

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS EM DIFERENTES
ETAPAS DO REFINO DE PETRÓLEO**

Autor: Leonardo Vasconcelos Fregolente

Orientadora: Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Fevereiro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

F881a Fregolente, Leonardo Vasconcelos
Aplicação de planejamento de experimentos em
diferentes etapas do refino de petróleo / Leonardo
Vasconcelos Fregolente. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Planejamento experimental. 2. Petróleo -
Refinação. 3. Coque. 4. Combustíveis diesel. I. Maciel,
Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Application of experimental design in different stages of
the oil refining

Palavras-chave em Inglês: Experimental Design, Oil Refining, Flash Point,
Delayed Coke, Lubricity

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

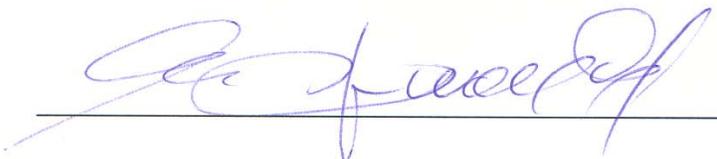
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Liliane Maria Ferrareso Lona, Reginaldo Guirardello,
Ana Clelia Ferreira, Rita Maria de Brito Alves

Data da defesa: 18/02/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

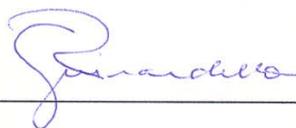
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
(orientadora)



Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello



Dra. Ana Clelia Ferreira



Profa. Dra. Rita Maria de Brito Alves

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia
Química.



Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, pela orientação, troca de idéias, pelo apoio em todos os momentos e acima de tudo, pela amizade.

À Petrobras pelo apoio ao desenvolvimento do trabalho.

À minha esposa Patrícia, por ser grande incentivadora deste trabalho e por compartilhar comigo todas as minhas incertezas, alegrias e satisfações durante o desenvolvimento da tese.

À minha filha Alice que está chegando ao mundo, motivando-me ainda mais a contribuir para o desenvolvimento da humanidade.

Aos meus pais, por me ensinarem os caminhos corretos da vida e por sempre me apoiarem em todas as minhas decisões.

À minhas irmãs Erika e Priscila, por estarem sempre próximas.

À toda minha família, pelos bons exemplos.

Aos colegas das diversas áreas da Replan que tiveram participação fundamental no trabalho, sem os quais seria impossível a realização desta tese.

Aos colegas da Otimização da Replan, por propiciarem um ambiente agradável, o qual tornava meu trabalho prazeroso.

E àqueles que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, a técnica de planejamento de experimentos foi aplicada em diferentes estudos de otimização realizados na Refinaria de Paulínia (Replan). O trabalho abrange aplicações da técnica em escala laboratorial, em ferramenta computacional, até a utilização da técnica em diferentes plantas industriais.

Os estudos de laboratórios consistiram na avaliação da dependência da lubricidade do diesel metropolitano em relação à sua composição e no desenvolvimento de uma nova metodologia para determinação do ponto de fulgor de frações leves de petróleo.

Através de planejamentos fatoriais aplicados a um simulador do processo de coqueamento retardado (denominado DC-SIM), foram geradas equações polinomiais simples para a previsão de rendimentos dos produtos da unidade em sua etapa reacional. Utilizando estas equações, curvas de nível foram obtidas, as quais auxiliam na análise do comportamento da unidade frente a modificações nas condições de operação.

Dois aplicações consistiram na realização de testes em plantas industriais. Primeiramente, utilizando planejamentos em dois níveis, foram levantados novos modelos para o controle avançado de uma torre de fracionamento de naftas através da realização de testes de identificação utilizando perturbações em degrau. A metodologia de planejamento de experimentos possibilitou uma análise multivariável do sistema. Finalmente, foram realizados experimentos seguindo planejamentos com configuração estrela para a maximização da recuperação de moléculas na faixa de destilação do GLP nas áreas de fracionamento de gases das duas unidades de coqueamento retardado da Replan.

Por se tratar da maior refinaria de petróleo do país, sendo responsável por cerca de 20% da capacidade de refino no Brasil, a utilização de planejamentos fatoriais foi de fundamental importância para a viabilização de alguns testes em planta, já que reduz significativamente o número de experimentos necessários quando comparada à metodologia de avaliação de um fator por vez. Desta forma, o impacto dos testes na produção de derivados foi minimizado. Além disso, os resultados obtidos propiciaram um ganho econômico expressivo para a refinaria.

Palavras Chave: Planejamento de Experimentos, Lubricidade, Ponto de Fulgor, Modelos Internos, Coqueamento Retardado, Refino de Petróleo.

ABSTRACT

In this work, experimental design technique was applied to different optimization studies, which were carried out in the Paulínia Refinery (Replan). The work covers applications of the technique in laboratorial scale, in computational tool, and the use of the technique in different industrial plants.

