



FÁBIO LUIZ BORGES

Predição de Rendimentos de Derivados de Petróleo a Partir de Análises de Destilação pelo Método ASTM D7169 e DHA Front End Realizadas em Misturas de Petróleos.

Campinas

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

FÁBIO LUIZ BORGES

Predição de Rendimentos de Derivados de Petróleo a Partir de Análises de Destilação pelo Método ASTM D7169 e DHA Front End Realizadas em Misturas de Petróleos.

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. MARIA REGINA WOLF MACIEL

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Fábio Luiz Borges, orientado pela professora Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Assinatura da Orientadora

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

CAMPINAS, 2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B644p Borges, Fábio Luiz, 1984-
Predição de rendimentos de derivados de petróleo a partir de análises de destilação pelo método ASTM D7169 e DHA Front End realizadas em misturas de petróleos / Fábio Luiz Borges. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo. 2. Destilação. 3. Simulação de processos. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Yield prediction of crude oil fractions using distillation analysis obtained by the ASTM D7169 method and DHA Front End made in crude oils mixtures.

Palavras-chave em inglês:

Crude oil

Distillation

Process simulation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Claudete Bernardo Henriques

Leonardo Vasconcelos Fregolente

Data de defesa: 19-02-2014

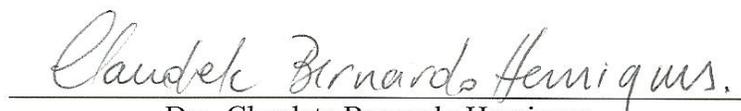
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química

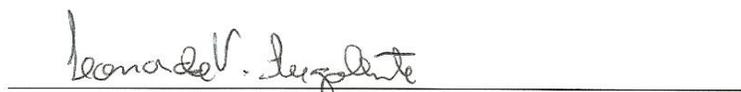
Aprovado em 19 de fevereiro de 2014 pela banca examinadora constituída
pelos doutores:



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel - Orientadora



Dra. Claudete Bernardo Henriques



Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente

RESUMO

Essa dissertação tem como objetivo avaliar a utilização de curvas de destilação simulada de petróleo analisadas por dois métodos cromatográficos (ASTM D7169 e DHA *Front End*) combinados em um modelo de predição de rendimentos de derivados de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo. Os métodos utilizados são de execução mais ágil e de custo bastante reduzido em relação aos métodos de obtenção de curvas de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), sendo viável obter curvas de destilação de tanques de petróleo em laboratórios de refinarias. A utilização dessas análises possibilita a obtenção de curvas das cargas a serem processadas mais representativas do que as curvas obtidas utilizando as curvas PEV disponíveis no BDAP (Banco de Dados de Avaliação de Petróleos da Petrobras) em conjunto com a proporção de petróleos informada pelo BDEMQ (Banco de Dados de Estoque, Movimentação e Qualidade da Petrobras) em cada tanque. Para realizar essa avaliação, foi elaborada, no *software* PETROSIM®, uma simulação do tipo Distop, a qual foi calibrada utilizando-se as vazões e as curvas de destilação dos derivados amostrados em uma das plantas de destilação da Refinaria de Paulínia. Em seguida, foram coletadas amostras de tanques de petróleo, as quais foram analisadas pelos dois métodos combinados para obter as curvas de destilação, que foram utilizadas como dados de entrada da simulação calibrada, obtendo os rendimentos dos derivados. Foram também obtidos os rendimentos da mesma simulação calibrada utilizando como dados de entrada os dados de curvas PEV disponíveis no BDAP e também pelo método de predição baseado em rendimentos fixos de petróleos, que são gerados pelo *software* Blend-BR®, de propriedade da Petrobras, cujos dados de entrada também são as curvas PEV do BDAP. Os rendimentos obtidos por esses três métodos foram comparados com os rendimentos obtidos na unidade quando os tanques de petróleo amostrados foram processados. Os resultados obtidos indicaram que a simulação calibrada utilizando os dados analisados pelos métodos cromatográficos forneceu rendimentos mais aderentes aos realizados do que os outros métodos, principalmente na predição de rendimentos de nafta.

Palavras chave: Petróleo, Destilação, Simulação de Processos

ABSTRACT

This thesis aims to evaluate the use of crude distillation curves analyzed by two combined chromatographic methods (ASTM D7169 and DHA Front End) combined into an atmospheric and vacuum crude distillation unit yields prediction model. These methods are faster to be executed and have the costs pretty lower compared to the methods used to obtain the True Boiling Point (TBP) curves, enabling to obtain distillation curves of crude tanks in refinery laboratories. These analyzes enable obtaining curves of the loads to be processed more representative than the curves obtained using the TBP curves available in BDAP (the Petrobras petroleum Database) and the proportion of oils informed by BDEMQ (the Petrobras feedstocks and quality Database) for each tank. To perform this evaluation, it was built in PETROSIM® software a Distop simulation, which was calibrated using flow rates and crude cuts distillation curves from the samples collected at on of the crude distillation units of Paulínia Refinery. Samples of oil tanks, which were analyzed by the two combined methods to obtain the distillation curves, were then used as input data the calibrated simulation, obtaining the crude cuts yields. The cuts yields were also obtained by the same calibrated simulation using as input data TBP curves available at BDAP and also by a model based on fixed crude cuts yields, which are performed by the software Blend-BR®, property of Petrobras, whose data input are also the TBP curves available at BDAP. The yields obtained by these three methods were compared with the yields obtained in the industrial unit when the sampled oil tanks were processed. The results indicated that the calibrated simulation using data analyzed by the chromatographic methods provided yields that are closer to actual ones than other methods, especially for the naphtha yields.

Keywords: Crude Oil, Distillation, Process Simulation

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1	Introdução.....	1
1.2	Objetivos do trabalho	4
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1	Unidade de destilação de petróleo	7
2.2	Curvas de destilação	10
2.2.1	Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV).....	11
2.2.1.1	Aplicação do ensaio ASTM D2892	13
2.2.1.2	Procedimento resumido do ensaio ASTM D2892	15
2.2.1.3	Aplicação do ensaio ASTM D5236	16
2.2.1.4	Procedimento resumido do ensaio ASTM D5236	17
2.2.2	Destilação simulada.....	18
2.2.2.1	Aplicação do ensaio ASTM D7169.....	20
2.2.2.2	Procedimento resumido do ensaio ASTM D7169.....	21
2.2.2.3	Aplicação do ensaio ASTM D6733.....	26
2.2.2.4	Procedimento resumido do método ASTM D6733	29
2.3	Predição de curvas de destilação do petróleo	30
2.4	Predição de rendimentos de destilação	33
2.5	Simulação de processos	34
2.6	Conclusão	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Equipamentos para análise das amostras de cru.....	37
3.2	Comparativos entre as curvas de destilação	39
3.3	Simulação da unidade de destilação	41
3.3.1	Características da unidade	42

3.3.2	Calibração da simulação Distop	43
3.4	Modelo de predição atualmente utilizado na refinaria	49
3.5	Coleta e reconciliação dos dados da planta	49
3.6	Conclusão	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	Comparativo entre as curvas.....	52
4.2	Calibração da simulação.....	60
4.3	Validação do modelo.....	62
4.4	Comparação entre os métodos de previsão.....	68
4.4.1	Comparação de previsões de cada conjunto.....	69
4.4.2	Comparação das previsões dos derivados	75
5	CONCLUSÕES.....	78
5.1	Curvas de destilação obtidas.....	78
5.2	Calibração do modelo.....	78
5.3	Previsão de rendimentos.....	79
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
	APÊNDICE A – Configurações do DHA <i>Front End</i>	87
	APÊNDICE B – Gráficos das variáveis utilizadas para detecção de estabilidade	91

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha esposa Daniele, cujo amor e carinho alegam minha vida todos os dias. Dedico também aos meus avôs Eolo e Francisco, que hoje gozam da presença de Deus, mas que tenho certeza que continuam torcendo todos os dias pelo meu sucesso e felicidade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, em Quem sempre busco conforto e a Quem agradeço por sempre me dar serenidade no meu dia-a-dia.

Agradeço aos meus pais Francisco e Edna, que são os professores da minha vida e que sempre me motivaram a nunca parar de estudar.

Agradeço a toda a minha família, por ser fundamental na minha vida e na minha formação e por sempre me proporcionar momentos de alegria.

Agradeço à minha orientadora Maria Regina Wolf Maciel pela oportunidade de desenvolver essa dissertação e pela confiança depositada em meu trabalho.

Agradeço aos colegas de trabalho e amigos Rogério Camparotti, Claudete Bernardo Henriques, Eduardo Coselli, Júlio Lopes, Marcelo Malavazi, Camila Ladislau e Nathalie Sanghikian, cujas contribuições foram fundamentais para o trabalho.

Agradeço a todos os colegas da REPLAN pelo companheirismo, que é imprescindível para que o ambiente de trabalho seja o melhor possível.

Agradeço a todos os meus amigos, afinal, sem a amizade, a vida deixa de existir e se torna apenas sobrevivência.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático de uma unidade de destilação tradicional (PETROBRAS, 2011).	3
Figura 2: Curvas PEV dos petróleos Árabe Pesado e Brent (Adaptado de Ascent Engineering, 2012).....	12
Figura 3: Desenho esquemático de uma coluna de ensaio ASTM D2892 (DALMASCHIO et al., 2014).....	14
Figura 4: Exemplo de uma curva PEV obtida pelo método ASTM D2892 (MOTA et al., 2009)	16
Figura 5: Exemplo de curva PEV completa composta pelos métodos ASTM D2892 e ASTM D5236 (GOLDEN, BARLETTA, WHITE, 2012)	18
Figura 6: Cromatograma da mistura de calibração, composta por n-parafinas de C5 – C100 (ASTM D7169-11, 2013)	22
Figura 7: Cromatograma de uma das amostras de petróleo utilizadas.	23
Figura 8: Relatório do cromatógrafo fornecendo a curva de pontos de ebulição.	24
Figura 9: Curva de pontos de ebulição fornecida pelo relatório do cromatograma	25
Figura 10: Cromatograma do óleo de referência utilizado no trabalho.	26
Figura 11: Cromatograma típico da fração leve de uma amostra de petróleo obtido via técnica de DHA <i>Front End</i>	28
Figura 12: Comparação entre os rendimentos dos derivados obtidos pelos três métodos (PASQUINI E BUENO, 2007).....	32
Figura 13: Curva de pontos de ebulição obtida pela junção dos dois métodos.	38
Figura 14: Tela do PETROSIM® mostrando os tanques de carga e injeção	40
Figura 15: Desenho esquemático da unidade de destilação 1 da Replan.	42

Figura 16: Visão geral da simulação da unidade.....	44
Figura 17: Composição do Cru_Sintetizado a partir das curvas dos produtos.....	47
Figura 18: Tela do módulo Adjust.....	48
Figura 19: Curvas PEV do conjunto 1.....	53
Figura 20: Curvas PEV do conjunto 2.....	54
Figura 21: Curvas PEV do conjunto 3.....	55
Figura 22: Curvas PEV do conjunto 4.....	56
Figura 23: Curvas PEV do conjunto 5.....	57
Figura 24: Curvas PEV do conjunto 6.....	58
Figura 25: Curvas PEV do conjunto 7.....	59
Figura 26: Curvas PEV do conjunto 8.....	60
Figura 27: Curva das correntes e do petróleo sintetizado a partir dos produtos no PETROSIM®61	
Figura 28: Comparação da curva PEV experimental com a curva obtida utilizando os dados do BDAP (HENRIQUES, 2011).	63
Figura A1 – Configuração do cromatógrafo responsável por executar a fração pesada do petróleo.	87
Figura A2 – Configuração atual do cromatógrafo responsável por executar a fração leve do petróleo, com as válvulas na posição de injeção	88
Figura A3 – Configuração atual do cromatógrafo responsável por executar a fração leve do petróleo, com as válvulas na posição de backflush.	88
Figura B1 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão global de carga da unidade antes da amostragem.....	92

Figura B2 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão do tanque de injeção da unidade antes da amostragem.....	93
Figura B3 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo de topo da torre pré-flash da unidade antes da amostragem	94
Figura B4 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo de topo da torre atmosférica da unidade antes da amostragem.....	94
Figura B5 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo de topo da torre estabilizadora da unidade antes da amostragem.....	95
Figura B6 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo circulante de topo da torre atmosférica da unidade antes da amostragem.....	95
Figura B7 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo circulante inferior da unidade antes da amostragem.....	96
Figura B8 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo de gásóleo leve da unidade antes da amostragem.....	96
Figura B9 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo de gásóleo pesado da unidade antes da amostragem.....	97
Figura B10 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada nafta leve da unidade antes da amostragem.....	97
Figura B11 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de refluxo circulante de topo (RCT) da unidade antes da amostragem.....	98
Figura B12 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão global de retirada de querosene da unidade antes da amostragem.....	98
Figura B13 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de diesel leve da unidade antes da amostragem.....	99

Figura B14 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de diesel pesado da unidade antes da amostragem.....	99
Figura B15 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de gasóleo leve da unidade antes da amostragem.....	100
Figura B16 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de gasóleo pesado da unidade antes da amostragem.....	100
Figura B17 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de resíduo de vácuo da unidade antes da amostragem.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Faixas de número de carbonos para cada método cromatográfico (BURGER, 2012)..	19
Tabela 2: Curva de pontos de ebulição reportada para uma das amostras do trabalho.	29
Tabela 3: Rendimento dos cortes para cada tipo de petróleo (KIM, KYUNGJAE, MOON, 2012)	33
Tabela 4: Cortes utilizados pelo modelo atual da refinaria.	49
Tabela 5: Propriedades do conjunto 1	53
Tabela 6: Propriedades do conjunto 2	54
Tabela 7: Propriedades do conjunto 3	55
Tabela 8: Propriedades do conjunto 4	56
Tabela 9: Propriedades do conjunto 5	56
Tabela 10: Propriedades do conjunto 6	57
Tabela 11: Propriedades do conjunto 7	58
Tabela 12: Propriedades do conjunto 8	59
Tabela 13: Vazões de cada derivado amostrado no conjunto de calibração da simulação	61
Tabela 14: Pontos de corte definidos após a calibração da simulação.	62
Tabela 15: Resultados obtidos para a mistura analisada pelo método de ensaio padrão para destilação de petróleo ASTM D2892 (HENRIQUES, 2011).....	64
Tabela 16: Petróleos utilizados para compor o blend e suas características (HENRIQUES, 2011)	64
Tabela 17: Resultados obtidos para o corte 175 – 281°C – ASTM D86 (HENRIQUES, 2011)...	65
Tabela 18: Resultados obtidos para o corte 281 – 400°C – ASTM D86 (HENRIQUES, 2011)...	66

Tabela 19: Curva PEV do blend obtida a partir dos dados do BDAP	67
Tabela 20: Rendimentos obtidos pelo modelo utilizando os dados de entrada da PEV experimental e da PEV obtida pelo BDAP.....	68
Tabela 21: Rendimentos obtidos para o conjunto 1	70
Tabela 22: Rendimentos obtidos para o conjunto 2	71
Tabela 23: Rendimentos obtidos para o conjunto 3	71
Tabela 24: Rendimentos obtidos para o conjunto 4	72
Tabela 25: Rendimentos obtidos para o conjunto 5	73
Tabela 26: Rendimentos obtidos para o conjunto 6	73
Tabela 27: Rendimentos obtidos para o conjunto 7	74
Tabela 28: Rendimentos obtidos para o conjunto 8	74
Tabela 29: Pontos de corte para os dois modelos comparados.....	75
Tabela 30: RMSEP calculado levando-se em conta os rendimentos previstos para cada derivado	76

LISTA DE ABREVIATURAS

AET – *Atmospheric Equivalent Temperature*, Temperatura Equivalente a Atmosférica, obtida pelo método ASTM D1160.

ANN – *Artificial Neural Networks*

ANP – Agência Nacional do Petróleo

API – *American Petroleum Institute*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BDAP – Banco de Dados de Avaliação de Petróleo da Petrobras

CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão

DHA – *Detailed Hydrocarbon Analysis*

DL – Diesel Leve

DP – Diesel Pesado

ESI-MS - Effective Liquid Chromatography – Mass Spectrometry

FI – *Fractional Index*

GC-MS - Gas Chromatography – Mass Spectrometry

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GOL – Gasóleo Leve de Vácuo

GOP – Gasóleo Pesado de Vácuo

GOR – Gasóleo Residual

GORT – Gasóleo Residual de Topo

HPLC-MS - High Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry

LIBSVM – *Library for Support Vector Machine*

NL – Nafta Leve

NIR – *Near Infra-Red*

NMR - Nuclear Magnetic Resonance

PCA – *Principal Component Analysis*

PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro

PFE – Ponto Final de Ebulição

PLS – *Partial Least Squares*

RCT – Refluxo Circulante de Topo

RAT – Resíduo Atmosférico

RMSEP - *Root Mean Square Error of Prediction*

RV – Resíduo de Vácuo

SG – *Specific Gravity*

XRS - X-Ray Spectroscopy

LISTA DE SÍMBOLOS

d_{20} - densidade a 20°C

d_{60i} - densidade a 60°F do componente i

K_{UOP} – fator de caracterização da UOP

N_p - número de derivados do conjunto

ppm wt – partes por milhão em massa

Q_i – Vazão volumétrica do derivado i

Q_{carga} – Vazão volumétrica de carga da unidade

$Rend_i$ – Rendimento volumétrico do derivado i

T – Temperatura

T_{MD} – Temperatura de operação do destilador molecular

T_0 – Temperatura inicial de ebulição

V_i - volume líquido do componente i

wt_i - % mássica do componente i

X – Fração vaporizada

\hat{y}_i - valor previsto de rendimento para o i -ésimo derivado do conjunto

y_i - valor de rendimento previsto para o i -ésimo derivado do conjunto

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Na maioria das refinarias, o petróleo provém de diferentes campos de produção, vindo de diferentes países. O gerenciamento da produção é geralmente definido de acordo com as especificações da matéria-prima. O petróleo é a matéria-prima usada para a produção de combustíveis fósseis, que são produzidos via combinação de conversão física e química em uma refinaria. A complexa estrutura química do petróleo, que contém hidrocarbonetos e compostos com heteroátomos e diferentes massas molares, é manipulada para produzir diferentes produtos (KHANMOHAMMADI, GARMARUDI, DE LA GUARDIA, 2012).

Em uma refinaria, a previsão de produção de derivados é tão importante quanto a produção em si dos mesmos. Para que seja possível realizar uma adequada previsão dos mesmos, é necessário que exista um modelo de predição aderente à realidade das unidades. Como o mercado de petróleo é bastante globalizado, em grande parte das refinarias ao redor do mundo a gama de petróleos processados é bastante extensa. Desse modo, o desenvolvimento de modelos robustos é uma tarefa bastante desafiadora.

Na maior parte das refinarias brasileiras, em especial as do estado de São Paulo, a diversidade de petróleos processados nas unidades de destilação é bastante extensa, sendo que os tipos de petróleo não são processados separadamente, mas sim misturados nos tanques de carga da unidade. Atualmente, a predição de produção de derivados de cada tanque de petróleo é baseada no Banco de Dados de Avaliação de Petróleos da Petrobras (BDAP). Nesse banco, são disponibilizados dados como o grau API, a curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro), distribuição de enxofre e nitrogênio nos cortes, entre outras propriedades, as quais são avaliadas usualmente quando se inicia a produção de um petróleo.

No entanto, fazer a predição de rendimento de derivados com essas avaliações pode acarretar em divergências em relação aos rendimentos reais por uma série de razões. A primeira delas é o fato de que a composição do petróleo bruto, além de ser extremamente complexa, sofre variações ao longo da vida útil do poço em que é extraído.

Além disso, uma grande parte dos petróleos não provém de um único poço, mas sim de uma mistura de vários, tornando a incerteza ainda maior.

Assim, seria desejável que a avaliação dos petróleos fosse feita constantemente. No entanto, os ensaios envolvidos nessa avaliação, principalmente de obtenção da curva PEV, o qual norteia a previsão de rendimento de derivados, são consideravelmente demorados e custosos, uma vez que são métodos que utilizam colunas de destilação em escala reduzida, cuja operação implica em condicionamento mais trabalhoso e maior tempo de ensaio. Normalmente, uma avaliação desse tipo leva vários dias (ou até semanas) para ser obtida (MENDEZ, MENEGHINI, LUBKOWITZ, 2007). Isso torna impraticável reavaliar constantemente os quase 500 tipos de petróleo existentes no banco de dados.

Os tanques de carga das refinarias recebem petróleo dos dutos e, para que sejam enviados às unidades de destilação da maneira mais homogênea possível, os mesmos possuem misturadores para que o fluido seja agitado e homogeneizado. Após isso, o tanque é drenado para evitar ao máximo o envio de água para as unidades de destilação, o que pode ser extremamente danoso para as mesmas. No entanto, tanto os tanques das refinarias quanto os dos terminais de distribuição possuem uma região de estagnação, que fica abaixo da linha de sucção dos mesmos, chamada lastro, na qual se acumulam petróleos de diversos processamentos. Assume-se que a composição do lastro de um tanque é sempre igual à composição de sua carga anterior, o que nem sempre é verdade devido à estratificação dos petróleos, uma vez que há diferenças consideráveis de densidade entre os diferentes tipos de cru. Desse modo, seria ideal que as avaliações fossem feitas coletando-se amostras diretamente dos tanques das refinarias logo após o recebimento e preparo dos mesmos.

Outro fator que implica em erros é o fato de as refinarias possuírem a orientação corporativa de processamento de *slop oil*, que são correntes residuais das unidades de processo e terminais de distribuição de petróleo e interfaces decorrentes do envio de dois produtos que trafegam em dutos comuns, os quais devem ser reprocessados e são considerados no plano de produção de todas as refinarias (SPIEGEL, CAULLIRAUX, PROENÇA, 2012). O resíduo é uma carga não caracterizada, uma vez que pode ser proveniente das mais variadas fontes, sendo as mais comuns a lavagem de tanques de

terminais e navios e os descartes de produtos fora de especificação gerados nas unidades de processo. Assim, o fato de um tanque conter *slop oil* em sua composição afeta bastante a predição de rendimento dos derivados, principalmente na unidade de destilação.

A destilação é a separação de uma mistura líquida em componentes ou frações baseada nas diferenças em suas volatilidades ou pontos de ebulição. Ela é largamente utilizada no processamento de petróleo, produção de petroquímicos, processamento de gás natural, indústria de carvão, bebidas, separação de ar liquefeito, produção de solventes e outras indústrias em que a separação de misturas líquidas é requerida; no entanto, sua maior aplicação é em refinarias de petróleo (AKPA, UMUZE 2013).

A unidade de destilação é a primeira unidade de toda refinaria de petróleo. Essa unidade é responsável pelo fracionamento do petróleo cru em cortes como GLP, nafta, querosene, diesel, entre outros, os quais podem ser destinados a produtos finais ou a outras unidades da refinaria, como craqueamento catalítico e hidrotratamento. Na Figura 1 pode-se visualizar um desenho esquemático de uma unidade de destilação tradicional.

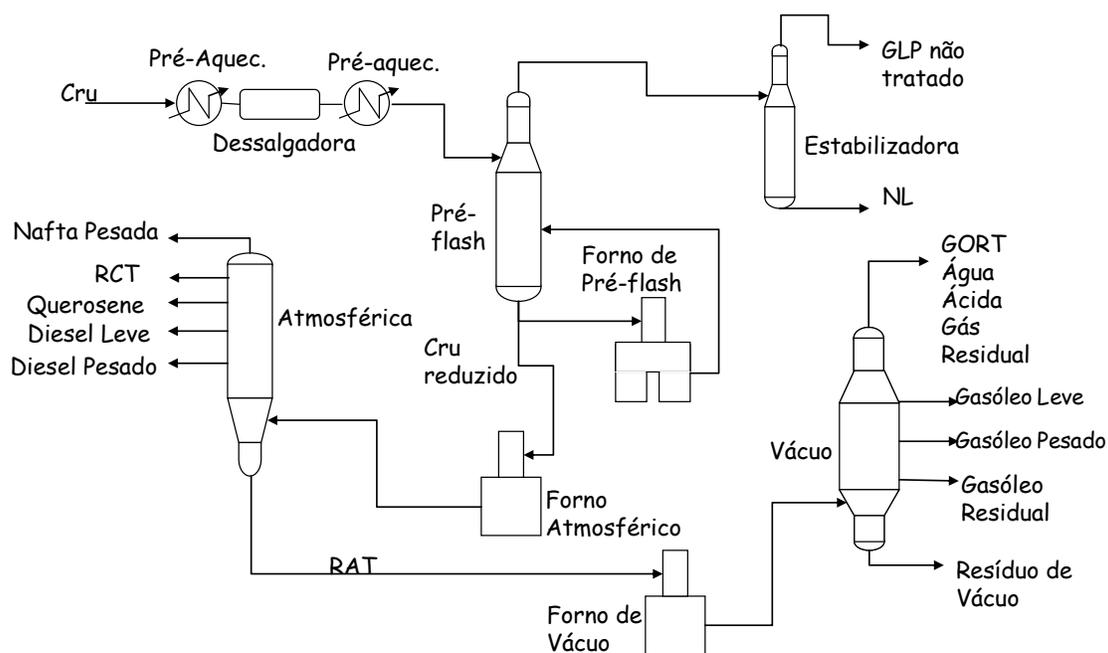


Figura 1: Desenho esquemático de uma unidade de destilação tradicional (PETROBRAS, 2011).

A predição de rendimentos dos derivados destas unidades é de suma importância para a programação de produção da refinaria. Atualmente, as refinarias se baseiam na avaliação de petróleos do BDAP e a composição dos tanques disponível no banco de dados para prever os rendimentos dos mesmos, o que pode levar às várias imprecisões citadas anteriormente.

Em face dessas considerações, o presente trabalho tem por objetivo avaliar os rendimentos previstos por um método de obtenção de curvas de destilação de petróleo alternativo ao método de ensaio empregado nas avaliações do BDAP, que são os métodos para obtenção da curva PEV ASTM D2892 e ASTM D5236. O método a ser estudado é o ASTM D7169 associado a um DHA (*Detailed Hydrocarbon Analysis*) *Front End*, baseado no método ASTM D6733, que são métodos cromatográficos que fornecem curvas de destilação simulada, as quais, embora possuam menor rigor termodinâmico do que os métodos que envolvem colunas de destilação, implicam em custos financeiros e dispêndio de tempo substancialmente menores e, por conta disso, podem ser realizadas com maior frequência.

A associação dos dois métodos cromatográficos fornece resultados mais precisos do que o método ASTM D-7169 utilizado separadamente, uma vez que a acurácia do DHA para frações mais leves (até 151°C) é superior.

A concepção do cromatógrafo DHA *Front End* na refinaria foi resultado de uma redução nas demandas por análises de destilação simulada pelas unidades de processo. Assim, foi possível converter um dos cromatógrafos disponíveis em um DHA *Front End*.

1.2 Objetivos do trabalho

O objetivo geral dessa dissertação é comparar o método atual de previsão de rendimentos de derivados na unidade de destilação que se baseia em um modelo de rendimentos fixos baseados nas avaliações de petróleos do BDAP (Banco de Dados de Avaliação de Petróleos) alimentadas ao *software* Blend-BR®, que gera conjuntos de dados contendo os rendimentos de cada derivado para cada um dos petróleos, com o método que

utiliza uma simulação desenvolvida no *software* PETROSIM®, utilizando como dados de entrada as curvas de destilação disponíveis no BDAP e as obtidas pelo método ASTM D7169 associado ao DHA *Front End*, baseado no método ASTM D6733. O método de ensaio empregado nas avaliações do BDAP são os métodos para obtenção da curva PEV ASTM D2892 e ASTM D5236. O método alternativo a ser estudado é o ASTM D7169 associado a um DHA (*Detailed Hydrocarbon Analysis*) *Front End*, baseado no método ASTM D6733, que são métodos cromatográficos que fornecem curvas de destilação simulada.

Os objetivos específicos dessa dissertação são:

1. Comparar as curvas de destilação das misturas de petróleo presentes nos tanques de petróleo da REPLAN obtidas pelos seguintes métodos:
 - a. Dados de PEV dos petróleos disponíveis no BDAP (Banco de Dados de Avaliação de Petróleo da Petrobras) associados à composição informada dos tanques de petróleo, o qual é utilizado hoje para a previsão dos rendimentos dos tanques;
 - b. Dados da curva de destilação simulada obtida pelo método ASTM D7169 associado ao DHA *Front End* (Destilação Simulada) a partir de amostras dos tanques de cru;
2. Construir uma simulação no *software* PETROSIM® que represente adequadamente a unidade de destilação quanto ao rendimento dos derivados, calibrando-a com dados coletados na própria unidade.
3. Obter os rendimentos dos derivados utilizando os dados do BDAP na simulação calibrada;
4. Obter os rendimentos dos derivados utilizando as curvas obtidas pelo método ASTM D7169 associado ao DHA *Front End* na simulação calibrada do PETROSIM®.
5. Comparar os rendimentos de derivados obtidos pelo método atual de predição (baseado nos rendimentos de cada petróleo gerados pelo *software* Blend-BR®, de propriedade da Petrobras, cujos dados de entrada são as avaliações do BDAP) com os rendimentos

obtidos nos objetivos 3 e 4, para verificar quais se aproximam melhor dos rendimentos reais obtidos na planta de destilação.

Esta dissertação está organizada nos seguintes tópicos:

- **Capítulo 2 - Revisão da Literatura:** são apresentados conceitos sobre unidades de destilação de petróleo, bem como ensaios de destilação, simulação de processos e predição de propriedades do petróleo. São conceitos necessários para a melhor compreensão do trabalho desenvolvido;
- **Capítulo 3 – Materiais e métodos:** nesse capítulo, serão apresentadas as fontes de obtenção de dados para o presente trabalho, bem como as ferramentas utilizadas para a calibração da simulação e para tratamento dos dados;
- **Capítulo 4 – Resultados e Discussões:** serão apresentadas e comparadas as curvas de destilação obtidas utilizando os dados da PEV disponíveis no BDAP e as curvas obtidas através do método ASTM D7169 associado ao DHA *Front End*. Serão apresentados os rendimentos reais obtidos na unidade, os obtidos através da simulação do *software* PETROSIM® utilizando os dois tipos de curva citados, e os dados obtidos pelo método de predição atualmente utilizado na refinaria, que usa cortes pré-definidos no Blend-BR® utilizando as avaliações disponíveis no BDAP. Os rendimentos obtidos através dos diferentes métodos serão comparados com os rendimentos reais.
- **Capítulo 5 – Conclusões:** será feita a avaliação do trabalho, seus ganhos e pontos de melhoria;
- **Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros:** por fim, esse capítulo visa nortear futuros trabalhos para que o potencial de aplicação das análises de destilação simulada seja aproveitado da maneira mais rentável possível.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta revisão, serão apresentados conceitos primordiais para a adequada compreensão do trabalho. Primeiramente, é explicado o funcionamento e a importância das unidades de destilação, que são o foco da dissertação. A seguir, são apresentadas as curvas de destilação, bem como os diferentes ensaios utilizados nesse trabalho para obtenção das mesmas. Em seguida, é dado um enfoque nos métodos de predição de curvas de destilação e nos métodos de predição de rendimentos de unidades de destilação. Por fim, realiza-se uma explanação sobre simulação de processos.

