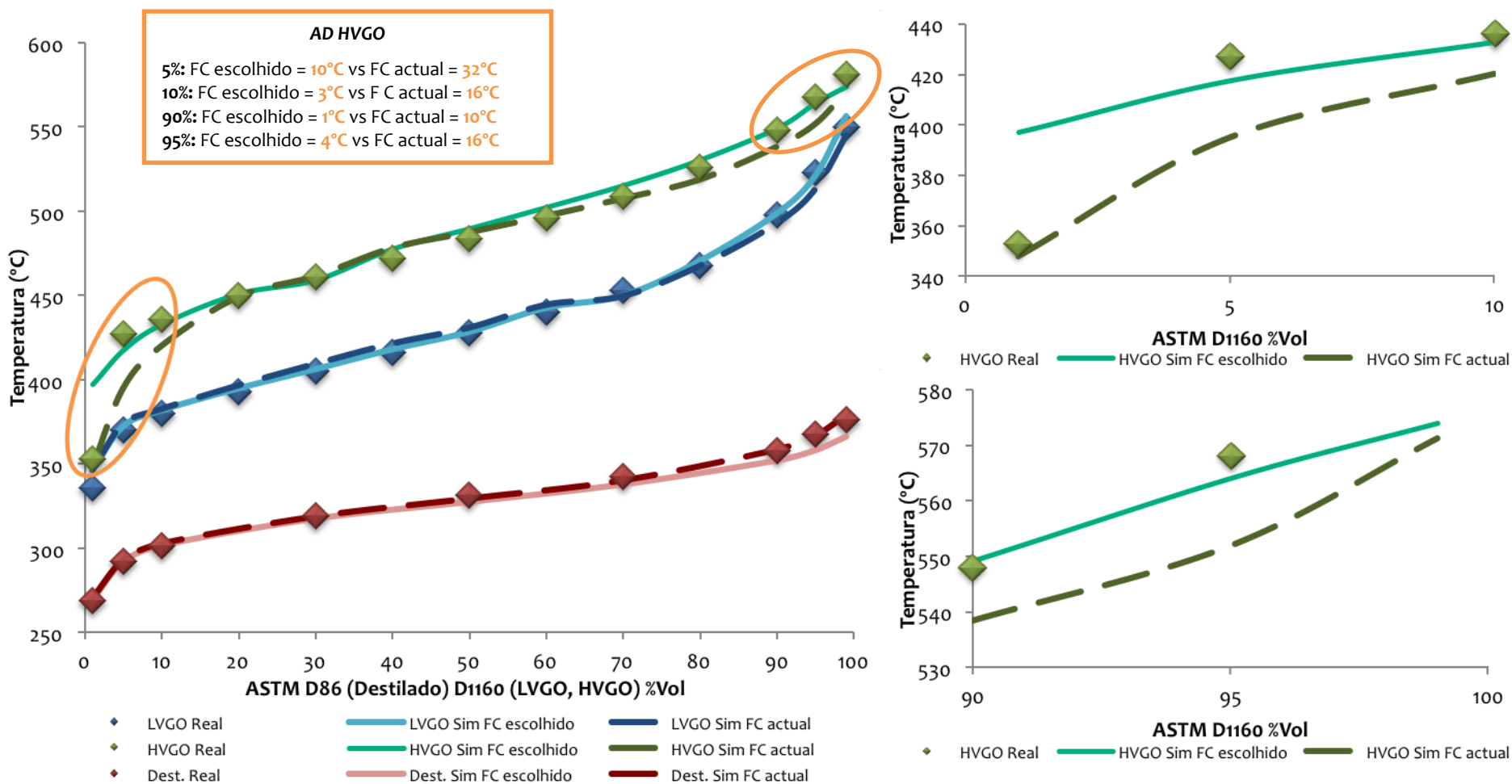


Figura 33 - Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 19/maio/2014.

Já para o dia 28/maio/2014, como mostra a figura 34, tem-se uma boa aderência aos dados reais na curva prevista de destilado, tanto com a calibração actual como a nova calibração. Relativamente à curva de LVGO verifica-se que a nova calibração leva a uma redução do desvio apresentado nos pontos 90-95% até 11°C. Já para o HVGO, a nova calibração resulta numa melhoria nos pontos 5-10% onde se verifica uma redução até 16°C relativamente à calibração actual.

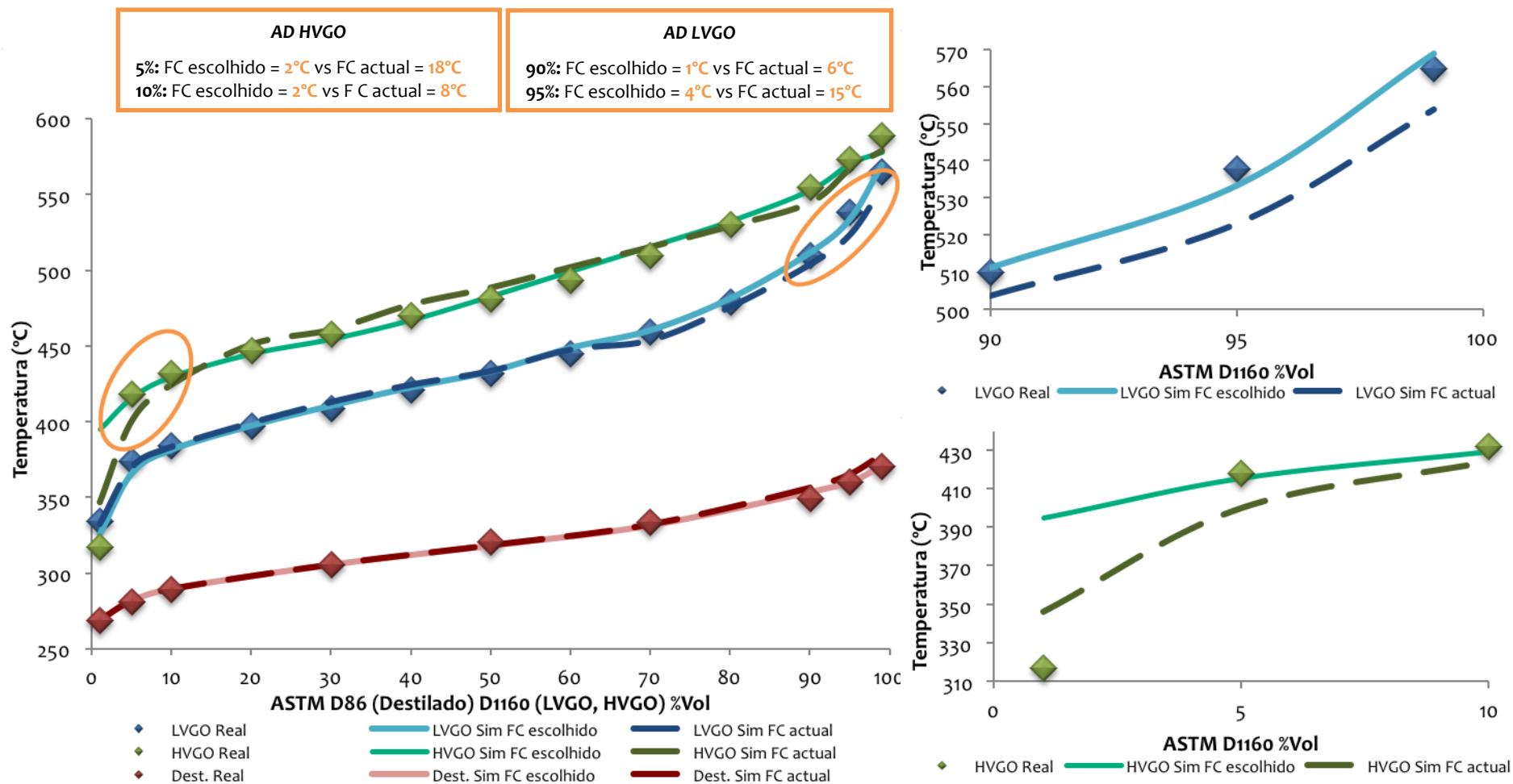


Figura 34 - Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 28/maio/2014.

A figura 35, referente ao dia 9/junho/2014, mostra novamente uma melhoria no final da curva de LVGO e no início da de HVGO com a nova calibração, reduzindo-se o desvio em até 5°C no LVGO e em até 17°C no HVGO. Relativamente à curva de destilado verifica-se uma ligeira melhoria na aderência dos pontos 90-95% relativamente à calibração actual, resultante de uma redução desvio apresentado nestes pontos de 7°C e 2°C respectivamente, e mantendo-se um bom ajuste nos restantes pontos, já verificado com a calibração actual.

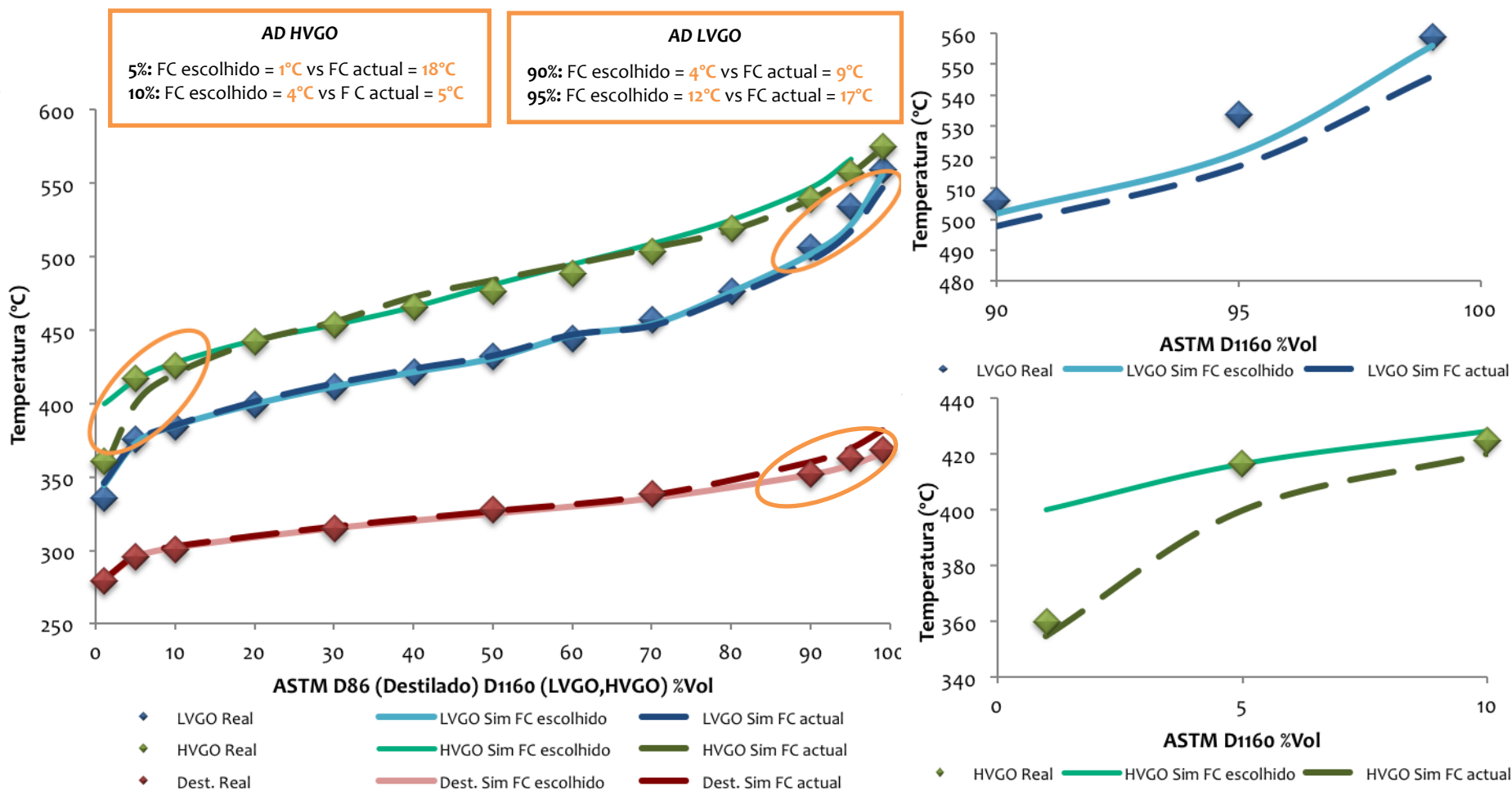


Figura 35 - Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 9/junho/2014.

Por fim, nas curvas referentes ao dia 7/julho/2014 apresentadas na figura 36, vê-se que a nova calibração leva a um melhor ajuste aos dados reais nos pontos 90-95% do destilado e 5-10% do HVGO. Para o destilado tem-se uma diminuição de 14°C no desvio entre o final da curva real e a prevista. Já para o HVGO, a nova calibração permite uma redução do desvio face aos dados reais em 22°C. Relativamente à curva de LVGO verifica-se uma qualidade consistente para a curva simulada considerando ambas calibrações.

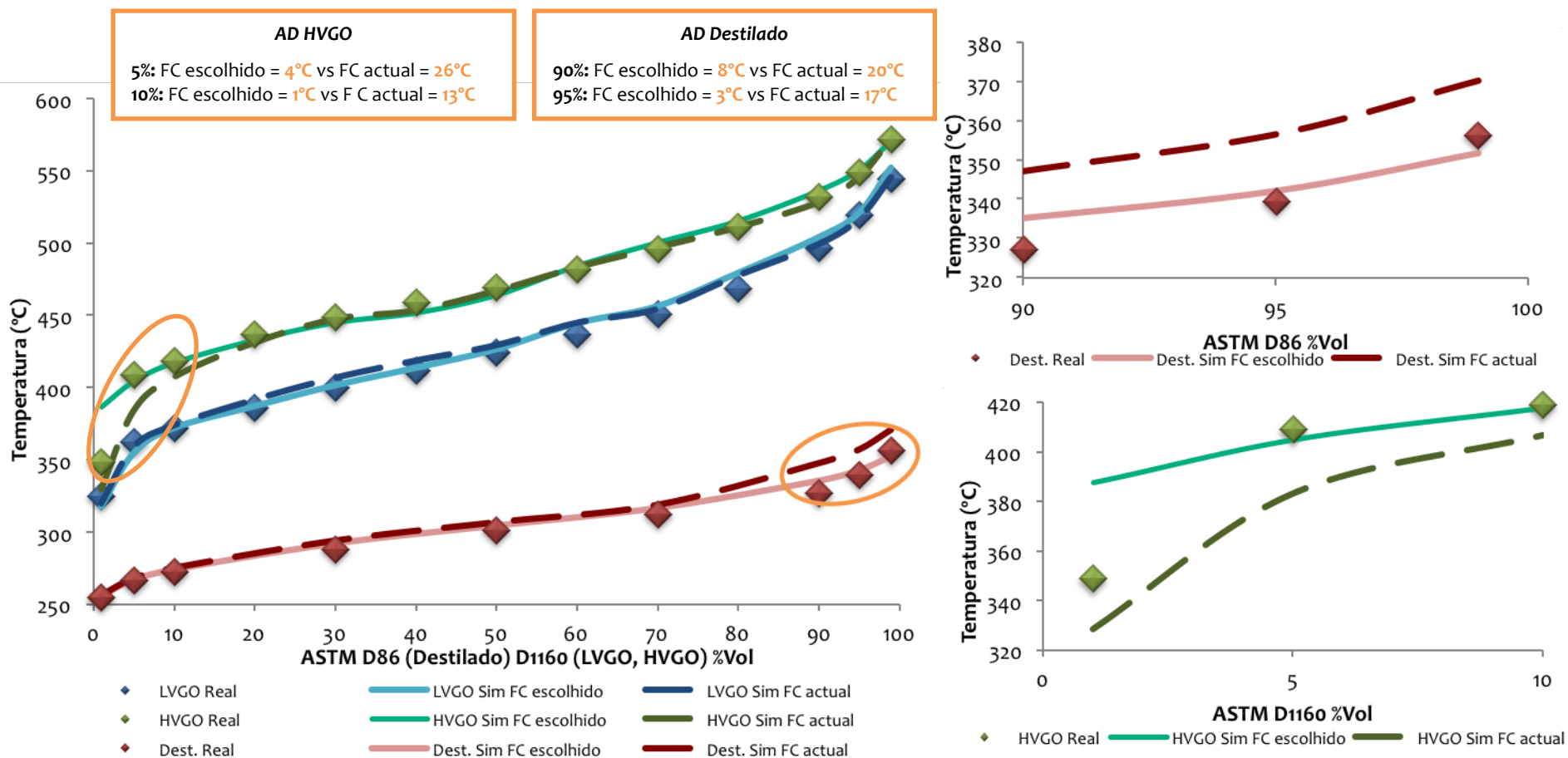


Figura 36 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes aos dados do dia 7/julho/2014.