The laboratory studies consisted in the evaluation of the dependence of the metropolitan diesel oil lubricity in relation to its composition and in the development of a new methodology to determine the flash point of light fractions of petroleum.

Through factorial designs applied to a delayed coke simulator (named DC-SIM), simple polynomial equations were generated to predict the products yields of the unit in the reaction step. Using these equations, contour plots were obtained, which helped the analysis of the process response due to changes in the operating conditions.

Two applications were done in industrial plants. First, using two level factorial designs, new models were adjusted to be used in the advanced control of a naphtha fractionation tower. The identification tests were carried out giving step disturbance in the manipulated variables. The experimental design methodology allowed a multivariable analysis of the system. Finally, experiments were done according to star configuration factorial designs in order to maximize the recovery of LPG molecules in the gases fractionating units of two delayed coke plants of Replan.

Since Replan is the biggest oil refinery in Brazil, responsible for 20% of the national refining capacity, the use of factorial designs had a fundamental importance to allow the running of some tests in the plant. It reduces significantly the number of experiments, when it is compared to univariate methodology. Therefore, the impact of the tests in the production was minimized. Furthermore, the results provided very expressive financial earns.

Keywords: Experimental Design, Lubricity, Flash Point, Internal Models, Delayed Coke, Oil Refining.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
SUMÁRIO.....	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XII
NOMENCLATURA.....	XIV
1 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	1
1.2 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	2
2 CAPÍTULO II - DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR DE FRAÇÕES LEVES DE PETÓLEO.....	4
2.1 INTRODUÇÃO	4
2.1.1 Mercado.....	4
2.1.2 Ponto de Fulgor.....	6
2.1.2.1 Predição de ponto de fulgor de substâncias puras	7
2.1.2.2 Correlações para predição do ponto de fulgor de derivados de petróleo	11
2.1.2.3 Predição de ponto de fulgor de biodiesel.....	18
2.1.3 Apresentação do Problema.....	19
2.1.4 Limitações do Método de Determinação do PF (ASTM D56).....	20
2.2 OBJETIVOS.....	21
2.3 METODOLOGIA	22
2.3.1 Sistemática do método proposto.....	22
2.3.2 Método ASTM D56	23
2.3.3 Análise de Variância (ANOVA).....	23
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
2.4.1 Seleção da equação de índice de PF	26
2.4.2 Equação de predição do PF na NP	33
2.5 CONCLUSÕES.....	39
3 CAPÍTULO III – IDENTIFICAÇÃO DE MODELOS INTERNOS DO CONTROLE AVANÇADO DE UMA FRACIONADORA DE NAFTA UTILIZANDO PLANEJAMENTOS 2^N	40
3.1 INTRODUÇÃO	40
3.1.1 Torre Fracionadora de Naftas.....	40
3.1.2 Controle da Torre.....	41
3.2 OBJETIVOS.....	43
3.3 METODOLOGIA	44
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
3.5 CONCLUSÕES.....	54
4 CAPÍTULO IV - APLICAÇÃO DE DELINEAMENTOS COMPOSTOS CENTRAIS ROTACIONAIS (DCCR) PARA A OTIMIZAÇÃO DE DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO DE COQUEAMENTO RETARDADO.....	56
4.1 INTRODUÇÃO	56
4.1.1 Esquema de refino	57
4.1.1.1 Destilação.....	58
4.1.1.2 Craqueamento Catalítico de Leito Fluidizado	59
4.1.1.3 Coqueamento retardado.....	61