2.1 Unidade de destilação de petróleo

A Unidade de Destilação de Petróleo em uma refinaria é constituída, normalmente, de duas principais colunas de destilação: atmosférica e a vácuo. Outros equipamentos podem integrar essa unidade como coluna pré-fracionadora ou torre de pré-*flash*, responsáveis pelo fracionamento inicial do petróleo, obtendo-se como produto de topo nafta instável. Neste caso, o produto de fundo destes equipamentos é a corrente de alimentação da torre atmosférica. Além disso, torres estabilizadoras (debutanizadoras), responsáveis pela estabilização da nafta, podem integrar a unidade de destilação.

Inicialmente, o petróleo é pré-aquecido por uma rede de trocadores de calor, que visa à elevação de temperatura do mesmo para que a dessalgação seja adequada. Em seguida, é processado em dessalgadoras que são responsáveis pela retirada de sais inorgânicos e água. Por fim, o cru é aquecido por uma segunda rede de trocadores de calor. O cru pré-aquecido é enviado para a unidade de destilação para ser fracionado nos diferentes destilados de acordo com suas faixas de destilação:

1. Gases com compostos de ponto de ebulição baixos
2. Nafta leve de destilação direta (32 – 88°C)
3. Nafta pesada de destilação direta (88 – 193°C)
4. Querosene (193 – 271°C)
5. Diesel leve (271 – 321°C)
6. Diesel pesado (321 – 427°C)
7. Gasóleo de vácuo (427 – 566°C)

Fonte: SHAHNOVSKY, COHEN, MCMURRAY, 2012.

Os pontos de corte exatos dos destilados são determinados pelos pontos de ebulição inicial e final, de acordo com as especificações locais e internacionais, ou de acordo com as propriedades requeridas para processos a jusante. As faixas de ebulição de destilados contíguos podem apresentar sobreposição parcial. É dever de cada refinaria definir o ponto de corte exato para alcançar a máxima produção dos destilados de maior valor. Para auxiliar nesse objetivo, as refinarias lançam mão, em geral, de métodos de controle avançado. Desse modo, otimiza-se recursos para alcançar o maior lucro possível.

A predição do rendimento da destilação pode ser feita utilizando-se técnicas como programação linear. No entanto, qualquer discrepância não esperada entre as reais propriedades do cru e os dados de entrada do modelo de programação linear utilizado irá impactar diretamente a eficiência da destilação (SHAHNOVSKY, COHEN, MCMURRAY, 2012). Uma alternativa para evitar tais problemas é passar a analisar a destilação simulada do petróleo a ser processado, obtendo, assim, dados mais fiéis para a previsão dos rendimentos.

Geralmente em refinarias após o processo de dessalgação e o aquecimento, o petróleo pode ainda ser processado (pré-fracionado) em coluna de destilação pré-fracionadora ou em torre pré-*flash* antes de alimentar a torre atmosférica. Caso não tenha pré-fracionamento na unidade de destilação, o petróleo pré-aquecido alimenta um forno e em seguida a torre atmosférica. Normalmente, o produto de fundo da coluna pré-fracionadora ou da torre pré-*flash* é aquecido novamente por uma rede de trocadores de

calor e um forno. Após este aquecimento, o petróleo (produto de fundo da coluna pré-fracionadora ou da torre pré-*flash*) alimenta a torre atmosférica (YAMANISHI, 2007).

A torre atmosférica é responsável pelo fracionamento do petróleo em pressões em torno da atmosférica. São obtidos produtos tais como Nafta, Querosene e Diesel. Nessa coluna, os rendimentos e qualidades de cada derivado são regidos pelo perfil de pressão e temperatura da mesma, os quais são definidos pelo refluxo de topo, que é uma fração da nafta condensada pelos permutadores de topo e que retorna para o topo da coluna, e pelos refluxos circulantes. Os refluxos circulantes consistem em retiradas de produto das torres cujo calor é reaproveitado nos trocadores da bateria de pré-aquecimento, cuja função é elevar a temperatura do petróleo que entra na unidade, reduzindo a demanda energética dos fornos. Refluxos circulantes permitem a utilização da energia disponível na coluna via bateria de pré-aquecimento. Os mesmos devem ser utilizados de modo a contribuir para manter a vazão de líquido e vapor dentro da coluna estáveis, uma vez que o fracionamento entre os derivados depende disso. Se a vazão de refluxo circulante é reduzida pelo operador, a vazão de vapor que chega ao topo da coluna aumenta. Com isso, a vazão de refluxo de topo irá aumentar para manter a temperatura de topo constante. Se as torres atmosféricas não tivessem refluxos circulantes, o maior volume de líquido da torre ficaria no topo, onde ocorre o refluxo. Neste contexto, toda a energia a ser retirada da torre ficaria a cargo dos condensadores de topo. As colunas de destilação de petróleo têm mais usualmente três refluxos circulantes. No entanto, a melhor configuração deve ser estudada em cada projeto (BEBEK, AY, 2012).

O Resíduo Atmosférico (produto de fundo) da torre atmosférica é processado na torre de destilação a vácuo. Esta coluna é operada em pressões em torno de 50-100 mmHg. Para que frações sejam obtidas a partir do resíduo atmosférico à pressão atmosférica, seria necessária uma coluna de destilação operando a altas temperaturas. Entretanto, se a coluna de destilação alcançar altas temperaturas, a formação de coque e o craqueamento ocorrerão. Por esse motivo, a coluna de vácuo é operada a pressões extremamente baixas. As frações mais comuns obtidas nessa coluna são: gasóleo leve e pesado, que são destinados, em geral, às unidades de craqueamento catalítico, e o Resíduo

de Vácuo, é mais comumente destinado às unidades de coqueamento retardado, mas também pode ser destinado para a produção de óleo combustível ou asfalto.

2.2 Curvas de destilação

O petróleo apresenta constituintes que nas condições normais de temperatura e pressão, CNTP, seriam gases, líquidos ou sólidos se estivessem isolados entre si. O petróleo, apesar de se assemelhar a um produto líquido, é na verdade uma emulsão coloidal constituída por componentes gasosos e sólidos dispersos na fase líquida. Esta emulsão pode ser desestabilizada por aquecimento, separando-se as frações em função da diferença dos seus pontos de ebulição (FARAH, 2007).

Assim, para que sejam conhecidas as características de volatilidade de cada petróleo, bem como de derivados, são realizados ensaios para obtenção de curva de destilação. A curva de destilação é um conjunto de dados físico-químicos utilizado para medir a complexidade de misturas líquidas, a qual está relacionada à volatilidade dos componentes da mesma. Esse conjunto de dados é usado para verificar a distribuição de frações leves e pesadas para que, no caso de derivados, garanta-se uma boa separação dos mesmos. Para o diesel S-500 (óleo diesel contendo, no máximo, 500 ppm de enxofre, que é comercializado fora das regiões metropolitanas do Brasil), por exemplo, a ANP determina temperaturas máximas para as frações 50% e 85% recuperadas (ALEME et al., 2012).

Já para o caso de petróleos, a obtenção da curva de destilação é fundamental para que se possa estimar os rendimentos dos derivados. Como nesses ensaios mede-se a porcentagem vaporizada em cada temperatura, isso permite estimar quais temperaturas devem ser praticadas nas colunas fracionadoras para que se obtenha o máximo de produção dos derivados desejados. Tais ensaios são regidos por normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*), sendo que cada um deles é recomendado para diferentes aplicações (petróleo, derivados leves ou derivados pesados).

Os petróleos são caracterizados através de um método padrão chamado de ponto de ebulição verdadeiro, que é regido pelas normas ASTM D2892 e ASTM D5236, os quais são métodos demorados e dispendiosos. No BDAP existem essas caracterizações para cada petróleo, as quais são utilizadas para a predição de rendimentos atualmente na

refinaria. No entanto, por conta dos desvios que podem ocorrer, citados na introdução, esse trabalho se propõe a utilizar um método mais rápido e econômico para caracterizar as misturas de petróleo processadas na refinaria, que é o método ASTM D7169 associado a um DHA *Front End*, os quais fornecem curvas de destilação simulada dos petróleos.

2.2.1 Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV)

O principal ensaio para obtenção do rendimento de óleos crus é a curva de destilação PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro, que constitui uma das propriedades de referência do mesmo. A representação desta curva é feita por diagramas denominados gráficos de distribuição, nos quais se pode definir o rendimento do petróleo como as porcentagens de volume destilado versus a temperatura. Esta propriedade permite estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sob o aspecto operacional do funcionamento do petróleo antes de ser processado.

A determinação da curva PEV está bem estabelecida para frações destiladas que alcançam valores de temperatura de ebulição de até 565°C. Dois métodos convencionais especificados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) são necessários para a determinação da distribuição de ponto de ebulição de óleos crus. O primeiro método, ASTM D2892, é satisfatório para a destilação abaixo de 400°C. O segundo método, ASTM D5236, realizado a pressões reduzidas (50 – 0,1 mbar) pode ser usado para evitar o craqueamento térmico, permitindo a destilação de componentes crus que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400°C. O máximo de temperatura atmosférica equivalente possivelmente atingida com o método ASTM D5236 é 565°C. (SBAITE apud LOPES et al., 2007). Na Figura 2, podem-se ver exemplos de curvas PEV.

Brent and Arabian Heavy TBP Curves

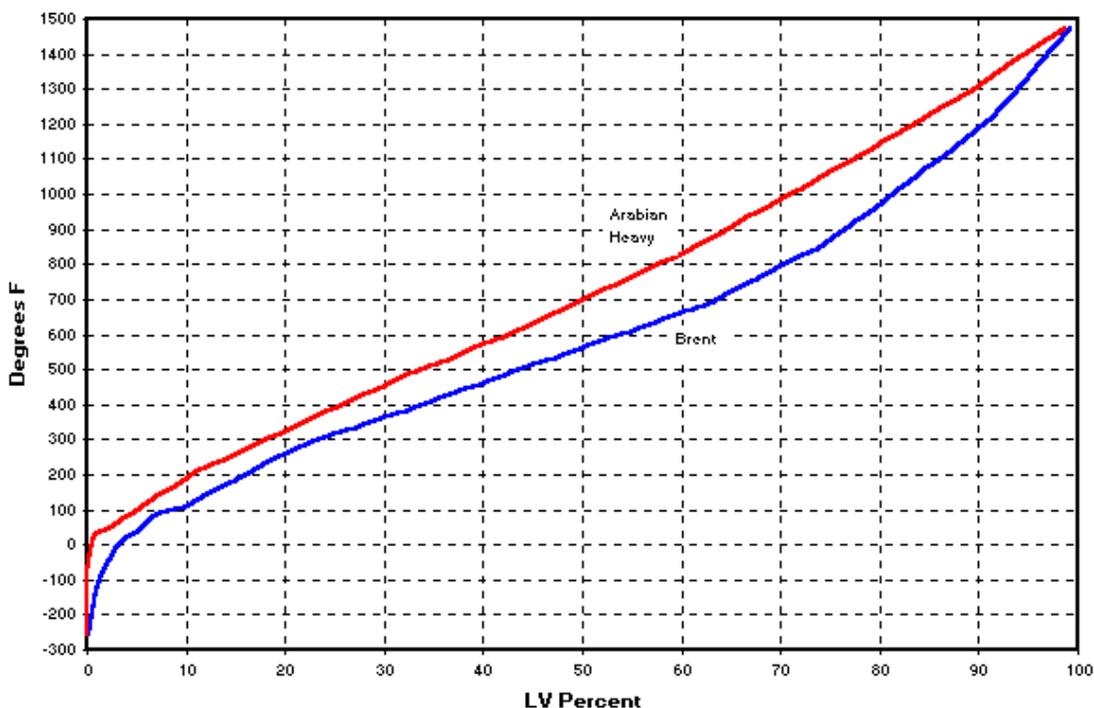


Figura 2: Curvas PEV dos petróleos Árabe Pesado e Brent (Adaptado de Ascent Engineering, 2012)

Os petróleos apresentados na Figura 2 são de grande relevância, uma vez que o óleo Brent, produzido no Mar do Norte, é um dos melhores indicadores para o cálculo de preços no mercado internacional de petróleo (MENDES, 2003), sendo mais utilizado como referência na Europa. O petróleo Árabe Pesado também é uma referência, sendo mais utilizada como referência na Ásia. Ambos são utilizados como referência para a valoração de quase todos os petróleos atualmente comercializados. Observando a Figura 2, nota-se que a curva do petróleo Brent situa-se abaixo da do Árabe Pesado, o que significa que, comparando a mesma porcentagem vaporizada, o ponto de ebulição é menor, ou seja, os compostos presentes nessa porcentagem são mais leves do que os compostos presentes na mesma porcentagem no Árabe Pesado. Assim, diz-se que o Brent é um petróleo mais “leve” do que o Árabe Pesado.

No BDAP, estão disponíveis as curvas PEV de cerca de 500 petróleos. Serão utilizadas nesse trabalho as curvas dos petróleos processados na unidade de destilação para efeito de comparação com as curvas de destilação simulada obtidas pelo método ASTM D7169 associado ao DHA *Front End*.

2.2.1.1 Aplicação do ensaio ASTM D2892

Esse método consiste em destilar uma amostra de cru desidratado em uma coluna de fracionamento com eficiência de 14 a 18 pratos teóricos, operando inicialmente com refluxo total até que a primeira gota condense. Este ponto corresponde ao ponto inicial de ebulição. Após isso, o fundo da coluna vai sendo aquecido gradativamente até 400°C e a razão de refluxo passa para 5:1, sendo os volumes (ou massa) registrados a cada degrau de temperatura e depois convertidos em porcentagem vaporizada.

Esse método permite que sejam produzidos gás liquefeito, frações destiladas e resíduo de qualidade padronizada dos quais podem ser obtidos dados analíticos e podem ser obtidos os rendimentos dessas frações tanto em massa quanto em volume. A partir dessas informações, um gráfico de temperatura x % mássica destilada pode ser obtido. Essa curva de destilação corresponde a uma técnica de laboratório, definida como 15/5 (coluna de 15 pratos teóricos, razão de refluxo 5:1) ou PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro).

Esse método pode ser aplicado para qualquer mistura de petróleo e derivados, exceto gases liquefeitos de petróleo, naftas muito leves e frações com ponto inicial de ebulição acima de 400°C (ASTM D-2892-11a, 2013). Na figura 3, pode-se observar o desenho esquemático de uma coluna de ensaio ASTM D2892.

Distillation System at Atmospheric Pressure

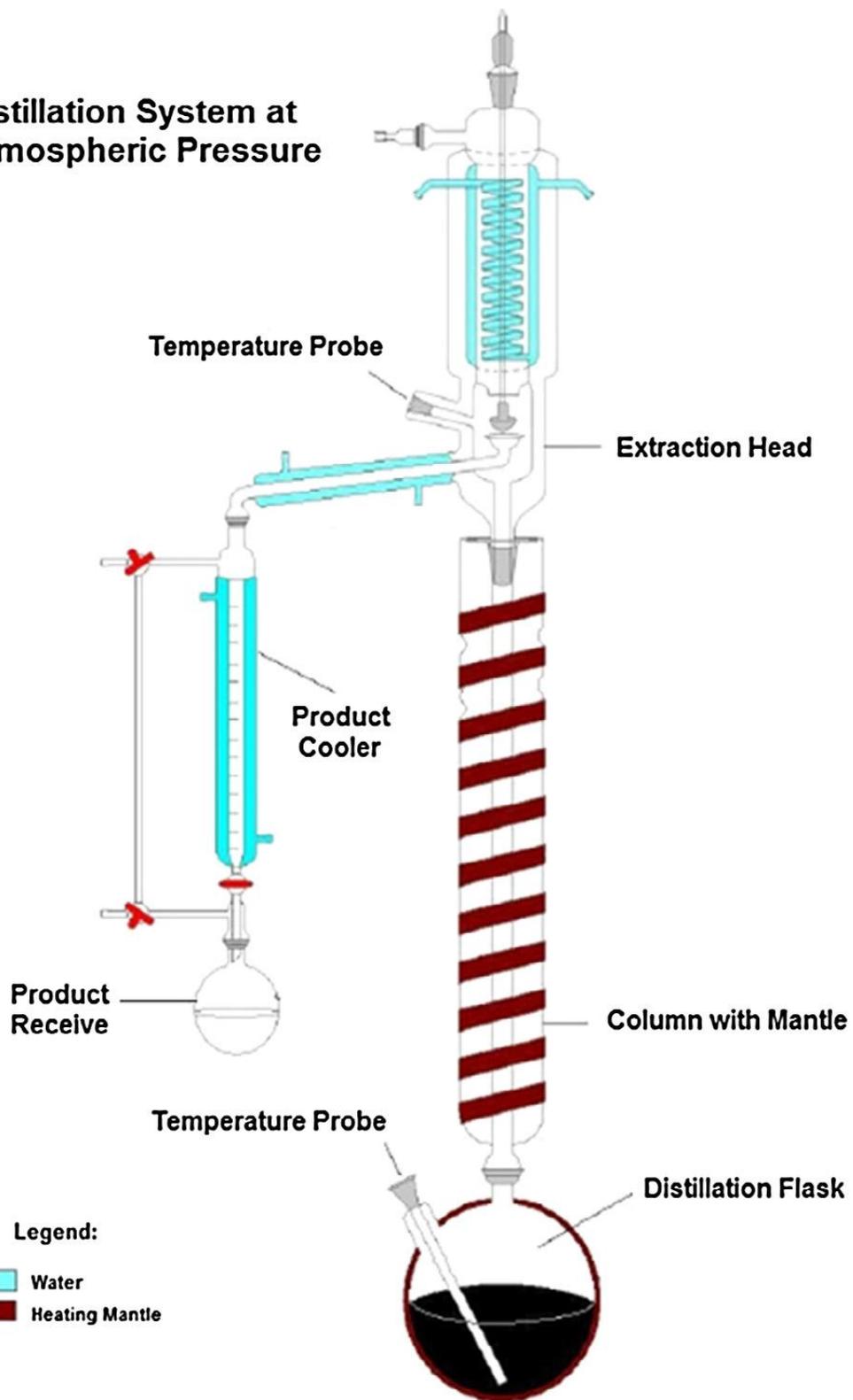


Figura 3: Desenho esquemático de uma coluna de ensaio ASTM D2892 (DALMASCHIO et al., 2014).

2.2.1.2 Procedimento resumido do ensaio ASTM D2892

O método consiste em pesar uma amostra de 1 a 30 litros de petróleo cru e destilá-la a uma temperatura máxima de 400°C (Temperatura Equivalente Atmosférica, que é a temperatura de ebulição que seria obtida caso o ensaio estivesse sendo feito a pressão de 101,3 kPa) em uma coluna fracionadora que possui uma eficiência em refluxo total de no mínimo 14 e no máximo 18 pratos teóricos, .

Uma razão de refluxo de 5:1 é mantida. Caso se deseje operar em pressões mais baixas, devido a cargas muito sensíveis ao craqueamento térmico, entre 0,674 e 0,27 kPa (5 e 2 mmHg), a razão de refluxo pode ser reduzida para 2:1. Em testes corporativos ou em caso de análises para confirmação de dados, as pressões, as razões de refluxo e as temperaturas dos pontos de corte devem ser acordadas mutuamente pelas partes interessadas antes do início da destilação.

Os valores de temperatura, pressão e outras variáveis são registrados nos intervalos e no final de cada corte ou fração. Assim, a massa e a densidade de cada corte ou fração são obtidas. O rendimento mássico de cada corte é calculado após a medição da massa de todas as frações, incluindo o gás liquefeito e o resíduo. O rendimento volumétrico de todas as frações e do resíduo são calculadas a partir da massa e da densidade.

A partir desses dados, as curvas PEV em porcentagem mássica ou volumétrica, ou ambas, versus temperatura atmosférica equivalente são construídas (ASTM, 2013). Na Figura 4 podem-se ver exemplos de curvas PEV obtidas pelo método ASTM D-2892.

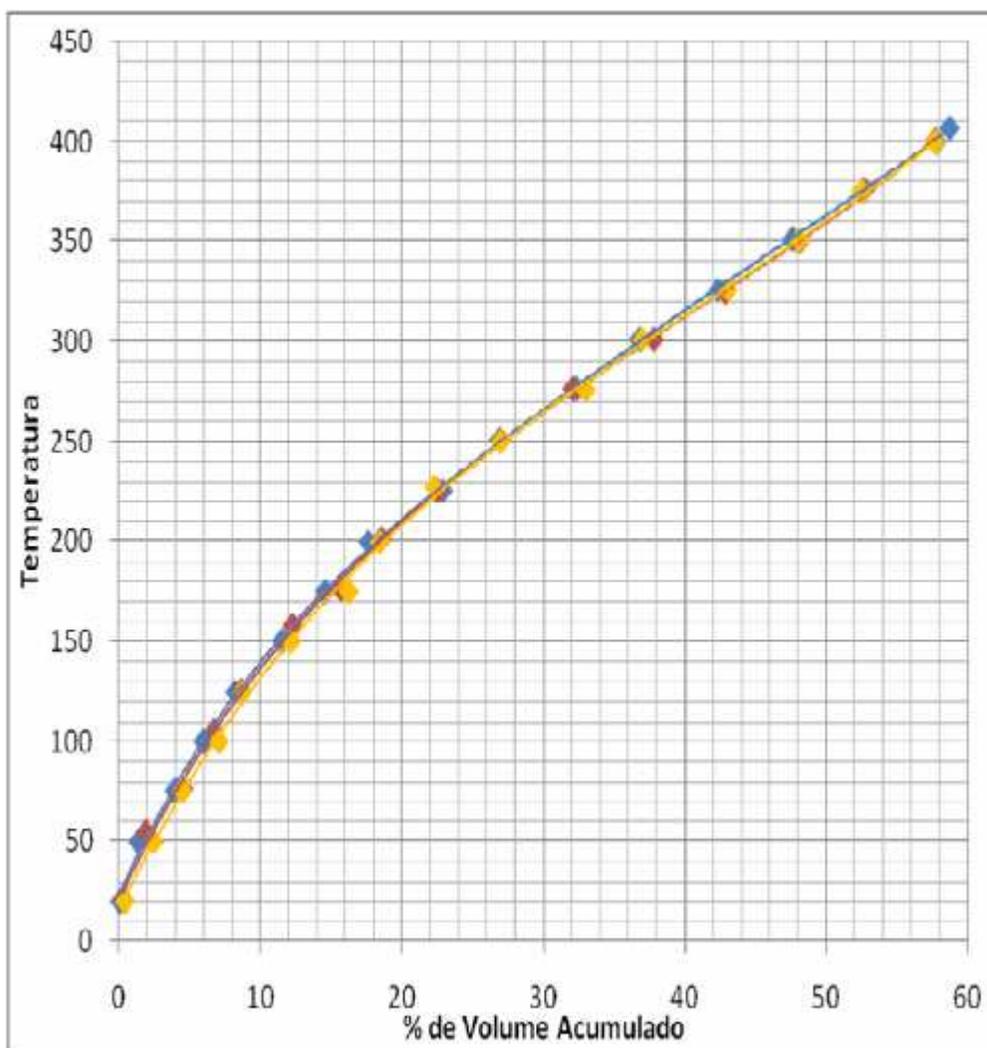


Figura 4: Exemplo de uma curva PEV obtida pelo método ASTM D2892 (MOTA et al., 2009)

2.2.1.3 Aplicação do ensaio ASTM D5236

Esse método é utilizado para destilar a fração dos crus que contem compostos com temperatura de ebulição acima de 400°C. Para evitar que o resultado da curva seja falseado por conta da degradação térmica de moléculas de cadeia longa, esse método emprega uma coluna operando a pressões baixas, entre 0,1 e 50 mmHg. Desse modo, é possível continuar o procedimento de destilação iniciado pelo método ASTM D2892 trabalhando com temperaturas inferiores a 400°C. A destilação transcorre de maneira semelhante ao método anterior, sendo as temperaturas de ebulição das frações

obtidas no ensaio corrigidas para a pressão atmosférica. Desse modo, é possível estender a curva PEV até cerca de 565°C.

Esse método é indicado também para misturas de hidrocarbonetos pesados com ponto inicial de ebulição maiores do que 150°C, tais como petróleos pesados, destilados de petróleo, resíduos e misturas sintéticas. O método emprega um aparato com um separador de baixa perda de carga sob condições controladas.

A máxima temperatura que pode ser alcançada depende da tolerância ao aquecimento da carga. Para a maioria dos casos, uma temperatura de até 565°C pode ser alcançada. Esse máximo será significativamente reduzido para amostras sensíveis ao calor (por exemplo, resíduos pesados), e pode ser substancialmente elevado para amostras não sensíveis (ASTM, 2011).

2.2.1.4 Procedimento resumido do ensaio ASTM D5236

O método consiste em pesar uma amostra e destilá-la em uma pressão absoluta entre 6,6 e 0,013 kPa (50 e 0,1 mmHg) em vazões especificadas. Os cortes são obtidos em temperaturas pré-selecionadas. A temperatura do vapor, a pressão de operação e outras variáveis são registradas em intervalos, incluindo os intervalos dos pontos de corte.

Cada fração obtida é pesada e os rendimentos em massa são calculados dividindo-se a massa da fração pela massa total recuperada. A densidade de cada fração é então obtida. Os rendimentos em volume são calculados a partir do volume de cada fração a 15°C em relação ao total recuperado.

A partir desses dados, as curvas PEV em porcentagem mássica ou volumétrica, ou ambas, versus temperatura atmosférica equivalente são construídas (ASTM, 2011). Em conjunto com a curva obtida pelo método ASTM D2892, pode-se compor uma curva PEV completa. Na Figura 5, pode-se observar uma curva de destilação composta a partir da utilização dos métodos ASTM D-2892 e ASTM D5236. Essa curva é chamada de curva PEV completa. O ensaio permite atingir até 565°C, sendo o restante da curva extrapolado.

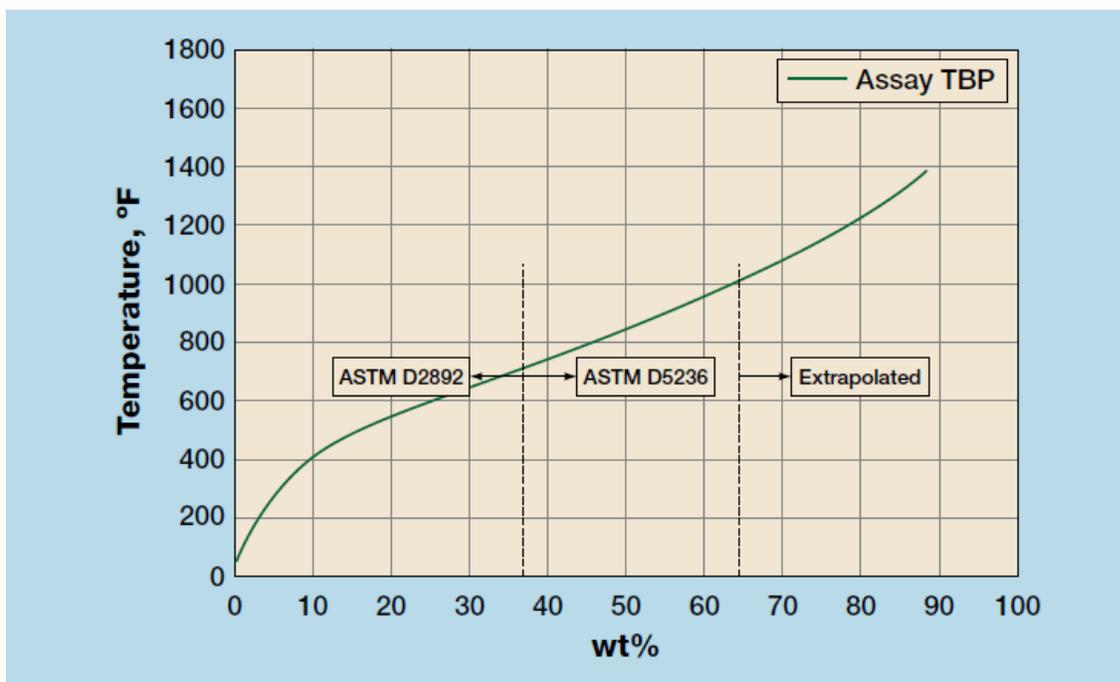


Figura 5: Exemplo de curva PEV completa composta pelos métodos ASTM D2892 e ASTM D5236 (GOLDEN, BARLETTA, WHITE, 2012)

2.2.2 Destilação simulada

Nos anos 60, introduziu-se o conceito de destilação simulada (SimDis), que passou a fornecer informações confiáveis para a indústria do petróleo em um intervalo menor de tempo. Esta técnica é baseada no fato de os componentes da amostra serem eluídos na coluna cromatográfica em ordem dos seus pontos de ebulição. O cromatógrafo a gás é usado para a geração das curvas de destilação e para a determinação da composição dos hidrocarbonetos gasosos ou líquidos da mistura. Nas análises da mistura, por cromatografia gasosa, esta é separada em seus compostos individuais de acordo com a atração relativa de seus componentes pelas fases estacionária e móvel (PANTOJA, 2010).

A técnica foi padronizada pela ASTM, sendo que diferentes métodos de eluição foram desenvolvidos, sendo eles:

1. D-2887
2. D-7213
3. D-3710
4. D-5307
5. D-6352
6. D-7500
7. D-7169

A diferença básica entre esses métodos cromatográficos é a faixa de número de carbonos para a qual ele é recomendado, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1: Faixas de número de carbonos para cada método cromatográfico (BURGER, 2012)

Método ASTM	Faixa de aplicação
D2887	C5 - C44
D7213	C5 - C60
D3710	C5 - C14
D5307	C5 - C42
D6352	C10 - C90
D7500	C7 - C110
D7169	C5 - C100

A maior dificuldade desses métodos sempre foi lidar com resíduos pesados que não eluem na coluna cromatográfica. Muitos esforços foram realizados para estender a faixa de aplicação até pontos finais acima de 700°C, correspondentes a compostos com cerca de 100 átomos de carbono. Para valores de temperatura acima disso, a resistência de hidrocarbonetos ao craqueamento térmico torna-se questionável.