A figura 37, por sua vez, mostra as densidades reais e simuladas considerando a calibração actual e a nova calibração. Nesta vê-se que os valores obtidos pela calibração actual mantêm-se praticamente inalterados ao utilizar a nova calibração, resultando nos dois casos em desvios médios²⁵ bastante inferiores aos 0.01 g/cm³ considerado aceitável pela Galp. Verifica-se ainda assim uma melhoria muito ligeira na aderência aos dados reais na densidade do destilado calculada com a calibração nova.

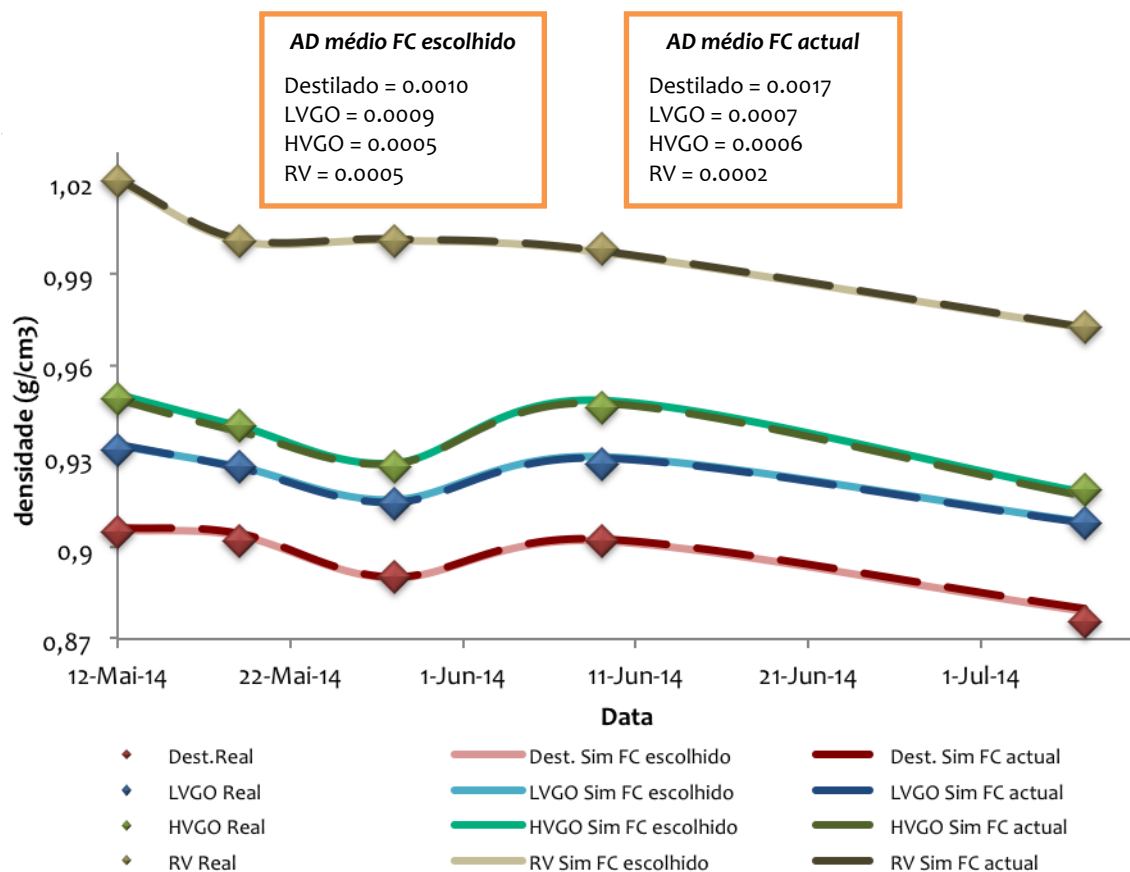


Figura 37 – Densidades reais vs simuladas.

Relativamente aos rendimentos dos produtos, como se pode observar na figura 38, tanto com a calibração actual como com a nova calibração apresentam uma aderência muito boa aos dados reais, obtendo-se desvios absolutos bastante inferiores aos 2 wt% considerados aceitáveis pela Galp.

²⁵ $AD_{médio} = \frac{1}{n} \sum |real - previsto|$

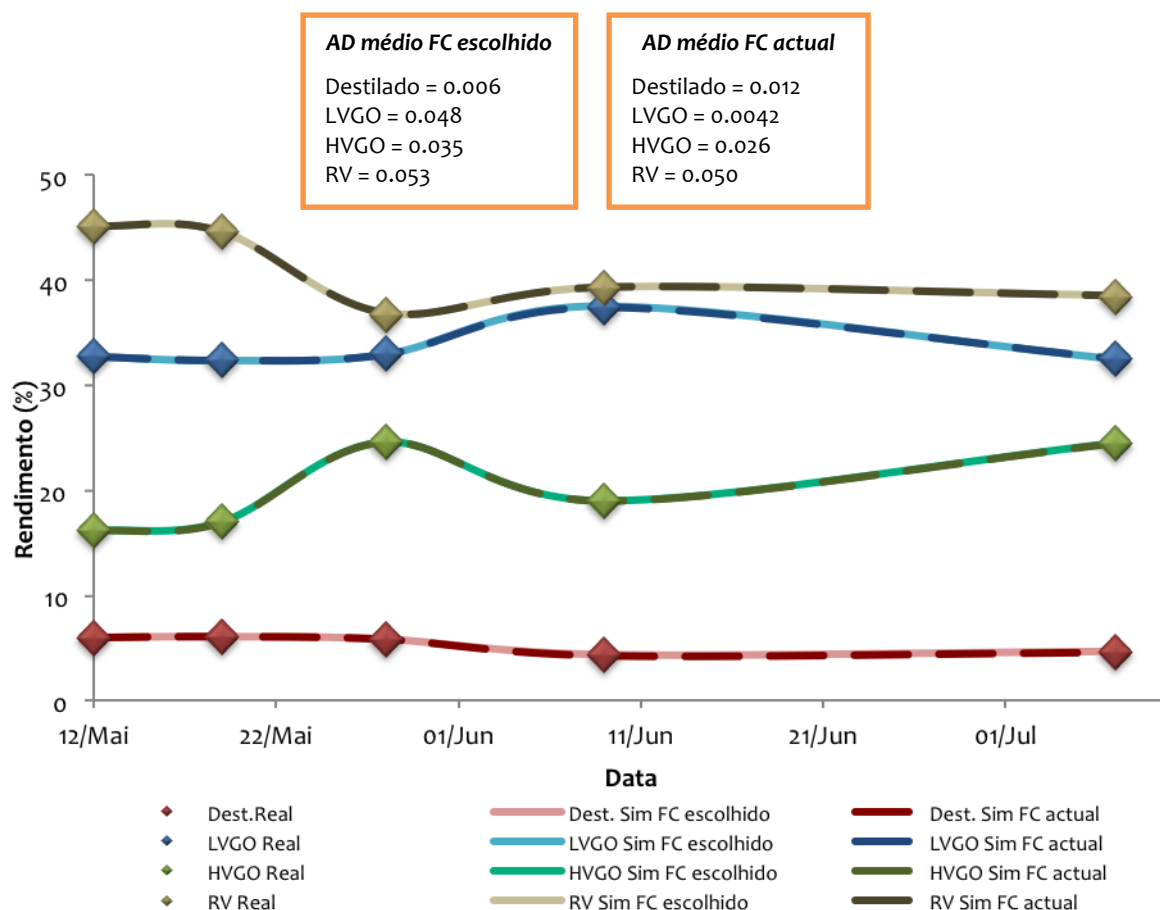


Figura 38 – Rendimentos reais vs simulados.

Por fim, quanto à viscosidade, a figura 39 apresenta os valores reais para o resíduo de vácuo e os valores previstos considerando, mais uma vez, a calibração actual e a nova calibração. Nesta figura verifica-se que a nova calibração permite ainda uma ligeira aproximação dos valores previstos aos reais, resultando num desvio médio que é cerca de metade do desvio médio obtido com a calibração actual.

Nota-se que a previsão das viscosidades para as fracções mais pesadas são de modo geral bastante difíceis de simular, obtendo-se em geral resultados imprecisos devido a sua dependência com a composição química (parafinas são mais viscosas que os aromáticos na mesma ordem de pontos de ebulição) e a instabilidade dos pseudo-componentes em representar com precisão a respectiva classe e estrutura química [42].

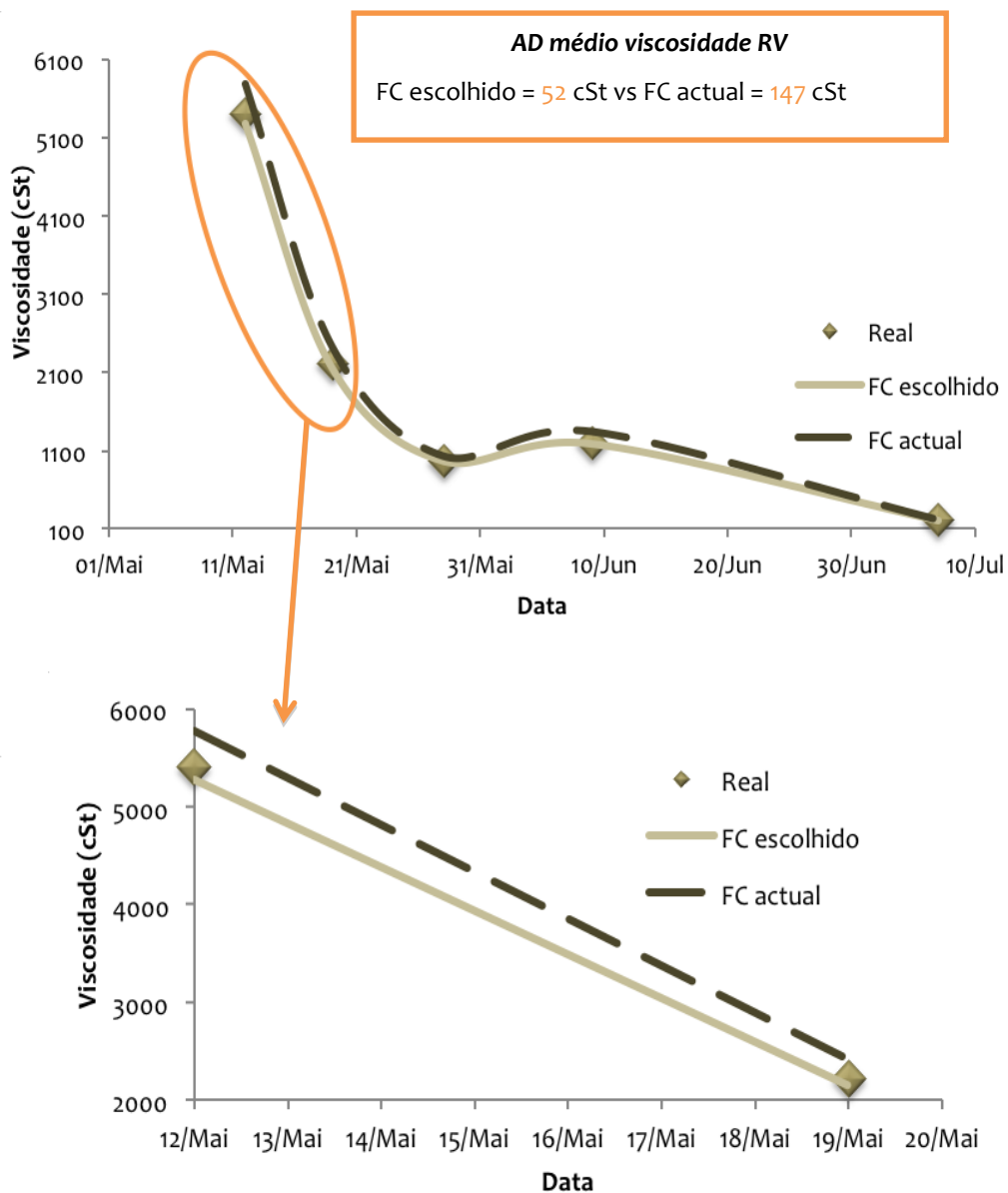


Figura 39 – Viscosidade do RV real vs simulada.

Pode-se assim concluir que o modelo construído em conjunto com os novos FC escolhidos resultam numa melhor representação da VDU II.

5. MODELO RIGOROSO PRATO-A-PRATO

O modelo prato-a-prato (T2T) é utilizado para a simulação rigorosa da operação de coluna, permitindo prever com precisão a performance detalhada da coluna, sendo portanto uma boa ferramenta de otimização e *troubleshooting* da unidade em estudo.

Todos os cálculos efectuados para a resolução do modelo de colunas T2T podem ser relacionados por um conjunto de equações que descrevem o balanço de massa, balanço entálpico, as relações de equilíbrio e equações tais como as que mostram a igualdade de composição ou temperatura, sendo também necessário definir as condições do processo ou especificações da coluna que devem ser garantidos pelo modelo [40]. A resolução destas equações é feita seguindo um procedimento de tentativa e erro, resultando assim uma coluna convergida de um conjunto de variáveis independentes como temperaturas do pratos, caudais, taxas de transferência de calor etc., que produzem uma solução para todas as equações da coluna com tolerâncias ou erros associados previamente definidos [44].

Em PS as colunas possuem um *sub-flowsheet*, que contém equipamentos e correntes não visíveis no *flowsheet* principal, onde se tem acesso às operações específicas da coluna (secção dos pratos, condensadores, revaporizadores, etc.) [40]. Na figura 40 encontra-se representado a relação entre o *sub-flowsheet* e o *flowsheet* principal.

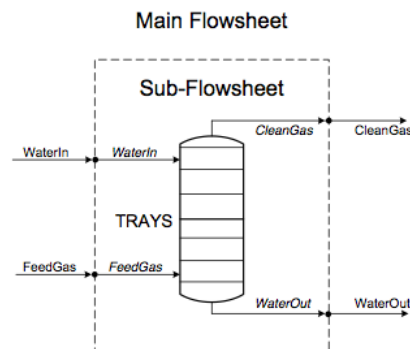


Figura 40 – Esquema da relação do sub-flowsheet de uma coluna com o flowsheet principal.

A utilização do *sub-flowsheet* na construção de modelos T2T abre muitas possibilidades, permitindo aumentar a complexidade da representação da coluna e ainda:

- que o utilizador faça alterações e se foque na coluna sem ser necessário recalculer o *flowsheet* inteiro;
- utilizar um modelo termodinâmico de previsão de propriedades diferente do *flowsheet* principal;
- instalar múltiplas colunas interconectadas, que o PS resolve em simultâneo, sem a necessidade de usar a operação de reciclagem.