4.1.1.3.1	O Coque.....	61
4.1.1.4	Hidrotratamento	63
4.1.2	<i>Descrição do processo de coqueamento retardado (etapa reacional)</i>	66
4.1.3	<i>Descrição do processo de recuperação de gases</i>	69
4.2	OBJETIVOS.....	72
4.3	METODOLOGIA	73
4.3.1	<i>Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)</i>	73
4.3.2	<i>Metodologia aplicada para a obtenção dos rendimentos de produtos do processo de coqueamento retardado (etapa reacional) via simulação</i>	78
4.3.3	<i>Metodologia aplicada na otimização da área de recuperação de gases</i>	80
4.4	RESULTADOS	81
4.4.1	<i>Resultados relativos à obtenção do rendimento de produtos do processo de coqueamento retardado (etapa reacional)</i>	81
4.4.1.1	Importância da calibração do simulador.....	94
4.4.2	<i>Resultados relativos à área de recuperação de gases</i>	98
4.5	CONCLUSÕES.....	107
5	CAPÍTULO V – ESTUDO SOBRE A LUBRICIDADE DO DIESEL METROPOLITANO EM FUNÇÃO DE SUA COMPOSIÇÃO.....	109
5.1	INTRODUÇÃO	109
5.1.1	<i>Lubricidade</i>	109
5.1.2	<i>Ensaio para determinação da lubricidade</i>	111
5.1.3	<i>Diesel produzido no Brasil</i>	112
5.2	OBJETIVOS.....	117
5.3	METODOLOGIA	117
5.4	RESULTADOS	120
5.4.1	<i>Ajustes de Modelos</i>	122
5.4.2	<i>Análise sobre as curvas de nível</i>	127
5.4.3	<i>Validade do modelo frente à variação de qualidade dos componentes</i>	131
5.5	CONCLUSÕES.....	133
6	CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES GERAIS	134
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1- PONTO DE FULGOR (PF) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE EBULIÇÃO (PE), PARA DIFERENTES COMPOSTOS.....	9
FIGURA 2.2 - PONTO DE FULGOR (PF) EM FUNÇÃO DA MASSA MOLAR, PARA DIFERENTES COMPOSTOS.....	10
FIGURA 2.3 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM SISTEMA DE MISTURA EM LINHA.....	15
FIGURA 2.4 - COMPORTAMENTO DO PF DE MISTURAS DE DP E NP PREPARADAS EM LABORATÓRIO.....	17
FIGURA 2.5 - CURVAS DE DESTILAÇÃO ASTM D86 DA GASOLINA E DO DIESEL OBTIDAS A PARTIR DE DADOS HISTÓRICOS DE PRODUÇÃO.....	20
FIGURA 2.6 – CURVAS DE DESTILAÇÃO ASTM D86 DAS AMOSTRAS DE NP.....	27
FIGURA 2.7 – PF EXPERIMENTAL DA AMOSTRA 1 DE NP VERSUS PF CALCULADO PELAS EQUAÇÕES DE ÍNDICE DE PF.....	29
FIGURA 2.8 - PF EXPERIMENTAL DA AMOSTRA 2 DE NP VERSUS PF CALCULADO PELAS EQUAÇÕES DE ÍNDICE DE PF.....	29
FIGURA 2.9 - PF EXPERIMENTAL DA AMOSTRA 3 DE NP VERSUS PF CALCULADO PELAS EQUAÇÕES DE ÍNDICE DE PF.....	30
FIGURA 2.10 - PF EXPERIMENTAL DA AMOSTRA 4 DE NP VERSUS PF CALCULADO PELAS EQUAÇÕES DE ÍNDICE DE PF.....	30
FIGURA 2.11 – PF EXPERIMENTAL DA AMOSTRA 5 DE NP VERSUS PF CALCULADO PELAS EQUAÇÕES DE ÍNDICE DE PF.....	31
FIGURA 2.12 - PF EXPERIMENTAL DA AMOSTRA 6 DE NP VERSUS PF CALCULADO PELAS EQUAÇÕES DE ÍNDICE DE PF.....	31
FIGURA 2.13 – COMPARAÇÃO DOS DESVIOS OBSERVADOS PARA A EQUAÇÃO DE HU-BURNS E PARA A CORRELAÇÃO PROPOSTA. ¹ VALOR EXPERIMENTAL – VALOR PREDITO.....	32
FIGURA 2.14 – AJUSTE DA CORRELAÇÃO DE PF DA NP UTILIZANDO O PIE.....	35
FIGURA 2.15 – AJUSTE DA CORRELAÇÃO DE PF DA NP UTILIZANDO O T5.....	35
FIGURA 2.16 – AJUSTE DA CORRELAÇÃO DE PF DA NP UTILIZANDO O T10.....	36
FIGURA 2.17 – AJUSTE DA CORRELAÇÃO DE PF DA NP UTILIZANDO O T20.....	36
FIGURA 2.18 – AJUSTE DA CORRELAÇÃO DE PF DA NP UTILIZANDO O T50.....	37
FIGURA 2.19 – VALORES DE R ² DAS EQUAÇÕES AJUSTADAS UTILIZANDO-SE DIFERENTES PONTOS DA CURVA DE DESTILAÇÃO ASTM D86.....	38
FIGURA 3.1 – TORRE FRACIONADORA DE NAFTAS.....	41
FIGURA 3.2 – LEVANTAMENTO DOS PARÂMETROS: A) METODOLOGIA TRADICIONAL, B) METODOLOGIA MULTIVARIÁVEL.....	45
FIGURA 3.3 - RESPOSTA DA T5 À PERTURBAÇÃO DEGRAU POSITIVO NA VV.....	49
FIGURA 3.4 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE τ_p EM FUNÇÃO DE VV E VR. PERTURBAÇÃO DEGRAU NA VC E VARIÁVEL CONTROLADA T5.....	53
FIGURA 3.5 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE K_p EM FUNÇÃO DE VC E VV. PERTURBAÇÃO DEGRAU NA VR E VARIÁVEL CONTROLADA T5.....	54
FIGURA 4.1 – ESQUEMA DE REFINO VOLTADO À PRODUÇÃO DE DIESEL.....	58
FIGURA 4.2 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE COQUEAMENTO RETARDADO.....	67