Para eliminar essas limitações, algumas outras técnicas foram desenvolvidas, tais como Cromatografia Capilar de Fluido Supercrítico, (DULAURENT et al., 2007) e Destilação Molecular (MACIEL, WOLF MACIEL, 2004), que podem alcançar temperaturas de até 750°C. Nesta última, foi desenvolvida a correlação FRAMOL, hoje chamada de DESTMOL, apresentada na equação 1 (MACIEL, WOLF MACIEL, 2004), que permite a extensão da curva PEV a partir de dados de temperatura do destilador molecular.

$$AET = 456,4 + 0,1677 \times T_{MD} + 1,64 \times 10^{-4} \times T_{MD}^2 + 4,13 \times 10^{-6} \times T_{MD}^3 \quad (\text{Eq.1})$$

Onde AET é a Temperatura Atmosférica Equivalente, obtida a partir da destilação subatmosférica, obtida pelo método ASTM D1160, e T_{MD} é a temperatura de operação do destilador molecular. Importante frisar que essa correlação fornece a extensão na curva de destilação subatmosférica, sendo necessária a conversão da mesma para a PEV obtida pelos métodos ASTM D2892 e ASTM D5236.

As duas técnicas usam diferentes princípios e permitem uma extensão da curva de destilação, tornando a predição de rendimentos para os cortes mais pesados mais aderentes.

Observa-se que o ASTM D7169 possui a maior faixa de aplicação, sendo o mais indicado para esse trabalho, uma vez que os produtos a serem analisados são misturas de petróleo, as quais possuem a maior diversidade de compostos possível. No entanto, é importante frisar que o DHA *Front End*, baseado no método ASTM D6733 fornece resultados mais precisos para os compostos mais leves, com ponto de ebulição de até 151°C.

2.2.2.1 Aplicação do ensaio ASTM D7169

Esse método de ensaio pode ser utilizado para a determinação da distribuição de pontos de ebulição e os intervalos de pontos de corte para petróleos e resíduos utilizando cromatografia gasosa de alta temperatura. Permite estender a aplicabilidade da destilação simulada para amostras que não eluem completamente nos sistema cromatográfico. Permite também obter a distribuição de temperatura de ebulição até 720°C, o que corresponde à eluição do n- C100.

Nesse ensaio, são utilizadas colunas capilares com filmes finos, o que resulta em separação incompleta da faixa C4-C8 na presença de grandes quantidades de dissulfeto de carbono, levando a erros na distribuição de pontos de ebulição nesse intervalo de eluição.

O método também é concebido para obter a distribuição de ponto de ebulição de outras amostras que não eluem completamente, tais como resíduos atmosféricos, resíduos de vácuo, etc. Por fim, não é aplicável para análises de materiais que

contenham componentes heterogêneos, assim como poliésteres e poliolefinas (ASTM D7169-11, 2013).

2.2.2.2 Procedimento resumido do ensaio ASTM D7169

O método consiste em uma cromatografia gasosa utilizando uma coluna capilar de entrada e outra de saída, ambas submetidas a um controle de temperatura. Um detector de chama por ionização é utilizada como um transdutor que converte massa em um sinal elétrico. Um sistema de aquisição de dados é utilizado para acumular os sinais eletrônicos.

Primeiramente, uma mistura de calibração é utilizada para gerar uma curva de tempo de retenção versus ponto de ebulição. Trata-se de uma mistura de n-parafinas de 5 até 100 átomos de carbono fornecida pelo fabricante do cromatógrafo, cujo cromatograma é mostrado na Figura 6. Componentes mais leves do que C5 não fazem parte da faixa de calibração. A n-parafina mais pesada, contendo 100 átomos de carbono, tem ponto de ebulição de 720°C, e é o componente mais pesado que é possível de eluir na coluna. Por conta disso, esse método possui faixa de aplicação até 720°C.

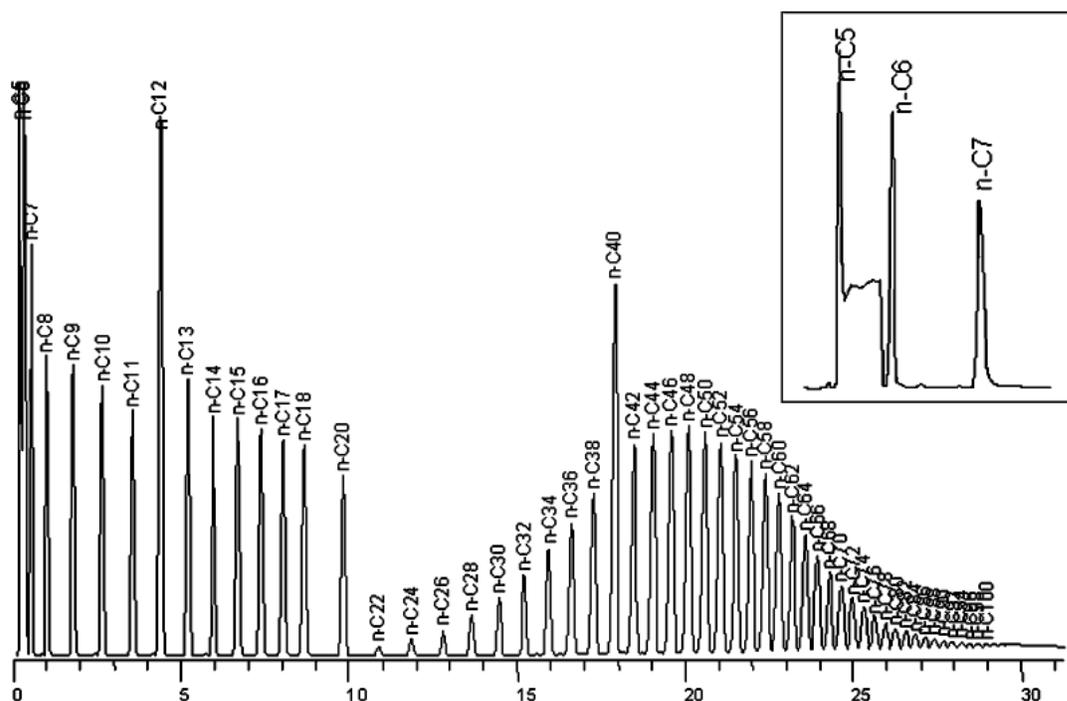


Figura 6: Cromatograma da mistura de calibração, composta por n-parafinas de C5 – C100 (ASTM D7169-11, 2013)

Uma solução de um óleo de referência, que elui totalmente na coluna sob as condições do teste e cuja curva de ebulição foi caracterizada pelo método ASTM D-6352, é utilizada para determinar o fator de resposta do detector. Em seguida, são feitas injeções de solvente, e o sinal resultante é subtraído do fator de resposta padrão. Finalmente, a amostra é injetada e, com o uso do fator de resposta, o total de amostra recuperada é calculado. Depois de converter os tempos de retenção das frações da amostra para temperatura, a distribuição de ponto de ebulição é composta até que toda a amostra tenha eluído (ASTM D7169-11, 2013). Um exemplo de cromatograma de uma das amostras utilizadas nesse trabalho pode ser visualizada na Figura 7.

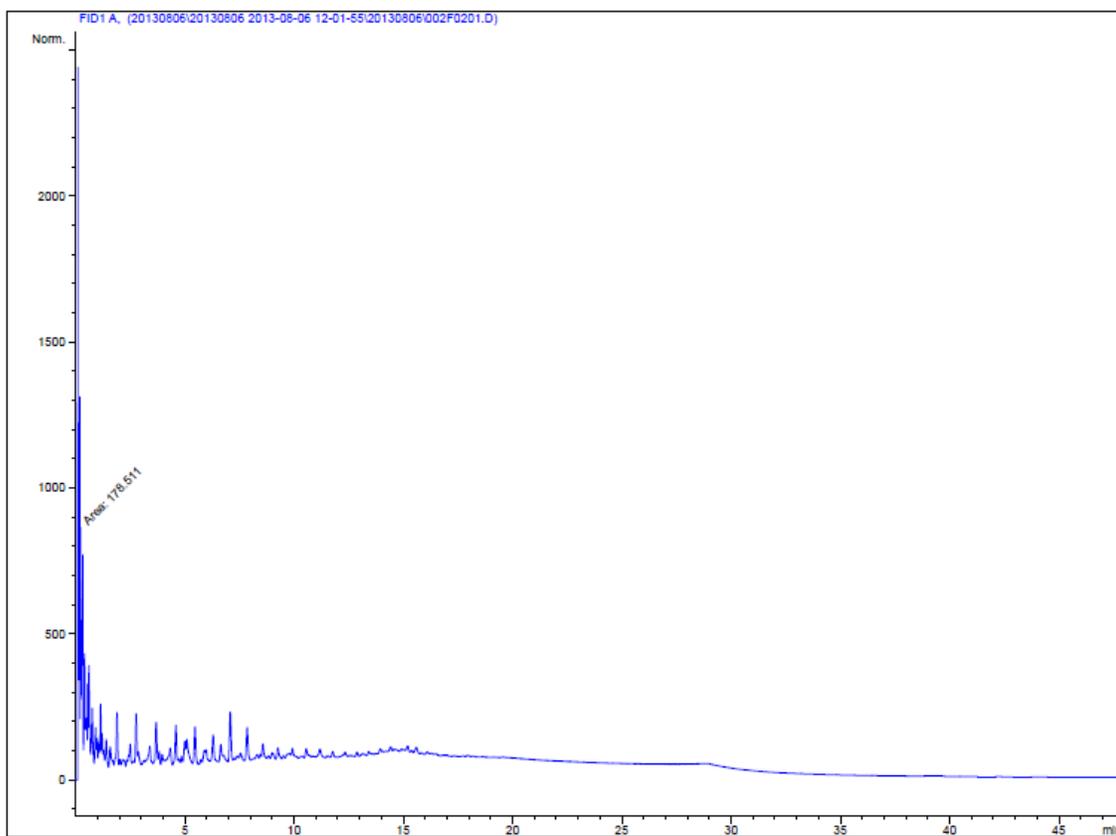


Figura 7: Cromatograma de uma das amostras de petróleo utilizadas.

Após o tratamento de dados do cromatograma, a curva de ebulição é reportada pelo *software* em um formato igual ao da Figura 8.

General Variables-Hydrocarbon								
Analysis Type	Sample analysis							
Application Name	ASTM D 7169							
Normalization method								
Found Recovery	92.3 (%)							
Sample Type Name	Crude							
Used Blank	20130625\DEF_GC 2013-06-25 09-25-56\030F0301.D\							
Used BP Calibrant	20130528C\DEF_GC 2013-05-28 11-27-31\20130528C\003F0401.D							
Used Reference	20130528C\DEF_GC 2013-05-28 11-27-31\20130528C\004F0501.D							
BP Distribution table - Percent								
Recovered mass%	BP °C	Fraction °C	Recovered mass%	BP °C	Fraction °C	Recovered mass%	BP °C	Fraction °C
4.1	36.0	0.0	36.0	332.4	13.6	68.0	521.0	12.4
6.0	88.2	52.2	38.0	345.8	13.4	70.0	533.6	12.6
8.0	111.8	23.6	40.0	358.2	12.4	72.0	546.8	13.2
10.0	132.2	20.4	42.0	371.0	12.8	74.0	560.4	13.6
12.0	151.8	19.6	44.0	383.6	12.6	76.0	574.0	13.6
14.0	173.6	21.8	46.0	396.4	12.8	78.0	588.2	14.2
16.0	193.4	19.8	48.0	408.8	12.4	80.0	602.2	14.0
18.0	211.0	17.6	50.0	420.8	12.0	82.0	616.6	14.4
20.0	227.0	16.0	52.0	431.8	11.0	84.0	631.0	14.4
22.0	241.0	14.0	54.0	441.8	10.0	86.0	645.4	14.4
24.0	255.6	14.6	56.0	451.6	9.8	88.0	659.8	14.4
26.0	269.2	13.6	58.0	461.8	10.2	90.0	674.4	14.6
28.0	282.2	13.0	60.0	472.8	11.0	92.0	695.4	21.0
30.0	295.2	13.0	62.0	484.4	11.6	92.3	699.6	4.2
32.0	306.8	11.6	64.0	496.6	12.2			
34.0	318.8	12.0	66.0	508.6	12.0			

Figura 8: Relatório do cromatógrafo fornecendo a curva de pontos de ebulição.

Nota-se para a amostra ilustrada na Figura 8 dois aspectos importantes. Primeiramente, o fato de o ponto de ebulição inicial ser próximo da temperatura ambiente, uma vez que o método não condiciona a amostra em temperaturas abaixo da ambiente. Com isso, há perda de compostos leves, o que prejudica a predição do início da curva. Por conta disso, a associação desse método com o DHA *Front End* tem um grande potencial de ganho de predição do início da curva. Outro aspecto é que a curva foi reportada até 92,3%, que foi o máximo que se conseguiu eluir na coluna. Assim, para prever a curva até o PFE (Ponto Final de Ebulição), é necessário extrapolar a curva.

O relatório do cromatograma também plota a curva, como pode ser visualizado na Figura 9.

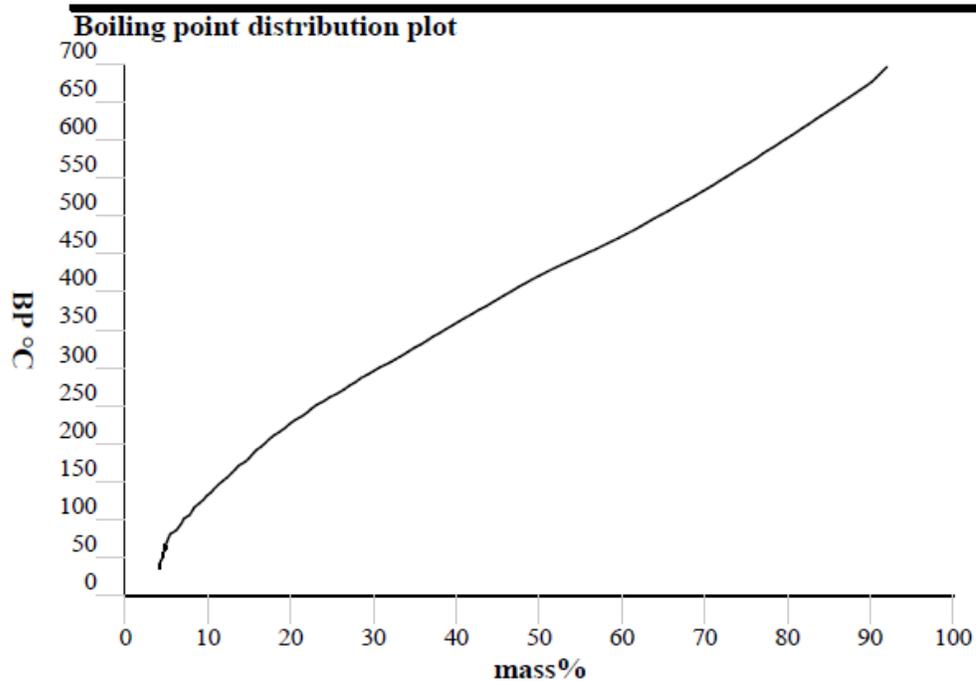


Figura 9: Curva de pontos de ebulição fornecida pelo relatório do cromatograma.

O óleo de referência utilizado para determinar o fator de resposta nesse trabalho é fornecido pelo fabricante do cromatógrafo e possui faixa de ebulição de 371°C até 544°C. O cromatograma do mesmo é mostrado na Figura 10.

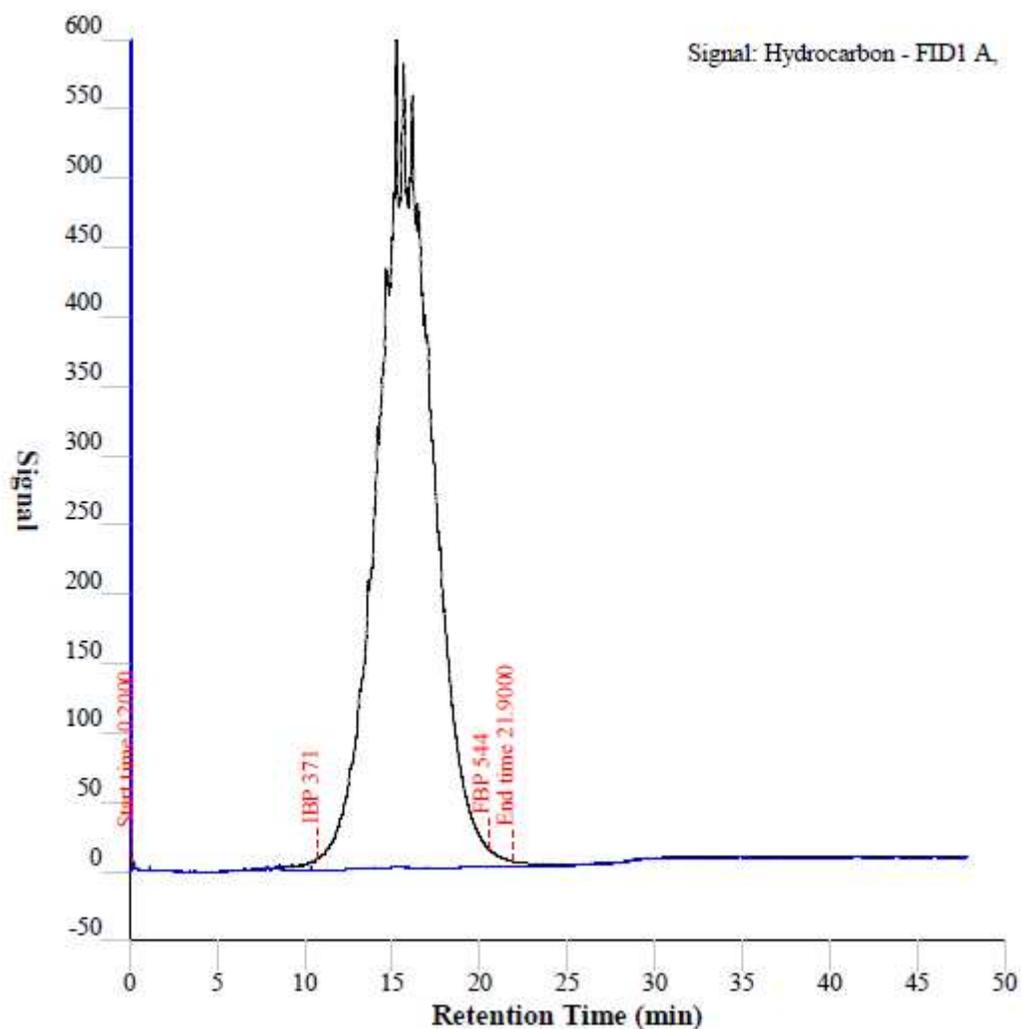


Figura 10: Cromatograma do óleo de referência utilizado no trabalho.

2.2.2.3 Aplicação do ensaio ASTM D6733

Esse método é concebido para a determinação individual de hidrocarbonetos contidos em combustíveis com pontos de ebulição de até 225°C. Segundo a norma ASTM D6733-01 (2011), outras misturas de hidrocarbonetos leves encontrados nas operações de refino, tais como naftas, reformado e alquilados, podem ser analisados. No entanto, a validação do método foi feita com combustíveis de motores a ignição.

O método também é aplicável para combustíveis contendo compostos oxigenados. No entanto, a especificação dos oxigenados deve ser determinada pelos métodos ASTM D5599 e ASTM D4815.

Essa técnica é chamada de DHA (*Detailed Hydrocarbon Analysis*) pelo fato de fornecer a proporção de cada um dos hidrocarbonetos na mistura. Na Figura 11 está representado um cromatograma típico obtido por essa técnica.

2.2.2.4 Procedimento resumido do método ASTM D6733

O método consiste em introduzir amostras representativas de líquidos em um cromatógrafo a gás equipado com uma coluna capilar coberta com uma fase estacionária especificada. O gás hélio transporta a amostra vaporizada através da coluna, sendo ela particionada em componentes individuais, que são detectados por um detector de ionização por chama conforme eles eluem até o final da coluna. O detector de sinal é gravado por um computador integrado. Cada componente eluído é identificado comparando-se seu tempo de retenção aos estabelecidos por padrões de análise de referência ou amostras sob condições idênticas.

A concentração de cada componente em porcentagem mássica é determinada normalizando as áreas dos picos após a correção de componentes selecionados com os fatores de resposta do detector. Os componentes desconhecidos são reportados individualmente em um sumário total. Um exemplo de dados reportados pelo *software* para uma amostra de petróleo utilizada nesse trabalho é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Curva de pontos de ebulição reportada para uma das amostras do trabalho.

Boiling point Distribution Table					
Perc	BP°C (m%)	Perc	BP°C (m%)	Perc	BP°C (m%)
0.5	-10.7	7.0	100.0	13.9	152.0
1.0	9.8	8.0	110.6		
2.0	32.5	9.0	118.6		
3.0	61.8	10.0	125.0		
4.0	70.5	11.0	133.9		
5.0	89.8	12.0	140.4		
6.0	93.7	13.0	145.0		

Nota-se que essa técnica permite obter a distribuição dos pontos de ebulição dos componentes mais leves do cru, uma vez que as amostras são condicionadas através do uso de nitrogênio líquido no cromatógrafo. Desse modo, a junção desse método com o ASTM D7169 permite uma caracterização mais fiel da amostra.

2.3 Predição de curvas de destilação do petróleo

Devido à morosidade de alguns ensaios para a obtenção de propriedades dos petróleos, tais como a PEV, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para a predição das mesmas. Diversas técnicas têm sido utilizadas com esse intuito, tais como GC-MS (Gás Chromatography – Detection Mass Spectrometry), HPLC-MS (High Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry), ESI-MS (Effective Liquid Chromatography – Mass Spectrometry), NMR (Nuclear Magnetic Resonance) e XRS (X-Ray Spectroscopy).

Henriques (2011) desenvolveu uma metodologia de predição de propriedades utilizando XRS, utilizando a intensidade e a posição dos picos do espectro para correlacioná-los com grau API, teor de enxofre total e PEV. Foram obtidas correlações utilizando os algoritmos de regressão multilinear PLS (Partial Least Squares) e LIBSVM (Library for Support Vector Machines), tendo este último fornecido resultados com grau de correlação maior. Para as análises, foram escolhidas amostras de petróleos puros de diversas regiões (Brasil, África Ocidental, Mediterrâneo e Oriente Médio). Para separar um conjunto de amostras para calibração e outro para validação, foi utilizado o algoritmo de Kennard-Stone.

Masili et al. (2012) desenvolveram uma metodologia de predição utilizando NMR, utilizando a intensidade e a posição dos picos de ressonância obtidos nos espectros para correlacioná-los com massa específica, K_{UOP} (fator de caracterização da UOP), utilizado para caracterizar óleos quanto à proporção de aromáticos, parafínicos e naftênicos, PEV, Número de Acidez Total e Enxofre. Para obter as correlações, foi utilizado PLS. Com o intuito de validar as correlações, as amostras de petróleo foram submetidas a uma análise PCA, de modo a selecionar amostras de crus diferentes e, dessa maneira, montar um conjunto representativo para validação.

Outra abordagem foi dada por Riazi e Aladwani (2005), que propuseram um modelo de três parâmetros para a predição de temperaturas de ebulição verdadeiras, conforme mostrado na Eq. 2:

$$\frac{-T_o + T}{T_o} = \left[\frac{A \log \left(\frac{1}{1-x} \right)}{B} \right]^{\frac{1}{B}}, \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

T – Temperatura de ebulição verdadeira da fração X [°C];

X – Fração vaporizada;

T₀ – Temperatura inicial de ebulição (determinada por regressão) [°C];

A e B – Parâmetros determinados por regressão.

Os parâmetros T₀, A e B devem ser determinados por regressão com pelo menos três dados de PEV do petróleo, possibilitando obter toda a PEV a partir disso. No entanto, esse método não é viável para ser utilizado no dia-a-dia de refinarias, já que, em geral, não há disponibilidade de realização de ensaio PEV. Com o intuito de torná-lo mais prático Angirov, Ivanov e Cholakov (2012) propuseram um modelo que utiliza como dado de entrada a viscosidade a 37,8°C do cru para obter os parâmetros A e B do modelo, obtendo, a partir deste, a curva PEV. Nesse estudo, T₀ foi tomado como sendo 261K, que é a temperatura de ebulição do isobutano, tido como o menor ponto de ebulição presente no cru. Os resultados tiveram precisão significativamente menor do que o modelo de Riazi, porém o novo método precisa de apenas um ensaio para prever toda a PEV.

Pantoja (2010) desenvolveu um modelo para a predição de curvas de destilação simulada a partir de espectros obtidos pela técnica NIR (*Near Infra-Red*) utilizando como técnica de calibração a modelagem PLS (*Partial Least Squares*). Para tanto, foi utilizado um conjunto de calibração contendo análises de destilação simulada obtido pelo método ASTM D7169, utilizando óleos amostrados na Refinaria Henrique Lage (REVAP). Essa modelagem apresentou resultados bastante aderentes aos medidos na faixa de 125 – 675°C, que é a faixa recomendada de operação para o método ASTM D7169 utilizado separadamente.

Pasquini e Bueno (2007) desenvolveram um modelo para previsão da curva PEV também a partir de espectros obtidos pela técnica NIR, utilizando duas técnicas para levantamento de modelos: PLS e ANN (*Artificial Neural Networks*), ou Redes Neurais Artificiais. Na comparação entre os métodos, realizada através do parâmetro RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*) e pelo teste t-pareado, a modelagem através da calibração PLS se mostrou mais aderente. Para o levantamento desse modelo, foram utilizadas amostras de petróleos puros que foram analisadas pelo NIR e pelos métodos

ASTM D2892 e D5236. Para a validação, foram utilizadas amostras de tanques de petróleo da REVAP. Segundo os autores, a previsão de rendimentos dos derivados foi mais aderente utilizando-se as curvas previstas pelo modelo desenvolvido do que utilizando a PEV obtida pela soma ponderada em massa das curvas PEV de petróleo disponíveis no BDAP e utilizando o simulador Hysys®. Os rendimentos considerados como referência foram os obtidos pela curva PEV feita experimentalmente pelos métodos ASTM D2892 e D5236. Os resultados estão na Figura 12.

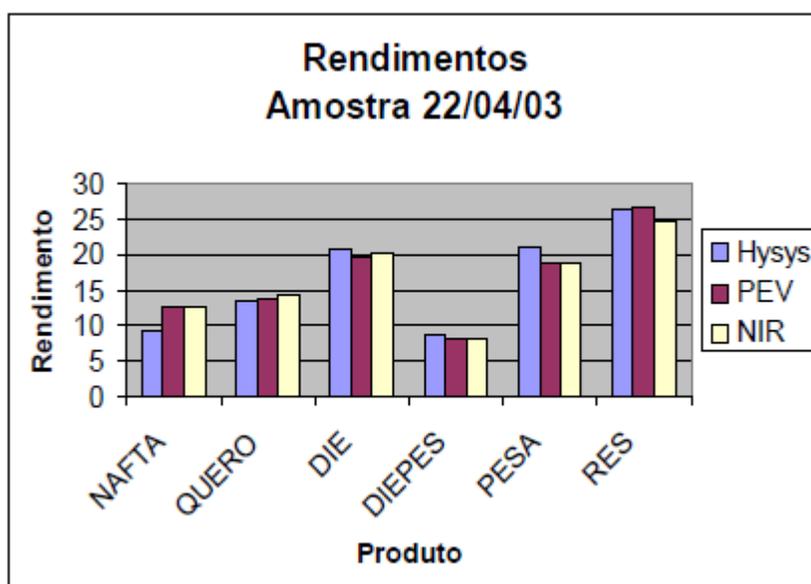


Figura 12: Comparação entre os rendimentos dos derivados obtidos pelos três métodos (PASQUINI E BUENO, 2007)

No presente trabalho, também será feita uma comparação entre o método atualmente utilizado, que é a obtenção de rendimentos de derivados através do *software* Blend-BR® e que tem como dados de entrada a soma ponderada em massa das curvas PEV dos petróleos disponíveis no BDAP (Banco de Dados de Avaliação de Petróleos), com o método que utiliza uma simulação desenvolvida no *software* PETROSIM®, utilizado como dados de entrada as curvas de destilação disponíveis no BDAP e as obtidas pelo método ASTM D7169 associado ao DHA *Front End*. Para essas

comparações, serão utilizados como referência os dados de rendimentos reais obtidos na unidade de destilação.

2.4 Predição de rendimentos de destilação

Um dos métodos mais comuns para modelagem de destilação de petróleo é o de rendimentos fixos. Nesse método, o comportamento da destilação é predeterminado usando as curvas de destilação dos petróleos e uma simulação da unidade de destilação. Os cortes a determinadas condições de temperatura e pressão devem ser determinados pelo simulador e os resultados dos cortes e as informações de propriedades são passados para o modelo de programação linear para planejamento de produção na forma de *assays* que contêm os rendimentos de cada derivado e as propriedades de cada um. O método de rendimentos fixos é simples e não introduz não-convexidade porque usa equações lineares para a unidade de destilação no modelo de planejamento da refinaria (EJIKEME-UGWU E WANG, 2012). Na Tabela 3, podem ser visualizados exemplos de rendimentos de petróleos determinados por um modelo.

Tabela 3: Rendimento dos cortes para cada tipo de petróleo (KIM, KYUNGJAE, MOON, 2012)

type	naphtha	jet fuel	gasoil	cracker feed	residue	sum
Brent	29.14	9.7	25.28	22.32	13.56	100
Qatar	31.06	13.37	24.31	25.57	5.69	100
Oman	18.59	7.78	21.64	24.03	27.96	100
Dubai	20.27	9.86	27.08	22.04	20.75	100
Canada	5.52	8.32	28.68	26.94	30.54	100

Com esses *assays* é possível estimar o rendimento de cada corte para uma mistura de petróleos realizando uma média ponderada na base em que o *assay* estiver definido.

Há métodos chamados de *swing cut approaches*. *Swing cuts* são cortes fisicamente inexistentes definidos no modelo para representar frações que ficam entre dois derivados adjacentes e que podem ser incorporadas tanto no corte superior quanto no

inferior, conforme as condições da unidade de destilação (EJIKEME-UGWU E WANG, 2012).

Por fim, existem métodos, como o proposto por Alattas, Grossmann e Palou-Rivera (2012), chamados de *Fractional Index* (FI) que possuem como dados de entrada a composição dos petróleos em pseudocomponentes, que são cortes fictícios que englobam componentes que estão entre determinadas temperaturas de ebulição. O rendimento de cada corte é então previsto por pequenos modelos *shortcut*, separando os cortes de acordo com os componentes chave leve e chave pesado.

Neste trabalho, o foco será prever os rendimentos através de uma simulação com cortes definidos, a exemplo da modelagem de rendimentos fixos. O diferencial será utilizar uma simulação calibrada com dados reais da planta e utilizar como dados de entrada tanto as avaliações de petróleo quanto as curvas de destilação simulada dos tanques de petróleo, obtidas através do método ASTM D7169 associado ao DHA *Front End*. O modelo proposto será comparado com o atualmente utilizado na refinaria, que é do tipo de rendimentos fixos.