5.1 Calibração

Modelos T2T são implementados utilizando o número de pratos teóricos, contudo sabe-se que numa coluna real as correntes de vapor e líquido que deixam um dado prato não estão em equilíbrio. Assim, de modo a obter-se resultados consistentes com os reais, ajusta-se o número de pratos teóricos em cada secção da coluna ou altera-se a eficiência de Murphree a fim de atingir o grau de separação observado na unidade em estudo e consequentemente a qualidade dos produtos.

Idealmente deve-se evitar a alteração da eficiência de Murphree pois em geral a composição do líquido em cada prato não é uniforme²⁶, especialmente para colunas de diâmetro elevado, podendo o mesmo se verificar para fase de vapor. Desta forma, a sua utilização deve ser restringida para casos em que para atingir o fraccionamento observado na unidade a secção deve ser representada por um prato (ou menos) ou nos casos em que a única correspondência aceitável para o fraccionamento observado se encontra entre dois pratos adjacentes [44],[45].

Eficiências menores que um podem potencializar o arrastamento de algum material pesado pela coluna, bem como, a existência de algum vapor nas correntes de saída [44].

5.2 Estruturação do modelo: Linha de transferência

A linha de transferência existente entre a saída da fornalha e a zona *flash* da coluna é uma linha horizontal que possui um grande diâmetro antes de entrar na zona *flash*, levando a que haja uma separação entre as fases líquida e de vapor. O líquido e vapor presentes nesta linha estão sob regime de fluxo estratificado²⁷, existindo uma transferência de massa e calor pobre, entre o vapor que flui horizontalmente na parte superior da linha e o líquido flui na parte inferior da mesma conforme mostra a figura 41.

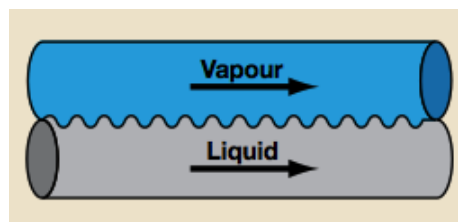


Figura 41– Representação do regime de fluxo estratificado na linha de transferência [34].

A fracção de vapor aumenta significativamente entre a saída da fornalha e a entrada da coluna devido à vaporização parcial do líquido, associada a uma diminuição de pressão ao longo da linha de transferência. Devido também a esta redução de pressão, o vapor tende a torna-se sobreaquecido à medida que se aproxima da zona *flash*.

²⁶ Como foi visto na secção 2.3.1.1, a eficiência de Murphree assume que a composição do líquido que se encontra num prato é uniforme, tendo este a mesma composição que o líquido que escorre para o prato inferior, bem como a do vapor que se está entre os pratos.

²⁷ É um padrão de fluxo no qual há variações de densidades de um ponto para o outro, ficando o fluido mais leve no topo e o mais pesado em baixo, e havendo uma mudança de densidades, por vezes brusca, na interface [43].

Na prática, o equilíbrio líquido-vapor não é atingido, uma vez que a separação de fases leva a que haja um deslizamento da fase líquida e a quantidade de vapor acaba por ser menor que a quantidade atingida se houvesse equilíbrio [38]. As altas velocidades atingidas na linha de transferência levam a que haja uma quantidade substancial de partículas líquidas arrastadas pelo vapor aquando da descarga da mistura na zona *flash*. A quantidade de partículas arrastadas pelo vapor da zona *flash*, que afectam a qualidade do HVGO, para além de depender da performance da zona *flash* (*nozzle* de entrada e dispositivo de alimentação) são também função da geometria da linha de transferência [37].

Para além disso, a linha de transferência leva a um aumento no caudal de *wash-oil* necessário para que o leito da secção de lavagem se mantenha devidamente molhado, uma vez que o vapor sobreaquecido ao entrar na secção de lavagem tende a vaporizar o *wash-oil* que flui pelo leito abaixo [34],[36].

A representação da linha de transferência é assim essencial para a modelação prato-a-prato de uma coluna de destilação, de modo a ter-se em conta as não-idealidades associadas. Um modelo sem esta representação pode prever um rendimento de VGO com um excesso de 3-6 wt% (relativamente ao total de crude) e um caudal de *wash-oil* com um défice que pode chegar a 300% , podendo levar à formação de coque no leito da secção de lavagem [34], [35].

5.3 Modelação da VDU II

5.3.1 Dados Requeridos

Como foi mencionado no capítulo anterior, a Galp trabalha com uma grande variedade de qualidade de crudes e associado a estes diferentes condições operatórias, o que no caso da VDU II pode levar a utilização ou não do RV produzido na unidade de vácuo I como corrente de *quench*. Nota-se que, como foi visto no capítulo 2, no caso não existir caudal de RV da unidade de vácuo I o arrefecimento do RV produzido pela VDU II é assegurado por um permutador de calor.

Assim, decidiu-se fazer um modelo de simulação prato-a-prato para cada uma destas situações. Para este efeito foram utilizados dois conjuntos de dados referentes aos dias 4/agosto/2014 e 11/agosto/2014, tendo sido escolhido estes conjuntos de dados após análise dos resultados obtidos pelo modelo DISTOP. O primeiro conjunto de dados, correspondente ao dia 4/agosto/2014, será utilizado para a construção do modelo em que o arrefecimento do RV é representado fora da coluna (caso 1), como já acontecia no modelo DISTOP. Por sua vez, o conjunto de dados equivalente ao dia 11/agosto/2014 serão aplicados no modelo em que se introduz o RV de *quench* como uma segunda corrente de alimentação (caso 2), correspondente ao RV da unidade de vácuo I cuja curva de destilação é neste caso conhecida.

Para a construção destes modelos T2T, para além dos dados já requeridos na construção do modelo DISTOP, foi necessário recolher informação relativa à temperatura e pressão de entrada na fornalha, de modo a simular-se o efeito da linha de transferência. Foi também necessário utilizar o caudal de destilado que serve como refluxo ao leito de fraccionamento, o caudal de HVGO utilizado como fluido de lavagem e o caudal de *wash-oil* que é recirculado à fornalha.

5.3.2 Caso 1: *quench* do resíduo de vácuo representado fora da coluna

5.3.2.1 Construção do modelo

Como foi mencionado anteriormente, a construção de modelos T2T é baseada em pratos teóricos. Contudo, as altas velocidades do vapor e os baixos caudais de líquido associados a uma coluna sob vácuo fazem com que a performance destas colunas se desvie do que é previsto por um equilíbrio líquido-vapor [42]. A distribuição dos produtos numa coluna de vácuo acaba por depender mais da composição do RAT do que da extensão do fraccionamento, pelo que a construção de um modelo T2T deve ser feita considerando um número pequeno de pratos teóricos [30].

Assim, o primeiro passo para a construção do modelo T2T foi adaptar a configuração do modelo DISTOP, obtendo-se a configuração apresentada na tabela 8. Esta adaptação encontra-se fundamentada no número de pratos recomendados pela KBC para cada secção da coluna [44].

Tabela 8 – Configuração inicial da VDU II.

Secções	Pratos
Leito de Destilado	1-2
Leito de Fraccionamento	3-4
Leito de LVGO	5-6
Leito de HVGO	7-8
Secção de Lavagem	9-10
Zona Flash	11
Secção de Stripping	12-13

Com esta configuração e utilizando os dados do dia 4/agosto/2014 procurou-se atingir uma solução para a coluna. Para tal, foi necessário introduzir todas as variáveis (“specs”) que se possui no separador “monitor page”, permitindo comparar facilmente o valor real com o valor calculado pelo modelo como mostra a figura 42. Estas variáveis incluem:

- Temperaturas dos pratos;
- Caudais, densidades, viscosidade e pontos-chave das curvas de destilação dos produtos;
- Grau de fraccionamento entre os produtos (*gaps/overlaps*), não tendo sido considerado o relativo ao destilado/LVGO pois se tratam de dois tipos distintos de teste de destilação;
- Caudais, queda de temperatura e taxa de transferências de calor dos refluxos circulantes;

- Pumpdowns²⁸;
- Caudal de wash-oil que é recirculado à fornalha.

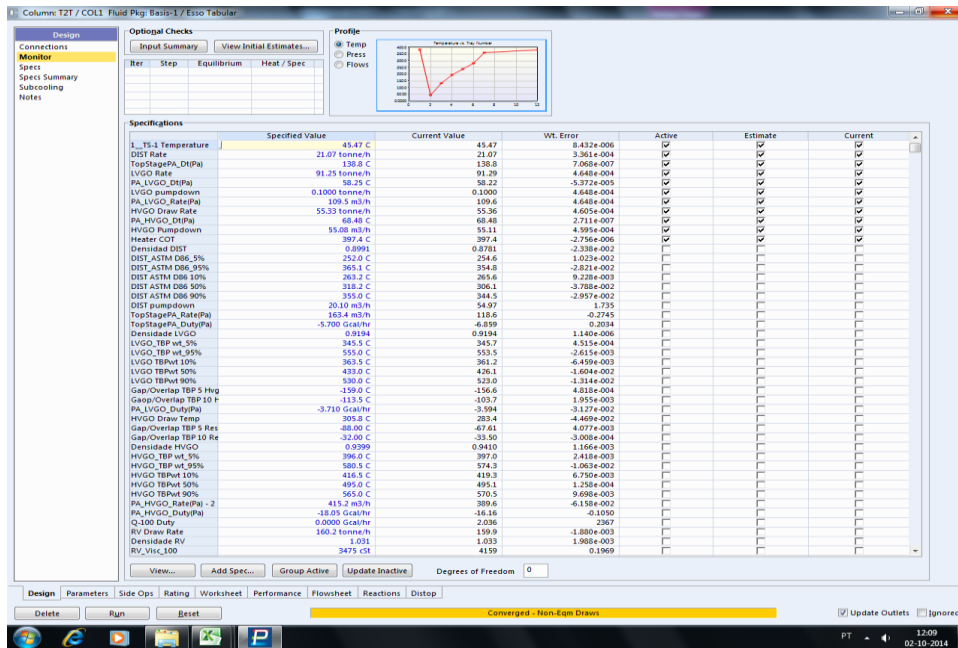


Figura 42 – Monitor page.

É de referir, por um lado, que os pumpdowns correspondem a correntes de saída com refluxo interno e por outro, que o wash-oil recirculado (*slop-wax*) representa o *overflow*, tendo sido necessário introduzir uma corrente de calor na zona *flash* de modo a garantir que este atingisse a temperatura da secção. Estas variáveis foram definidas internamente como caudal volumétrico de líquido do andar correspondente, como se pode ver nas figuras 43 [42].

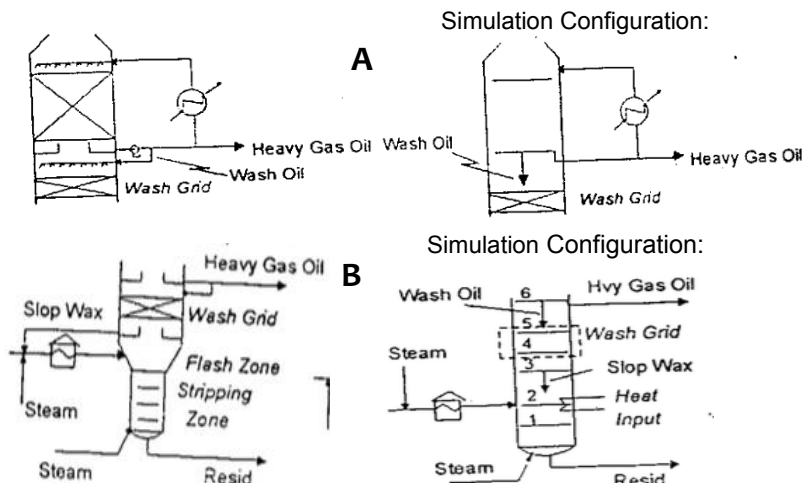


Figura 43 – Simulação de um pumpdown (A) e simulação do wash-oil que é recirculado à fornalha (B) [42].

²⁸ Pumpdown é o caudal que volta para a coluna abaixo do prato onde é retirado o produto, ou seja corresponde ao caudal que não é arrefecido pelo PA nem vai para o produto final, de modo a garantir que o caudal mínimo de líquido requerido seja respeitado evitando assim formação de coque.

Depois de introduzida toda a informação no “monitor page” é necessário escolher as variáveis que o modelo deve utilizar para os seus cálculos e que vão garantir a convergência da coluna ou seja a solução de todas as equações matemáticas que descrevem a coluna.

Attingir a convergência de uma coluna T2T não é um processo simples, especialmente numa coluna sob vácuo pois as zonas com baixo caudal de líquido causam problemas de convergência. A escolha das variáveis é um passo importante, uma vez que existem variáveis que levam a uma convergência mais fácil do que outras, como é o caso da variação de temperatura nos refluxos circulantes face à taxa de transferência de calor associada aos mesmos [44].

Para além disso, a resolução da coluna depende do trajecto dado às variáveis, isto é algumas variáveis só convergem se iniciarem com uma solução diferente. Desta forma, torna-se necessário começar com valores muito pequenos nas variáveis escolhidas e ir fazendo pequenas alterações até atingir o valor desejado, começando pelas variáveis que dizem respeito ao topo da coluna até às do fundo.

Após obter uma solução para a coluna, simulou-se então a linha de transferência no *sub-flowsheet*, representando-se a queda de pressão associada a esta linha e a separação existente entre a fase líquida e a de vapor como apresentado na figura 44. Deste modo, as condições de saída do forno são calculadas ao introduzir-se um valor de queda de pressão, o que permite adicionar a temperatura de saída do forno como *spec* da coluna. Segundo a KBC, a queda de pressão na linha de transferência destas colunas é geralmente cerca de 15 kPa.

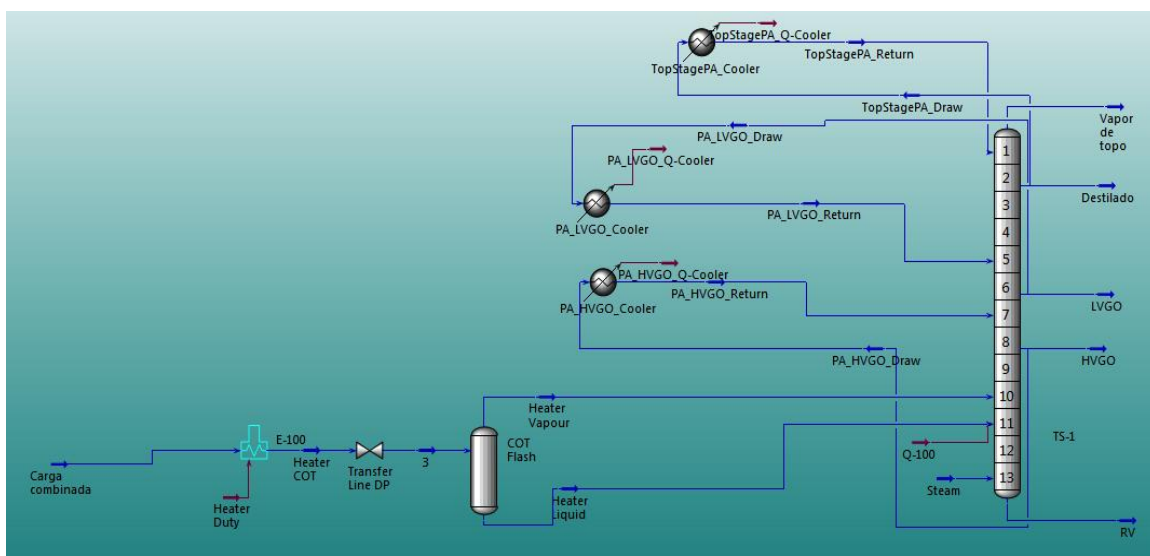


Figura 44 - Sub-flowsheet do modelo prato-a-prato.