FIGURA 4.3 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DA ÁREA DE RECUPERAÇÃO DE GASES DA UNIDADE DE COQUEAMENTO RETARDADO.....	71
FIGURA 4.4 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ^N PARA DUAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES.....	73
FIGURA 4.5 - PLANEJAMENTO EM ESTRELA PARA 2 FATORES.	75
FIGURA 4.6 - PLANEJAMENTO EM ESTRELA PARA 3 FATORES.	77
FIGURA 4.7 – CURVAS DE NÍVEL PARA O RENDIMENTO MÁSSICO DE GC: A) VALOR DE TS FIXADO NO NÍVEL 0. B) VALOR DE CF FIXADO NO NÍVEL 0.....	90
FIGURA 4.8 – CURVAS DE NÍVEL PARA O RENDIMENTO VOLUMÉTRICO DE GLP: A) VALOR DE TS FIXADO NO NÍVEL 0. B) VALOR DE CF FIXADO NO NÍVEL 0.....	91
FIGURA 4.9 – CURVAS DE NÍVEL PARA O RENDIMENTO VOLUMÉTRICO DE NLK: A) VALOR DE TS FIXADO NO NÍVEL 0. B) VALOR DE CF FIXADO NO NÍVEL 0.....	91
FIGURA 4.10 – CURVAS DE NÍVEL PARA O RENDIMENTO VOLUMÉTRICO DE NPK: A) VALOR DE TS FIXADO NO NÍVEL 0. B) VALOR DE CF FIXADO NO NÍVEL 0.....	92
FIGURA 4.11 – CURVAS DE NÍVEL PARA O RENDIMENTO VOLUMÉTRICO DE GOLK: A) VALOR DE TS FIXADO NO NÍVEL 0. B) VALOR DE CF FIXADO NO NÍVEL 0.....	92
FIGURA 4.12 – CURVAS DE NÍVEL PARA O RENDIMENTO VOLUMÉTRICO DE GOMK: A) VALOR DE TS FIXADO NO NÍVEL 0. B) VALOR DE CF FIXADO NO NÍVEL 0.....	93
FIGURA 4.13 – CURVAS DE NÍVEL PARA O RENDIMENTO VOLUMÉTRICO DE GOPK: A) VALOR DE TS FIXADO NO NÍVEL 0. B) VALOR DE CF FIXADO NO NÍVEL 0.....	93
FIGURA 4.14 – CURVAS DE NÍVEL PARA O RENDIMENTO VOLUMÉTRICO DE CQ: A) VALOR DE TS FIXADO NO NÍVEL 0. B) VALOR DE CF FIXADO NO NÍVEL 0.....	94
FIGURA 4.15 – AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CALIBRAÇÕES SOBRE A QUALIDADE DE PREVISÃO DO RENDIMENTO DE GOLK.....	97
FIGURA 4.16 – AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CALIBRAÇÕES SOBRE A QUALIDADE DE PREVISÃO DO RENDIMENTO DE GOMK.....	97
FIGURA 4.17 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA A PARTIR DO MODELO DE PREDIÇÃO DE C3+ NA U-980....	103
FIGURA 4.18 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA A PARTIR DO MODELO DE PREDIÇÃO DE C3+ NA U-980A. 104	
FIGURA 4.19 - ACOMPANHAMENTO DO TEOR DE C3+ NA U-980 ANTES DA REALIZAÇÃO DESTES TRABALHOS... 105	
FIGURA 4.20 - ACOMPANHAMENTO DO TEOR DE C3+ NA U-980 APÓS A REALIZAÇÃO DESTES TRABALHOS. 106	
FIGURA 4.21 - ACOMPANHAMENTO DO TEOR DE C3+ NA U-980A ANTES DA REALIZAÇÃO DESTES TRABALHOS. 106	
FIGURA 4.22 - ACOMPANHAMENTO DO TEOR DE C3+ NA U-980A APÓS A REALIZAÇÃO DESTES TRABALHOS. ... 107	
FIGURA 5.1 – QUADRO RESUMO COM OS DESAFIOS RELACIONADOS À LUBRICIDADE DO DIESEL.	110
FIGURA 5.2 – IMAGEM AMPLIADA DO DESGASTE OBTIDO NO CORPO DE PROVA.....	121
FIGURA 5.3 – COMPARAÇÃO ENTRE VALORES PREDITOS E VALORES EXPERIMENTAIS DE DESGASTE.....	125
FIGURA 5.4 – CURVAS DE NÍVEL PARA O MODELO AJUSTADO ÀS RESPOSTAS DE DESGASTE.	129
FIGURA 5.5 – CURVAS DE NÍVEL PARA O MODELO AJUSTADO ÀS RESPOSTAS DE TEOR DE ENXOFRE.....	129
FIGURA 5.6 – CURVAS DE NÍVEL PARA O MODELO AJUSTADO ÀS RESPOSTAS DE DENSIDADE (D _{20/4}).	131
FIGURA 5.7 – VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS DE PRODUÇÃO. ¹ VALOR EXPERIMENTAL – VALOR CALCULADO.	132