2.5 Simulação de processos

Simulação de um processo tem como objetivo prever seu comportamento sem a necessidade de realização de experimentos e testes em unidade piloto ou industrial. A simulação envolve a resolução de um modelo capaz de representar os principais aspectos do processo analisado. Este modelo pode ser fenomenológico, baseado em princípios físicos fundamentais ou estritamente empírico, baseado em dados do tipo entrada/saída medidos diretamente no sistema real ou em uma representação equivalente em menor escala (ELJACK apud HENRIQUES, 2011). O escopo de uma simulação pode envolver o acompanhamento do processo investigado em regime estacionário ou dinâmico. A simulação de processos em regime estacionário é uma tecnologia consolidada, sendo largamente utilizada na indústria de processos químicos e na indústria do petróleo desde a década de 60. A simulação dinâmica de processos é de uso mais recente, com aplicações na área de controle de processos e treinamento de equipes de operação (“plantas virtuais”).

Os simuladores de processo são atualmente algumas das ferramentas mais úteis disponíveis para os engenheiros químicos. O uso deles tem permitido resolver problemas relativamente complexos com pequeno esforço e tem facilitado o projeto de processos eficientes. Os simuladores comerciais, tais como o PRO/II®, o Aspen Plus®, o Hysys® e o PETROSIM®, permitem ao usuário não só uma representação rigorosa dos processos químicos, mas também a possibilidade de otimizar as condições de operação sem ter que lidar com um grande número de equações, que já estão previamente modeladas no simulador.

Em simulações rigorosas envolvendo colunas de destilação, o modelo é descrito por equações de balanço de massa, de energia, soma de frações molares, e equilíbrio de fases. Estas equações, conhecidas com equações MESH (equações de balanço material, de energia, somatório das frações molares de ambas as fases e equações de balanço de entalpia), são usadas para descrever uma série de estágios de equilíbrio em contracorrente. Em cada estágio, o modelo usa como variáveis: fluxo molar de líquido, frações molares na fase líquida, fluxo molar de vapor, frações molares na fase vapor, fluxo molar de retirada de produto, frações molares no produto retirado, fluxo de calor e temperatura do estágio. Adicionalmente, a razão de refluxo no condensador é utilizada como variável do modelo.

O modelo de equilíbrio é baseado na igualdade de potenciais químicos de cada componente nas fases. Considerando o petróleo como sendo uma mistura de componentes apolares, a equação de estado de Peng-Robinson pode ser usada para o cálculo de propriedades termodinâmicas tais como massa específica, entalpia, entropia, e coeficiente de fugacidade em função da temperatura, pressão e composição das fases (GARCÍA-HERREROS E GÓMEZ, 2013).

Devido à variedade de moléculas que compõem o petróleo, é necessário caracterizá-lo como uma mistura de um número limitado de pseudocomponentes. Elas são similares às frações do cru e possuem propriedades físicas que representam uma média de propriedades que representam uma média das propriedades de vários compostos (BASAK et al. apud GARCÍA-HERREROS E GÓMEZ, 2013).

Neste trabalho, o foco não é a utilização de simulação rigorosa para prever rendimentos, mas sim em uma simulação baseada em um modelo calibrado com dados de saída de uma planta real.

2.6 Conclusão

Seguindo os objetivos desse trabalho, foram apresentados nessa revisão os métodos de obtenção de curvas de destilação pelos diferentes métodos estudados nessa dissertação. Foi também apresentado o estado-da-arte dos métodos de predição de curvas de rendimentos, que é o principal foco do presente trabalho

Os conceitos expostos nesse capítulo fornecem embasamento para a adequada compreensão do trabalho desenvolvido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento dessa dissertação é resultado de um esforço conjunto das gerências de Otimização de Processos e de Qualidade de Produtos da REPLAN (Refinaria de Paulínia), uma vez que as curvas de destilação simulada foram geradas pela Qualidade de Produtos e o tratamento dos dados foi feito pela Otimização de Processos. Nesta seção estão expostos os materiais e as ferramentas utilizadas para a elaboração do trabalho.

3.1 Equipamentos para análise das amostras de cru

Na Replan havia dois cromatógrafos configurados para realização da análise de SIMDIS via D-2887, D-6352 e D-7169. Após uma revisão dos planos de ensaios das unidades de produção, houve uma redução na demanda de análises de SIMDIS das correntes intermediárias da refinaria, tais como gasóleo e óleos decantado. Com isto, apenas um dos cromatógrafos era suficiente para realizar a rotina.

Detectou-se, então, uma oportunidade de desenvolver uma técnica de SIMDIS de petróleo bruto mais apurada que a D7169, através da conversão de um dos cromatógrafos existentes em um DHA *Front End*, responsável por levantar a fração inicial da curva de distribuição dos pontos de ebulição (até 151°C), enquanto que o outro cromatógrafo remanescente faz a predição do restante da curva (acima de 151°C). O *software* PAC SIMDIS Main®, já existente na Replan, possui a funcionalidade de unir os resultados dos dois cromatógrafos e gerar um relatório único, de melhor qualidade analítica que o gerado pelo método D7169 utilizado separadamente. Um exemplo do relatório fornecido pelo *software* está mostrado na Figura 13.

General Variables-Hydrocarbon								
Analysis Type	Sample analysis							
Application Name	ASTM D 7500							
DHA Recovery	15.7 (%)							
Found Recovery	96.3 (%)							
Sample Type Name	Crude Merge							
Used Blank	20130711\DEF GC 2013-07-11 15-03-44\001F0301.D\							
Used BP Calibrant	20130528C\DEF GC 2013-05-28 11-27-31\20130528C\003F0401.D							
Used Reference	20130528C\DEF GC 2013-05-28 11-27-31\20130528C\004F0501.D							
Used DHA Analysis	C:\CHEM32\3\DATA\20130710\001B0101.D\							

BP Distribution table - Percent								
Recovered mass%	BP °C	Fraction °C	Recovered mass%	BP °C	Fraction °C	Recovered mass%	BP °C	Fraction °C
IBP	-10.2	0.0	34.0	269.8	11.5	68.0	469.8	11.8
2.0	28.5	38.7	36.0	280.4	10.6	70.0	482.4	12.6
4.0	63.4	34.9	38.0	291.9	11.5	72.0	495.7	13.3
6.0	80.7	17.3	40.0	301.8	9.9	74.0	508.9	13.2
8.0	100.7	20.0	42.0	314.4	12.6	76.0	522.6	13.7
10.0	117.3	16.6	44.0	325.8	11.4	78.0	536.7	14.1
12.0	125.5	8.2	46.0	337.9	12.1	80.0	552.0	15.3
14.0	141.3	15.8	48.0	350.2	12.3	82.0	567.5	15.5
16.0	150.4	9.1	50.0	362.1	11.9	84.0	583.9	16.4
18.0	165.4	15.0	52.0	374.5	12.4	86.0	600.0	16.1
20.0	178.3	12.9	54.0	387.1	12.6	88.0	617.3	17.3
22.0	195.4	17.1	56.0	400.1	13.0	90.0	634.7	17.4
24.0	209.6	14.2	58.0	412.3	12.2	92.0	652.1	17.4
26.0	221.5	11.9	60.0	424.8	12.5	94.0	669.7	17.6
28.0	234.6	13.1	62.0	436.5	11.7	96.0	695.2	25.5
30.0	247.4	12.8	64.0	447.2	10.7	96.3	700.0	4.8
32.0	258.3	10.9	66.0	458.0	10.8			

Figura 13: Curva de pontos de ebulição obtida pela junção dos dois métodos.

O relatório indica qual fração foi recuperada pelo DHA (DHA Recovery), o que implica que, até essa porcentagem recuperada, a curva corresponde ao que foi obtido por esse método. Desse ponto em diante, a curva é representada pelo método ASTM D7169, sendo estendida até o máximo recuperado por esse método.

As configurações do cromatógrafo, bem como as modificações realizadas nos mesmos, estão descritas no Apêndice A.

3.2 Comparativos entre as curvas de destilação

Seguindo os objetivos desta dissertação conforme enumerados no item 1.2, o primeiro deles foi realizar os comparativos entre as curvas de destilação. Desse modo, o primeiro passo foi obter as amostras de petróleo. Para isso, foram escolhidos para a amostragem tanques a serem processados nas unidades de destilação. Foram amostrados tanto o tanque principal, que em geral é uma mistura com grau API médio (entre 22 e 27) e é processado com maior vazão na unidade, e o tanque de injeção, que é uma mistura com grau API leve (acima de 27), que é processado em menor vazão. As amostras obedeceram às seguintes quantidades:

- 1 litro de petróleo do tanque de carga;
- 1 litro de petróleo do tanque de injeção.

Apenas um dos conjuntos coletados não seguiu essa regra, uma vez que o tanque de carga em questão foi processado sozinho na unidade, sem que houvesse tanque de injeção.

Foram coletados 08 conjuntos de amostras. Para cada conjunto, foram obtidas as curvas de destilação simulada pelo método ASTM D7169 combinado com o DHA *Front End*, conforme descrito no item 3.1, para cada um dos tanques. Em seguida, essas amostras foram inseridas no *software* PETROSIM® e misturadas, para que fosse obtida uma curva composta da carga que estava sendo processada, conforme mostrado na Figura 14. Vale ressaltar que as curvas obtidas através dos métodos de destilação simulada predizem os rendimentos até, no máximo, 720°C. Para a maioria dos tanques amostrados, foi necessário que o *software* extrapolasse as curvas para determinar os pontos finais das mesmas.

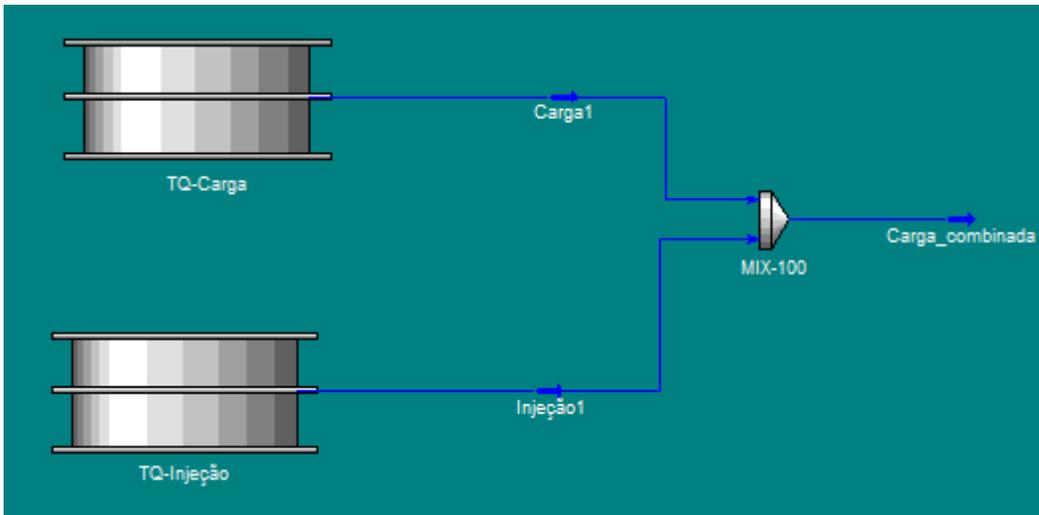


Figura 14: Tela do PETROSIM® mostrando os tanques de carga e injeção

As curvas obtidas pela análise de destilação simulada são fornecidas em base mássica, sendo convertidas pelo *software* em base volumétrica para efeito de comparação com as curvas obtidas a partir das avaliações de petróleo do BDAP. Para realizar essa conversão, o *software* assume que o petróleo é uma mistura de pseudocomponentes pré-definidos cujas propriedades médias são consideradas como sendo propriedades de um componente puro (HENRIQUES, 2011). As propriedades médias são obtidas a partir da propriedade de hidrocarbonetos que estejam contidos nas faixas de ebulição que cada um dos pseudocomponentes representa. Na simulação utilizada, os pseudocomponentes foram definidos como intervalos de faixa de ebulição de 10°C. Para a conversão, o simulador possui diferentes métodos, sendo o padrão chamado de *SG method*, que consiste em converter os pontos de ebulição fornecidos em uma curva de 75 pontos, usando procedimentos de interpolação e extrapolação. Os 75 pontos de porcentagem mássica são então convertidos em volumes de líquido, conforme a Eq. 3:

$$V_i = \frac{wt_i}{d60_i} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

V_i = volume líquido do componente i;

w_i = % mássica do componente i;

d_{60_i} = densidade a 60°F do componente i.

Os 75 valores de volume líquido são então normalizados para 100%, sendo obtida a curva em base volumétrica (PETROSIM, 2013).

Em seguida, a curva resultante foi comparada com a curva PEV da carga obtida a partir do BDAP. Essas curvas são obtidas a partir da composição de petróleos em base volumétrica que é informada para o tanque principal de carga e do tanque de injeção. É feita então uma composição da carga misturando os dois tanques. É importante ressaltar que os petróleos são inseridos na forma de *assays* que contém as curvas de caracterização disponíveis no BDAP.

3.3 Simulação da unidade de destilação

Após a obtenção das curvas descritas na seção 3.2, as mesmas foram inseridas na simulação da unidade de destilação da REPLAN via PETROSIM® para verificar os rendimentos de cada tanque. No entanto, antes de inserir as curvas dos tanques, a simulação precisou ser calibrada para que a mesma representasse fielmente os rendimentos da unidade de destilação.

A simulação utilizada para a predição de rendimentos no PETROSIM® é do tipo Distop, que consiste em uma única torre que fraciona o petróleo em todos os derivados de acordo com o ponto de corte definido pelo usuário para cada um na curva PEV. Importante frisar que esse tipo de simulação não leva em conta as variáveis de processo nem o equilíbrio termodinâmico, não sendo viável utilizá-lo para situações em que se deseja verificar a influência da alteração de parâmetros de operação. Por outro lado, é um tipo de simulação bastante prática para obter os rendimentos das correntes de uma unidade, uma vez que é possível calibrá-la com dados analisados coletados na unidade industrial.

3.3.1 Características da unidade

A Replan possui duas unidades de destilação. A unidade que foi estudada é a U-200 (unidade de destilação 1 da Replan), a qual tem seu desenho esquemático representado na Figura 15.

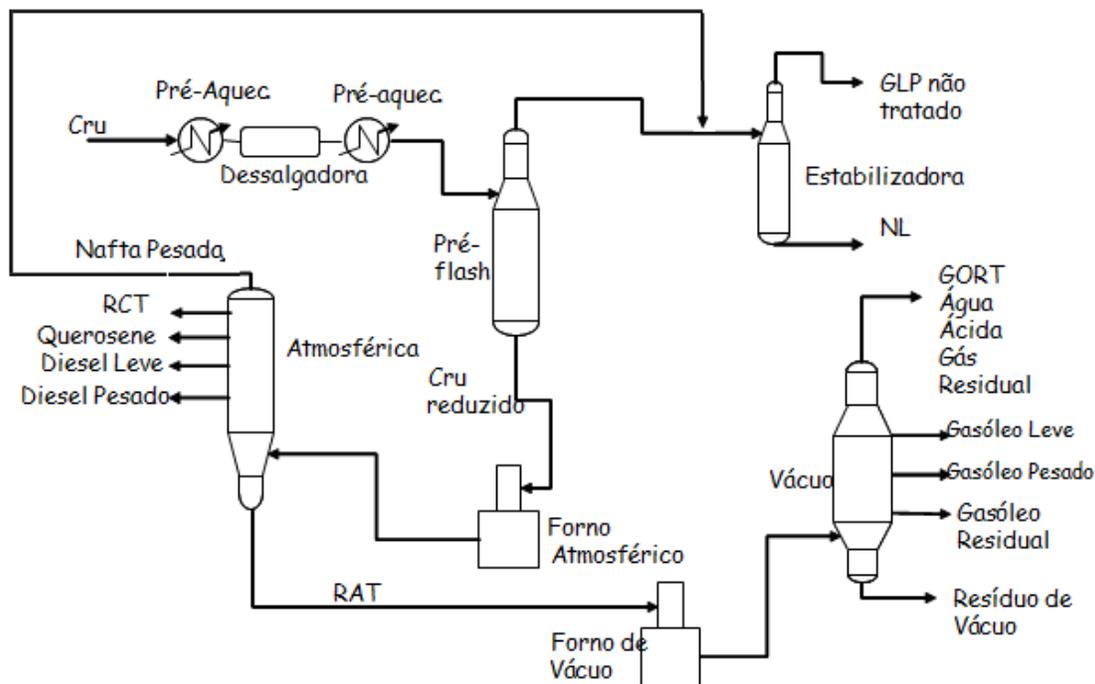


Figura 15: Desenho esquemático da unidade de destilação 1 da Replan.

A unidade recebe o petróleo através do limite de bateria, e o mesmo passa inicialmente pela primeira bateria de pré-aquecimento, depois dessalgadoras e, na sequência, na segunda bateria de pré-aquecimento. Em seguida, o óleo é direcionado para a torre de pré-*flash*, onde é fracionado em duas correntes: nafta instabilizada, que segue para a torre estabilizadora, e cru pré-vaporizado, que segue para a torre atmosférica. Na torre estabilizadora, a nafta instabilizada é fracionada em GLP e nafta leve, que segue para o pool de gasolina.

Na torre atmosférica, o produto de topo, a nafta pesada, é destinada à torre estabilizadora. O RCT (Refluxo Circulante de Topo) é uma picagem do refluxo circulante

que é retirada para o *pool* de diesel. Na maior parte do tempo, essa retirada segue uma vazão fixa. Sendo assim, esse não é um produto que se pode fazer uma previsão de retirada, mas ele deve ser considerado nos conjuntos de amostras pois interfere nos rendimentos e no fracionamento dos demais produtos.

O querosene, diesel leve e diesel pesado são correntes componentes do *pool* de diesel da refinaria. O Resíduo Atmosférico (RAT), segue para os fornos de vácuo para posterior fracionamento na torre de vácuo, na qual são retirados o gasóleo leve, que pode compor tanto o *pool* de diesel quanto o de gasóleo para as unidades de craqueamento, e o gasóleo pesado, destinado às unidades de craqueamento catalítico. O produto de fundo, Resíduo de Vácuo (RV), pode ser destinado ao *pool* de óleo combustível, à produção de asfalto ou às unidades de coqueamento retardado. Quanto às outras retiradas apresentadas na Figura 15, o GORT (Gasóleo Residual de Topo), é uma corrente produzida em consequência do craqueamento térmico que ocorre no forno de vácuo, e o Gasóleo Residual (GOR) corresponde ao gasóleo que não pode ser recuperado nas demais retiradas da torre. Ambas as correntes retornam para o processo, sendo que o GORT retorna para a torre pré-*flash* e o GOR para o forno de vácuo, não sendo assim produtos que são retirados da unidade e nem produtos passíveis de serem modelados para previsão de rendimentos.

3.3.2 Calibração da simulação Distop

A simulação do tipo Distop da unidade de destilação estudada está representada na Figura 16.

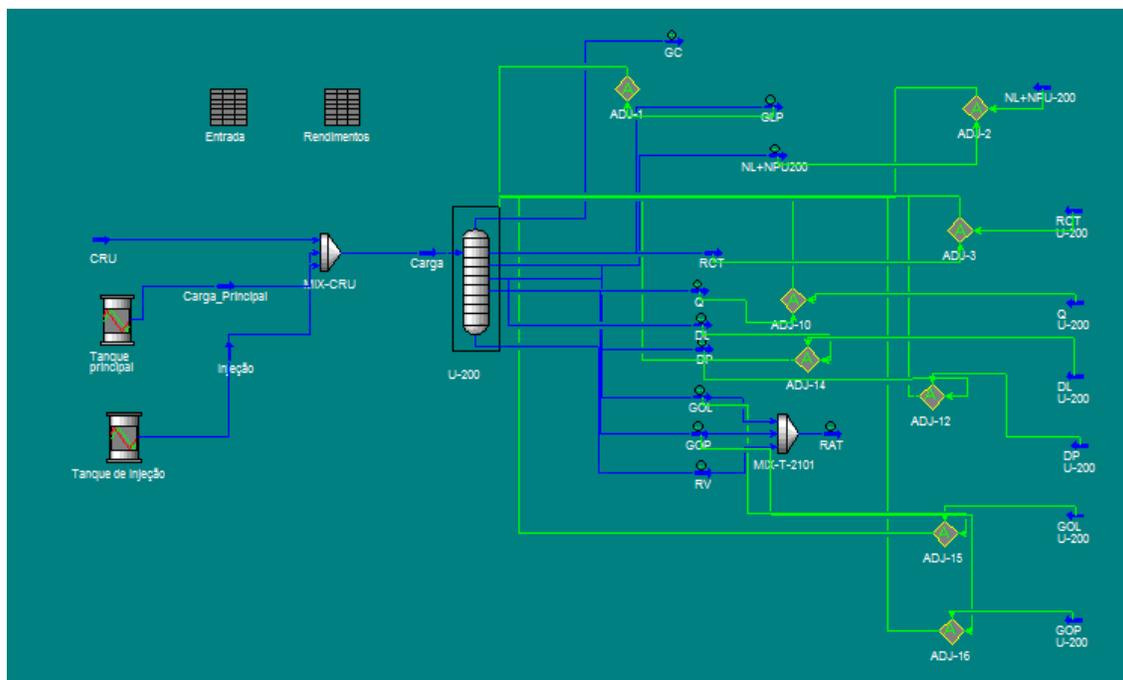


Figura 16: Visão geral da simulação da unidade.

A calibração da simulação consiste em definir os pontos de corte de cada derivado. Para isso, foram coletadas amostras dos derivados da unidade de destilação, sendo as quantidades descritas a seguir:

- 1 litro de Nafta Leve;
- 1 litro de Refluxo Circulante de Topo (RCT);
- 1 litro de Querosene;
- 1 litro de Diesel Leve;
- 1 litro de Diesel Pesado;
- 1 litro de Gasóleo Leve;
- 1 litro de Gasóleo Pesado;
- 1 litro de Resíduo de Vácuo.

Em todas as amostras foram feitos ensaios de destilação simulada, utilizando o DHA *Front End* para as amostras de nafta leve e RCT e o ASTM D7169 para as demais correntes. O ideal para a construção do modelo seria que o GLP tivesse sido amostrado também. No entanto, não há amostrador disponível na unidade de destilação. Nesse sentido,

utilizou-se para a calibração uma composição típica do mesmo. Isso pode introduzir erros na previsibilidade de rendimentos do GLP. No entanto, a produção de GLP nas unidades de destilação é muito baixa, sendo a maior parte desse derivado produzida nas unidades de craqueamento catalítico e de coqueamento retardado, não sendo um derivado cuja previsão seja de suma importância.

Para que a amostragem representasse fielmente as condições de fracionamento da torre, as amostras foram coletadas ao mesmo tempo e em um momento em que as variáveis da unidade estavam estáveis e a qualidade da carga era mantida constante, ou seja, as vazões dos tanques de carga e de injeção estavam constantes. As variáveis utilizadas para verificar a estabilidade da unidade foram escolhidas com base no trabalho de Bhat e Saraf (2004). Assim, as variáveis escolhidas foram as seguintes:

1. Vazão do tanque principal de carga;
2. Vazão do tanque de injeção;
3. Vazão de refluxo de topo da torre *pré-flash*;
4. Vazão de refluxo de topo da torre atmosférica;
5. Vazão de refluxo de topo da torre estabilizadora;
6. Vazão de refluxo circulante de topo da torre atmosférica;
7. Vazão de refluxo circulante inferior da torre atmosférica
8. Vazão de refluxo circulante de gásóleo leve da torre de vácuo;
9. Vazão de refluxo circulante de gásóleo pesado da torre de vácuo;
10. Vazão das correntes de derivados da unidade;

Para verificar a estabilidade das variáveis, foi utilizado o modo analítico do software PI (Plant Information)®, que fornece as leituras dos instrumentos de medição existentes na área operacional e seus desvios-padrão. O critério utilizado para determinação de estabilidade é o de que os parâmetros listados estivessem variando dentro do limite de 3 desvios-padrão em relação à média (LOAR, 1994). Os gráficos que mostram a variação estão mostrados no Apêndice B.

É importante frisar que a amostragem também foi realizada mais de quatro horas após a troca dos tanques de carga e injeção, para garantir que todo o inventário da unidade já tivesse sido trocado. Com isso, elimina-se a possibilidade de que o derivado amostrado tenha características referentes ao tanque anterior. O valor de quatro horas para o tempo de residência das unidades é tido como referência pelos operadores da unidade e foi levantado em um trabalho interno à Replan, desenvolvido por Henriques (2010), no qual foram utilizadas análises de propriedades do resíduo de vácuo para detectar a troca de inventário. Foi um trabalho desenvolvido para a unidade de destilação II (U-200A) da Replan, mas como as unidades são similares e a U-200A opera com carga menor do que a U-200, assume-se conservativamente o mesmo valor de tempo de residência para a U-200.

Em seguida, foram feitos ensaios de destilação simulada combinando o método ASTM D-7169 com o DHA *Front End* e de densidade (método ASTM D4052) em cada uma das correntes. Foram também tabuladas as vazões de cada um dos derivados utilizando-se o aplicativo para Excel do software PI (Plant Information®). Para tabular as vazões, considerou-se um valor médio de vazão dos trinta minutos que antecederam a amostragem.

Com esses dados, foram criadas correntes no simulador PETROSIM® correspondentes a cada um dos derivados amostrados. Nessas correntes, são inseridos os dados de destilação e de densidade, obtidos no laboratório, e a vazão de cada derivado. Essas correntes são misturadas e dão origem a uma corrente chamada Cru_Sintetizado, como pode ser visualizado na Figura 17.

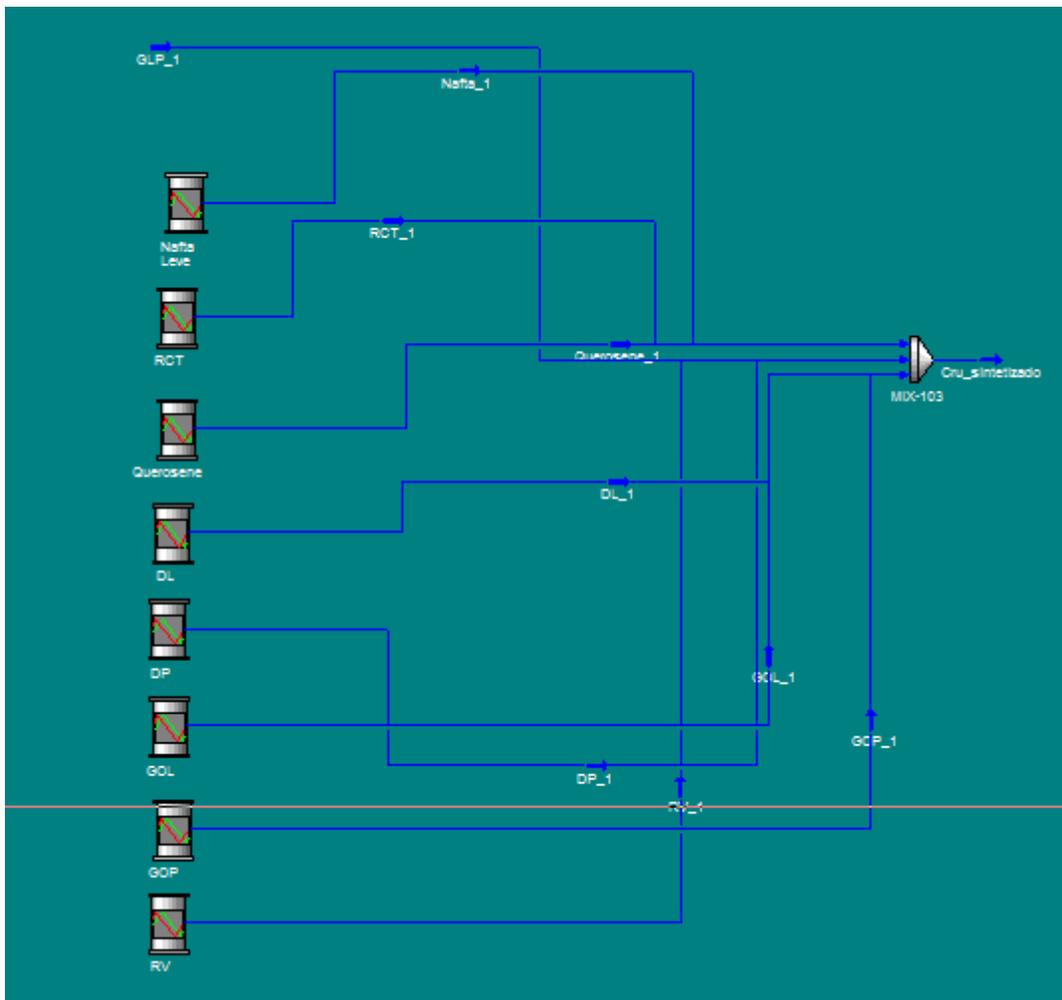


Figura 17: Composição do Cru_Sintetizado a partir das curvas dos produtos

Os dados da corrente Cru_Sintetizado são copiados para a corrente Cru, que é a entrada da simulação da Figura 16.

Para ajustar os pontos de corte de cada um dos derivados, foram configurados blocos chamados *Adjust* do PETROSIM® em cada uma das correntes, cuja tela é apresentada na Figura 18. Esses blocos permitem o ajuste de uma propriedade variando outra. Nesse caso, a propriedade objetivo é a vazão da corrente e a propriedade ajustada é o ponto inicial da corrente imediatamente mais pesada, que corresponde ao ponto final da corrente em questão.