De seguida foi necessário calibrar a coluna, uma vez que o modelo se encontrava a prever um fraccionamento melhor do que na realidade acontece na VDU II, em especial para o LVGO e HVGO, como se pode ver na figura 45 pelo ajuste encontrado das curvas simuladas aos dados reais. Nesta figura verifica-se uma má aderência aos dados reais ao longo de toda a extensão da curva de destilação de HVGO, enquanto para o destilado e para o LVGO têm-se uma boa aderência até ao meio da curva (50%) onde começa-se a observar um aumento gradual do desvio aos dados reais, sendo este aumento muito mais acentuado para o LVGO do que para o destilado. A curva do RV prevista, por sua vez, possui em geral um bom ajuste aos

dados reais, com a excepção dos pontos seus pontos iniciais (1% e 5%) onde se tem um desvio mais elevado (-172°C e 21°C).

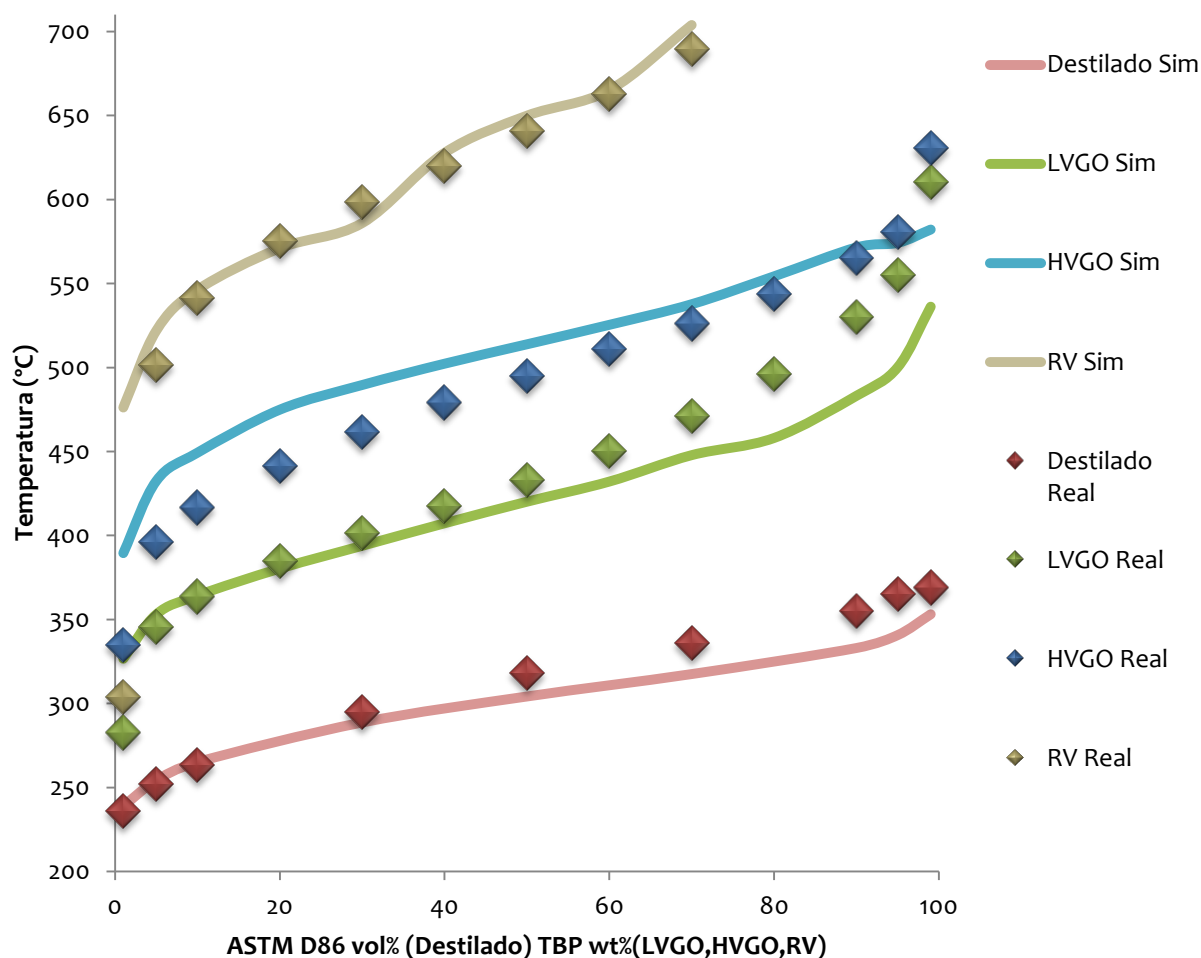


Figura 45 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes ao dia 4/agosto/2014.

O desvio ao fracionamento observado na unidade pode também ser verificado através dos valores relativos ao grau de fracionamento (*gap/overlap*) apresentados na tabela 9, verificando-se que o modelo calcula valores inferiores aos reais e onde o *overlap* entre o HVGO e o LVGO apresenta um desvio de 92°C enquanto o relativo ao RV/HVGO apresenta um desvio de 23°C.

Na tabela 9 vê-se ainda que o modelo prevê uma temperatura bastante inferior para o destilado e para o resíduo de vácuo, com um desvio aos dados reais de 47°C e 102°C respectivamente, podendo-se ainda observar desvios nos caudais de refluxo circulante de destilado e de HVGO (de 33 m³/h e 144 m³/h respectivamente) bem como nas respectivas taxas de transferência de calor (de 2 Gcal/h e 6 Gcal/h respectivamente) e no *pumpdown* associado ao destilado (de 49 m³/h).

Tabela 9 – Condições operatórias da coluna.

		Real	1ª Solução	Desvio absoluto	
Caudais de saída (ton/h)		Destilado	21.07	21.07	0.00
		LVGO	91.25	91.25	0.00
		HVGO	55.33	55.33	0.00
		RV	160.18	160.07	0.11
Refluxos Circulantes	Caudais (m³/h)	Destilado	163.43	130.82	32.61
		LVGO	109.48	109.50	0.02
		HVGO	415.21	270.90	144.31
	Taxa de Transferência de calor (Gcal/h)	Destilado	5.70	7.52	1.82
		LVGO	3.71	3.60	0.11
		HVGO	18.05	11.82	6.23
	ΔT (°C)	Destilado	139	139	0
		LVGO	58	58	0
		HVGO	68	68	0
Pumpdowns		Destilado	20.10	68.93	48.83
		LVGO	0.10	0.10	0.00
		HVGO	55.08	55.08	0.00
Caudal de wash-oil recirculado (m³/h)		17.78	12.76	5.02	
Temperatura (°C)		Saída da fornalha	397	397	0
		Topo	45	45	0
		Saída de Destilado	178	131	47
		Saída de LVGO	244	243	2
		Saída de HVGO	306	320	14
		Saída de RV	325	223	102
Gap/Overlap (°C)		T_{5%} HVGO-T_{95%} LVGO	-159	-67	92
		T_{10%} HVGO-T_{90%} LVGO	-114	-34	80
		T_{5%} RV-T_{95%} HVGO	-88	-65	23
		T_{10%} RV-T_{90%} HVGO	-32	-31	1

A tabela 10, por sua vez, apresenta os valores reais e previstos da densidade dos diferentes produtos e da viscosidade do RV calculadas a duas temperaturas (100°C e 135°C). Nesta é possível constatar uma boa aderência aos dados reais nas densidades calculadas, notando-se no entanto um desvio um ordem de grandeza superior para o destilado. Relativamente à viscosidade, tendo em conta as limitações da sua simulação mencionadas no capítulo 4, verifica-se um resultado aceitável para 135°C, enquanto para viscosidade a 100°C deve-se procurar diminuir o desvio encontrado de 827 cSt.

Tabela 10 – Densidade e viscosidade dos produtos.

Propriedades		Real	1ª Solução	Desvio absoluto
Densidade (g/cm ³)	Destilado	0.8991	0.8763	0.0228
	LVGO	0.9194	0.9143	0.0051
	HVGO	0.9399	0.9493	0.0094
	RV	1.0306	1.0331	0.0025
Viscosidade RV (cSt)	100°C	3475	4302	827
	135°C	411	486	75

A calibração de uma coluna T2T é um longo processo iterativo. Para cada secção da VDU II foi necessário alterar o número de pratos ideais avaliando-se o efeito correspondente nos resultados do modelo, de modo a atingir-se o fraccionamento observado. De forma geral, verificou-se que retirar um prato de uma secção leva a uma diminuição do *overlap* entre os respectivos produtos em cerca de 5°C.

No entanto, para atingir o formato da curva do HVGO foi necessário alterar a eficiência de prato nesta secção (para 0.8), uma vez que mesmo com 1 prato teórico os pontos-chave da curva calculada continuava afastados dos reais. Nota-se que com a alteração desta eficiência há também uma aproximação significativa da curva prevista de LVO à curva real.

Salienta-se ainda que durante a calibração foi necessário considerar a secção de *stripping* como uma unidade fora da coluna, de modo a ajustar as propriedades do RV e o grau de fraccionamento entre o HVGO e o RV aos dados da VDU II. A configuração equivalente ao modelo final calibrado é apresentada na figura 46 e 47.

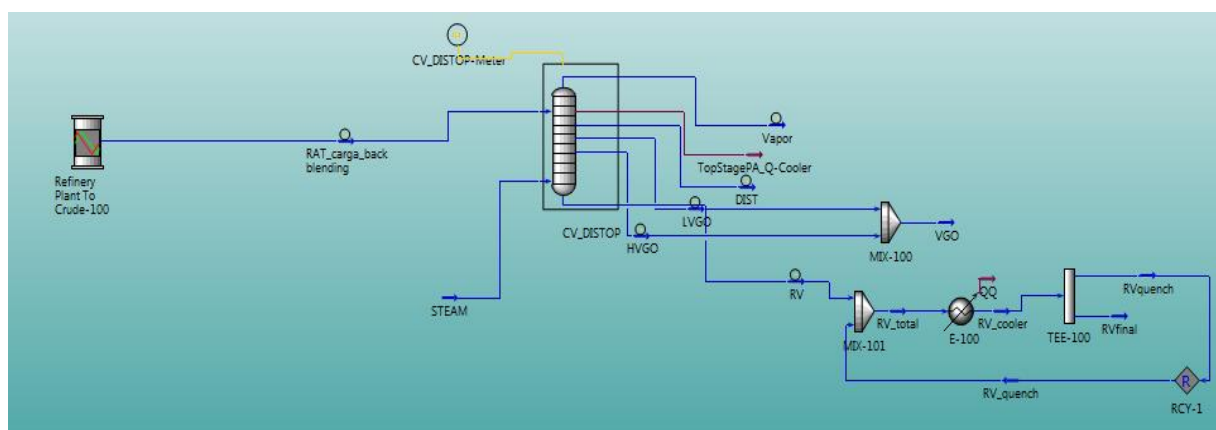


Figura 46 – Configuração final do modelo T2T utilizando os dados referentes ao dia 4/agosto/2014: flowsheet principal.

Na figura 47 encontrando-se em destaque a zona correspondendo à secção de *stripping*, onde a fase líquida decorrente do separador *flash* da linha de transferência e o *overflow* da coluna principal entram no respectivo separador e onde a fase de vapor resultante retorna à coluna.

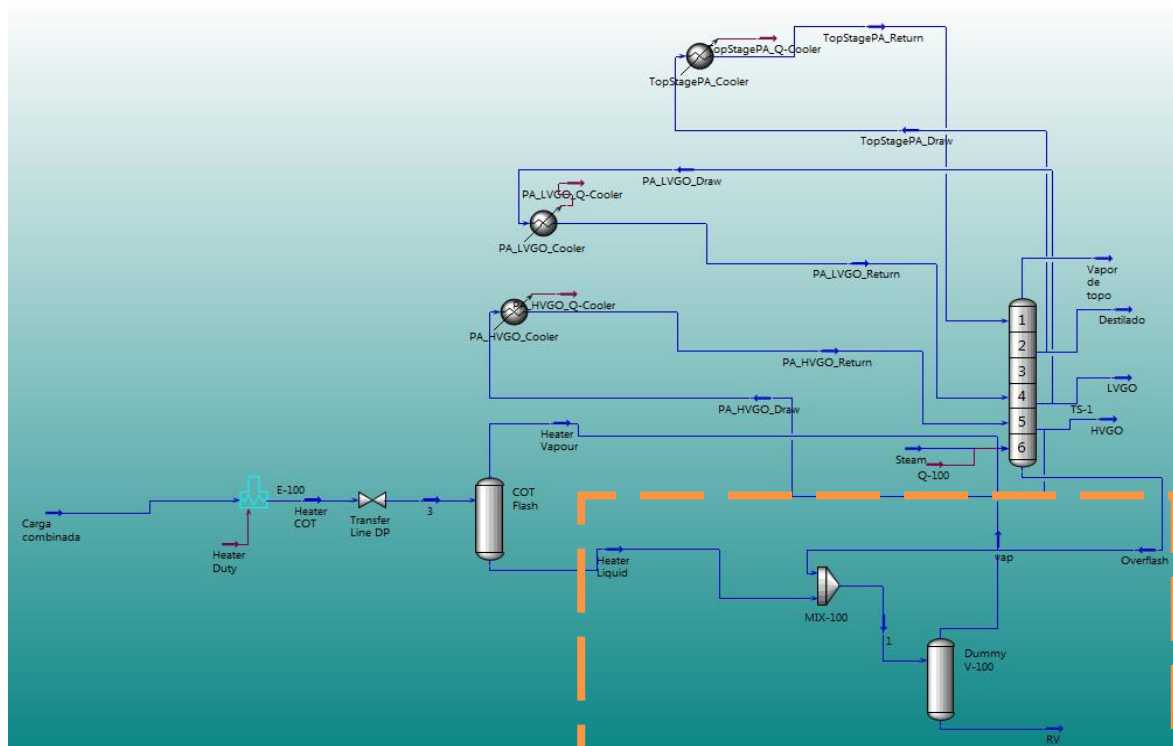


Figura 47 – Configuração final do modelo T2T utilizando os dados referentes ao dia 4/agosto/2014: sub-flowsheet.

5.3.2.2 Resultados e discussão

A configuração final escolhida para o modelo corresponde ao melhor compromisso encontrado entre os valores calculados relativos às condições operatórias da coluna e à qualidade dos produtos (curva de destilação, densidade e viscosidade). Nesta secção avaliar-se-á o ajuste aos dados reais das condições operatórias da coluna, bem como das qualidade dos produtos comparando-se ainda o modelo antes e depois da sua calibração.

Na figura 48 representa-se as curvas de destilação reais e simuladas antes e depois da calibração do modelo (Sim vs Sim tuning), onde é possível verificar-se um claro melhoramento no ajuste do final das curvas de destilado e de LVGO, bem como em toda a extensão da curva de HVGO, traduzido como foi visto pela alteração da eficiência do prato correspondente, e ainda uma aproximação ligeira aos dados reais no início da curva de RV. Relativamente ao final das curvas de destilado e LVGO têm-se uma redução do desvio médio nestes pontos de cerca de 13°C e 34°C, respectivamente, enquanto o início da curva do RV apresenta uma redução média de 26°C. Em relação a curva de HVGO há uma redução do desvio médio em cerca de 16°C.