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1– VOLUME DE IMPORTAÇÃO DE DIESEL NO PAÍS.	5
TABELA 2.2 - PRODUÇÃO BRASILEIRA DE BIODIESEL.	5
TABELA 2.3 – MÉTODOS OFICIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR	7
TABELA 2.4 - PONTO DE EBULIÇÃO NORMAL, PONTO DE FULGOR E MASSA MOLAR DE DIFERENTES COMPOSTOS. 8	
TABELA 2.5 - MODELOS PROPOSTOS PARA A PREDIÇÃO DO PONTO DE FULGOR PARA DIESEL NACIONAL.....	13
TABELA 2.6 - COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES CORRELAÇÕES PARA A PREDIÇÃO DO PF DO DIESEL.	14
TABELA 2.7 - ÍNDICES DE MISTURA PARA PONTO DE FULGOR ¹	18
TABELA 2.8 - PONTO DE FULGOR PARA DIFERENTES TIPOS DE ÉSTERES METÁLICOS.	18
TABELA 2.9 - TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA).	24
TABELA 2.10 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PF DA NP, DP E MISTURA DOS COMPONENTES.	26
TABELA 2.11 – PARÂMETRO DA EQUAÇÃO DE HU-BURNS	28
TABELA 2.12 – DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS PARA O AJUSTE DAS EQUAÇÕES DE PREDIÇÃO DO PF ¹	34
TABELA 2.13 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO 2.23 AOS DADOS DA TABELA 2.12.....	39
TABELA 3.1 - PLANEJAMENTO REFERENTE AO DEGRAU NA VAZÃO DE CARGA (VC) ¹	47
TABELA 3.2 - PLANEJAMENTO REFERENTE AO DEGRAU NA VAZÃO DE REFLUXO DE TOPO (VR) ¹	47
TABELA 3.3 - PLANEJAMENTO REFERENTE AO DEGRAU NA VAZÃO DE VAPOR (VV) ¹	48
TABELA 3.4 - COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O PRIMEIRO PLANEJAMENTO: DEGRAU NA VAZÃO DE CARGA (VC) ¹	51
TABELA 3.5 - COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O SEGUNDO PLANEJAMENTO: DEGRAU NA VAZÃO DE RECICLO (VR) ¹	51
TABELA 3.6 - COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O TERCEIRO PLANEJAMENTO: DEGRAU NA VAZÃO DE VAPOR (VV) ¹	52
TABELA 4.1 – IMPORTAÇÃO DE GLP ENTRE 2000 E 2008.....	60
TABELA 4.2 – DISPÊNDIO COM A IMPORTAÇÃO DE COQUE (DE DIFERENTES QUALIDADES) ENTRE 2000 E 2008. 62	
TABELA 4.3 – PARTICIPAÇÃO DE DIFERENTES REGIÕES NA PRODUÇÃO MUNDIAL DE COQUE DE DIFERENTES QUALIDADES.	62
TABELA 4.4 – PROPRIEDADES TÍPICAS DE DIFERENTES TIPOS DE COQUE.	63
TABELA 4.5 – COMPARAÇÃO ENTRE O HIDROCRAQUEAMENTO SEVERO (HCC) E O HIDROCRAQUEAMENTO BRANDO (MHC).....	65
TABELA 4.6 – ETAPAS DE UM CICLO DO REATOR DE COQUE.	69
TABELA 4.7 - PLANEJAMENTO ESTRELA COM 2 VARIÁVEIS E 3 PONTOS CENTRAIS.	76
TABELA 4.8 – DCCR COM 3 VARIÁVEIS E 3 PONTOS CENTRAIS.	78
TABELA 4.9 – RESULTADO DAS SIMULAÇÕES.....	82
TABELA 4.10 – COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O MODELO DE RENDIMENTO DE GC.....	84
TABELA 4.11 – COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O MODELO DE RENDIMENTO DE GLP.....	84
TABELA 4.12 – COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O MODELO DE RENDIMENTO DE NLK.	85