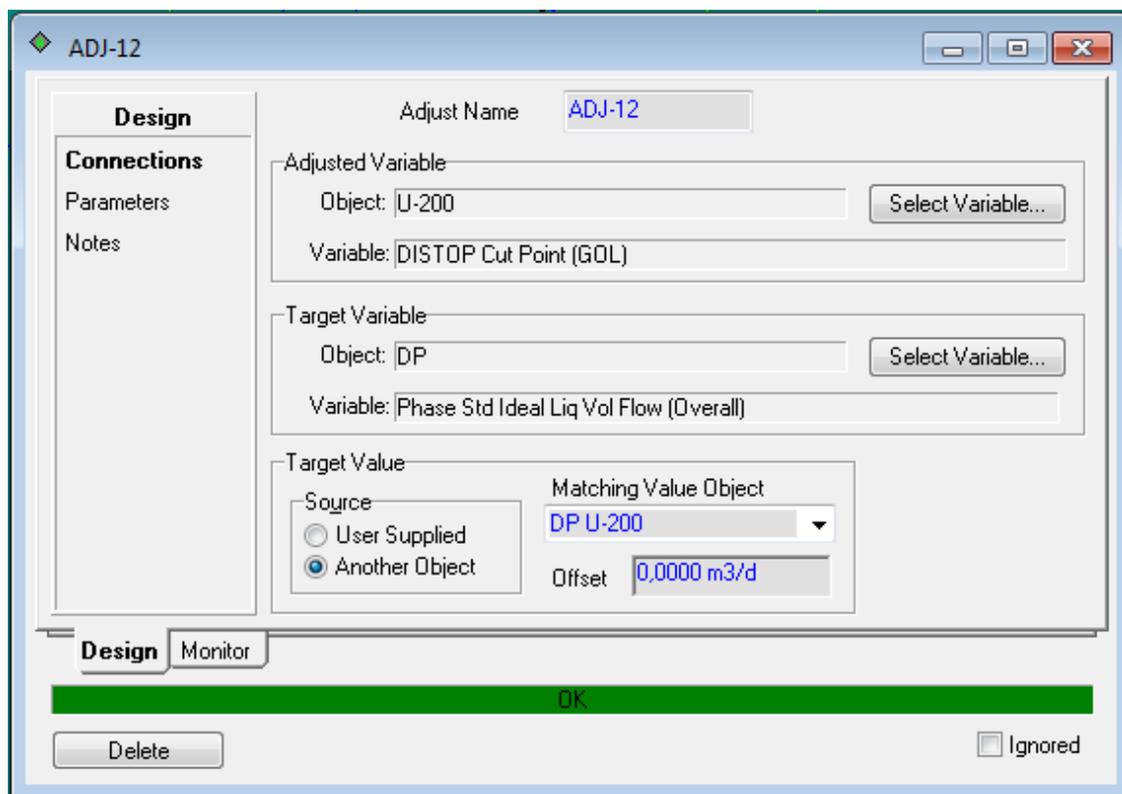


Figura 18: Tela do módulo Adjust

Após o ajuste dos pontos de corte, a simulação calibrada recebeu os dados das curvas obtidas em laboratório para cada um dos conjuntos de amostras coletados. Assim, os tanques amostrados foram inseridos na simulação e os dados de rendimentos de cada um dos derivados coletados e comparados com os dados coletados na unidade industrial.

Para comparação com os rendimentos obtidos utilizando como dados de entrada as curvas de destilação simulada, foram também inseridos na simulação calibrada os dados da carga de cada um dos conjuntos de amostra utilizando a composição de petróleos informada para cada tanque amostrado, utilizando os *assays* que contém as curvas de caracterização disponíveis no BDAP, conforme citado no item 3.2.

3.4 Modelo de predição atualmente utilizado na refinaria

Conforme mencionado no item 1.2, a Replan utiliza atualmente um método de predição baseado em rendimentos fixos de cada derivado para cada petróleo. Esses rendimentos são obtidos definindo-se temperaturas de corte na PEV para cada derivado no *software* Blend-BR® e inserindo cada um dos petróleos (utilizando as avaliações disponíveis no BDAP) para que o mesmo gere os rendimentos. Os cortes atualmente utilizados no modelo da refinaria estão expostos na Tabela 4.

Tabela 4: Cortes utilizados pelo modelo atual da refinaria.

Derivado	Ponto Inicial de Ebulição na PEV [°C]
GLP	-46,1
Nafta	-3,9
Querosene	150
Diesel	235
Gasóleo	391
RV	561,7

A previsão de rendimentos de cada tanque processado na refinaria consta na Instrução de Produção (IP), gerada diariamente pela Programação de Produção. Com isso, é possível verificar previamente, dentre outros aspectos, se há ajustes operacionais a serem realizados e se há restrições na unidade, como bombas de retirada de produto indisponíveis, por exemplo, que irão impactar na operação da unidade de destilação ou em unidades a jusante.

3.5 Coleta e reconciliação dos dados da planta

Em uma planta química, dados confiáveis são cruciais para o controle, simulação e gerenciamento de um processo. No entanto, há erros randômicos e brutos nas medições. Os erros randômicos são assumidos como sendo independentes, normalmente distribuídos e com média igual a zero, enquanto os erros brutos ocorrem com baixa frequência e não seguem uma distribuição normal. Os erros brutos são usualmente causados por eventos não randômicos, como vazamentos, deposições, diferenças de medição e instrumentos com mau funcionamento. Devido a esses erros, as medições não obedecem às

leis da conservação (JIN et al., 2012). Além disso, os dados coletados em uma refinaria são sujeitos a erros devido a expansão volumétrica decorrente do fracionamento do petróleo em derivados. Desse modo, na coleta das vazões, que são medidas em volume a 20°C, o balanço da unidade não fecha.

Assim, faz-se necessária uma reconciliação dos dados coletados. A reconciliação visa ao fechamento do balanço de massa da unidade para cada um dos conjuntos de dados.

Para que seja feita a reconciliação de dados, são definidos os períodos em que se deseja verificar os rendimentos dos derivados. Para cada conjunto de amostras de tanque principal e de injeção coletados, conforme o item 3.1, é verificado um período em que esses tanques foram processados na unidade sem que houvesse alterações significativas nas seguintes variáveis de processo, obedecendo aos mesmos critérios estabelecidos no item 3.3.2.

Após a escolha do período, as vazões volumétricas (a 20°C) de entrada e saídas da unidade são levantadas com o auxílio do aplicativo para Excel® do *software* PI (*Plant Information*®). Em seguida, as vazões volumétricas são convertidas para mássicas utilizando-se as análises de densidade disponíveis para cada um dos derivados no período estudado. O balanço de massa entre entrada e saídas, que inicialmente não são iguais, é reconciliado utilizando-se o *software* Sigmafine®. Nesse *software*, os dados são tratados levando-se em conta os níveis de tancagem intermediária e o desvio médio atribuído em cada medidor de vazão. Desse modo, obtém-se um conjunto de dados em que a vazão mássica de entrada de carga é igual a soma das vazões mássicas de saída. Em seguida, as vazões mássicas são novamente convertidas para volume utilizando as mesmas análises de densidade.

Por fim, são calculados os rendimentos volumétricos de cada um dos derivados, segundo a Eq. 4:

$$Rend_i = \frac{Q_i}{Q_{carga}} * 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

$Rend_i$ – Rendimento volumétrico do derivado i ;

Q_i – Vazão volumétrica do derivado i ;

Q_{carga} – Vazão volumétrica de carga da unidade

3.6 Conclusão

Nesse capítulo foi apresentado todo o ferramental, bem como os métodos utilizados para cumprir todos os objetivos listados nesse trabalho. Foram apresentados os métodos de obtenção das curvas de destilação, o método de calibração da simulação e as ferramentas utilizadas para obter e tratar os dados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos após a coleta dos dados e tratamento dos mesmos. Seguindo o objetivo 1 do trabalho, são apresentados os comparativos entre as curvas obtidas pelas amostras de petróleo analisadas e as obtidas pelas curvas PEV disponíveis no BDAP. Em seguida, é apresentado o resultado da calibração da simulação com os dados coletados na planta, abrangendo o objetivo 2 da dissertação, que consiste na construção da simulação no PETROSIM®. Após a calibração, o modelo foi validado utilizando dados já consolidados do trabalho de Henriques (2011).

Por fim, seguindo os objetivos principais do trabalho, que consistem na obtenção dos rendimentos (objetivos 3 e 4) e comparação dos mesmos (objetivo 5), são apresentados os rendimentos dos derivados obtidos pela simulação calibrada tendo como dados de entrada os dados analisados pela destilação simulada, pela simulação utilizando os dados do BDAP e pelo método atualmente utilizado na refinaria, utilizando cortes definidos no Blend-BR® e os dados do BDAP. A comparação será feita utilizando os dados dos rendimentos coletados na unidade industrial.

4.1 Comparativo entre as curvas

Nesta seção são mostradas as curvas analisadas por destilação simulada e as previstas usando a proporção informada para os tanques de petróleo utilizando os dados do BDAP para os 08 conjuntos analisados. Vale lembrar que cada conjunto é composto de um tanque principal e um tanque de injeção. A destilação simulada, conforme já citado, elui componentes com ponto de ebulição de até 720°C. Assim, para os tanques que possuem compostos com temperatura de ebulição superiores, as curvas foram extrapoladas até a recuperação de 100%. A extrapolação foi feita na curva de cada tanque linearmente utilizando os pontos a partir de 90%, antes de realizar a mistura das mesmas. A título de informação sobre outras propriedades de cada petróleo, são informados também a densidade a 20°C analisada para cada mistura e o teor de enxofre previsto pelas informações disponíveis no BDAP.

Conjunto 1

Tabela 5: Propriedades do conjunto 1

Propriedade	Valor
d20	0,8985
Grau API	25,3
Enxofre total (ppm wt)	789

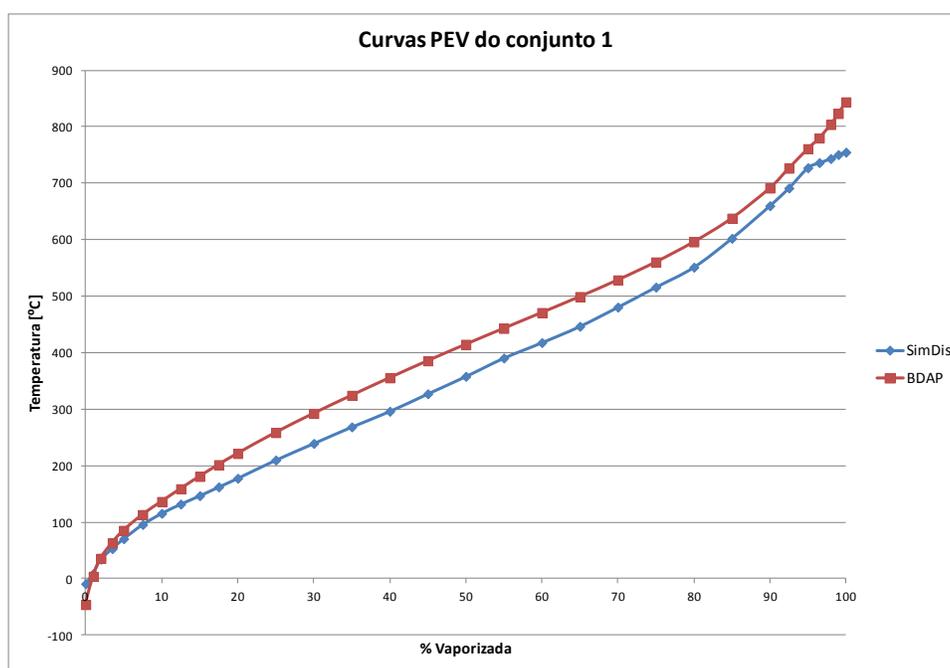


Figura 19: Curvas PEV do conjunto 1

Nota-se na Figura 19 que a extrapolação da curva obtida pelo SimDis para temperaturas acima de 720°C fornecida pelo simulador foi feita utilizando-se uma reta, destoando do formato da mesma. Esse conjunto foi o que apresentou maior discrepância entre as curvas obtidas pelos dois métodos. Esse foi o único conjunto estudado cuja amostragem foi composta apenas pelo tanque principal, não havendo tanque de injeção a ser misturado com o mesmo. O API do tanque, como consta na Tabela 5, é de 25,3. Foi o conjunto estudado com o segundo menor grau API. A recuperação da amostra no ensaio de destilação simulada foi de 91%.

Conjunto 2

Tabela 6: Propriedades do conjunto 2

Propriedade	Valor
d ₂₀	0,8826
Grau API	28,2
Enxofre total (ppm wt)	5232

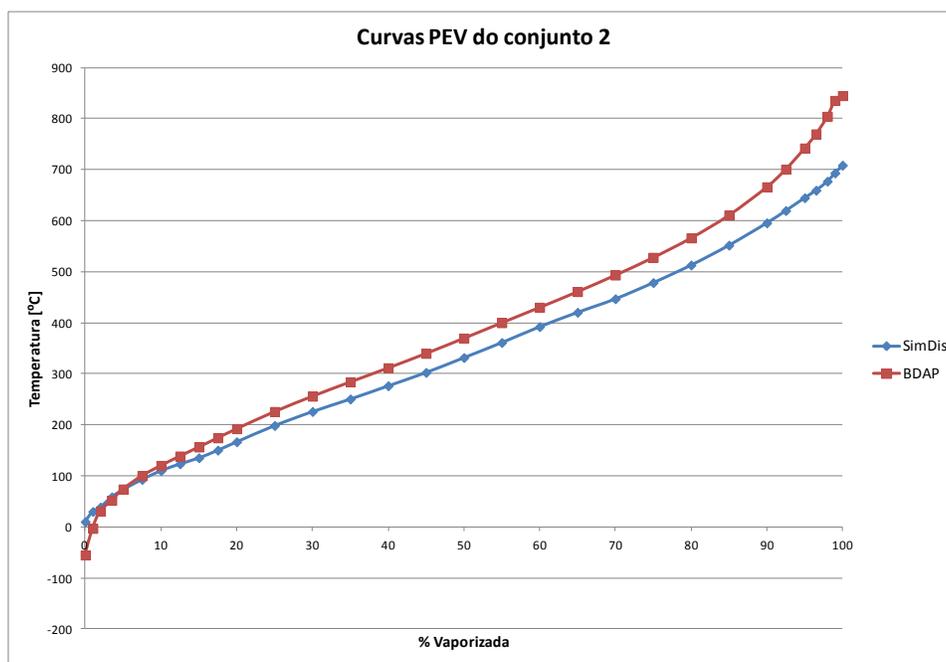


Figura 20: Curvas PEV do conjunto 2

As curva obtida pelo SimDis no conjunto 2 apresenta-se com pontos de ebulição maiores no início e menores a partir de 100°C, como pode ser visto na Figura 20. Para esse conjunto, não houve extrapolação da curva do SimDis, uma vez que, em ambos os tanques amostrados, o petróleo eluiu completamente na coluna cromatográfica. Esse conjunto pode ser considerado “leve”, uma vez que seu grau API é superior a 28, conforme consta da Tabela 6.

Conjunto 3

Tabela 7: Propriedades do conjunto 3

Propriedade	Valor
d ₂₀	0,8836
Grau API	28,0
Enxofre total (ppm wt)	3970

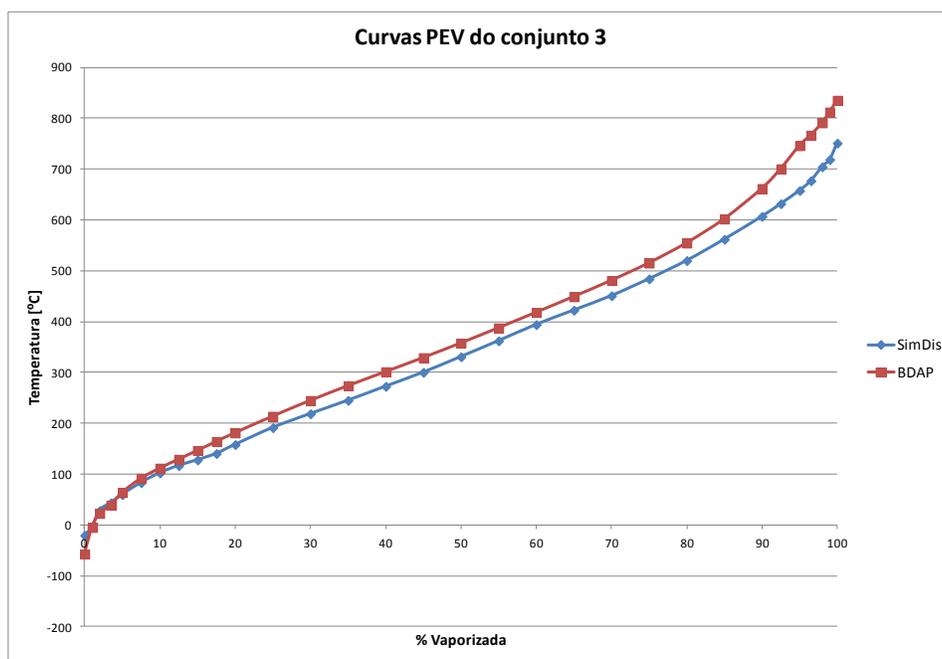


Figura 21: Curvas PEV do conjunto 3

Na Figura 21, observa-se que as curvas obtidas para esse conjunto são bastante próximas, apresentando-se praticamente paralelas na faixa de 200 a 500°C. Para este conjunto, o tanque principal eluiu completamente na coluna cromatográfica, enquanto que o de injeção teve fração recuperada de 96%.

Conjunto 4

Tabela 8: Propriedades do conjunto 4

Propriedade	Valor
d ₂₀	0,8834
Grau API	28,0
Enxofre total (ppm wt)	3888

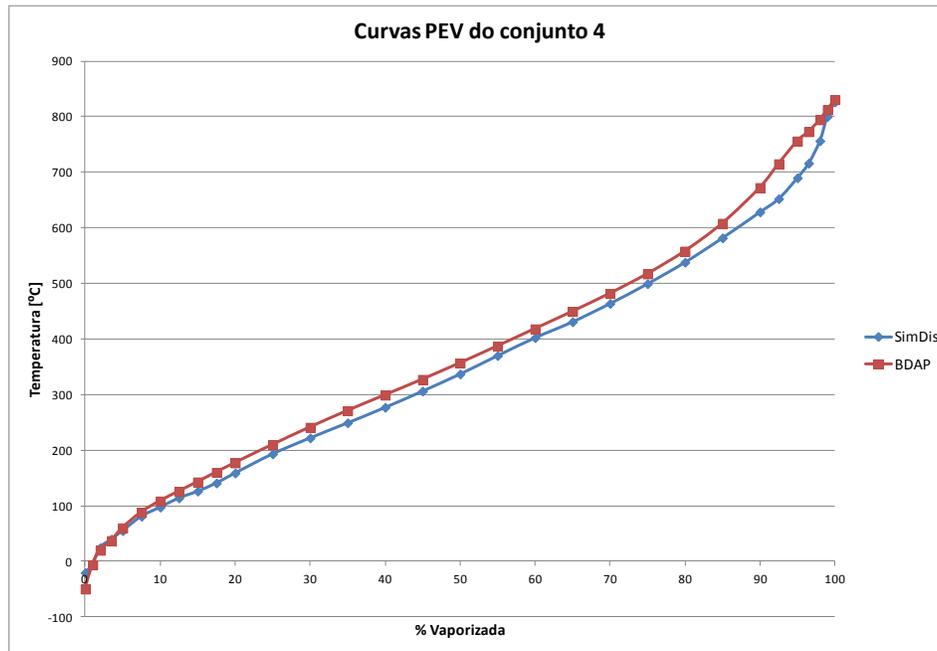


Figura 22: Curvas PEV do conjunto 4

As curvas do conjunto 4 apresentaram-se bastante próximas até cerca de 550°C, sendo destoantes acima disso, como pode ser visto na Figura 22.

Conjunto 5

Tabela 9: Propriedades do conjunto 5

Propriedade	Valor
d ₂₀	0,8819
Grau API	28,3
Enxofre total (ppm wt)	3695

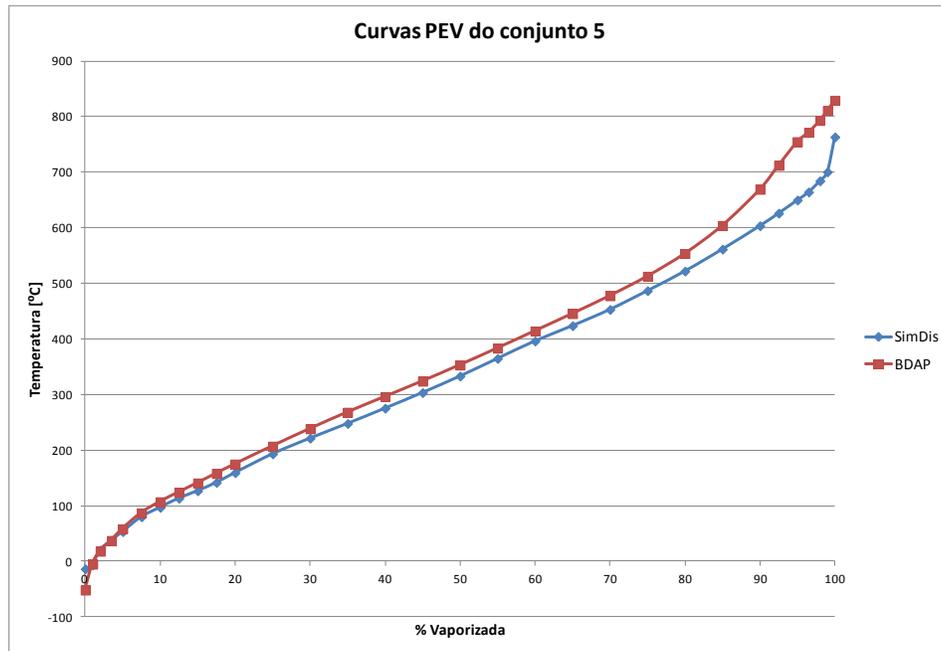


Figura 23: Curvas PEV do conjunto 5

A Figura 23 mostra que, para esse conjunto, as curvas também são bastante aderentes, sendo destoantes apenas no final, com o SimDis apresentando apenas um ponto de extrapolação acima de 720°C.

Conjunto 6

Tabela 10: Propriedades do conjunto 6

Propriedade	Valor
d ₂₀	0,8991
Grau API	25,2
Enxofre total (ppm wt)	4924

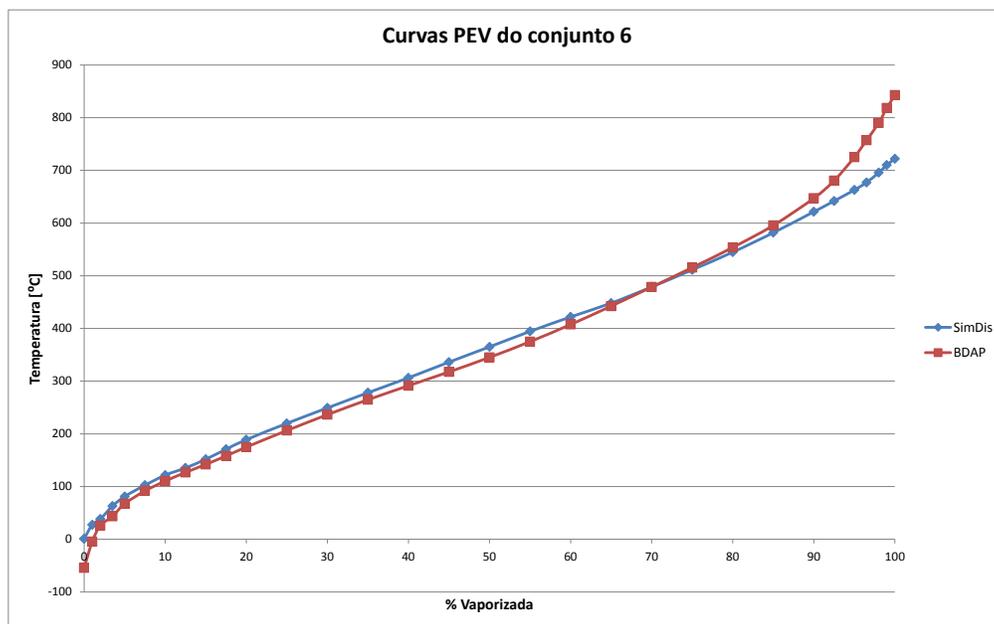


Figura 24: Curvas PEV do conjunto 6

Nesse conjunto, novamente as curvas obtidas foram bastante semelhantes, destoando um pouco no início e no final, como pode ser visto na Figura 24. Nessa amostra, ambos os tanques foram eluídos completamente, a exemplo do conjunto 2, não se observando pontos extrapolados. O grau API desse conjunto, conforme mostrado na Tabela 10, é de 25,2, sendo o conjunto mais “pesado” de todos.

Conjunto 7

Tabela 11: Propriedades do conjunto 7

Propriedade	Valor
d ₂₀	0,8747
Grau API	29,6
Enxofre total (ppm wt)	4491

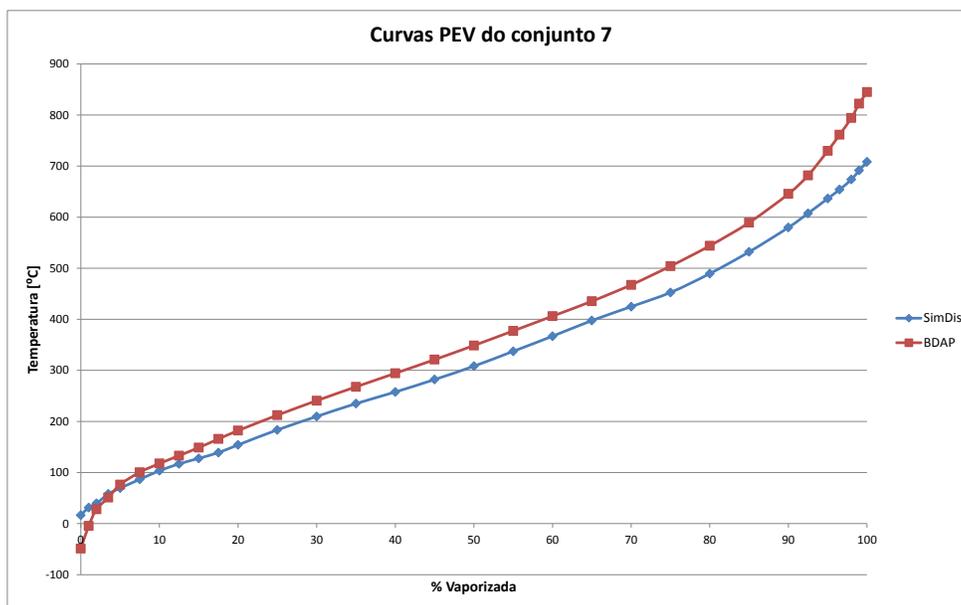


Figura 25: Curvas PEV do conjunto 7

O conjunto 7 apresenta curvas com perfis diferentes, sendo a do SimDis com pontos de ebulição consideravelmente maiores no início e menores após os 100°C. Nessa amostra também se observa que os petróleos eluíram completamente na coluna cromatográfica, já que não há pontos acima de 720°C, como mostra a Figura 25. O grau API, mostrado na Tabela 11, é de 29,6, sendo esse o conjunto mais “leve” dentre os estudados.

Conjunto 8

Tabela 12: Propriedades do conjunto 8

Propriedade	Valor
d ₂₀	0,8890
Grau API	27,0
Enxofre total (ppm wt)	3859

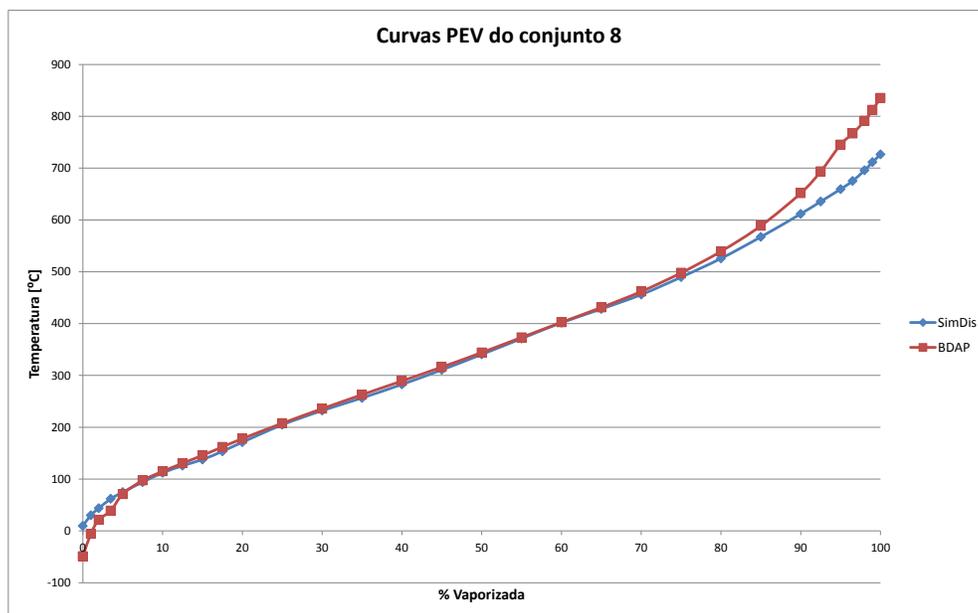


Figura 26: Curvas PEV do conjunto 8

O conjunto 8 apresenta sobreposição de ambas as curvas dos 80 até os 500°C, como pode ser visto na Figura 26.

4.2 Calibração da simulação

Conforme descrito no item 3.2.2, foi coletado um conjunto de amostras para a calibração da simulação e foram feitos ensaios de destilação ASTM D7169 modificado. Com o aplicativo para Excel do *software* PI (Plant Information®), foram coletadas as vazões de cada um dos derivados, que constam da Tabela 13.

Tabela 13: Vazões de cada derivado amostrado no conjunto de calibração da simulação

Derivado	Vazão [m3/d]
GLP	507,5
Nafta Leve	6309,5
RCT	2428,7
Querosene	3930,4
Diesel Leve	4007,7
Diesel Pesado	4943,9
Gasóleo Leve	993,6
Gasóleo Pesado	6708,3
Resíduo de Vácuo	7499,5

Em seguida, os dados obtidos foram inseridos no PETROSIM®, sendo as correntes misturadas para se obter a corrente Cru_Sintetizado. As curvas das correntes, bem como do Cru_Sintetizado, estão representadas na Figura 27.

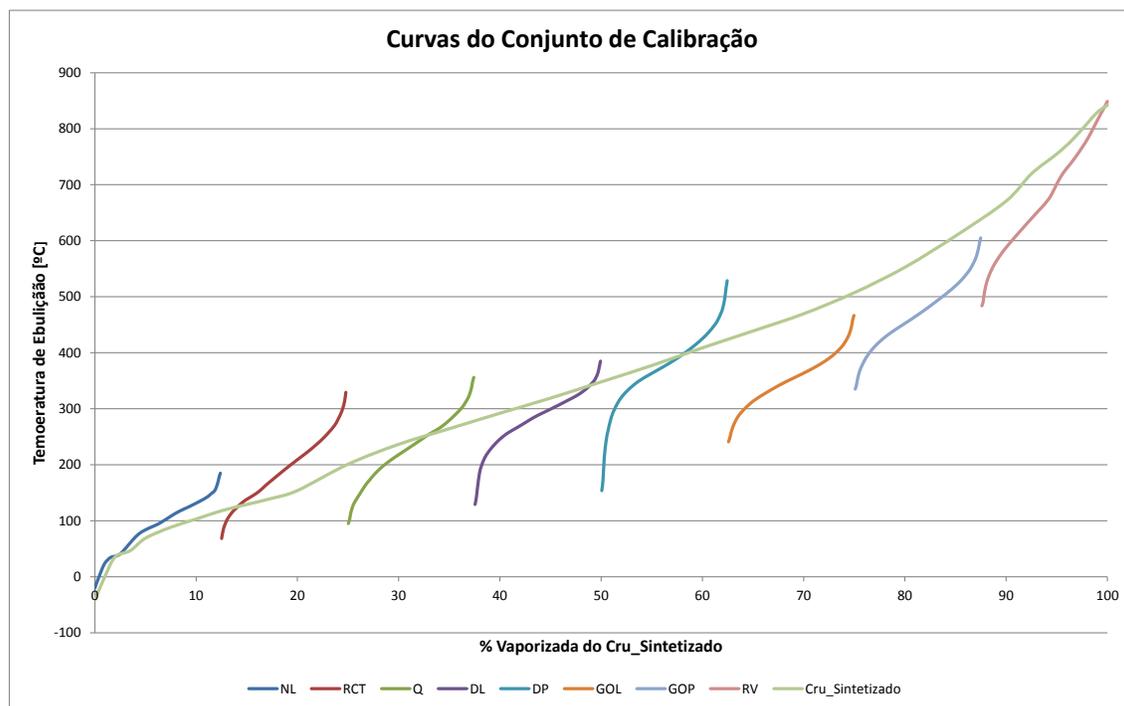


Figura 27: Curva das correntes e do petróleo sintetizado a partir dos produtos no PETROSIM®

Na figura 27, estão mostradas as curvas de destilação obtidas pela associação dos métodos ASTM D7169 e DHA Front End de cada uma das correntes, bem como a curva do cru sintetizado obtido a partir da mistura das curvas analisadas no PETROSIM®.