Assim, como mostra esta figura, as curvas de destilação previstas após a calibração do modelo apresentam uma boa aderência aos dados reais.

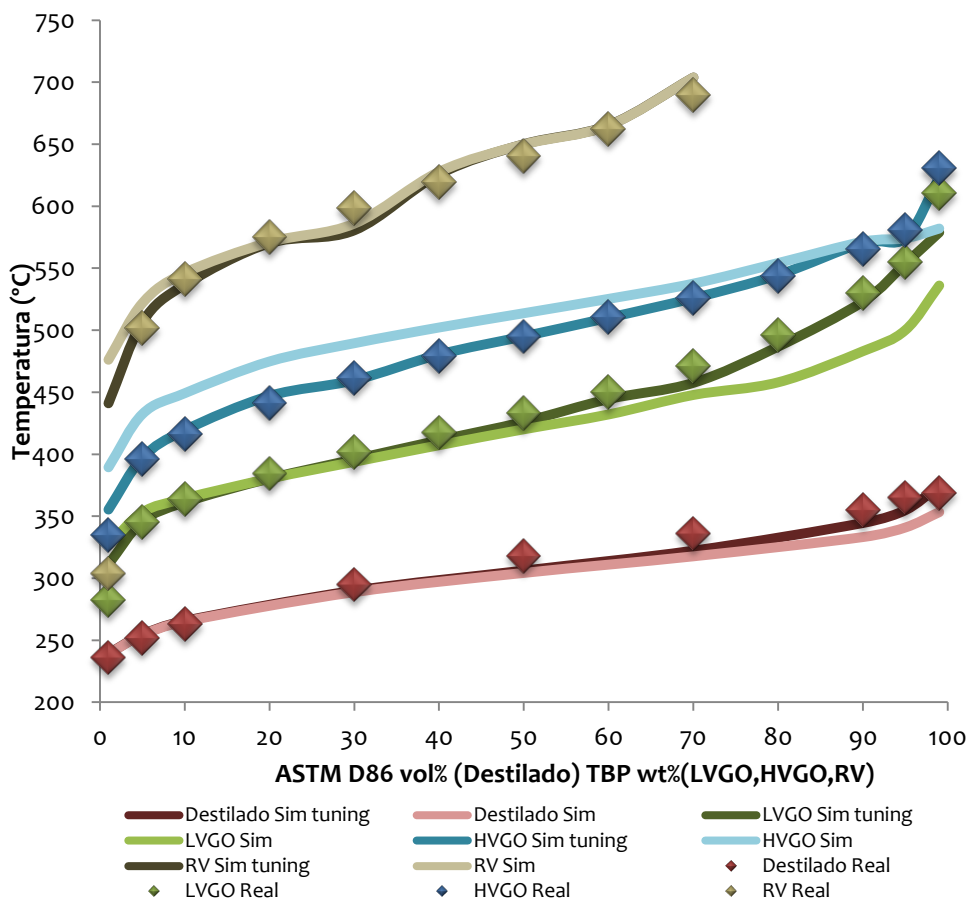


Figura 48 – Curvas de destilação reais vs simuladas antes e depois da calibração.

Nas tabelas 11 e 12 apresentam-se os resultados do modelo antes e depois da calibração com o respectivo desvio aos dados reais, verificando-se também uma melhoria no ajuste do modelo.

Na tabela 11 pode-se ver uma redução do desvio do grau de fracionamento entre o LVGO e o HVGO de 92°C para 2°C, enquanto o relativo ao RV/HVGO apresenta um desvio de 20°C. Verifica-se ainda uma aproximação das temperaturas calculadas pelo modelo, onde para o destilado tem-se uma redução do AD de 47°C para 25°C enquanto para o RV este passa de 102°C para 58°C. Nota-se que relativamente a temperatura do RV deve-se ter em consideração que o arrefecimento resultante do *quench* é representado fora da coluna.

Ainda na tabela 11 observa-se uma clara melhoria na simulação, após a calibração, no caudal de refluxo circulante de HVGO e na respectiva taxa de transferência de calor, bem como na taxa de transferência de calor relativa ao destilado e no *pumpdown* associado a este, ainda que ligeiramente.

Por outro lado, constata-se um aumento no desvio do caudal de refluxo circulante de destilado (de 33 m³/h para 45 m³/h), encontrando-se este provavelmente relacionado com o fecho do balanço de entálpico da coluna de modo a garantir que a temperatura do topo se mantenha a mesma. Nota-se que os desvios encontrados resultam da compensação feita pelos cálculos do modelo de modo a que este consiga atingir os valores das variáveis escolhidas para a resolução da coluna (variáveis fixadas).

É assim possível verificar-se que foi conseguido um bom compromisso entre os desvios encontrados nas variáveis da coluna após a calibração, de modo a obter-se a melhor representação possível com a informação disponível.

Tabela 11 – Condições operatórias da coluna.

		Real	1ª Solução	Desvio absoluto	Modelo calibrado	Desvio absoluto	
Caudais de saída (ton/h)		Destilado	21.07	21.07	0.00	21.08	0.01
		LVGO	91.25	91.25	0.00	91.29	0.04
		HVGO	55.33	55.33	0.00	55.36	0.03
		RV	160.18	160.07	0.11	159.92	0.26
Refluxo circulante	Caudais (m³/h)	Destilado	163.43	130.82	32.61	118.58	44.85
		LVGO	109.48	109.50	0.02	109.51	0.03
		HVGO	415.21	270.90	144.31	390.09	25.12
	Taxa de Transferência de calor (Gcal/h)	Destilado	5.70	7.52	1.82	6.85	1.15
		LVGO	3.71	3.60	0.11	3.59	0.12
		HVGO	18.05	11.82	6.23	16.17	1.88
	ΔT (°C)	Destilado	139	139	0	139	0
		LVGO	58	58	0	58	0
HVGO		68	68	0	68	0	
Pumpdowns (m³/h)		Destilado	20.10	68.93	48.83	54.98	34.88
		LVGO	0.10	0.10	0.00	0.10	0.00
		HVGO	55.08	55.08	0.00	55.10	0.02
Caudal de wash-oil recirculado (m³/h)		17.78	12.76	5.02	11.97	5.81	
Temperatura (°C)		Saída da fornalha	397	397	0	397	0
		Topo	45	45	0	45	0
		Saída de Destilado	178	131	47	133	25
		Saída de LVGO	244	243	2	239	6
		Saída de HVGO	306	320	14	283	22
		Saída de RV	325	223	102	383	58
Gap/Overlap (°C)		T_{5%} HVGO-T_{95%} LVGO	-159	-67	92	-157	2
		T_{10%} HVGO-T_{90%} LVGO	-114	-34	80	-104	10
		T_{5%} RV-T_{95%} HVGO	-88	-65	23	-68	20
		T_{10%} RV-T_{90%} HVGO	-32	-31	1	-34	2

Por sua vez, na tabela 12 verifica-se um bom ajuste das densidades calculadas para os produtos, contudo, ainda que se tenha conseguido reduzido ligeiramente o seu AD após a calibração, continua-se a ter um desvio para a densidade do destilado bastante superior em relação aos restantes. O modelo encontra-se a prever um destilado ligeiramente mais leve do que na realidade é obtido na coluna, o que provavelmente resulta do desvio obtido na temperatura de saída deste produto.

Relativamente à viscosidade observa-se uma redução no desvio associado a esta propriedade medida tanto a 100°C como a 135°C.

Tabela 12 – Densidade e viscosidade dos produtos.

Propriedades		Real	1ª Solução	Desvio absoluto	Modelo calibrado	Desvio absoluto
Densidade (g/cm ³)	Destilado	0.8991	0.8763	0.0228	0.8783	0.0208
	LVGO	0.9194	0.9143	0.0051	0.9218	0.0024
	HVGO	0.9399	0.9493	0.0094	0.9370	0.0029
	RV	1.0306	1.0331	0.0025	1.0326	0.0020
Viscosidade RV (cSt)	100°C	3475	4302	827	4148	673
	135°C	411	486	75	473	62

5.3.3 Caso 2: quench do resíduo de vácuo como segunda alimentação

5.3.3.1 Construção do modelo

Com a configuração obtida após a calibração do modelo da VDU II apresentada na secção anterior, utilizou-se então os dados correspondentes ao dia 11/agosto/2014. Para este conjunto de dados foram realizados análises do RV da unidade da vácuo I, tornando assim possível simular esta corrente no modelo T2T como uma segunda corrente de alimentação, e não apenas representar o arrefecimento resultante desta como feito até aqui.

Nota-se que devido a introdução da corrente de quench foi necessário algum aprimoramento do modelo. Por um lado, a linha de transferência teve que passar para o flowsheet principal pois com a introdução desta corrente a coluna deixava de convergir. Por outro, foi necessário aumentar o número de pratos ideais correspondentes à secção de destilado, de modo a ajustar o seu fraccionamento.

Para além disto, de modo a atingir o valor do caudal de wash-oil recirculado, foi necessário que a configuração final do modelo reflectisse o material pesado que foi arrastado pelos vapores da zona flash que constituem esse wash-oil. A configuração final é apresentada na figura 49 e 50, encontrando-se em destaque a corrente equivalente ao RV de quench, bem como a zona correspondente ao encaminhado de uma fracção de resíduo para a secção de lavagem, de modo a simular o material arrastado pelo wash-oil.

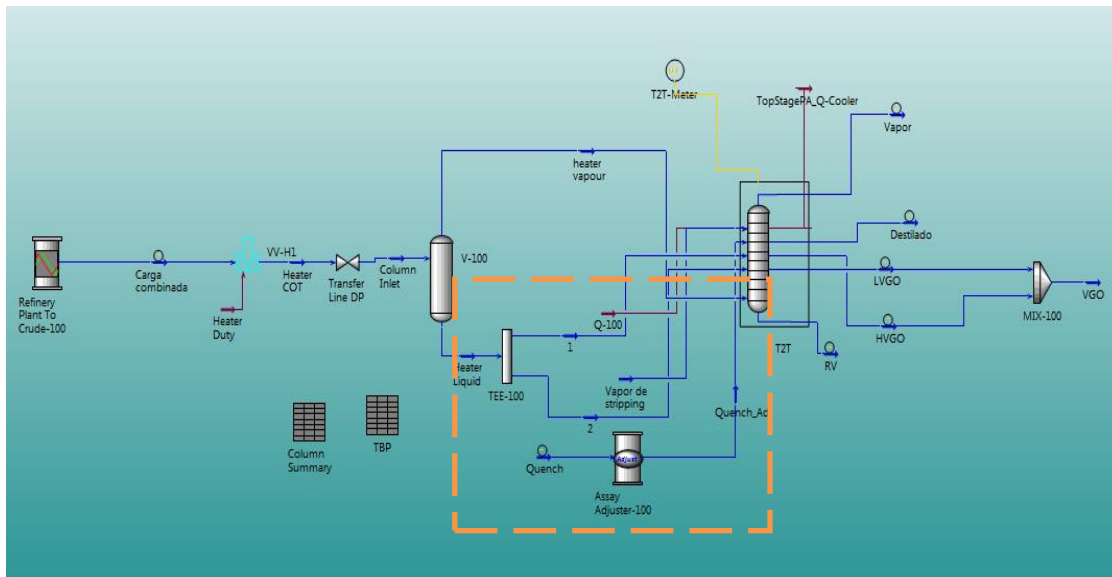


Figura 49 – Configuração final do modelo T2T utilizando os dados referentes ao dia 11/agosto/2014: flowsheet principal.

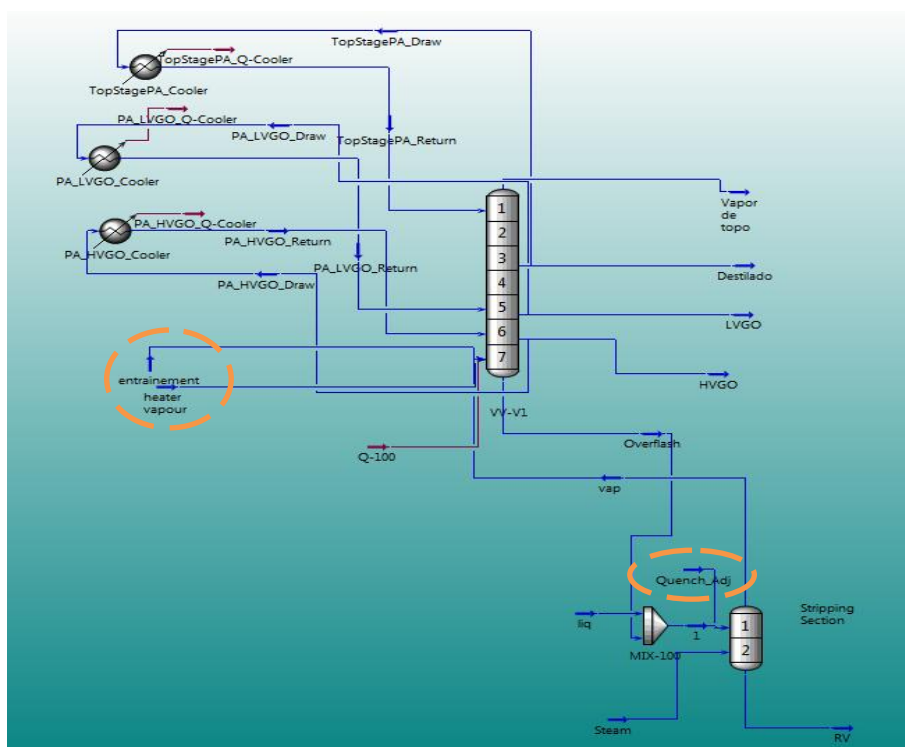


Figura 50 – Configuração final do modelo T2T utilizando os dados referentes ao dia 11/agosto/2014: sub-flowsheet.

5.3.3.2 Resultados e discussão

Nesta secção avaliar-se-á o ajuste obtido pelo modelo aos dados reais das condições operatórias da coluna, bem como das qualidade dos produto.

Em relação às curvas de destilação, apresentadas na figura 51, nota-se um bom ajuste entre as curvas previstas pelo modelo e as reais. Mesmo nas zonas onde se verifica uma aderência menos eficaz, como no início da curva de RV, no final da de LVGO e no meio da de destilado, os desvios encontrado nos pontos-chave são inferiores a 12°C. Na figura 51 pode-se ver ainda a diferença no ajuste com e sem a alteração da

eficiência de Murphree no prato corresponde ao HVGO (Sim vs Sim ef.Murphree=1) e consequentemente que, do mesmo modo que para o dia 4/agosto/2014, o ajuste da curva de LVGO e HVGO é conseguido pela utilização desta eficiência.