TABELA 4.13 – COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O MODELO DE RENDIMENTO DE NPK.	85
TABELA 4.14 – COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O MODELO DE RENDIMENTO DE GOLK.	86
TABELA 4.15 – COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O MODELO DE RENDIMENTO DE GOMK.	86
TABELA 4.16 – COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O MODELO DE RENDIMENTO DE GOPK.	87
TABELA 4.17 – COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O MODELO DE RENDIMENTO DE CQ.	87
TABELA 4.18 – ANOVA PARA OS MODELOS DE RENDIMENTO DE PRODUTOS.	88
TABELA 4.19 – NÍVEIS CODIFICADOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO UTILIZADOS NAS CALIBRAÇÕES.	95
TABELA 4.20 – COEFICIENTES DO MODELO DE RENDIMENTO DE GOLK UTILIZANDO DIFERENTES CALIBRAÇÕES.	96
TABELA 4.21 – COEFICIENTES DO MODELO DE RENDIMENTO DE GOMK UTILIZANDO DIFERENTES CALIBRAÇÕES.	96
TABELA 4.22 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO NAS ÁREAS DE RECUPERAÇÃO DE GASES.	99
TABELA 4.23 - COEFICIENTES DO MODELO DE PREDIÇÃO DE C3+ PARA A U-980.	100
TABELA 4.24 - COEFICIENTES DO MODELO DE PREDIÇÃO DE C3+ PARA A U-980A.	100
TABELA 4.25 - ANOVA DO MODELO DE PREDIÇÃO DE C3+ PARA A U-980 ¹	101
TABELA 4.26 - ANOVA DO MODELO DE PREDIÇÃO DE C3+ PARA A U-980A ¹	102
TABELA 5.1 - ESPECIFICAÇÕES DO DIESEL INTERIOR, S1800.	113
TABELA 5.2 - ESPECIFICAÇÕES DO ÓLEO DIESEL METROPOLITANO, S500.	114
TABELA 5.3 - ESPECIFICAÇÕES DO DIESEL S50.	115
TABELA 5.4 - ESPECIFICAÇÃO DE PONTO DE ENTUPIMENTO DO ÓLEO DIESEL (VALORES EM °C). (ANP, 2006)	116
TABELA 5.5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO PLANEJAMENTO DE MISTURAS.	120
TABELA 5.6 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O MODELO QUADRÁTICO DE DESGASTE A 95% DE CONFIANÇA.	122
TABELA 5.7 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS COEFICIENTES AJUSTADOS PARA O MODELO LINEAR DE DESGASTE A 95% DE CONFIANÇA.	123
TABELA 5.8 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA O AJUSTE DO MODELO DE DESGASTE AOS DADOS EXPERIMENTAIS.	124
TABELA 5.9 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS COEFICIENTES AJUSTADOS PARA OS MODELOS LINEARES DE TEOR DE ENXOFRE, DENSIDADE E PONTO DE ANILINA. NÍVEL DE CONFIANÇA IGUAL A 95%.	126
TABELA 5.10 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA O AJUSTE DOS MODELOS DE TEOR DE ENXOFRE, DENSIDADE E PONTO DE ANILINA.	127
TABELA 5.11 – VISCOSIDADE E TEOR DE NITROGÊNIO DOS COMPONENTES.	130

NOMENCLATURA

Letras gregas

α : Valor codificado da variável independente no ponto axial.

Δ : Variação.

τ : Constante de tempo de primeira ordem.

ρ : Massa específica.

Letras latinas

b : Coeficiente ajustado a partir das respostas dos planejamentos experimentais.

d : Densidade.

F : Pontos de porcentagem da distribuição F.

G : Função transferência do sistema.

H : Entalpia.

K : Ganho.

m : Número de níveis distintos da variável independente.

n : Número de fatores.

N : Número total de observações.

p : Probabilidade de significância ou nível descritivo do teste.

P : Pressão.

S : Teor de enxofre.

t : Pontos de probabilidade da distribuição t.

T : Temperatura.

V : Fração volumétrica.

x : Valores codificados das variáveis independentes.

Y : Fração molar.

Abreviações

ANOVA: Análise de Variância

C3+: Teor de moléculas com 3 ou mais carbonos no gás combustível.

CC: Vazão de Carga Combinada.

CF: Vazão de Carga Fresca.

CQ: Coque.

DCCR: Delineamento Composto Central Rotacional.

Desg: Desgaste obtido no ensaio HFRR.

DHDT: Diesel Hidrotratado.

DP: Diesel Pesado.

FCC: Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking*).

FR: Fração de Refluxo de Topo.

g.l.: Graus de Liberdade.

GC: Gás Combustível.

GLP: Gás Liquefeito de Petróleo.

GOLK: Gasóleo Leve de Coque.

GOMK: Gasóleo Médio de Coque.

GOPK: Gasóleo Pesado de Coque.

HCC: Hidrocraqueamento severo (*Hydrocracking*)

HFRR: *High Frequency Reciprocating Rig Method*.

HGI: *Hardgrove Grindability Index*.

Iprop: Índice da propriedade.

LCO: Óleo Leve de Recilco (*Light Cycle Oil*).

LII: Limite Inferior de Inflamabilidade.

Lim Inf.: Limite Inferior do intervalo de confiança.

Lim Sup.: Limite Superior do intervalo de confiança.

MHC: Hidrocraqueamento brando (*Mild Hydrocracking*).

MPC: *Model Predictive Control*.

NC: Nafta Craqueada.

nc: Número de carbonos na molécula.

ncomp: Número de componentes na mistura.

NL: Nafta Leve de Destilação.

NLK: Nafta Leve de Coque.

NP: Nafta Pesada de Destilação.

NPK: Nafta Pesada de Coque.

OD: Óleo Decantado.

pa: número de parâmetros do modelo.

PA: Ponto de Anilina (PA)

PE: Ponto de Ebulição normal.

PF: Ponto de Fulgor.

PIE: Ponto Inicial de Ebulição pelo método ASTM D86.

Prop: Propriedade.