Colocando-se a corrente Cru_Sintetizado como carga da simulação e habilitando os módulos Adjust, obtém-se as temperaturas iniciais de corte na PEV para cada um dos derivados, que constam da Tabela 14.

Tabela 14: Pontos de corte definidos após a calibração da simulação.

Derivado	Ponto Inicial de Ebulição na PEV [C]
GLP	-120,0
Nafta Leve	5,0
RCT	144,5
Querosene	197,1
Diesel Leve	267,2
Diesel Pesado	323,4
Gasóleo Leve	403,7
Gasóleo Pesado	422,0
Resíduo de Vácuo	540,7

4.3 Validação do modelo

Para validar os valores dos pontos de corte levantados, foram utilizados dados de uma amostra de petróleo apresentada no Capítulo 7 da Tese de Doutorado de Henriques (2011). Nesse trabalho, foi feita uma curva PEV experimental para uma mistura de petróleos conhecidos e que foi comparada com uma curva PEV gerada a partir dos dados do BDAP. Essas curvas são mostradas na Figura 28.

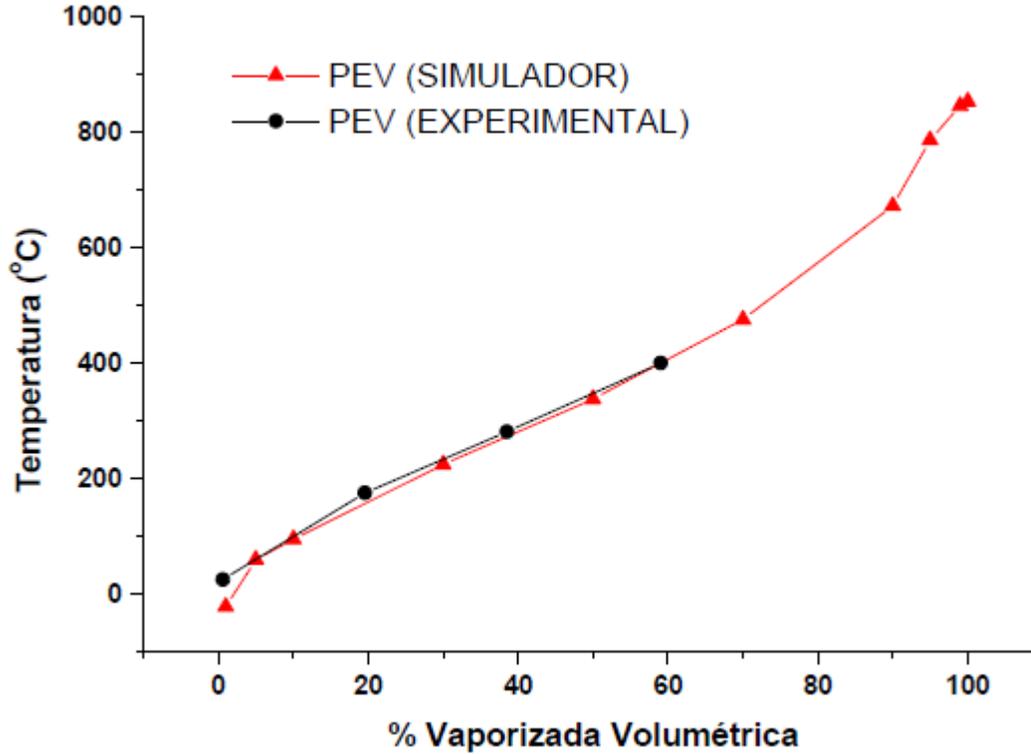


Figura 28: Comparação da curva PEV experimental com a curva obtida utilizando os dados do BDAP (HENRIQUES, 2011).

Como são curvas muito próximas umas das outras, a previsão de rendimentos de ambos deve ser bastante próxima. Nota-se que a curva experimental foi feita utilizando-se apenas o método ASTM D2892, ou seja, a temperatura máxima atingida foi de 400°C. A caracterização dessa amostra e a composição de petróleos da mesma estão expostas nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15: Resultados obtidos para a mistura analisada pelo método de ensaio padrão para destilação de petróleo ASTM D2892 (HENRIQUES, 2011)

<i>Corte</i>	<i>Temperatura do corte (°C)</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>Volume (ml)</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>%Rendimento</i>	
					<i>Mássico</i>	<i>Volumétrico</i>
< 175°C	25,0	25,2	45,4	0,5591	0,38	0,60
175°C- 281°C	175,0	1058,7	1445,2	0,7326	15,83	18,95
281°C- 400°C	281,0	1205,0	1462,1	0,8242	18,02	19,17
>400°C	400,0	1372,9	1563,2	0,8783	20,53	20,50

Tabela 16: Petróleos utilizados para compor o blend e suas características (HENRIQUES, 2011)

<i>Petróleos</i>	<i>% Vol.</i>	<i>Grau API</i>	<i>Saturados (% mm)</i>	<i>Aromáticos (%mm)</i>	<i>Resinas (%mm)</i>	<i>Asfaltenos (%mm)</i>	<i>CII</i>
A	25,0	21,5	47,3	28,8	22,1	1, 825	0,96
B	25,0	27,0	54,2	27,7	16,6	2, 741	1,26
C	0,83	12,3	37,7	34,7	23,3	4, 262	0,72
D	8,75	24,9	47,2	30,4	19,83	2, 323	0,99
E	25,0	47,6	----	-----	-----	<0,05	----
F	2,92	23	45,9	32,5	18,96	2,662	0,94
G	12,5	28,3	53,6	24,6	20,7	1,100	1,21

Nota-se que a soma dos rendimentos mássicos dos cortes analisados não é igual a 100%. Isso porque a curva analisada cobre apenas a parte atmosférica do petróleo. Desse modo, para que fosse possível comparar os rendimentos das duas curvas, foram tomadas as análises das curvas pelo método D86 disponíveis para os cortes 175 – 281°C e o 281 – 400°C, inseridas no PETROSIM® e misturadas, para formar um *blend* desses dois cortes. As curvas analisadas para esses cortes estão mostradas nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17: Resultados obtidos para o corte 175 – 281°C – ASTM D86 (HENRIQUES, 2011)

<i>Recuperado (% Vol.)</i>	<i>Amostra (Branco) Temperatura (°C)</i>	<i>Amostra (aditivo comercial) Temperatura (°C)</i>	<i>Amostra (Tetralina) Temperatura (°C)</i>
PIE	191,7	196,8	193,4
5	205,7	208,8	206,4
10	208,4	210,8	208,4
30	219,0	220,2	219,3
50	230,6	231,0	230,9
70	243,3	243,9	243,8
85	254,2	254,5	254,6
90	258,6	258,7	258,9
95	264,4	264,5	265
PFE	269,2	268,1	267,7
Perda	0,5	0,8	1,2
Recuperado	99,5	99,3	97,9

Tabela 18: Resultados obtidos para o corte 281 – 400°C – ASTM D86 (HENRIQUES, 2011)

<i>Recuperado</i> (% Vol.)	<i>Amostra (Branco)</i> <i>Temperatura (°C)</i>	<i>Amostra (aditivo comercial)</i> <i>Temperatura (°C)</i>	<i>Amostra (Tetralina)</i> <i>Temperatura (°C)</i>
PIE	298,8	299,7	300,0
5	307,9	309,7	303,7
10	308,6	307,3	305,5
30	315,2	314,8	313,3
50	325,7	324,6	323,4
70	340,7	339,3	337,9
85	355,3	354,5	352,9
90	361,4	360,8	359,4
95	369,0	368,0	363,7
PFE	373,2	368,1	368,0
Perda	0,4	1,3	0,9
Recuperado	99,6	99,1	99,3

As Tabelas 17 e 18 mostram três curvas cada uma, uma vez que no trabalho de Henriques (2011) foram testadas as influências dos aditivos na destilação de cada corte. No entanto, a curva utilizada foi a da primeira coluna, que corresponde à amostra sem aditivo. Uma vez misturados esses dois cortes, o *blend* resultante foi alimentado ao modelo, gerando os rendimentos para os cortes definidos. Para comparação, os petróleos que compunham a mistura foram alimentados no Blend-BR® para obter a curva PEV da mesma, que é apresentada na Tabela 19.

Tabela 19: Curva PEV do blend obtida a partir dos dados do BDAP

% Vaporizada	T [°C]
0	-53,2
1	-10,7
2	18,9
3,5	39,2
5	63,4
7,5	88,2
10	107,5
12,5	123,6
15	138,9
17,5	154,7
20	171,1
25	202,0
30	231,6
35	260,5
40	288,4
45	316,3
50	345,0
55	374,9
60	406,0
65	437,9
70	471,0
75	505,4
80	541,8
85	584,6
90	638,7
92,5	672,8
95	716,8
96,5	750,3
98	785,7
99	816,6
100	842,6

Os valores que estão em negrito na Tabela 19 correspondem à faixa do *blend* que pode ser inserida no modelo para comparação com os cortes analisados, uma vez que essa faixa selecionada possui ponto final e inicial na PEV próximos à mistura dos dois cortes analisados. Assim, apenas essa faixa foi considerada e colocada no modelo para

prever os rendimentos. A Tabela 20 mostra os rendimentos dos cortes para cada um dos dados de entrada.

Tabela 20: Rendimentos obtidos pelo modelo utilizando os dados de entrada da PEV experimental e da PEV obtida pelo BDAP.

Derivado	Rendimento PEV experimental	Rendimento PEV BDAP
GLP	0	0
NL	0	0
RCT	5,84	8,85
Querosene	35,46	31,63
DL	26,46	25,23
DP	32,24	33,65
GOL	0,00	0,64
GOP	0	0
RV	0	0

Nota-se que os rendimentos do GLP, NL, GOL, GOP e RV são iguais a zero, uma vez que a faixa de ebulição em questão vai de 175 – 400°C, estando esses cortes fora dessa faixa.

Os rendimentos obtidos pelos dois dados de entrada são bastante próximos, assim como era esperado para que o modelo fosse validado. Nota-se uma diferença apenas na distribuição entre os rendimentos de RCT e do querosene. Isso pode ser explicado observando-se a Figura 29, onde nota-se um descolamento entre as curvas na faixa de temperatura de 150 a 200°C, que é onde está localizada a faixa de ebulição do RCT.

4.4 Comparação entre os métodos de previsão

Nesta seção, serão apresentados os resultados das previsões de todos os cortes obtidos nos 08 conjuntos de amostras estudados. Para cada um dos conjuntos foi realizada uma comparação entre os rendimentos volumétricos obtidos utilizando-se a simulação calibrada com os dados de destilação simulada, a simulação com os dados do BDAP e o método de previsão atualmente utilizado na refinaria. O critério de comparação utilizado foi a diferença elevada ao quadrado em relação ao rendimento realizado na

unidade para cada corte respectivamente. Como comparação geral dos erros totais de previsão em cada conjunto, foi utilizado o RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*), definido pela Eq. 5 (BUENO, 2004):

$$RMSEP = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_p} \left(\hat{y}_i - y_i \right)^2 / N_p} \quad (\text{Eq. 5})$$

\hat{y}_i - valor previsto de rendimento para o i-ésimo derivado do conjunto;

y_i - valor de rendimento realizado para o i-ésimo derivado do conjunto;

N_p - número de derivados do conjunto.

Além da comparação para cada conjunto, foi utilizado o RMSEP para levantar o erro total de cada um dos derivados previstos.

4.4.1 Comparação de previsões de cada conjunto

Nas Tabelas 21 a 28 estão expostos os rendimentos volumétricos realizados na unidade e os previstos pelos três métodos citados no Capítulo 3 para cada um dos conjuntos analisados. Importante frisar que o modelo atual possui menos cortes previstos do que os outros modelos, conforme exposto no item 3.5. Assim, para que a comparação com os demais métodos fosse possível, foram adicionadas linhas que somam o DL e o DP (previstos apenas como diesel no modelo atual) e o GOL e o GOP (previsto apenas como gasóleo no modelo atual).

Conjunto 1

Tabela 21: Rendimentos obtidos para o conjunto 1

Derivado	Rendimentos				Erro da predição ao quadrado		
	Realizado	SimDis	BDAP	Modelo Atual	SimDis	BDAP	Modelo Atual
GLP	0,66	1,11	1,17	1,11	0,20	0,26	0,21
NL	13,45	13,51	9,71	16,2	0,00	14,02	7,55
RCT	8,26	8,37	6,05		0,01	4,88	
Querosene	10,64	11,76	9,29	7,8	1,27	1,82	8,04
DL	8,64	9,64	8,60		1,00	0,00	
DP	9,56	12,99	13,25		11,80	13,58	
DL+DP	18,20	22,63	21,85	30,8	19,66	13,32	158,74
GOL	3,20	3,37	3,19		0,03	0,00	
GOP	20,10	17,85	20,67		5,03	0,33	
GOL + GOP	23,30	21,22	23,86	19,40	4,32	0,31	15,21
RV	25,72	21,39	28,06	24,1	18,72	5,46	2,62
				RMSEP	2,37	2,22	5,66

Este conjunto apresenta rendimentos de GLP bastante próximos para os três métodos de predição, o que corrobora com a análise da comparação das curvas feita no item 4.1, que mostra que ambas são bastante próximas no início da curva.

Para a nafta leve, o rendimento do SimDis mostrou-se bastante aderente. Já o BDAP apresentou bastante diferença, sendo superior até ao modelo atual. Já para os derivados médios (querosene, DL e DP), as diferenças são bem próximas, mas são elevadas para o DL e DP, o que denota que as curvas obtidas por ambos os modelos não representaram adequadamente a carga processada. Por fim, para os derivados pesados, o modelo com dados do BDAP apresentou maior aderência.

Por fim, observa-se que a previsão pelo modelo atual foi aderente apenas para os derivados GLP e RV, sendo que, para o GLP espera-se que a previsão do mesmo seja adequada uma vez que a calibração do mesmo foi realizada em um teste que dispôs de amostragem de GLP.

Conjunto 2

Tabela 22: Rendimentos obtidos para o conjunto 2

Derivado	Rendimentos				Erro da predição ao quadrado		
	Realizado	SimDis	BDAP	Modelo Atual	SimDis	BDAP	Modelo Atual
GLP	0,78	0,31	1,58	1,25	0,23	0,64	0,22
NL	15,70	16,32	12,62	19,3	0,39	9,50	12,97
RCT	6,39	8,21	7,82		3,31	2,06	
Querosene	11,69	13,33	11,90	9,17	2,69	0,04	6,35
DL	11,29	10,42	10,47		0,76	0,67	
DP	9,94	13,37	13,64		11,77	13,69	
DL+DP	21,23	23,78	24,11	34,13	6,54	8,30	166,49
GOL	2,65	3,38	3,01		0,53	0,13	
GOP	18,95	18,31	17,46		0,41	2,22	
GOL + GOP	21,60	21,69	20,47	17,12	0,01	1,29	20,07
RV	20,48	16,36	21,48	18,3	16,98	1,01	4,74
				RMSEP	1,99	1,90	5,93

Para esse conjunto, os erros de predição de ambos os métodos são bastante diferentes para o GLP, de acordo com as curvas obtidas, as quais diferem no início.

Nesse conjunto, a previsão da NL, exemplo do conjunto anterior, também foi muito mais aderente na previsão do SimDis. Já para os demais derivados, o desempenho do SimDis e do BDAP foi semelhante, à exceção feita ao RV, que mostrou uma previsão bem menor do que a realizada, indicando que o final da curva obtida pelo SimDis é bastante diferente do petróleo efetivamente processado.

Os conjuntos 1 e 2 foram os únicos em que o RMSEP do BDAP foi o menor. Para todos os demais o SimDis apresentou menor valor.

Conjunto 3

Tabela 23: Rendimentos obtidos para o conjunto 3

Derivado	Rendimentos				Erro da predição ao quadrado		
	Realizado	SimDis	BDAP	Modelo Atual	SimDis	BDAP	Modelo Atual
GLP	1,24	1,46	1,79	1,3	0,05	0,30	0,00
NL	16,75	16,70	13,19	17,4	0,00	12,67	0,42
RCT	6,79	7,94	7,75		1,32	0,92	
Querosene	10,72	12,88	11,48	8,6	4,69	0,59	4,48
DL	10,64	9,82	10,17	16,4	0,67	0,22	
DP	10,76	12,84	13,62	16,6	4,32	8,17	
DL+DP	21,40	22,66	23,79	33	1,60	5,70	134,54
GOL	1,85	3,32	2,97		2,16	1,27	
GOP	20,06	17,59	17,59		6,10	6,10	
GOL + GOP	21,91	20,91	20,57	18,60	1,00	1,80	10,95
RV	20,59	17,45	21,40	20,6	9,81	0,67	0,00
				RMSEP	1,70	1,87	3,70

Nesse conjunto, nota-se que o desempenho do SimDis e do BDAP são equivalentes em quase todos os derivados, sendo a exceção a nafta leve, que para esse conjunto também é muito mais precisa na previsão utilizando o SimDis, e o RV, no qual o SimDis apresentou desempenho bem aquém dos demais modelos. O modelo atual apresentou boa previsão para o GLP, a NL e o RV nesse conjunto.

Conjunto 4

Tabela 24: Rendimentos obtidos para o conjunto 4

Derivado	Rendimentos				Erro da predição ao quadrado		
	Realizado	SimDis	BDAP	Modelo Atual	SimDis	BDAP	Modelo Atual
GLP	1,19	1,52	1,85	1,48	0,11	0,43	0,08
NL	17,20	16,45	13,40	19,69	0,56	14,47	6,20
RCT	7,82	7,66	7,80		0,03	0,00	
Querosene	11,62	12,50	11,31	9,12	0,78	0,10	6,25
DL	9,59	9,65	9,96		0,00	0,14	
DP	11,37	12,44	13,34		1,16	3,91	
DL+DP	20,95	22,09	23,31	32,9	1,31	5,56	142,78
GOL	3,15	3,22	2,95		0,00	0,04	
GOP	17,58	16,88	17,38		0,50	0,04	
GOL + GOP	20,74	20,10	20,32	12,07	0,41	0,17	75,11
RV	21,29	19,67	22,00	24,13	2,63	0,51	8,05
				RMSEP	0,82	1,52	6,30

Esse conjunto foi o que apresentou menor RMSEP tanto para a previsão feita utilizando o SimDis quanto utilizando o BDAP, o que corrobora com as curvas obtidas para ambos os dados, uma vez que ambas apresentam perfis bastante próximos, estando sobrepostas no início e praticamente paralelas na faixa de 200 a 550°C. A principal diferença no desempenho das mesmas está no rendimento de NL, tendo o SimDis desempenho bastante superior para esse derivado.

Apenas a previsão de RV foi significativamente mais aderente para a previsão feita pelo BDAP nesse conjunto.

Conjunto 5

Tabela 25: Rendimentos obtidos para o conjunto 5

Derivado	Rendimentos				Erro da predição ao quadrado		
	Realizado	SimDis	BDAP	Modelo Atual	SimDis	BDAP	Modelo Atual
GLP	1,63	1,58	1,90	1,33	0,00	0,07	0,09
NL	17,74	16,33	13,63	19,87	2,00	16,88	4,54
RCT	6,60	7,80	7,89		1,43	1,67	
Querosene	10,60	12,72	11,42	9,21	4,50	0,67	1,93
DL	11,15	9,96	10,04		1,42	1,23	
DP	13,88	12,90	13,40		0,96	0,23	
DL+DP	25,03	22,86	23,43	33,08	4,71	2,54	64,80
GOL	3,38	3,38	2,95		0,00	0,19	
GOP	18,41	17,76	17,29		0,42	1,26	
GOL + GOP	21,79	21,14	20,24	17,03	0,42	2,41	22,66
RV	17,58	17,58	21,47	18,64	0,00	15,15	1,12
				RMSEP	1,20	1,96	3,98

Para esse conjunto, o RMSEP do SimDis não foi tão baixo quanto para o conjunto 4, mas nota-se que não houve nenhum erro de predição muito elevado. Já o BDAP apresentou erros elevados para a previsão de nafta leve e RV.

Conjunto 6

Tabela 26: Rendimentos obtidos para o conjunto 6

Derivado	Rendimentos				Erro da predição ao quadrado		
	Realizado	SimDis	BDAP	Modelo Atual	SimDis	BDAP	Modelo Atual
GLP	1,09	0,44	1,68	1,35	0,42	0,35	0,07
NL	13,49	13,60	13,69	20,33	0,01	0,04	46,79
RCT	4,59	7,33	8,12		7,48	12,49	
Querosene	10,12	11,59	11,92	9,5	2,18	3,24	0,38
DL	11,50	9,85	10,64		2,71	0,74	
DP	10,34	13,78	13,35		11,83	9,07	
DL+DP	21,84	23,63	23,99	33,73	3,21	4,64	141,37
GOL	4,27	3,43	2,68		0,70	2,53	
GOP	19,90	19,38	16,21		0,27	13,61	
GOL + GOP	24,17	22,81	18,89	15,95	1,84	27,86	67,57
RV	25,60	20,60	21,67	18,58	25,04	15,43	49,28
				RMSEP	2,25	2,86	7,14

Nesse conjunto, observa-se que o desempenho da previsão do resíduo de vácuo não foi aderente para nenhum dos métodos, o que condiz com a curva obtida pelos dois métodos, uma vez que as mesmas estão bastante diferentes no final das mesmas.

Conjunto 7

Tabela 27: Rendimentos obtidos para o conjunto 7

Derivado	Rendimentos				Erro da predição ao quadrado		
	Realizado	SimDis	BDAP	Modelo Atual	SimDis	BDAP	Modelo Atual
GLP	1,05	0,22	1,65	1,25	0,70	0,36	0,04
NL	17,23	18,29	12,67	16,85	1,11	20,83	0,14
RCT	6,83	9,03	8,11		4,85	1,65	
Querosene	9,77	14,30	12,44	9,16	20,54	7,13	0,37
DL	12,91	10,72	10,55		4,80	5,55	
DP	14,93	13,50	14,13		2,04	0,64	
DL+DP	27,84	24,22	24,69	34,66	13,11	9,94	46,51
GOL	4,33	3,41	3,17		0,85	1,33	
GOP	21,11	16,48	16,86		21,42	18,03	
GOL + GOP	25,44	19,89	20,04	20,33	30,82	29,17	26,11
RV	12,05	14,05	20,39	19,78	4,02	69,64	59,75
				RMSEP	3,08	3,86	4,71

O conjunto 7, cujas curvas obtidas pelo SimDis e pelo BDAP foram bastante distintas, foi o que apresentou maior RMSEP tanto para o SimDis quanto para o BDAP.

Conjunto 8

Tabela 28: Rendimentos obtidos para o conjunto 8

Derivado	Rendimentos				Erro da predição ao quadrado		
	Realizado	SimDis	BDAP	Modelo Atual	SimDis	BDAP	Modelo Atual
GLP	0,91	0,31	1,82	1,33	0,36	0,83	0,18
NL	15,92	15,86	12,94	17,07	0,00	8,85	1,32
RCT	6,73	7,59	8,41		0,74	2,81	
Querosene	10,81	13,16	12,64	9,44	5,53	3,36	1,88
DL	12,15	10,16	10,50		3,94	2,72	
DP	12,50	13,24	13,88		0,55	1,91	
DL+DP	24,65	23,41	24,38	34,49	1,54	0,07	96,83
GOL	3,79	3,46	3,21		0,11	0,33	
GOP	19,47	18,11	16,74		1,84	7,46	
GOL + GOP	23,26	21,57	19,95	18,09	2,85	10,94	26,73
RV	18,10	18,10	19,84	19,13	0,00	3,04	1,06
				RMSEP	1,26	1,96	4,62

Para esse conjunto, os rendimentos foram, em geral, bastante semelhantes e próximos aos realizados tanto para o SimDis quanto para o BDAP, exceto para a NL, o GOP e o RV, o que condiz com as curvas apresentadas no item 4.1, uma vez que as curvas estão praticamente sobrepostas na faixa de 80 a 500°C.

De maneira geral para os conjuntos, observa-se que os rendimentos previstos pelo modelo atual foram bastante destoantes dos rendimentos realizados, denotando que o modelo encontra-se descalibrado.

Nota-se também que os valores de RMSEP para os rendimentos previstos utilizando a simulação com as curvas obtidas por destilação simulada foram menores do que os previstos utilizando o BDAP para 6 dos 8 conjuntos. Boa parte disso se deve ao fato de a nafta leve ter apresentado valores de rendimento bastante aderentes aos realizados para o modelo utilizando SimDis.

4.4.2 Comparação das previsões dos derivados

Na Tabela 29, consta a comparação entre os cortes obtidos na calibração realizada e na utilizada pelo modelo atual da refinaria.

Tabela 29: Pontos de corte para os dois modelos comparados

Derivado	Ponto Inicial de Ebulição na PEV [°C]	
	SimDis	Modelo Atual
GLP	-120,0	-46,1
NL	5,0	-3,9
RCT	144,5	-
Querosene	197,1	150,0
DL	267,2	-
DP	323,4	-
DL+DP		235,0
GOL	403,7	
GOP	422,0	
GOL + GOP		391,0
RV	540,7	561,7

Na Tabela 30 constam os valores de RMSEP levando-se em conta a média dos erros de predição ao quadrado dos 8 conjuntos estudados para cada derivado em cada método.

Tabela 30: RMSEP calculado levando-se em conta os rendimentos previstos para cada derivado

Derivado	SimDis	BDAP	Modelo Atual
GLP	0,51	0,64	0,33
NL	0,71	3,49	3,16
RCT	1,55	1,82	
Querosene	2,30	1,46	1,93
DL	1,38	1,19	
DP	2,36	2,53	
DL+DP	2,54	2,50	10,91
GOL	0,74	0,85	
GOP	2,12	2,48	
GOL + GOP	2,28	3,04	5,75
RV	2,45	2,90	2,61
Acumulado	18,94	22,89	24,69

Observa-se que, analisando sob a ótica do RMSEP, o modelo atual apresenta melhor previsibilidade apenas para o GLP, o que era esperado uma vez que a calibração do modelo elaborado no PETROSIM® foi calibrado utilizando-se uma composição típica de GLP, já que não foi possível amostrar esse derivado na unidade.

Para a nafta leve, a predição utilizando os dados de destilação simulada teve desempenho bastante superior aos demais métodos, o que também era esperado tendo em vista que o DHA *Front End* é um método de análise bastante indicado para a faixa de ebulição até 151°C.

O único derivado no qual a destilação simulada apresentou desempenho significativamente mais baixo do que os demais métodos foi no querosene, o que é um indício de que a calibração realizada pode não ter sido representativa para esse derivado.

Para as demais correntes, a aderência aos rendimentos reais observada foi semelhante tanto para o modelo utilizando SimDis quanto para o modelo utilizando os dados do BDAP. No entanto, observa-se que os rendimentos utilizando a destilação simulada foram sempre mais aderentes, inclusive para o RV, para o qual era esperado que o SimDis não tivesse uma previsibilidade muito boa, uma vez que o máximo ponto de ebulição que pode ser analisado pelo mesmo é 720°C, sendo os pontos acima desse valor de temperatura preditos por extrapolação. A causa provável é que o grau API dos conjuntos avaliados nesse trabalho varia de 25,2 a 29,6, que são representativos dos crus processados

atualmente na refinaria, sendo classificados como médios e leves. Por conta disso, a recuperação obtida pelas análises de destilação simulada é alta, uma vez que não há grande quantidade de compostos acima de 720°C para esses petróleos.

5 CONCLUSÕES

5.1 Curvas de destilação obtidas

Os tanques de petróleo analisados nesse trabalho, que tiveram as curvas obtidas pelo método ASTM D-7169 combinado com o DHA *Front End*, apresentaram elevado percentual de eluição no cromatógrafo, tendo algumas amostras sendo eluídas totalmente, o que reduziu a necessidade de realizar extrapolação para obter o final da curva quando estes ultrapassavam a temperatura de 720°C, que é o limite do método ASTM D7169. Isso se deve ao fato de os petróleos disponíveis para a realização desse trabalho serem médios e leves. Desse modo, não há grande quantidade de compostos acima de 720°C contida nos mesmos. Assim, com menor necessidade de extrapolação, a acurácia da previsão de rendimentos em modelos que utilizem esse tipo de caracterização tende a ser mais elevada.

As curvas obtidas utilizando as curvas PEV disponíveis no BDAP apresentam-se, via de regra, acima das curvas obtidas pelas análises de destilação simulada, principalmente a partir da faixa de ebulição do querosene, tendo o final da curva com maior diferença em relação às curvas obtidas por SimDis. Isso se deve ao fato de que, a partir de 565°C, a curva PEV, obtida pela combinação dos métodos ASTM D2892 e ASTM D5236, é extrapolada utilizando-se, em geral, um ajuste polinomial, o que eleva os pontos finais da curva.

5.2 Calibração do modelo

A simulação do tipo Distop elaborada pode ser descrita como um modelo que utiliza cortes fixos para cada derivado para obter seus rendimentos a partir de curvas de destilação como dados de entrada. O modelo foi calibrado utilizando-se os próprios dados da unidade. Assim, apesar de a simulação Distop não ser um modelo rigoroso do ponto de vista termodinâmico, ela representa um modelo que pode ser calibrado facilmente com dados industriais.

Deve-se ressaltar que é de suma importância que o modelo de predição utilizado em uma refinaria seja calibrado periodicamente, uma vez que os perfis de rendimento da unidade, e por consequência os cortes, vão se modificando ao longo do

tempo, devido a deposições, processos corrosivos, etc., que impactam diretamente esse aspecto. A empresa KBC, fabricante do PETROSIM® e consultora em análise de processos, recomenda a realização de novas calibrações a cada 2 meses.

O modelo calibrado foi validado com dados já consolidados constantes da tese de doutorado de Henriques (2011), e forneceu predições de rendimento aderentes aos rendimentos obtidos na unidade, tanto utilizando os dados de destilação simulada quanto os dados do BDAP, o que indica que é um modelo aderente à realidade da unidade.