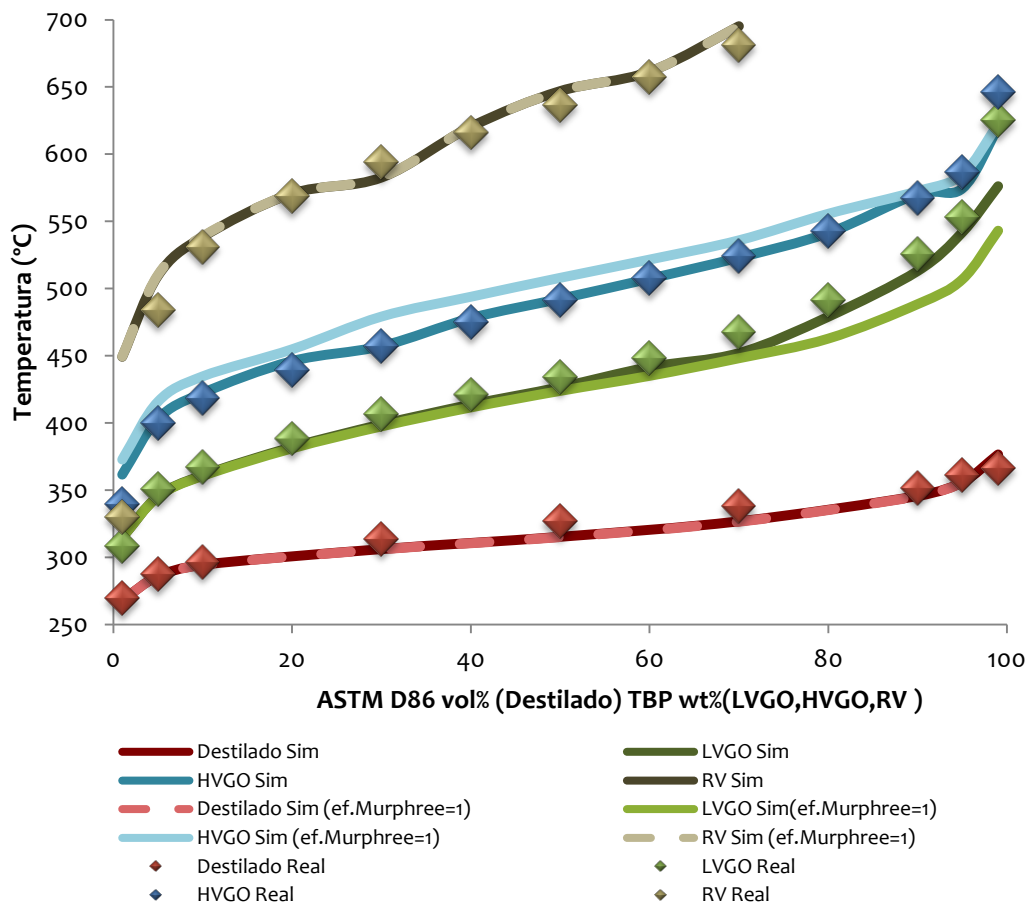


Figura 51 – Curvas de destilação reais vs simuladas correspondentes ao dia 11/agosto/2014.

Nas tabelas seguintes são apresentadas as condições operatórias da coluna, bem como as densidades dos diferentes produtos e a viscosidade do RV com o seu respectivo desvio aos dados reais.

Na tabela 13 pode-se verificar um grau de fraccionamento previsto entre o HVGO e o LVGO e entre o RV e o HVGO bastante próximo do verificado na unidade em estudo, com desvios de 13°C e 24°C respectivamente, o que reforça a captação do fraccionamento observado na VDU II pelo modelo. Verifica-se ainda uma previsão de temperaturas com, de modo geral, um bom ajuste. O desvio correspondente a temperatura de saída do HVGO (25°C) tem o seu efeito bastante diminuído ao ter-se em conta que este produto é misturado com o LVGO antes de seguir para outra unidade. Quanto a temperatura do RV tem-se um desvio de 20°C, sendo este bastante inferior que o encontrado no caso 1 (quench fora da coluna).

De modo geral, o modelo apresenta ainda um bom ajuste aos dados reais nas restantes variáveis, com a excepção do caudal de refluxo circulante de HVGO que apresenta um desvio de 32 m³/h e no *pumpdown* relativo à secção de destilado cujo desvio é de 47 m³/h, como se pode ver na tabela 13.

Como já mencionado, os desvios encontrados tratam-se da compensação do modelo de modo a atingir os valores fixados. O desvio encontrado no caudal de *pumparound* de HVGO provavelmente

encontra-se relacionado com a baixa eficiência associada a esta secção, de modo a atingir o desempenho observado, uma vez que se verifica que um aumento desta eficiência resulta num aumento do desvio. Já o desvio presente no valor calculado do *pumpdown* de destilado encontra-se relacionado com o défice encontrado no caudal de refluxo circulante, uma vez que este corresponde ao caudal de produto que não sai nem como produto nem como PA. Apesar destes desvios, verificar-se que foi conseguido um bom compromisso nos valores calculados das variáveis do modelo.

Tabela 13 – Condições operatórias da coluna.

		Real	Modelo	Desvio absoluto	
Caudais de saída (ton/h)		Destilado	13.09	13.09	0.00
		LVGO	110.95	110.95	0.00
		HVGO	65.81	65.81	0.00
		RV	160.88	160.82	0.06
Refluxos circulantes	Caudais (m³/h)	Destilado	133.08	114.16	18.92
		LVGO	111.10	111.10	0.00
		HVGO	398.17	366.01	32.16
	Taxa de Transferência de calor (Gcal/h)	Destilado	8.56	7.22	1.34
		LVGO	3.84	3.67	0.17
		HVGO	15.84	15.59	0.25
	ΔT (°C)	Destilado	145	145	0
LVGO		59	59	0	
HVGO		70	70	0	
Pumpdowns (m³/h)		Destilado	33.07	79.83	46.76
		LVGO	0.10	0.10	0.00
		HVGO	42.26	42.26	0.00
Caudal de wash-oil recirculado (m³/h)		18.57	20.35	1.78	
Temperatura (°C)	Saída da fornalha	399	399	0	
	Topo	32	32	0	
	Saída de Destilado	177	162	14	
	Saída de LVGO	252	241	11	
	Saída de HVGO	314	288	25	
	Saída de RV	334	314	20	
Gap/Overlap (°C)	T_{5%} HVGO-T_{95%} LVGO	-153	-139	13	
	T_{10%} HVGO-T_{90%} LVGO	-107	-91	16	
	T_{5%} RV-T_{95%} HVGO	-103	-79	24	
	T_{10%} RV-T_{90%} HVGO	-37	-36	1	

Por sua vez, na tabela 14 verifica-se uma boa aderência aos dados reais nas densidades calculadas para os produtos e na viscosidade do RV medida tanto a 100°C como 135°C, tendo em conta mais uma vez as limitações encontradas na previsão desta propriedade.

Nota-se ainda que a representação da corrente de *quench* como segunda alimentação resultou numa diminuição dos desvios nas temperaturas previstas, o que leva a uma diminuição também do desvio encontrado na densidade de destilado.

Tabela 14 – Densidade e viscosidade dos produtos.

		Real	Modelo	Desvio absoluto
Densidade (g/cm ³)	Destilado	0.9066	0.9066	0.0000
	LVGO	0.9350	0.9292	0.0058
	HVGO	0.9511	0.9498	0.0013
	RV	1.0116	1.0143	0.0027
Viscosidade RV (cSt)	100°C	2527	2915	387.67
	135°C	324	307	16.89

Dos modelos prato-a-prato desenvolvidos, de um modo geral, verificou-se um bom ajuste ao fraccionamento observado na VDU II, com a alteração da eficiência de Murphree, bem como resultados satisfatórios nas condições operatórias da coluna e nas restantes propriedades calculadas, observando-se contudo desvios no *pumpdown* de destilado e no caudal de refluxo circulante de destilado para o caso 1 e de HVGO para o caso 2. Apesar dos desvios apresentados, uma vez que se tratam de desvios consistentes (no mesmo tipo de variáveis - *pumpdown* e caudal de refluxo) e correspondendo estes à correntes intermédias, pode-se dizer que os modelos construídos constituem uma boa ferramenta inicial para a simulação da unidade.

Salienta-se que segundo a KBC normalmente as colunas T2T, depois de solucionadas, necessitam de pouca alteração para darem resultados aceitáveis, bastando adequar o número de pratos de cada secção ao fraccionamento observado. Contudo, verificou-se que para a VDU II a calibração do modelo tornou-se mais complexa, sendo necessário a alteração da eficiência de prato de modo a que o modelo conseguisse atingir o fraccionamento observado entre o LVGO e o HVGO onde verifica-se uma sobreposição bastante acentuada. Deste modo, seria importante averiguar se este fraccionamento corresponde a operação normal da unidade ou se as causas desta baixa eficiência dizem respeito a problemas mecânicos.

Uma vez que o objectivo destes modelos é servirem como ferramenta de *troubleshooting* da unidade é de referir que o modo de previsão deve ser feito considerando como *input* os valores calculados pelo modelo, o que no caso dos modelos construídos atenua os desvios em testes futuros. O modo de previsão nos modelos T2T consiste em alterar as variáveis fixadas de acordo com o que se deseja estudar, procurando ter sempre as qualidades dos produtos e os refluxos internos fixados.

Por fim, foi-se avaliar o efeito que o modelo termodinâmico de previsão de propriedades tem nas curvas de destilação simuladas ao alterar o modelo Esso Tabular (Esso) para o modelo Peng-Robinson (PR) utilizando o modelo do caso 2. Pela figura 52, pode-se concluir que as curvas correspondentes ao modelo Peng-Robinson apresentam em geral desvios ligeiramente maiores às curvas reais que os obtidos pelo modelo Esso Tabular. Com o modelo PR verifica-se um aumento do desvio médio nos pontos-chave das curvas de destilação em 1°C para o destilado, em 2°C para o LVGO, em 4°C para o HVGO e em 7°C para o RV.

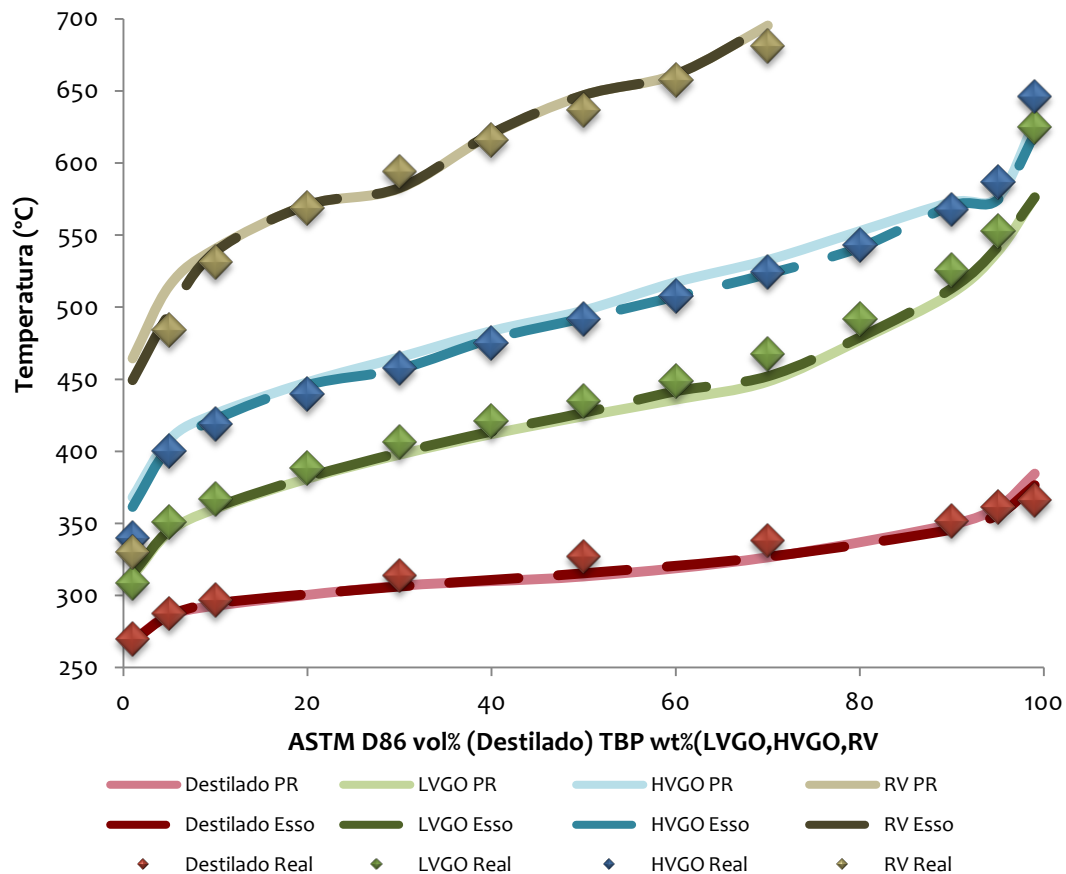


Figura 52 – Curvas de destilação reais vs simuladas com diferentes modelos termodinâmicos de previsão de propriedades.

Para além do aumento apresentado nos desvios com a utilização do modelo PR, segundo a KBC para pressões muito baixas as equações de estado tendem a criar instabilidades no modelo, tornando assim a escolha do modelo termodinâmico um passo ainda mais relevante em modelos de colunas sob vácuo [44].

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho desenvolvido no âmbito desta tese de mestrado permitiu construir dois modelos para a coluna de destilação sob vácuo II da refinaria de Sines, modelos estes que constituem duas ferramentas importantes para a simulação e optimização desta unidade.

Relativamente ao modelo DISTOP desenvolvido, verificou-se que este representa adequadamente a unidade em estudo levando inclusive a uma aproximação dos resultados previstos pelo modelo aos dados reais, e portanto a uma melhoria na previsão das propriedades dos produtos, quando comparado com o modelo DISTOP actualmente utilizado na Galp.

Quanto aos modelos prato-a-prato construídos conclui-se que estes conseguem atingir o fraccionamento observado na VDU II, resultando contudo num desvio sistemático no *pumpdown* de destilado e num caudal de refluxo circulante (de destilado para o dia 4/agosto/2014 e de HVGO para o dia 11/agosto/2014).

Da modelação prato-a-prato verificou-se a necessidade de baixar a eficiência do prato associado à secção de HVGO, resultando numa eficiência inferior a esperada para uma operação normal numa coluna de vácuo (normalmente equivalente a 2 pratos teóricos), o que pode explicar os desvios encontrados no modelo [42],[44]. Esta redução de eficiência pode estar relacionada apenas com o fraccionamento extremamente pobre verificado entre o LVGO e o HVGO (*overlaps* de cerca de -155°C) ou pode ser uma indicação da formação de zonas secas, coque, caminhos preferenciais ou de algum dano nos distribuidores, levando a que haja uma má distribuição de líquido ou, mais incomum, de vapor resultando num desvio do rácio de líquido e vapor e consequentemente numa perda de eficiência. Não é incomum colunas de destilação sob vácuo terem problemas mecânicos, podendo inclusive haver alguma transferência de produto de um leito para outro que deve ser contabilizada no modelo como um aumento no caudal de líquido no prato correspondente.

Assim, por um lado seria interessante avaliar os resultados do modelo ao considerar como corrente de saída o LVGO e o HVGO já misturados (VGO), o que permitirá ajustar o fraccionamento do modelo retirando mais pratos e quiçá permitir a utilização do valor standard para a eficiência de prato (1.0), que como já mencionado resulta em melhores resultados. Por outro lado, seria importante que um engenheiro de processos que trabalhe com a unidade conseguisse avaliar se as variáveis utilizadas na convergência do modelo são de facto as mais indicadas, podendo por exemplo uma destas variáveis ser medida com menos precisão do que outra, garantindo assim que as specs utilizadas na coluna são as variáveis que se tem maior confiança ou as mais relevantes para a operação da coluna. Esta visão do dia-a-dia da operação da unidade é crucial para o aprimoramento do modelo.

As limitações temporais impostas para a realização deste trabalho e dificultada pela paragem geral da refinaria não permitiram explorar todas as possibilidades desejadas. No entanto salienta-se que os modelos T2T desenvolvidos apresentam uma boa base para a simulação detalhada da coluna e para a continuação deste trabalho com a sua consequente optimização.