Q: Querosene.

Q_{LN}: Vazão de NPK estabilizada enviada à torre absorvedora primária.

RAT: Resíduo Atmosférico.

RR: Razão de Reciclo.

RV: Gasóleo de Vácuo.

S50: Diesel com 50 mg/kg de enxofre.

S500: Diesel Metropolitano com 500 mg/kg de enxofre.

S1800: Diesel Interior com 1800 mg/kg de enxofre.

SLBOCLE: *Scuffing Load Ball-on-Cylinder Lubricity Evaluator*.

SQ: Soma Quadrática.

T10: Temperatura correspondente a 10% evaporados pelo método ASTM-D86. Para outros pontos da curva destilação, a letra T é acompanhada com o número equivalente à porcentagem evaporada.

T_B: Temperatura de fundo da torre retificadora.

TS: Temperatura dos hidrocarbonetos na saída dos fornos de coque.

ULSD: Óleo diesel com 15 ppm ou menos de enxofre (*Ultra Low Sulfur Diesel*).

VarExp: Máxima Variação Explicável pelo modelo.

VC: Vazão de Carga da Unidade.

VCM: Teor de Material Volátil (*Volatile Combustible Material*).

VD: Vazão de Destilado.

VM: Variável Manipulada.

VR: Vazão de Refluxo de Topo.

VV: Vazão de Vapor no Refervedor.

WSD: Diâmetro de desgaste (*Wear Scar Diameter*).

Subscritos

20/4: Massa específica da amostra a 20°C / Massa específica da água a 4°C

faj: Falta de ajuste.

i, j: Fatores.

M: Mistura.

MED: Média entre PIE, T5 e T10.

p: Processo.

PF: Ponto de Fulgor.

R: Regressão.

r: Resíduo.

T: Total.

VAP: Vaporização.

Sobrescritos

VAP: Vapor.

1 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Planejamento de Experimentos

Frequentemente, equipes envolvidas na otimização de processos industriais precisam estudar a influência de diferentes variáveis sobre o processo, no entanto, deparam-se com restrições de tempo e custos envolvidos nos experimentos. Quando se trata de escala industrial, estas restrições são determinantes na definição do número de experimentos. Assim, um dos maiores desafios para a realização de testes em plantas industriais consiste na elaboração de estratégias que permitam a coleta das informações necessárias, minimizando os custos envolvidos.

Neste contexto, a utilização da técnica de planejamento experimental torna-se fundamental por fornecer subsídios para uma análise multivariável, podendo reduzir significativamente o número de experimentos necessários. Como o próprio nome já diz, esta metodologia permite a execução de testes de forma planejada e organizada. Além disso, todos os resultados podem ser analisados com embasamento estatístico.

De forma geral, os experimentos são feitos de forma sequencial. Então, inicialmente, se há um elevado número de variáveis envolvidas no estudo, através de técnicas de *screening design* como Planejamentos Plackett-Burman (PLACKETT e BURMAN, 1946) e planejamentos fracionários, pode-se realizar a seleção das variáveis que realmente influenciam o processo, evitando gastar-se tempo com variáveis pouco importantes.

Após a seleção de variáveis, diferentes tipos de planejamentos podem ser aplicados dependendo do objetivo a ser alcançado. Quando se deseja apenas analisar o efeito que cada variável possui sobre uma resposta (ou um conjunto de respostas), planejamentos em 2 níveis do tipo 2^n podem ser uma alternativa. Caso o objetivo do estudo seja encontrar uma região ótima de operação, Delineamentos Compostos Centrais Rotacionais (DCCR) podem ser utilizados, os quais permitem o ajuste de modelos polinomiais de segunda ordem. Através de análises sobre as superfícies de resposta geradas nos DCCR, pode-se deslocar a faixa experimental (BOX, et al., 1978).

Quando o estudo envolve a formulação de produtos, em que a soma dos diversos componentes é sempre 100%, um tipo especial de planejamento denominado Planejamento de Misturas é aplicado (BARROS NETO, 2003).

RODRIGUES e IEMMA (2005) apresentam um capítulo de livro dedicado à discussão sobre diferentes estratégias a serem seguidas, dependendo dos objetivos e número de fatores que se deseja estudar.

1.2 Apresentação do Trabalho

Neste trabalho, a técnica de planejamento de experimentos foi aplicada em diferentes estudos de otimização realizados na Refinaria de Paulínia (Replan). O estudo abrange aplicações da técnica em escala laboratorial, aplicações em ferramenta computacional, até a utilização da técnica em diferentes plantas industriais.

Por se tratar da maior refinaria de petróleo do país, a utilização de planejamentos fatoriais foi de fundamental importância para a viabilização de alguns testes em planta, já que reduz significativamente o número de experimentos necessários quando comparada à metodologia de avaliação de um fator por vez. Desta forma, o impacto na produção de derivados de petróleo foi minimizado. Além disso, os resultados obtidos propiciaram um ganho econômico expressivo.