5.3 Previsão de rendimentos

Observando os valores de RMSEP obtidos para o modelo atualmente utilizado pela refinaria, é possível depreender que a calibração do mesmo está desatualizada. Os valores dos cortes atualmente utilizados destoam bastante dos cortes obtidos na calibração desenvolvida para a simulação Distop.

Essa conclusão é corroborada pelo fato de que usando os dados do BDAP para a simulação calibrada, a mesma apresentou valores de RMSEP muito menores. Ou seja, utilizando os mesmos dados de entrada em um modelo que passou por calibração, como foi o caso da simulação Distop, e em um modelo descalibrado, como é o caso do modelo utilizando o Blend-BR® com os dados do BDAP, o desempenho do modelo calibrado é bem mais elevado, denotando que o uso dos dados de entrada não é a maior fonte de erros do modelo atual, mas sim o fato de seus cortes não representarem a realidade da unidade. O maior impacto de manter os cortes desatualizados é o fato de que a predição da produção de diesel, que é o principal produto da refinaria, fica prejudicada.

Por fim, comparando-se o modelo calibrado utilizando os dados amostrados nos tanques de carga e obtidos por destilação simulada com o mesmo modelo utilizando os dados obtidos com base nas composições informadas para cada tanque e utilizando as curvas PEV preexistentes no BDAP, nota-se uma sensível melhora na previsão. O derivado que mais evidencia isso é a nafta leve, cujo ganho de previsibilidade se deve principalmente

ao uso do DHA *Front End* como método de análise de destilação simulada, o qual possui uma acurácia superior para compostos com ponto de ebulição de até 151°C do que a utilização do método ASTM D7169 isoladamente. Assim, mesmo que a curva obtida por destilação simulada seja um dado obtido por um método indireto de medida de pontos de ebulição, uma vez que os pontos de ebulição são inferidos a partir de um cromatograma, e não possua o mesmo rigor termodinâmico de uma caracterização obtida pelos métodos ASTM D2892 e D5236, evidencia-se que é uma técnica de aplicação significativamente mais simples e de custo bastante reduzido em relação a esses últimos, tornando viável a caracterização prévia dos petróleos a serem processados na unidade de destilação, elevando o poder de previsibilidade do modelo utilizado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O objetivo desse trabalho foi a obtenção de um modelo de rendimentos de derivados mais aderente ao observado na unidade de destilação. No entanto, é possível obter por cromatografia curvas de distribuição de enxofre e nitrogenados, as quais podem ser inseridas no simulador para obtenção dos teores desses elementos em cada um dos derivados, o que é uma informação relevante para as unidades a jusante da destilação e é bastante útil para a otimização da produção de diesel, principalmente no momento atual, em que a especificação de enxofre do diesel no Brasil está mais restritiva. Assim, sugere-se que em futuros trabalhos sejam feitos levantamentos de curvas de distribuição de enxofre e nitrogenados e, a exemplo desse trabalho, comparem a qualidade dos derivados preditos com a qualidade dos mesmos utilizando os dados disponíveis no BDAP.

Quanto ao modelo de predição de rendimentos, o mesmo foi testado no presente trabalho em uma faixa relativamente leve de grau API, uma vez que o elenco processado atualmente na Replan tem essa característica e, por consequência, os tanques amostrados nesse trabalho também. Desse modo, os tanques amostrados possuíam percentuais elevados de recuperação na destilação simulada, o que reduziu a necessidade de pontos extrapolados nas curvas. Outros trabalhos com foco em previsão de rendimentos de derivados podem utilizar petróleos mais pesados, cujo ponto final de ebulição seja maior e, por consequência, a fração recuperada seja menor, gerando maior necessidade de extrapolação e verificando se a utilização de cromatografia como dado de entrada para modelos de previsão de rendimentos é válida também para esses casos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKPA, J.G., UMUZE, O.D. **Simulation of a multi-component crude distillation column.** American Journal of Scientific and Industrial Research, v.4, 2013, p. 366-377.

ALATTAS, A.M., GROSSMAN, I.E., PALOU-RIVERA, I. **Refinery Production Planning: Multiperiod MINLP with Nonlinear CDU Model.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, p. 12852 – 12861, 2012.

ALEME, H.G., ASSUNÇÃO, R.A., CARVALHO, M.M.O. BARBEIRA, P.J.S. **Determination of specific gravity and kinematic viscosity of diesel using distillation curves and multivariate calibration.** Fuel Processing Technology, v. 102, p. 90-95, 2012

ANGIROV, G., IVANOV, S., CHOLAKOV, G. **Estimation of crude oil TBP from crude viscosity.** Fuel, v. 97, p. 358-365, 2012

ASCENT ENGINEERING, INC. **Design Consultants for the Energy and Hydrocarbon Processing Industries.** Disponível em: <http://ascentengineering.com/TBPCurves.aspx>. Acesso em 27/12/2012.

ASTM D2892-11a. **Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column).** West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials (ASTM), 2013. 22 p.

ASTM D5236-03. **Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method).** West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials (ASTM), 2011. 18 p.

ASTM D6733-01. **Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50-Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography1.** West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials (ASTM), 2011. 23 p.

ASTM D7169-11. **Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography.** West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials (ASTM), 2013. 17 p.

BEBEK, A., AY, S.S. **Optimising pumparound reflux for zero-cost energy savings.** PTQ – Petroleum Technology Quarterly, Q2. p. 15 – 19, 2012.

BHAT, S.A., SARAF, D.N. **Steady-State Identification, Gross Error Detection, and Data Reconciliation for Industrial Process Units.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 43, n. 15, p. 4323-4336, 2004.

BUENO, A.F. **Caracterização de petróleo por espectroscopia no infravermelho próximo.** Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas – SP, 2004. 112 p. Dissertação de Mestrado.

BURGER, B. **Improve High Temperature Simulated Distillation with MXT – 1HT SimDist Columns.** Petro-Online, p. 12-13. Abril/Maio, 2012.

DALMASCHIO, G.P., MALACARNE, M.M., ALMEIDA, V.M.D.L, PEREIRA, T.M.C., GOMES, A.O., CASTRO, E.V.R., GRECO, S.J., VAZ, B.G., ROMÃO, W. **Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry.** Fuel, v. 115, p. 190 – 202, 2014.

DULAURENT, A., DAHAN, L., THIÉBAUT, D., BERTHONCINI, F., ESPINAT, D. **Extended Simulated Distillation by Capillary Supercritical Fluid Chromatography.** Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, v. 62, no. 1, p. 33-42, 2007.

EJIKEME-UGWU, E., WANG, M. **Aggregate Model for Refinery Production Planning.** In 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2012, London 17 - 20 June 2012, p. 917 - 921.

FARAH, M. A. **Caracterização do Petróleo e Seus Produtos – Petróleo e Combustíveis – Parte 1.** Apostila do Curso de Formação de Engenheiros de Processamento. Universidade Petrobras. Rio de Janeiro. 2007.

GARCÍA-HERREROS, P., GÓMEZ, J.M. **Modeling and Optimization of a Crude Distillation Unit: A Case Study for Undergraduate Students.** Computer Applications in Engineering Education. vol. 21, issue 2, p. 276-286, June, 2013.

GOLDEN, S., BARLETTA, T., WHITE, S. **Inaccurate feed characterisation and process modelling errors are major contributors to poor performance in a vacuum unit as refiners switch to heavier crude types.** Sour & Heavy, p. 11-15. 2012.

HENRIQUES, C. B. **Caracterização prévia de petróleo com vistas à otimização de processos.** Campinas - SP Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2011, 231 p. Tese de Doutorado.

HENRIQUES, C.B. **Método para previsibilidade da mudança da carga na Unidade de Vácuo da U200A.** Nota Técnica Interna à Petrobras. 2010.

JIN, S. LI, X., HUANG, Z., LIU, M. **A New Target Function for Robust Data Reconciliation.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, p. 10220 – 10224, July, 2012.

KHANMOHAMMADI, M., GARMARUDI, A. B., DE LA GUARDIA, M. **Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics.** Trends in Analytical Chemistry, v. 35, p. 135-149, 2012.

KIM, J., KYUNGJAE, T., MOON, I. **Optimization of Procurement and Planning Model in Refinery Process Considering Corrosion Effect.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, p. 10191 – 10200, July, 2012.

LOAR, J. **Control for the Process Industries;** Putman Publications: Chicago, IL, Nov 1994; Vol. VII, No. 11, p 62.

LOPES, M. S., WINTER, A., BATISTELLA, C.B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M.R., MEDINA, L.L. **Curvas de destilação obtidas pelo processo de destilação molecular (PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro)**. 4º PDPETRO. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas - SP. 2007.

MACIEL, R. F., WOLF MACIEL, M. R., **Caracterização de Petróleos Pesados e Ultrapesados por Destilação Molecular Visando Otimização e Desenvolvimento de Processos de Refino**. UNICAMP / FUNCAMP / FNDCT/ CTPETRO / PETROBRAS / FINEP, 2004.

MASILI, A. PULIGHEDDU, S., SASSU, L., SCANO, P., LAI, A. **Prediction of physical-chemical properties of crude oils by ¹H NMR analysis of neat samples and chemometrics**. Magnetic Resonance in Chemistry, v. 50, p. 729-738, August, 2012.

MENDES, A.F., **Mercado Futuro de Petróleo: Origem e Desenvolvimento**. Monografia de Bacharelado. Instituto de Economia – UERJ. Rio de Janeiro. 2003.

MENDEZ, A., MENEGHINI, R., LUBKOWITZ, J. **Physical and Chemical Characterization of Petroleum Products by GC-MS**. Journal of Chromatographic Science, v. 45, p. 683-689, Novembro/Dezembro, 2007.

MOTA, F.B.M., MALACARNE, M.M., CASTRO, E.V.R., SANTOS, R.B., MEDINA, L.C. **Implantação e otimização de um sistema de destilação de petróleo no LABPETRO/UFES**. In 5º Congresso Brasileiro em Petróleo e Gás. UFC – Universidade Federal do Ceará. 2009.

PANTOJA, P.A. **Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processos de refino**. 2010. 143 p. Tese de Doutorado. USP – Universidade de São Paulo. São Paulo.

PASQUINI, C., BUENO, A.F. **Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity.** Fuel, v.86, n.12-13, p. 1927 – 1934, 2007

PETRO-SIM, KBC Advanced Technologies Plc., United Kingdom, 2013.

PETROBRAS. **Produção de Asfalto – REPLAN.** Apresentação de slides. 2011.

RIAZI, M.R., ALADWANI, H.A. **Some Guidelines for Chosing a Characterization Method for petroleum fraction in process simulators.** Chemical Engineering Research and Design, v.83, p. 160-166, 2005.

SHAHNOVSKY, G., COHEN, T., MCMURRAY, R. **Integrated monitoring for optimizing crude distillation.** PTQ – Petroleum Technology Quarterly, Q1. p. 93 – 99. 2012).

SPIEGEL, T., CAULLIRAUX, H.M., PROENÇA, A. **A programação de uma refinaria sob a ótica do decisor: uma análise dos trade-offs diante das orientações técnicas e corporativas.** Rio Oil & Gas. Rio de Janeiro. 2012.

YAMANISHI, E. **Simulação, análise e otimização das colunas atmosférica e debutanizadora da unidade de destilação de refino de petróleo.** Campinas-SP, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Faculdade de Engenharia Química, 2007. 198 p. Dissertação (Mestrado).

APÊNDICE A – Configurações do DHA *Front End*

A Figura A1 mostra a configuração atual do cromatógrafo de alta temperatura e a configuração anterior do cromatógrafo configurado atualmente para execução de DHA *Front End* de petróleos.

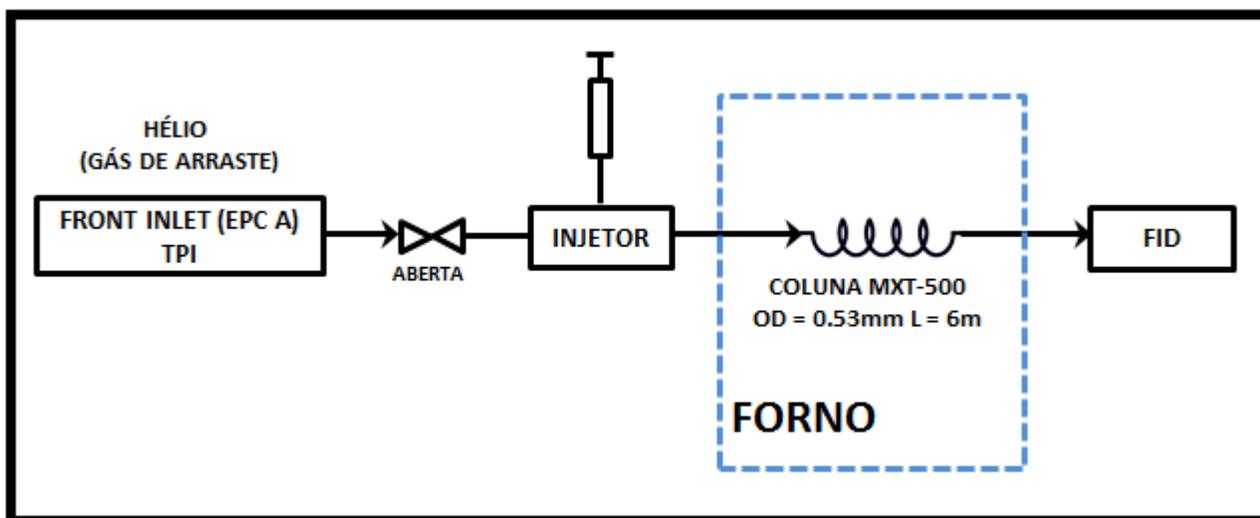


Figura A1 – Configuração do cromatógrafo responsável por executar a fração pesada do petróleo.

As Figuras A2 e A3 mostram a configuração atual do cromatógrafo, responsável por executar a fração leve do petróleo, nas posições de injeção de amostra e de *backflush*, posição que reverte o fluxo na coluna HP-1.

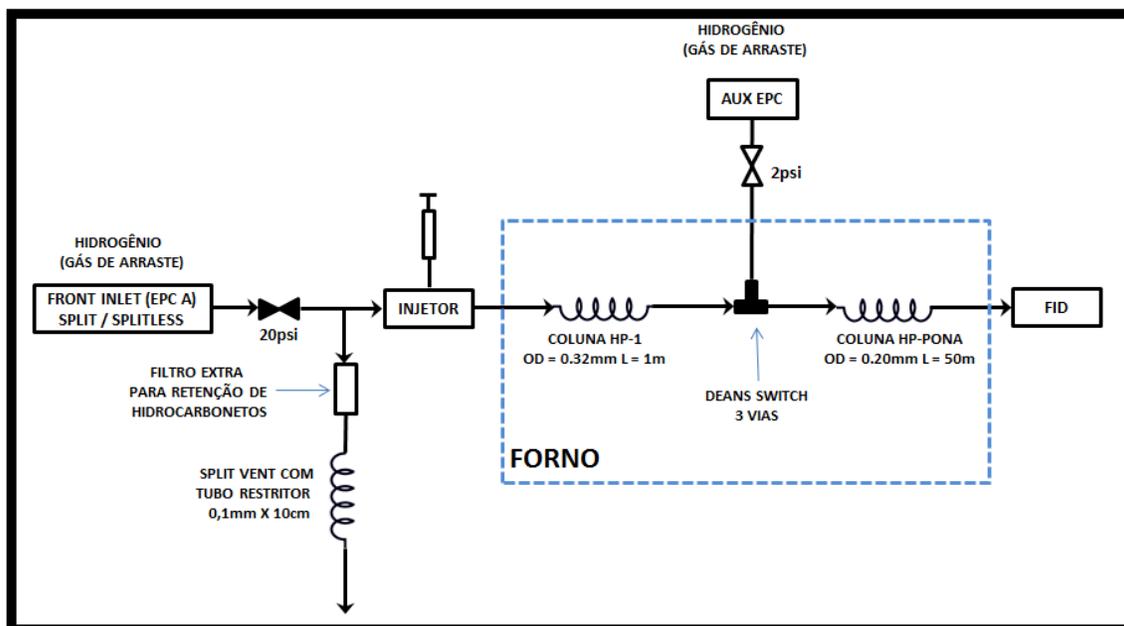


Figura A2 – Configuração atual do cromatógrafo responsável por executar a fração leve do petróleo, com as válvulas na posição de injeção

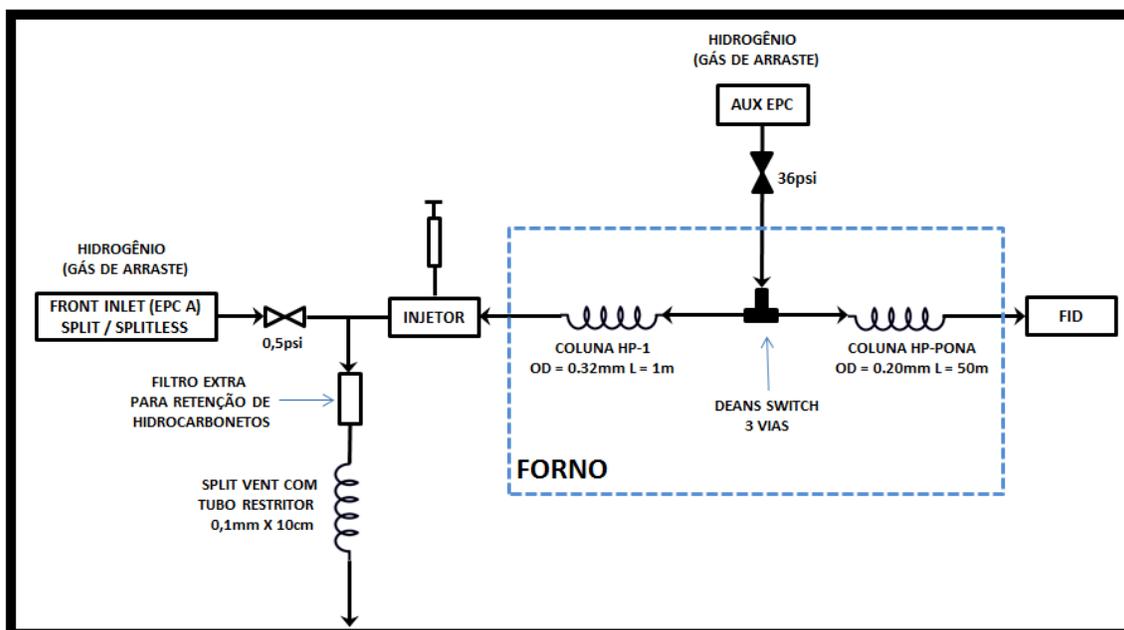


Figura A3 – Configuração atual do cromatógrafo responsável por executar a fração leve do petróleo, com as válvulas na posição de backflush.

A modificação do cromatógrafo, feita inteiramente com peças já disponíveis na Replan, consistiu em:

1. Substituição do injetor original tipo TPI por um do tipo *Split/Splitless* com *liner* recheado com lã de vidro silanizada;
2. Instalação uma pré-coluna apolar HP-1, com 1m de comprimento, 0,53mm de diâmetro externo e espessura de filme de 0,88 mm.
3. Instalação um divisor de fluxo *Deans Switch* de 3 vias, ligado a um EPC auxiliar. O *Deans Switch* de três vias funciona como um “T”.
4. Instalação de uma coluna HP-PONA de 50m de comprimento com diâmetro de 0,2mm e espessura de filme de 0,25 mm.

No momento da injeção o forno encontra-se a 0°C (temperatura alcançada através do uso de criogenia com nitrogênio líquido) e o injetor a 250°C. A pressão no *front inlet* (EPC A) encontra-se a 20 psi e a pressão no AUX EPC encontra-se a 2psi. Nestas condições, tanto coluna HP-1 quanto a HP-PONA encontram-se com o fluxo no sentido normal, conforme mostrado na figura A2. Esta temperatura do injetor provoca uma vaporização parcial da amostra de petróleo, sendo que a fração vaporizada é carregada para a coluna HP-1, onde é iniciada a separação parcial dos componentes da amostra, em ordem crescente de ponto de ebulição. Ao saírem da coluna HP-1, os componentes da amostra (ainda não separados totalmente) são enviados para a coluna HP-PONA, onde são separados totalmente e enviados ao detector.

Após a eluição do n-C9 da coluna HP-1 para a coluna HP-PONA, a pressão do *front inlet* é reduzida para 0,5 psi e a pressão do AUX EPC é elevada para 36psi, conforme mostrado na figura A3. Isto provoca uma reversão no fluxo da coluna HP-1, mas mantém o fluxo da coluna HP-PONA no sentido normal. Com isto, os compostos mais pesados que o n-C9 que vaporizaram a 250°C, e que estavam no interior da coluna HP-1, são expulsos do sistema através do *Split vent*. A temperatura do injetor é então elevada até

350°C para remover o máximo possível de compostos que ali estavam aprisionados, também via *Split vent*.

APÊNDICE B – Gráficos das variáveis utilizadas para detecção de estabilidade

Nas Figuras B1 a B17, estão mostrados os gráficos das variáveis que foram utilizadas para a detecção de estabilidade da unidade na ocasião da amostragem utilizada para a calibração da simulação, conforme descrito no item 3.3.2. Esses gráficos foram gerados utilizando-se o módulo analítico do *software* PI (Plant Information)®. As faixas mostradas nos gráficos correspondem a um, dois e três desvios-padrão em relação à média. Os pontos marcados em vermelho são os que ultrapassaram os três desvios-padrão. Os gráficos foram construídos mostrando o comportamento das variáveis duas horas antes da amostragem, que ocorreu no dia 14/8/2013 às 1:00.

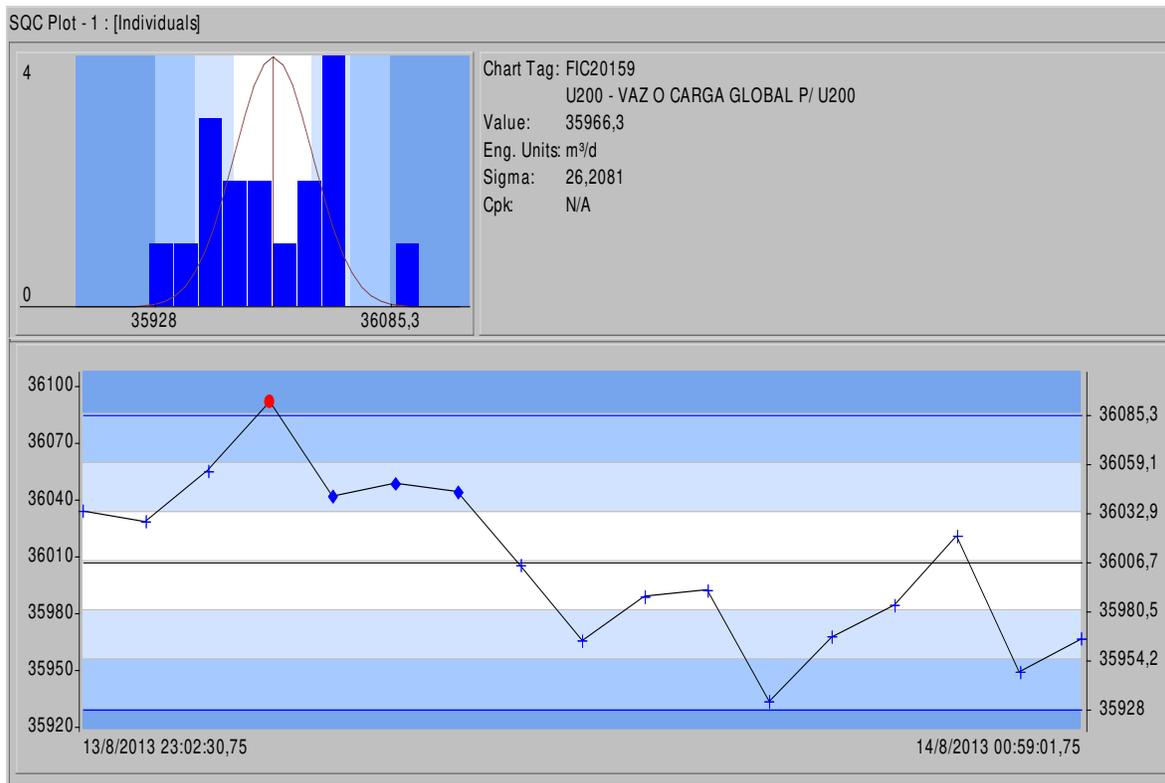


Figura B1 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão global de carga da unidade antes da amostragem

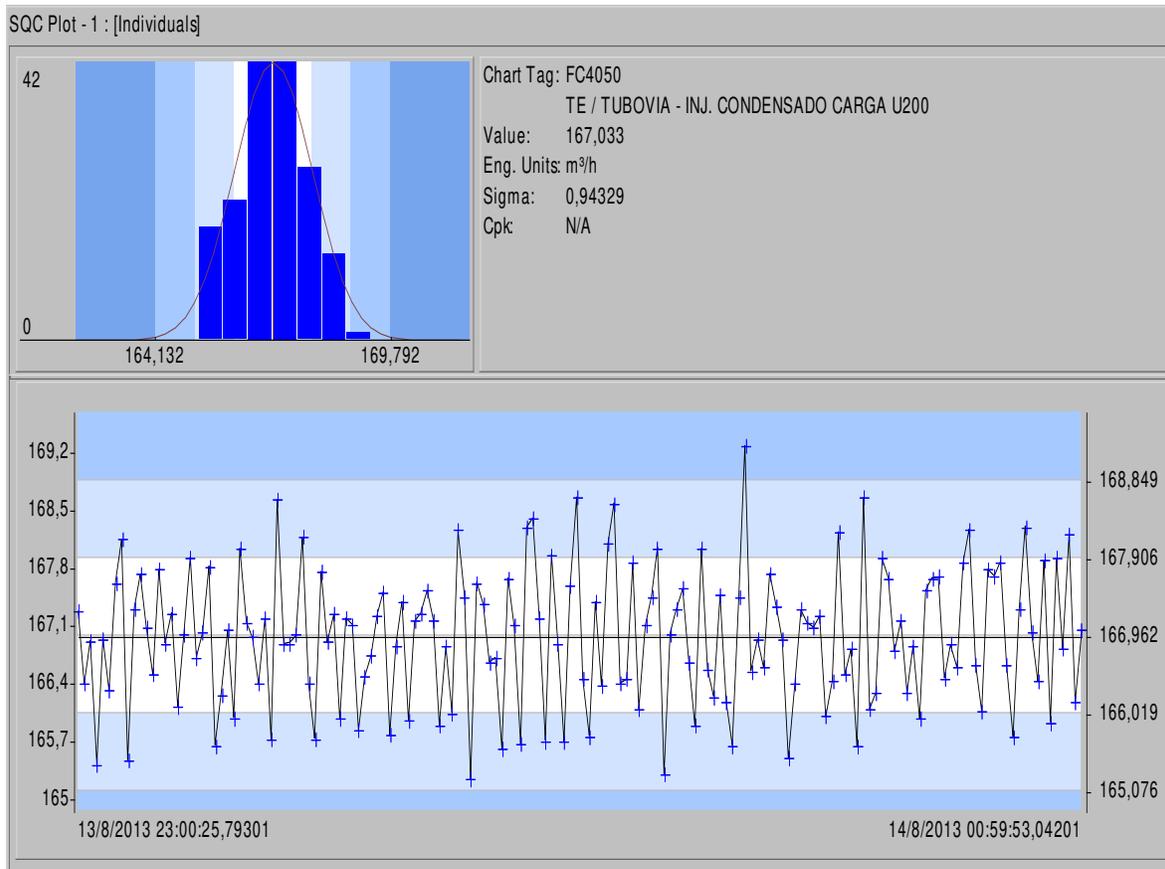


Figura B2 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão do tanque de injeção da unidade antes da amostragem

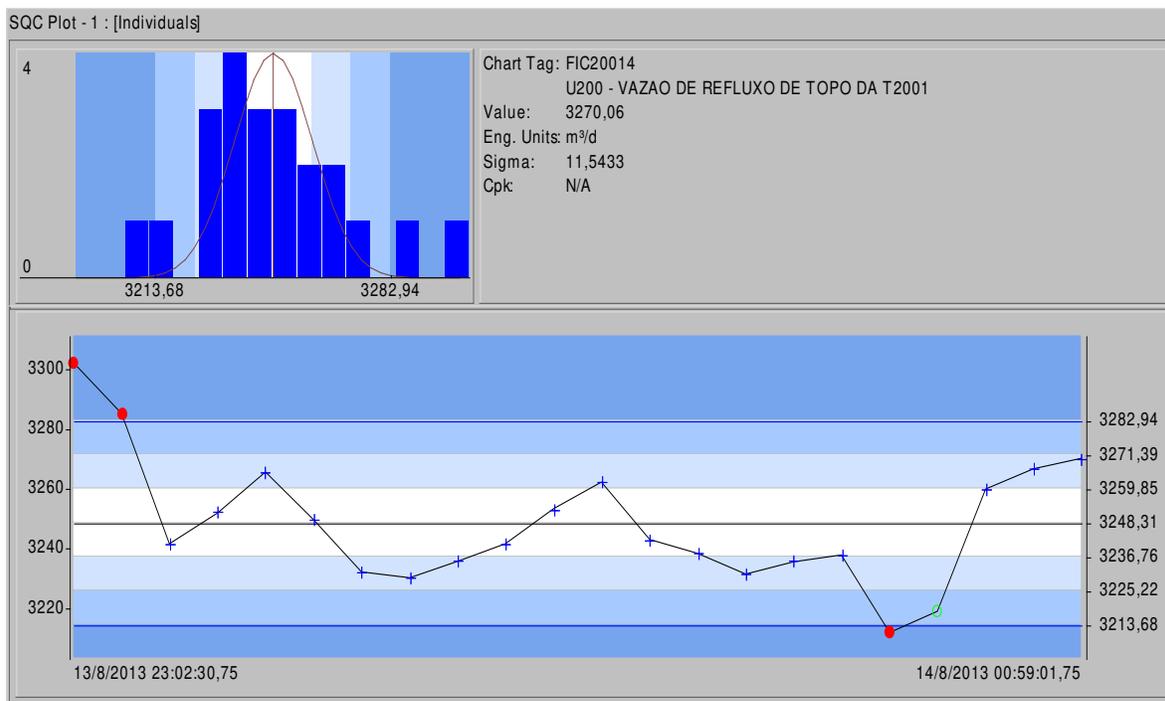


Figura B3 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo de topo da torre pré-flash da unidade antes da amostragem