Ao longo deste trabalho foi ainda possível comprovar a importância do método de destilação utilizado na obtenção da curva de destilação, verificando-se a importância da sua consistência. Assim, para trabalhos futuros seria importante escolher cuidadosamente o tipo de destilação a utilizar, lembrando-se que a destilação simulada por cromatografia gasosa permite atingir temperaturas mais elevadas sem originar reacções de *cracking*, sendo possível obter resultados mais fiáveis. Nota-se no entanto que para amostras com alto teor em aromáticos a altas temperaturas o método Dsim tende a prever temperaturas mais baixas do que as reais, uma vez que a amostra de calibração é normalmente de uma mistura de parafinas, tornando-se necessário corrigir estas temperaturas.

Por fim, salienta-se a experiência ganha pelo contacto com simulações de unidades industriais complexas e o desafio na realização e no cumprimento dos objectivos propostos subsequente ao mundo empresarial apreendido ao longo da realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Speight, James; Handbook of Petroleum Product Analysis Vol. 160, 1st Ed., Wiley-Interscience, 2002.
- [2] J. Rand, Salvatore; Significance of Tests for Petroleum Products, 7th Ed., ASTM International, 2003.
- [3] S.J. Jones, David; R.Pujadó, Peter; Handbook of Petroleum Processing, 1st Ed., Springer, 2006.
- [4] Mohamed A. Fahim; Taher A. Al-Sahhaf, Amal Elkilani; Fundamentals of Petroleum Refining, 1st Ed., Elsevier, 2010.
- [5] E. Oliveira, Geiza; Comportamento da fases de parafinas, asfaltenos e ácidos nafténicos de Petróleo e Influência da Presença de aditivos Poliméricos, Rio de Janeiro, 2006.
- [6] Riazi, M.R.; Characterization and Properties of Petroleum Fractions Vol.1, 1st Ed., ASTM International, 2005.
- [7] Wauquier, J.-P.; Petroleum Refining: Crude Oil, Petroleum Products, Process flowsheets Vol.1, 1st Ed., Édition Technip, 1995.
- [8] Documento Galp – Formação Interna (baseado no curso “*Fundamentals of Petroleum Refining – The Oxford Princeton Programme*”).
- [9] http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCTo5_Refining_Tutorial_FINAL_R1.pdf (Consultado em Março de 2014).
- [10] Documento de Apoio das aulas de Refinação de Petróleo e Petroquímica.
- [11] http://w3.ufsm.br/larp/media/introd_gc.pdf (Consultado em Março de 2014).
- [12] http://hiq.linde-gas.com.br/international/web/lg/br/like35lgspgbr.nsf/docbyalias/anal_gaschrom (Consultado em Maio de 2014).
- [13] <http://www.astm.org/Standards/D2887.htm> (Consultado em Maio de 2014).
- [14] <http://www.astm.org/Standards/D3710.htm> (Consultado em Maio de 2014).
- [15] <http://www.astm.org/Standards/D7169.htm> (Consultado em Maio de 2014).
- [16] Documento Galp – Refinaria de Sines: Os grandes projectos.
- [17] <http://www.galpennergia.com/PT/agalpennergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaSines/Paginas/Refinaria-de-Sines.aspx> (Consultado em Junho de 2014).
- [18] Documento Galp – Bases de dados de matérias-primas + Simulação das unidades da Refinaria de Sines e Refinaria de Matosinhos.
- [19] <http://www.xebecinc.com/technology-what-is-psa.php> (Consultado em Junho de 2014)
- [20] Alves, Ana Maria; Azevedo, Edmundo Gomes de; Engenharia de processos de Separação, IST Press, 1st edition, Lisboa, 2009.
- [21] http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=67&Itemid=143#1 (Consultado em Junho de 2014).
- [22] <http://www.youtube.com/watch?v=gYnGgre83Cl> (Consultado em Julho de 2014)
- [23] Documento Galp - Manual Introdutório da Unidade de Destilação Atmosférica.
- [24] Documento Galp - Manual Operatório da Unidade de Destilação Atmosférica.

- [25] Documento Galp - Manual Introdutório da Unidade de Destilação sob Vácuo II.
- [26] Documento Galp – Manual de Operação da Unidade de Destilação sob Vácuo II.
- [27] <http://www.ou.edu/class/che-design/che5480-07/Petroleum%20Fractionation-Overview.pdf> (Consultado em Julho de 2014).
- [28] Documento Galp – Simulation models as bases for Planning and Scheduling.
- [29] Documento Galp – Validação e Recalibração dos modelos Petro-SIM das Unidades de Destilação de Vácuo da Refinaria de Sines.
- [30] Chang, Ai-Fu; Pashikanti, Kiran; Liu, Y.A; Refinery Engineering: Integrated Process Modeling and Optimization, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.
- [31] http://razifar.com/cariboost_files/Property_20Package_20Descriptions.pdf (Consultado em Agosto de 2014).
- [32] http://www.twa800.com/ntsb/8-15-00/docket/Ex_8H.pdf (Consultado em Outubro de 2014)
- [33] <http://www.astm.org/Standards/D445.htm> (Consultado em Outubro de 2014)
- [34] Golden, Scott W; Barletta, Tony; White, Steve; Vacuum unit performance, 2012.
- [35] Golden, Scott W; Barletta, Tony; White, Steve; Vacuum unit design for high metals crudes, 2007.
- [36] Martim, Gary R.; Vacuum unit design effect on operating variables, 2003.
- [37] Remesat, Darius; Improving crude vacuum unit performance, Koch-Glitsch Canada LP, 2008.
- [38] Zhang, Jenny; Refinery Operations, Foster Wheeler, 2011.
- [39] <http://www.kbc.com/process-simulation-software> (Consultado em Agosto de 2014).
- [40] Documento KBC - Petro-SIM Training Manual .
- [41] Documento KBC – Distop Column Model Fundamentals.
- [42] Kaes, Gerald L.; Refinery Process Modeling Vol.1, 1st Ed., Kaes Enterprises Inc., 2000.
- [43] <https://www.youtube.com/watch?v=9hmjclfy8wE> (Consultado em Outubro de 2014)
- [44] Documento KBC – Tray-to-tray training course
- [45] Documento KBC – Matching Distillation Models to Reality
- [46] <http://process-eng.blogspot.pt/2011/03/critical-subcritical.html> (Consultado em Outubro de 2014).

A-1. REFINARIA DE SINES

Fabricação I

- **Destilação atmosférica e Fracionamento:** Unidade onde se dá a primeira separação nas seguintes fracções: gases, gasolina, querosene, gasóleo ligeiro, gasóleo pesado e resíduo atmosférico (RAT).
- **Destilação sob vácuo I:** O RAT é destilado à pressão reduzida para a obtenção de gasóleo de vácuo (VGO), utilizado como carga à Unidade de *Cracking* Catalítico em Leito Fluidizado (FCC) e ao *Hydrocraker*, presentes nas fabricações II e III respectivamente, e resíduo de vácuo (RV), utilizado na produção de asfaltos ou de fuelóleo de queima [17].

O RV pode ainda ser oxidado na unidade de oxidação de asfalto, obtendo-se betumes com características distintas [17].

- **Hidrotratamento (gasolina, gasóleo pesado e ligeiro e gasóleo de vácuo):** Nestas unidades promove-se o tratamento de compostos sulfurados, azotados e oxigenados, em presença de catalisadores e em atmosfera de hidrogénio, de modo a remover esses contaminantes.
- **Platforming:** Nesta unidade obtém-se um componente de gasolina de elevado índice de octano, e hidrogénio, que é posteriormente utilizado nas unidades de dessulfuração, e ainda propano e butano [17].

A carga desta unidade, geralmente gasolina *straight run* (SR) proveniente da destilação atmosférica, é previamente dessulfurada.

- **Isomax:** A unidade de *Isomax* já não se encontra em funcionamento, encontrando-se a decorrer estudos para a sua conversão em outro processo.
- **Fracionamento de GPL:** Todo o GPL produzido nas unidades de Destilação Atmosférica, *Platforming* e FCC é fraccionado em propano e butano [17].
- **Steam Reformer:** Produz hidrogénio de elevada pureza essencial para as unidades de dessulfuração a partir de gás natural.
- **PSA (Pressure swing adsorption):** Nesta unidade separa-se o hidrogénio dos restantes gases da refinaria (ROG) que podem conter impurezas como o dióxido de carbono, monóxido de carbono ou água. Este processo é baseado na capacidade de determinados materiais, como os zeólitos, adsorverem e desorverem gases específicos conforme haja um aumento ou diminuição da pressão [19].
- **Recuperação de Enxofre (SRU):** Todo o gás proveniente do tratamento de gases com amina é conduzido à recuperação de enxofre, onde se processa, na presença de um catalisador, a sua reconversão em enxofre [17]. Esta unidade tem a sua existência fundamentada em razões ambientais.

- **Merox's (GPL, Isopentano, gasolina ligeira, Querosene SR):** As unidades de Merox promovem a extracção de *mercaptans*, compostos de enxofre corrosivos e de mau cheiro ou a sua conversão em dissulfuretos por oxidação. Este processo requer um ambiente alcalino, normalmente garantido por uma solução de soda cáustica.
- **Tratamento de com amina (GPL/Fuel-Gás):** Dispersas pela refinaria encontram-se várias colunas de lavagem com a solução de amina para remover o sulfureto de hidrogénio contido nas correntes gasosas das unidades de dessulfuração, FCC e Fraccionamento [17].

A Amina em circulação é posteriormente regenerada por meio de aquecimento com vapor, libertando o sulfureto de hidrogénio que será enviado para as unidades de recuperação de enxofre.

Fabricação III

- **Hydrocracker:** Unidade catalítica que tem como objectivo a conversão de VGO proveniente das destilações de vácuo das Fábricas I e II, da refinaria de Matosinhos, e importação, na presença de hidrogénio, em produtos mais valiosos e com muito boas características para a constituição dos lotes de produtos finais expedidos pela refinaria. Dos produtos, destacam-se o gasóleo e o querosene embora também se produzam gasolinas e GPL [17].
- **Steam Reformer:** Nesta unidade produz-se hidrogénio, a partir de gás natural, que é consumido essencialmente pelo *Hydrocracker*. À esta unidade encontra-se associada a unidade PSA, utilizada para purificar o hidrogénio [17].
- **Recuperação de Enxofre:** A unidade foi desenhada para converter o ácido sulfúrico (H_2S) em enxofre elementar e destruir o NH_3 (amónia), constituintes das correntes de gás ácido provenientes das unidades de aminas e águas acidas do *Hydrocracker* e das restantes unidades de aminas da refinaria [17]. A eficiência de recuperação de enxofre da unidade é de 99.5% vol.

A-2. CRUDE ASSAY

A escolha do crude a processar é um factor determinante no processo de refinação, afectando directamente os rendimentos e propriedades das fracções obtidas, e pode ter num grande impacto económico. Como foi mencionado no capítulo 3, devido a complexidade da sua composição, os refinadores utilizam o *crude assay* para avaliar a qualidade de um crude e das suas fracções.

O *crude assay* é portanto utilizado para caracterizar a matéria-prima, avaliar os produtos que podem ser obtidos e monitorizar a qualidade destes. Tem um papel importante na antecipação de eventuais problemas associados a rendimentos, qualidade, produção e questões ambientais, avaliando, por exemplo, as dificuldades processuais que poderão surgir devido às impurezas presentes nas fracções e os processos necessários para que estas atinjam as especificações desejadas, sendo portanto aplicado ao nível da operação da refinaria e do planeamento da produção [1],[2].

Pode também ser útil para determinar se as características do crude são equivalentes às apresentadas pelos fornecedores, de modo a garantir que as avaliações económicas projectadas e as estratégias operacionais sejam válidas, e ainda se há alguma contaminação a ocorrer durante o armazenamento ou transporte do crude, o que implicaria um aumento do custo do processo ou diminuição do valor dos produtos [2].

A construção do *crude assay* na Galp envolve duas fases, sendo definido previamente as propriedades necessárias para a caracterização do crude e das suas fracções e, de acordo com o ambiente de refinação utilizado, os respectivos intervalos de destilação. Na primeira fase efectua-se o estudo de rendimentos das fracções obtida através de destilações atmosféricas e destilação sob vácuo de um crude, conforme o respectivo intervalo de destilação, sendo esta fase aplicada a todos os crudes que chegam a refinaria. Na segunda fase avalia-se as propriedades definidas para caracterizar adequadamente estas fracções e o respectivo crude, sendo esta fase normalmente efectuada no caso de se tratar de um novo tipo de crude a processar ou se a primeira fase indicar alterações significativas pois se trata de um processo mais complexo, dispendioso e moroso [2].

Na figura 53 apresenta-se o esquema utilizado na Galp para a construção do *crude assay*, onde se pode ver os intervalos de destilação definidos para cada fracção e as propriedades necessárias para caracterizar cada uma destas fracções – quando a propriedade é analisada o respectivo quadrado encontra-se colorido.

CONFIDENCIAL

De seguida, falar-se-á das propriedades presentes no esquema apresentado acima. Nota-se que a curva de destilação, a viscosidade e a densidade encontram-se referidas no capítulo 2.

Classes de hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos podem ser classificados em parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos. Cada uma destes HC apresentam características bastante distintas entre si, repercutindo nas propriedades do crude e consequentemente dos produtos petrolíferos, o que torna a determinação das suas quantidades relativas uma propriedade importante no *crude assay*.

Num *crude assay* os HC são normalmente avaliados por análises PIONA (parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos). No entanto, como as olefinas usualmente não se encontram presentes no crude, sendo produzidas durante os processos de conversão por transformação dos HC parafínicos, podendo esta classe de HC não encontrar-se quantificada.

Factor K_{UOP}

O factor K_{UOP} , também conhecido como factor de Watson, é baseado na relação existente entre a densidade dos hidrocarbonetos e o seu ponto de ebulição, que varia com seu rácio H/C para moléculas do mesmo tipo, e pode ser definido pela equação 5.

$$K_{UOP} = \frac{(VABP \times 1.8)^{1/3}}{DR} \quad (5)$$

Em que VABP é a temperatura média de ebulição (em Kelvin) e DR é a densidade relativa (a 15.6°C).

Para HC puros a VABP corresponde a temperatura de ebulição do composto em causa. Por outro lado, para o crude e as suas fracções, misturas complexas de HC, o ponto médio de ebulição é calculado a partir das temperaturas de ponto de corte para 10, 20, 50, 80 ou 90% das curvas de destilação ASTM ou TBP de uma amostra. Nestes casos, o VABP pode ser definido da seguinte forma [7]:

- Para um crude usando a curva TBP (dado em volume): $VABP = \frac{T_{20\%} + T_{50\%} + T_{80\%}}{3}$ (6)

- Para uma fracção utilizando a curva de destilação ASTM: $VABP = \frac{T_{10\%} + 2T_{50\%} + T_{90}}{4}$ (7)

Os valores de K_{UOP} são extremamente variáveis e encontram-se geralmente entre 10 e 13, definindo a natureza química do corte. Um valor de K_{UOP} igual ou inferior a 10 indica que a amostra é predominantemente aromática, enquanto um K_{UOP} igual ou maior que 12 corresponde a um carácter predominantemente parafínico.

Conteúdo em enxofre

O conteúdo em enxofre é uma das propriedades mais importantes na qualidade de um crude ou de uma fracção petrolífera, tendo uma grande influência no seu valor. Compostos de enxofre podem causar corrosão no equipamento da refinaria, envenenamento de muitos catalisadores, corrosividade nos

produtos finais e podem ainda ter um grande impacto na poluição atmosférica devido às emissões de óxidos de enxofre [1],[2]. Desta forma, crudes com altos teores de enxofre exigem um maior grau de controlo, tornando-se mais dispendiosos.

Devido aos seus efeitos adversos, o teor máximo de enxofre nos combustíveis encontra-se regulamentado, tornando a sua remoção um factor determinante no processamento de um crude.