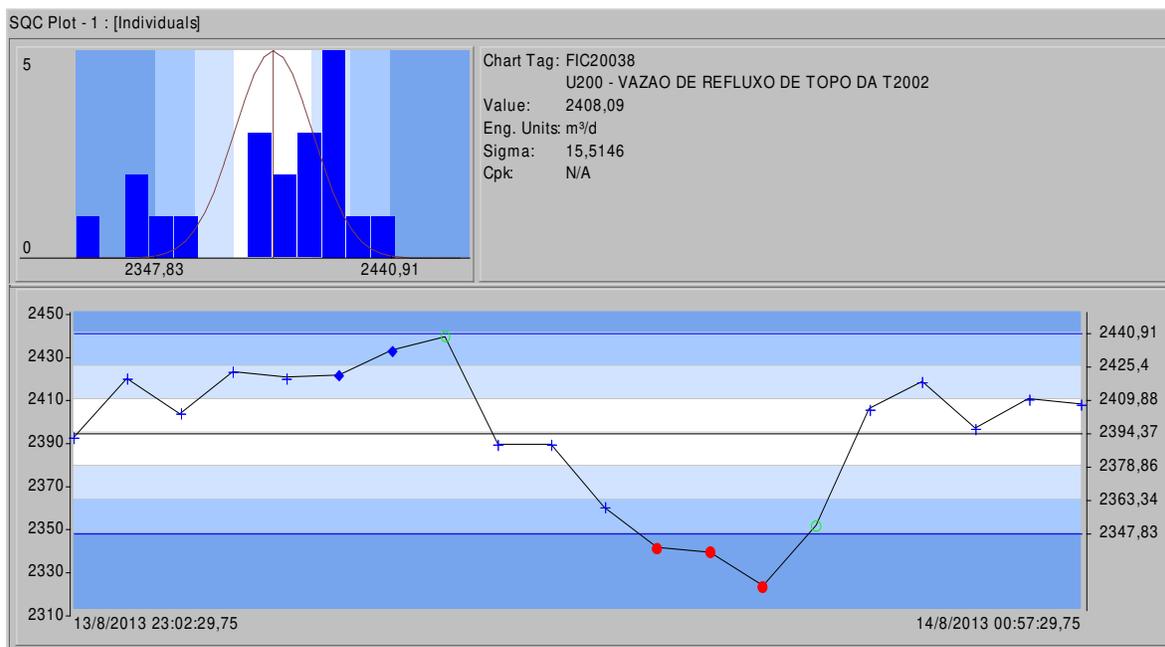


Figura B4 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo de topo da torre atmosférica da unidade antes da amostragem

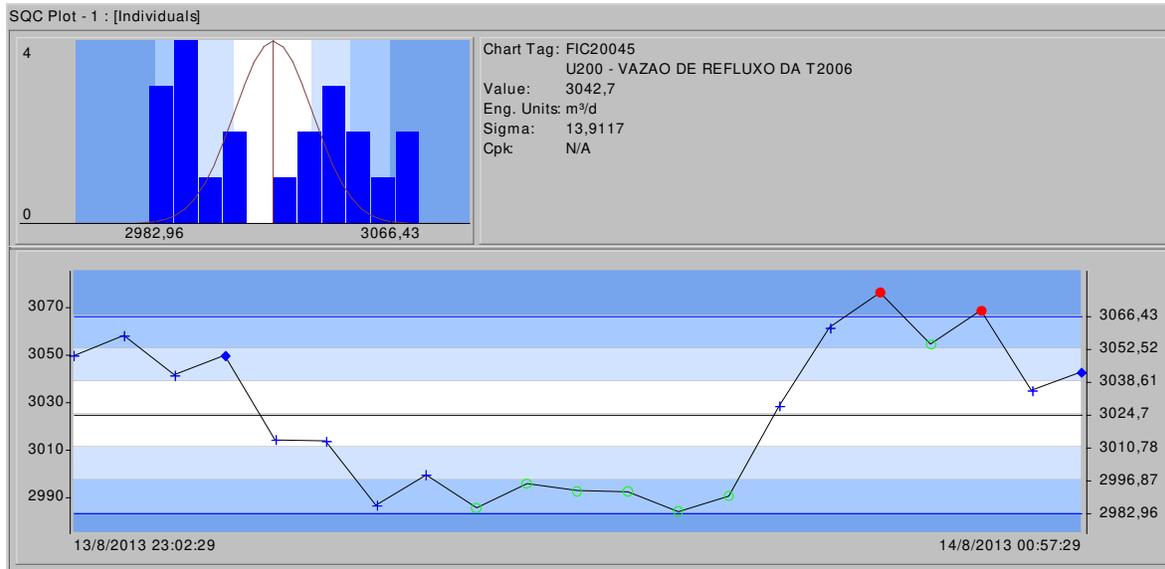


Figura B5 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo de topo da torre estabilizadora da unidade antes da amostragem

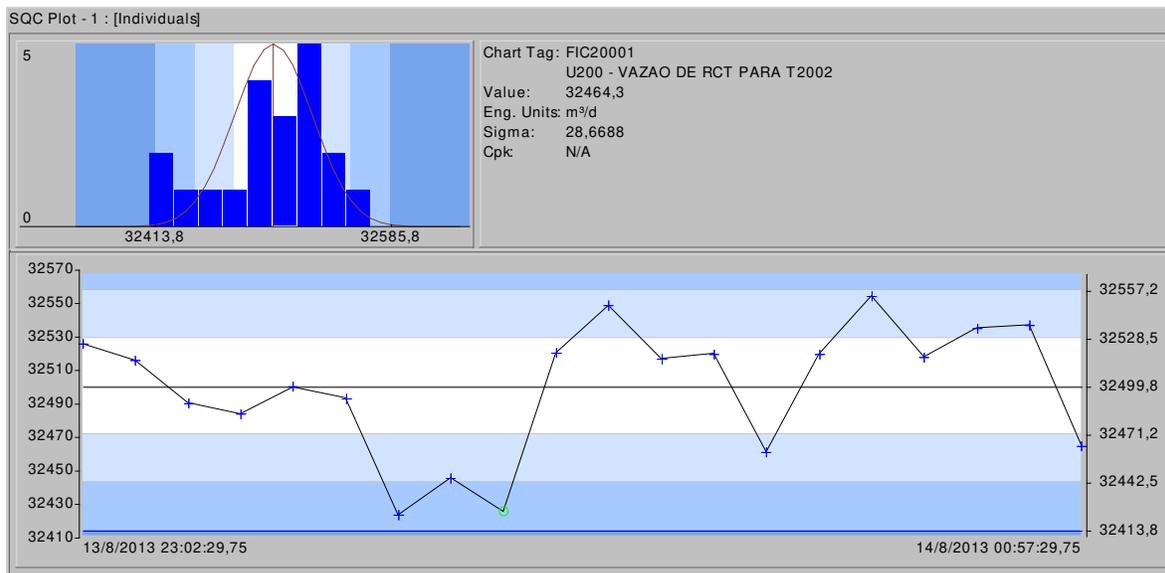


Figura B6 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo circulante de topo da torre atmosférica da unidade antes da amostragem

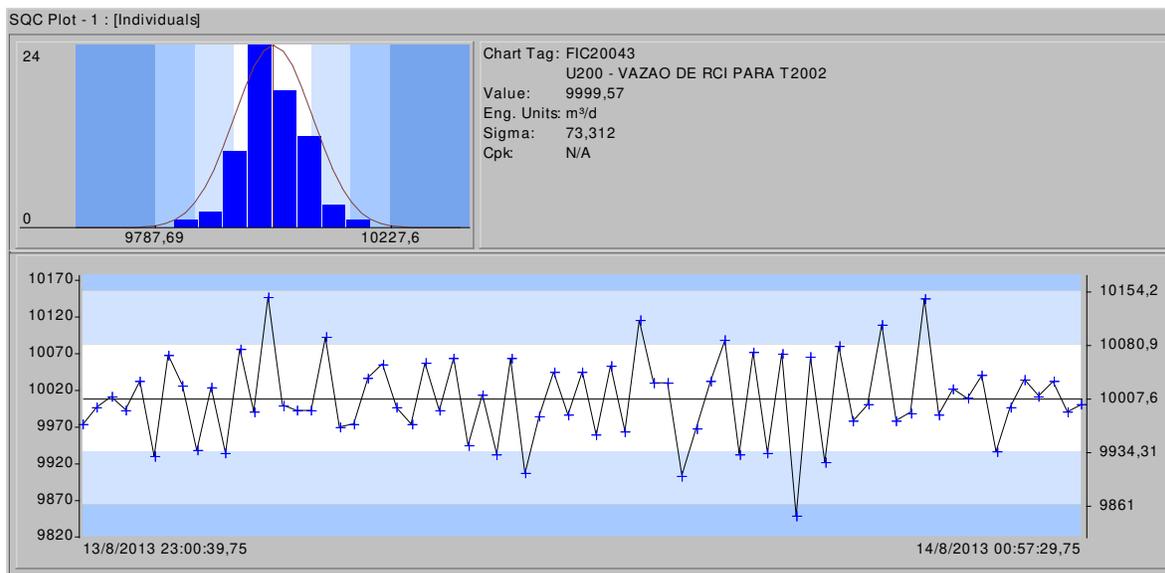


Figura B7 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo circulante inferior da unidade antes da amostragem

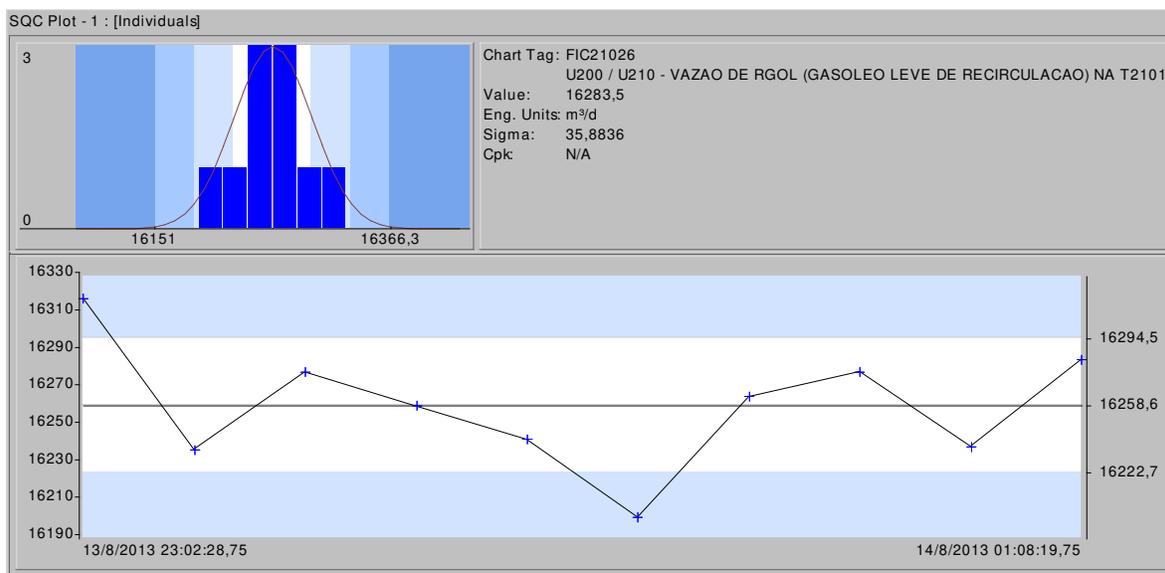


Figura B8 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo de gasóleo leve da unidade antes da amostragem

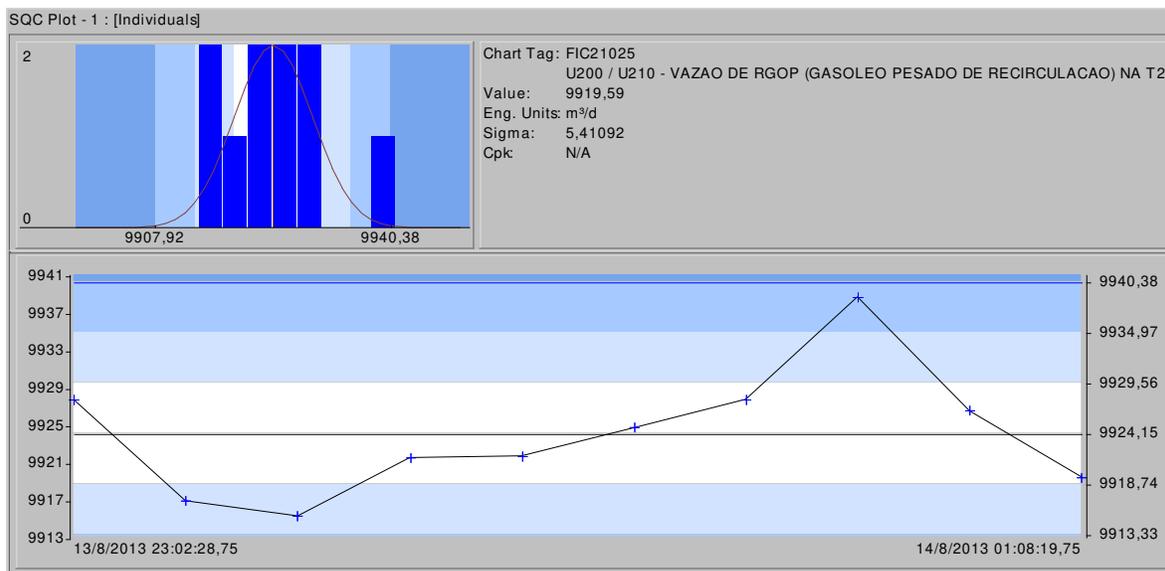


Figura B9 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de refluxo de gasóleo pesado da unidade antes da amostragem

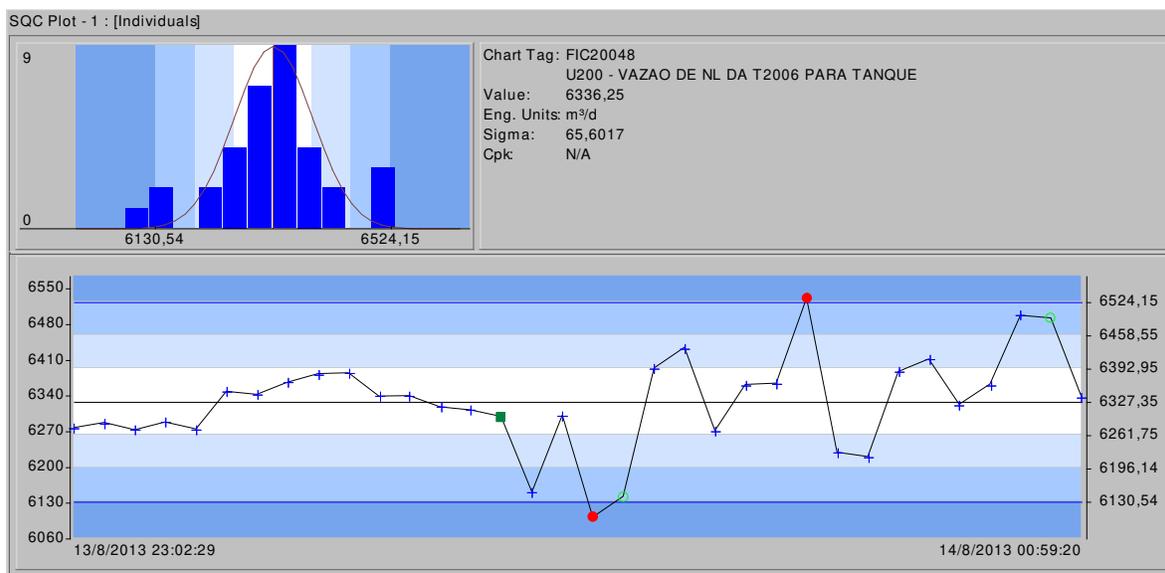


Figura B10 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada nafta leve da unidade antes da amostragem

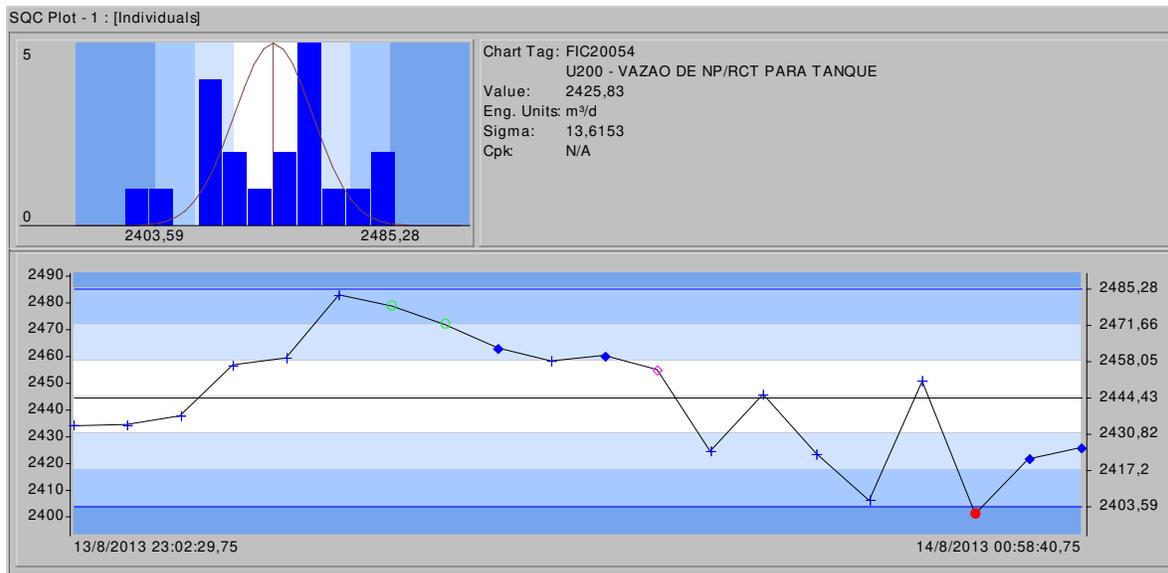


Figura B11 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de refluxo circulante de topo (RCT) da unidade antes da amostragem

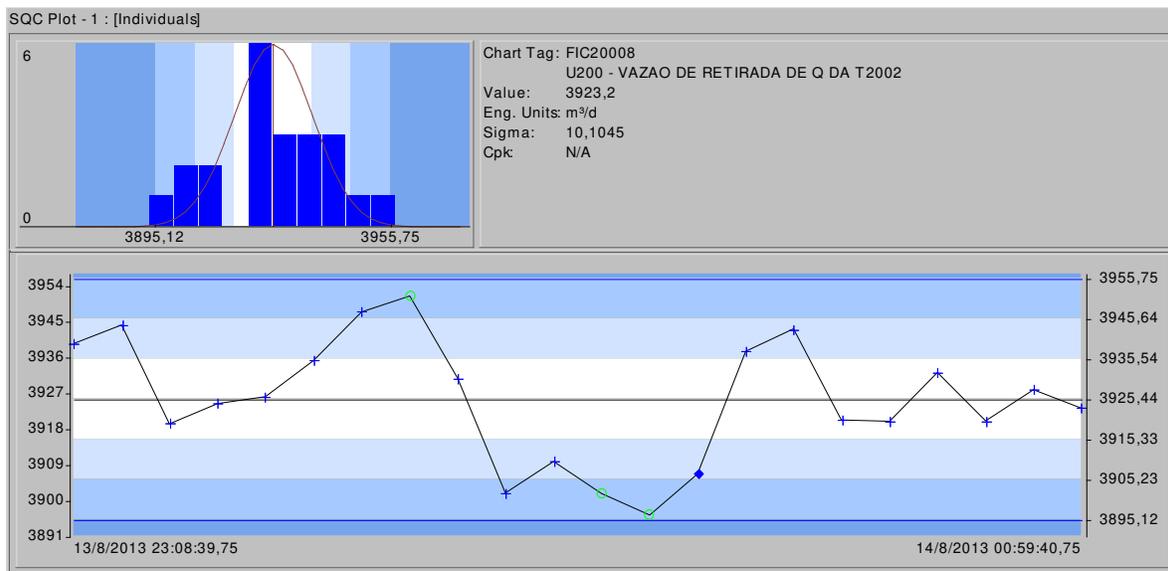


Figura B12 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão global de retirada de querosene da unidade antes da amostragem

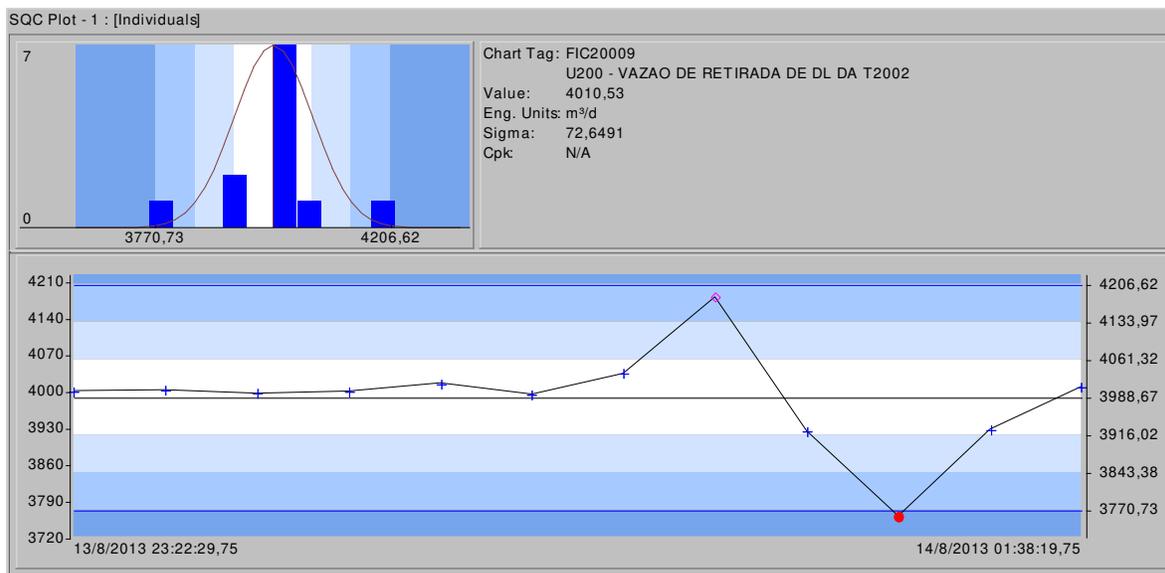


Figura B13 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de diesel leve da unidade antes da amostragem

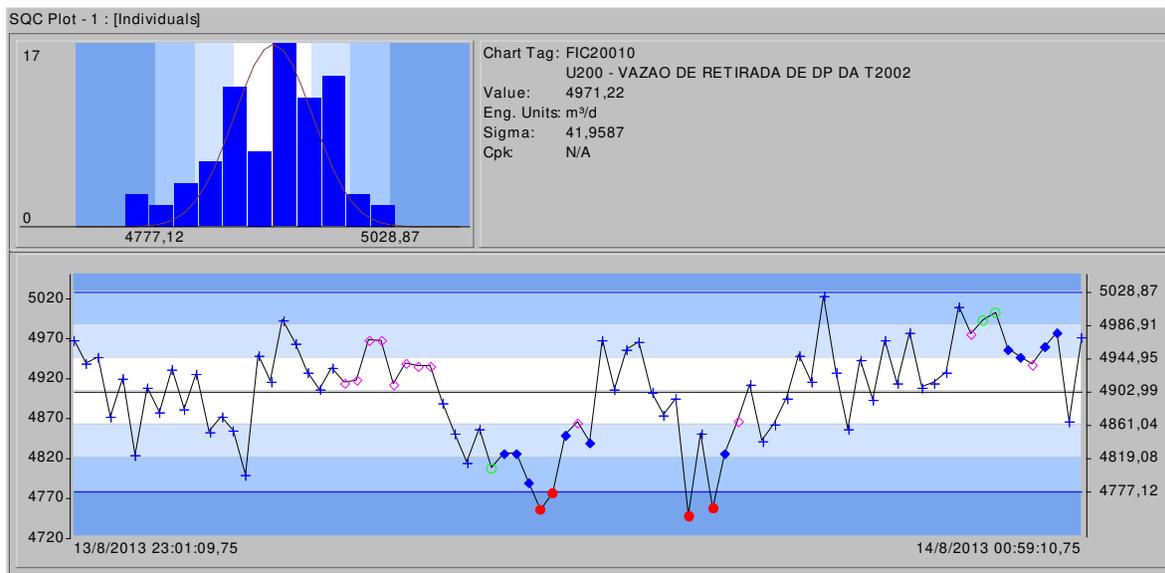


Figura B14 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de diesel pesado da unidade antes da amostragem

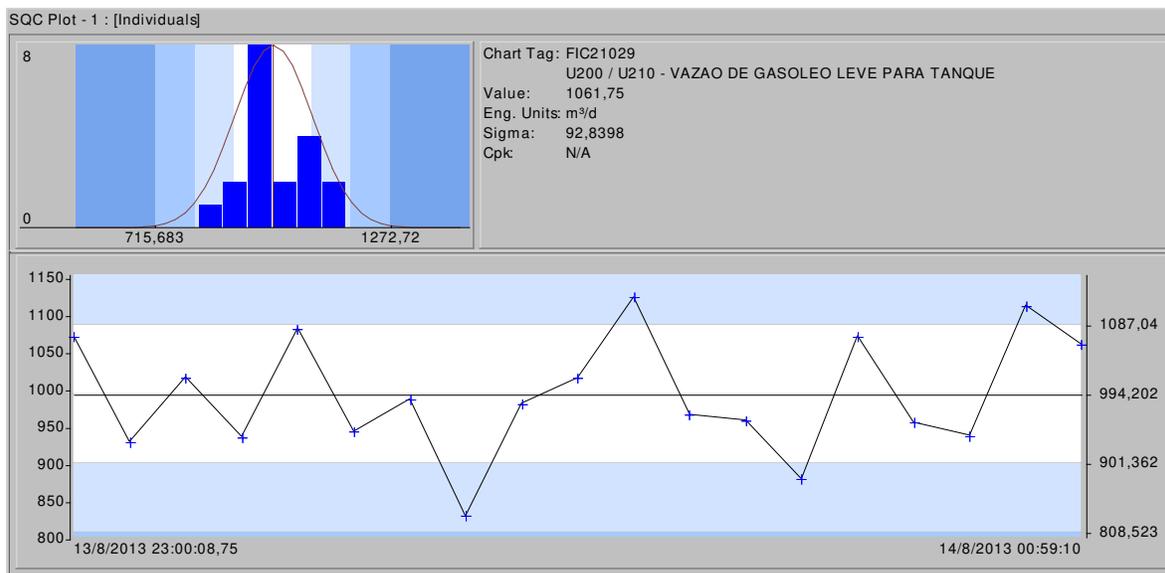


Figura B15 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de gásóleo leve da unidade antes da amostragem

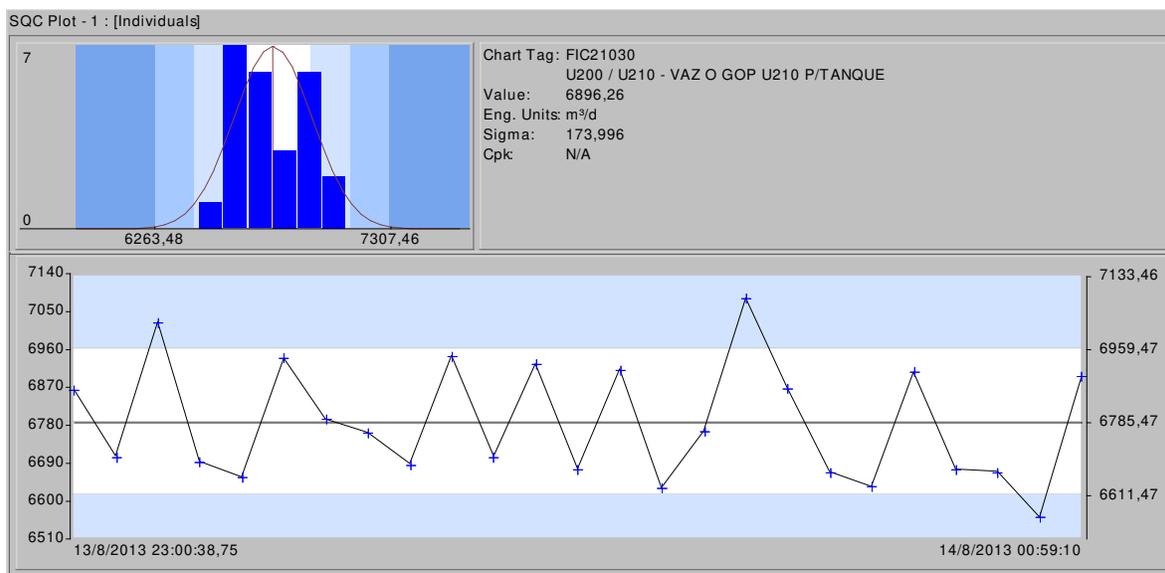


Figura B16 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de gásóleo pesado da unidade antes da amostragem

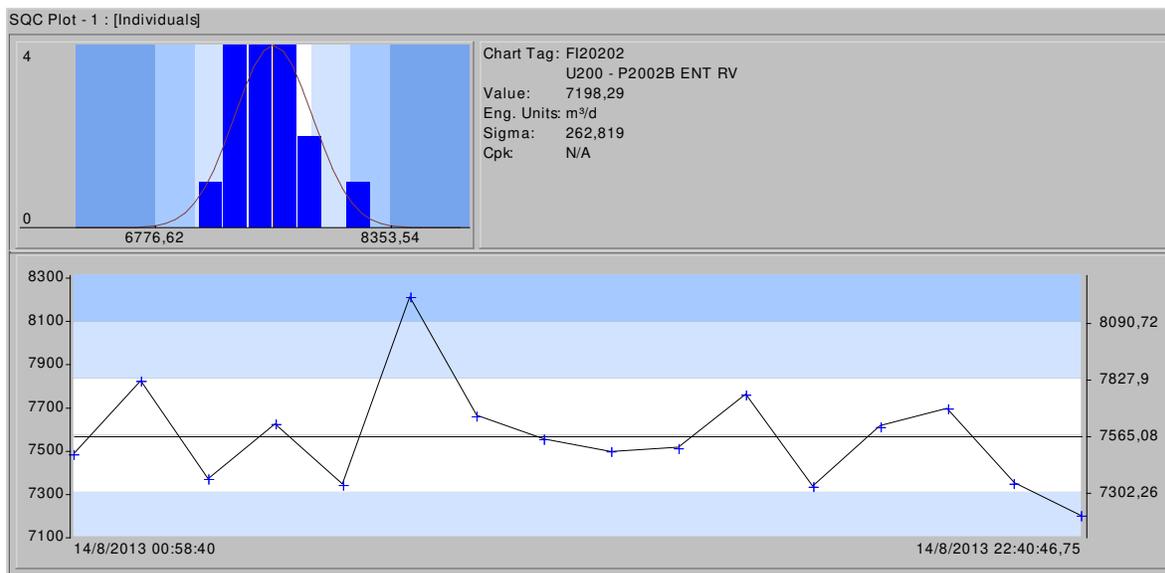


Figura B17 – Gráfico mostrando o comportamento da vazão de retirada de resíduo de vácuo da unidade antes da amostragem