Esta propriedade é geralmente apresentada como percentagem total de enxofre, quantidade de ácido sulfúrico (H_2S) e quantidade de *mercaptans* ($R-SH$). O ácido sulfúrico pode encontrar-se dissolvido no crude e nas suas fracções ou ainda ser produzido devido a decomposição térmica de alguns compostos de enxofre e é um composto extremamente tóxico e corrosivo. Os *mercaptans*, por sua vez, são compostos corrosivos e de mau cheiro e o seu controlo garante um nível aceitável e seguro do odor.

Os crudes podem também ser classificados de acordo com o seu teor de enxofre, em *sweet* e *sour*, sendo normalmente considerado *sweet* se tiver uma percentagem inferior a 0.5 e *sour* se tiver um teor em enxofre superior a 1% (em peso) [4].

Os compostos de enxofre, assim como os de azoto e os metais, em geral tendem a concentrar-se nas fracções mais pesadas dos crudes.

Conteúdo em azoto

Os crudes normalmente contêm quantidades muito pequenas de azoto, contudo os compostos azotados são mais estáveis do que os sulfurados e por isso, mais difíceis de remover.

Os compostos de azoto podem ser classificados como básicos, compostos que contêm piridinas (C_5H_5N), e não-básicos, compostos do tipo da pirrole (C_4H_5N) e que correspondem a maior parte dos compostos azotados presentes no crude. Num *crude assay* normalmente encontram-se quantificados o azoto total e o azoto básico.

Apesar das pequenas quantidades, estes compostos podem afectar significativamente as operações na refinaria, podendo desactivar alguns catalisadores das reacções de *cracking*, como é o caso dos catalisadores de níquel e metais nobres [4].

Metais

Os compostos metálicos aparecem sob a forma de sais inorgânicos dissolvidos na água emulsionada com o crude, sendo grande parte destes removidos pelo processo de dessalinização, na forma de compostos organometálicos, que tendem a concentrar-se nas fracções mais pesadas, ou como moléculas livres, solúveis no crude, como é o caso do vanádio, níquel e ferro [4].

Mesmo em pequenas quantidades os metais podem causar problemas operacionais, bem como a contaminação dos produtos refinados e são especialmente importantes nos processos catalíticos pois podem promover a desactivação do catalisador.

Acidez

Provém da presença de compostos oxigenados do tipo ácidos carboxílicos, especialmente os chamados ácidos nafténicos ($R(CH_2)_nCHOOH$), fenóis e outros derivados. De modo geral, estes compostos

tendem a concentrar-se nas fracções mais pesadas do crude, podendo provocar problemas associados com a corrosão de equipamentos e tubagens, coloração e odor.

A acidez do crude é medida através do índice de acidez total, TAN (*Total Acid Number*), e corresponde à quantidade de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os compostos ácidos presentes através de titulação (mg KOH/g petróleo). Um crude com um TAN superior a 0,5 mg KOH/g, com temperaturas maiores que 200°C, acarreta problemas graves de corrosão durante o processo de refinação. [1].

Resíduo carbonoso

O resíduo carbonoso serve como indicação da propensão de um crude ou de uma fracção formar coque a elevadas temperaturas e sob atmosfera inerte, medindo a quantidade de resíduos carbonáceos deixados após a evaporação e pirólise sob condições específicas. Quanto maior for o resíduo carbonoso de um crude, menos valorizável este é.

Dependendo do procedimento experimental utilizado o resultado é referenciado como *Ramsbottom carbon residue*, *Conradson carbon residue* ou *Micro carbon residue*.

Depósitos orgânicos

Problemas relacionados com a cristalização e a deposição das fracções orgânicas pesadas do crude durante o transporte, armazenagem e refinação podem causar enormes perdas para a indústria petrolífera, pelo que é importante caracterizar estas fracções a fim de reduzir ou evitar os impactos da sua deposição. Estas fracções orgânicas pesadas podem incluir parafinas, resinas, asfaltenos e outros compostos organometálicos existentes no crude [5].

Os asfaltenos e resinas são constituídos por anéis policondensados interligados a cadeias cíclicas e alifáticas. De modo geral, os asfaltenos apresentam uma natureza mais aromática e pesos moleculares e polaridades maiores que as resinas e encontram-se dispersos como partículas coloidais, enquanto as resinas encontram-se solúveis no crude [4],[5].

A presença de asfaltenos em quantidades elevadas pode gerar graves problemas de processamento, uma vez que tendem a precipitar dentro dos equipamentos. Podem ainda gerar dificuldades ao nível do transporte, pois contribuem para o aumento da densidade e da viscosidade do crudes bem como levar a formação de coque e depósitos de metais na superfície dos catalisadores causando a desativação dos mesmos [4].

Por sua vez, as ceras parafínicas presentes no crude consistem em HC alifáticos saturados de elevado peso molecular e, da mesma forma que os asfaltenos, podem formar depósitos e contribuir para um aumento da viscosidade do crude [5]. Estes depósitos resultam de um processo de cristalização e podem ser causados pela diminuição da temperatura, fenómeno que pode ser previsto pelo teste do ponto de fluxo [4].

Teor em água

A importância da presença de água ou sedimentos num crude está relacionada com as dificuldades operacionais que estes podem causar, como por exemplo a corrosão do equipamento [1].

Ponto de fluxo (pour point)

O ponto de fluxo é definido como a menor temperatura a que uma amostra fluirá quando arrefecida e é um indicador da parafinidade relativa de um crude ou de uma fracção. As parafinas ao serem arrefecidas solidificam, diminuindo a fluidez de um líquido, pelo que um ponto de fluxo mais baixo indica uma percentagem menor de parafinas e uma maior percentagem de aromáticos [1], [7].

A determinação do ponto de fluxo está relacionada com a previsão do comportamento de uma corrente a baixas temperaturas, salvaguardando o desempenho das operações da refinaria, tornando-se especialmente importante para as refinarias situadas em locais mais frios, uma vez que têm de garantir a movimentação do crude e dos restantes produtos necessários para o *blending*²⁹.

Ponto de turvação (cloud point)

O ponto de turvação é uma indicação da temperatura à qual os constituintes parafínicos começam a cristalizar, quando a amostra é arrefecida sob condições específicas, e são detectados visualmente pelo aparecimento de turvação.

Esta característica é normalmente medida para os cortes de destilados médios, sendo particularmente importante para o gasóleo pois os cristais podem provocar o entupimento das linhas de filtro de combustível do carro, colocado antes da bomba de injeção, causando mau funcionamento ou avaria no motor [7].

O ponto de turvação depende da origem e do tipo de crude e do intervalo de destilação do combustível [1].

Ponto de congelação (freeze point)

O ponto de congelamento é a menor temperatura à qual os cristais formados durante o arrefecimento voltam a desaparecer quando a amostra é reaquecida e apresenta uma indicação da temperatura mínima para o manuseamento, utilização ou armazenagem de um combustível sem o risco de precipitação dos HC sólidos [1],[7]. É uma característica particularmente importante para o querosene devido à sua aplicação como combustível para aviões, uma vez que é preciso garantir que o combustível permaneça suficientemente fluído em condições de baixas temperaturas (-40/-50°C), de modo a assegurar que haja um bom fluxo de combustível para o motor. Trata-se portanto de uma propriedade determinante para prever e salvaguardar o desempenho do combustível a altas altitudes.

Ponto de fumo (smoke point)

O ponto de fumo é definido como a altura máxima de uma chama obtida sem a formação de fumos, sob condições específicas, e está relacionado com a qualidade da combustão do querosene. Esta propriedade, para além de ser uma medida de controlo, é uma indicação da quantidade de aromáticos e

²⁹ No *blending* ou mistura os produtos intermédios produzidos nas diversas unidades são misturados de forma a obter os produtos finais da refinaria com as especificações adequadas, a um custo mínimo.

parafinas existentes no querosene, uma vez que as parafinas têm excelentes propriedades de queima ao contrário dos aromáticos (principalmente os HC aromáticos policíclicos) [1].

Ponto de anilina (aniline point)

O ponto de anilina é definido como a menor temperatura à qual uma mistura com volumes iguais de anilina ($C_5H_5NH_2$) e de amostra se torna completamente miscível e é utilizado como indicação do grau de aromaticidade de uma mistura de HC. Tipicamente, quanto maior for a quantidade relativa de aromáticos numa fracção, menor será o seu ponto de anilina.

No caso dos solventes, o ponto de anilina é normalmente utilizado para avaliar o seu poder de solvência [1].

Pressão de vapor RVP (Reid vapor pressure)

A pressão de vapor RVP é uma medida da pressão relativa exercida pelos vapores de uma amostra de crude ou derivado colocada num cilindro metálico a $37.8^\circ C$ e é utilizada como indicação da sua volatilidade, dependendo portanto do teor dos seus HC mais leves [4].

Esta característica é especialmente importante para a gasolina, pois a sua volatilidade influencia as perdas por evaporação, o controlo do caudal e a qualidade da combustão. Por um lado, é preciso garantir que a gasolina tenha volatilidade suficiente para que o motor tenha um arranque rápido e um aquecimento satisfatório em ambientes frios. Por outro lado, é necessário que não se forme demasiados vapores de forma a evitar incidentes como a paragem do motor devido ao bloqueio da linha de combustível por parte dos vapores, impedindo que o combustível seja bombeado, reduzida dirigibilidade e dificuldade ou incapacidade em ligar o motor após alguma paragem no verão [7].

Índice de octano

O índice de octano (IO) é uma medida da capacidade de resistência da gasolina à auto-ignição, durante a fase de compressão do motor, sendo a sua formulação dirigida no sentido de seleccionar os compostos que ofereçam uma boa resistência ao processo de queima espontânea (IO Aromáticos > olefinas > parafinas ramificadas > naftenos > n-parafinas). O índice de octano é um factor importante para eficiência térmica do combustível e influencia o consumo de gasolina no motor [7].

Índice de cetano

O índice de cetano (IC) é uma medida da qualidade de ignição de um gasóleo e representa o atraso da ignição. Para motores a diesel o combustível deve ter uma estrutura química que favoreça a auto-ignição (IC n-parafinas > naftenos > iso-parafinas/aromáticos/olefinas).

O índice de cetano não tem uma influência directa na eficiência do motor, como acontece com o índice de octano, contudo, um valor menor que o requerido pode conduzir a problemas operacionais como dificuldade em arrancar, particularmente num ambiente frio, lento aquecimento do motor, aumento do ruído de combustão, gerado pelo brusco aumento de pressão, e aumento da emissão de fumos [1], [7].

A-3. UNIDADE DE DESTILAÇÃO SOB VÁCUO DA REFINARIA DE SINES

CONFIDENCIAL

A-4. MODELOS TERMODINÂMICOS DE PREVISÃO DE PROPRIEDADES EM PETRO-SIM

Os modelos termodinâmicos de previsão de propriedades disponíveis em Petro-SIM permitem prever propriedades de misturas que vão desde sistemas de HC leves bem definidos à misturas complexas e sistemas não ideais. O PS disponibiliza:

- Equações de Estado (EOSs) para o tratamento rigoroso de sistemas de HC;
- Modelos semi-empíricos e de pressão de vapor para sistemas de HC mais pesados;
- Correlações de vapor para previsões precisas das suas propriedades;
- Modelos de coeficiente de actividade para sistemas químicos.

De seguida falar-se-á das equações de estado e dos modelos de pressão de vapor, uma vez que para colunas sob vácuo o Petro-SIM recomenda a utilização da equação de Peng-Robinson (PR) ou de modelos de pressão de vapor, em especial o modelo Esso Tabular.

• Equação de Estado: Peng-Robinson

Para o crude, gás e aplicações petroquímicas o método de Peng-Robinson é geralmente o recomendado, pois esta equação resolve rigorosamente qualquer sistema de uma, duas ou três fases com elevado grau de eficiência e fiabilidade [31],[40]. Sistemas de crudes tem sido tradicionalmente modelados com modelos termodinâmicos duplos (um modelo de actividade representando o comportamento da fase líquida e uma equação de estado ou a lei dos gases ideais para as propriedades da fase de vapor), contudo estes modelos duplos levam a inconsistências internas e obtém-se resultados pouco fiáveis para sistemas com grandes quantidades de compostos leves [31].

Existem vários aprimoramentos da equação original de modo a estender a sua aplicabilidade e melhorar as previsões para alguns sistemas não-ideais, contudo para situações altamente não-ideais recomenda-se a utilização de modelos de actividade.

Apresentar-se-á de seguida as equações correspondente ao método Peng-Robinson [31].

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (8)$$

$$Z^3 + (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (9)$$

sendo:

- $b = \sum_{i=1}^N x_i b_i$
- $b_i = 0.077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$, onde R é a constant dos gases perfeitos, T_{ci} a temperatura crítica e P_{ci} a pressão crítica
- $a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$, onde k_{ij} é o parâmetro de interacção binária
- $a_i = a_{ci} \alpha_i$
- $a_{ci} = 0.457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$

- $\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i(1 - T_{ci}^{0.5})$
- $m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.269926\omega_i^2$, onde ω_i é o factor acêntrico.
- $A = \frac{aP}{(RT)^2}$, $B = \frac{bP}{(RT)^2}$
- Z = factor de compressibilidade

- **Modelos de Pressão de Vapor**

Os modelos de pressão de vapor podem ser utilizados para misturas ideais a baixa pressão. Misturas ideais incluem sistemas de HC e misturas como cetonas e álcoois, em que o comportamento da fase líquida seja aproximadamente ideal [31]. Estes modelos são geralmente aplicados para sistemas de fraccionamento de HC mais pesados e proporciona um bom meio de comparação com os modelos rigorosos [40].

Os modelos de pressão de vapor podem também ser utilizados como primeira aproximação para sistemas não-ideais e não devem ser utilizados para sistemas à altas pressões ou com quantidades significativas de HC leves [31].

Na tabela seguinte apresenta-se os modelos de pressão de vapor disponíveis em PS.

Tabela 15 – Modelos de Pressão de Vapor [31],[40]

Modelos de Pressão de Vapor	Descrição	Aplicabilidade
Antoine	Este modelo é aplicável para sistemas com baixas pressões que se comportam como misturas ideais.	$T < 1.6 T_{ci}^{30}$ $P < 700$ kPa
Braun K10	Este modelo é aplicado para sistemas de HC pesados a baixas pressões. Neste é utilizado o método de convergência de pressão de Braun onde, dado um ponto de ebulição normal de um componente, o valor de K_i (constante de equilíbrio) é calculado à temperatura do sistema e 10 psia (68.95 kPa).	$-17.78^\circ\text{C} < T < 1.6 T_{ci}$ $P < 700$ kPa
Esso Tabular	Este modelo é aplicado para sistema de HC a baixas pressões. Neste utiliza-se uma modificação do modelo de pressão de vapor de Maxwell-Bonnel.	$T < 1.6 T_{ci}$ $P < 700$ kPa

Esso Tabular

A equação seguinte representa o modelo de pressão de vapor Esso Tabular [31].

$$\log P_{vap} = \sum A_i x^i \quad (10)$$

sendo:

- $x^i = \frac{T_b^i - 0.0002867T_b^i}{748.1 - 0.2145T_b^i}$, sendo T_b^i o ponto de ebulição normal corrigido para $K_{UOP}=12$ e T a temperatura absoluta
- A_i = constantes de ajuste

³⁰ T_{ci} = temperatura crítica

A-5. GERAÇÃO DOS PSEUDO-COMPONENTES EM PETRO-SIM

CONFIDENCIAL

A-6. CÁLCULO DA QUALIDADE DA CORRENTE DE RESÍDUO DE VÁCUO PELO PETRO-SIM

CONFIDENCIAL