Os conceitos de planejamento experimental foram sendo apresentados ao longo dos capítulos, à medida que foram necessários para o melhor entendimento dos tópicos. Da mesma forma, as revisões da literatura de cada aplicação também foram apresentadas ao longo dos capítulos.

Primeiramente, no Capítulo 2, foi feito o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da propriedade Ponto de Fulgor (PF) de frações leves. Devido ao crescimento do mercado de etanol no Brasil, as refinarias têm dedicado esforços no sentido de deslocar parte da produção de gasolina para óleo diesel. No entanto, a especificação de PF mínimo do óleo diesel (igual a 38°C) é uma restrição para a incorporação de frações leves ao *pool* de diesel. Dessa forma, a determinação do PF de frações leves é essencial para a predição do PF do produto final e conseqüentemente para a otimização do processo de mistura. Neste primeiro trabalho não foi aplicada a técnica de planejamento de experimentos propriamente dita, no entanto, foi introduzido o conceito de Análise de

Variância (ANOVA), que é largamente utilizado para análise da qualidade dos modelos ajustados nos planejamentos.

No capítulo 3, foram levantados novos modelos para o controle avançado da torre de fracionamento de naftas (T-2603) através da realização de testes de identificação utilizando perturbações em degrau. Como no sistema estudado existem 3 variáveis manipuladas e 2 controladas, foram realizados planejamentos em dois níveis para gerar modelos internos considerando a natureza multivariável do processo, como as interações entre as diferentes variáveis manipuladas.

No capítulo 4, foram realizados Delineamentos Compostos Centrais Rotacionais (DCCR) para a otimização de diferentes etapas do processo de coqueamento retardado. Primeiramente, através do simulador DC-SIM, curvas de nível foram geradas, as quais auxiliam na análise do comportamento da unidade frente a modificações nas condições de operação considerando a etapa reacional. Em seguida, a segunda etapa da otimização da unidade de coqueamento retardado teve como objetivo a realização de experimentos para a maximização da recuperação de moléculas na faixa de destilação do GLP nas áreas de fracionamento de gases das duas unidades de coqueamento retardado da Replan. Isso significa identificar o ponto de operação que propicie a mínima concentração de moléculas com três ou mais carbonos no gás combustível que é enviado ao anel de gás da refinaria.

Por fim, no Capítulo 5, foi empregado um planejamento de misturas para a obtenção de equações empíricas para a previsão da qualidade lubrificante do óleo diesel Metropolitano (medida pelo desgaste obtido pelo ensaio HFRR¹) a partir de sua composição, em termos das frações de petróleo que o compõem. Também foi feita uma análise conjunta da lubricidade do combustível com algumas propriedades de fácil obtenção em laboratórios de controle de qualidade em refinarias. O maior conhecimento da influência de diferentes fatores sobre a lubricidade do produto final é de grande relevância, visto que atualmente fabricantes de motores têm aumentado as exigências quanto à qualidade lubrificante do óleo diesel.

¹ *High Frequency Reciprocating Rig Method.*

2 CAPÍTULO II - DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR DE FRAÇÕES LEVES DE PETÓLEO

2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 Mercado

Devido ao aumento das vendas de carros do tipo bicomcombustível no país, pela primeira vez desde o final da década de 80, no auge do Pró-Álcool, o consumo de álcool (anidro e hidratado) superou o de gasolina. Segundo Edson Silva, superintendente de abastecimento da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), em fevereiro de 2008 o país consumiu 1,432 bilhão de litros de álcool, contra 1,411 bilhão de litros de gasolina, uma diferença de 21 milhões (AGÊNCIA BRASIL, 2008). Ainda, segundo estudo realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), divulgado pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (2008), o consumo de álcool crescerá 50,4%, já o de gasolina cairá 9,6% até 2011.

Paralelamente a esse cenário de queda na demanda de gasolina, em decorrência do crescimento da economia brasileira, nos últimos anos tem havido um expressivo aumento na demanda por diesel no país, com conseqüente aumento nas importações deste derivado. É importante se dizer que esta importação de diesel dependente também de paradas para manutenção de unidades de processo das refinarias brasileiras, construção de novas plantas, entre outros fatores. No entanto, conforme se pode verificar na Tabela 2.1, independentemente destes fatores, de 2005 a 2007, a importação de diesel cresceu 115%, sendo que o volume acumulado de importação do combustível em 2008 segue a mesma tendência de elevação quando comparado ao ano anterior.

Mesmo o aumento da incorporação de biodiesel ao diesel de 2% para 3%, o que impactou fortemente a produção deste biocombustível (conforme Tabela 2.2), não traz significativas mudanças na trajetória crescente de importação de diesel.

Tabela 2.1– Volume de importação de diesel no país.

Mês	Importação de Diesel (m ³)								
	ANO								
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Janeiro	255.147	617.704	298.604	162.401	193.320	107.642	389.385	220.888	105.861
Fevereiro	177.176	218.049	332.997	358.434	119.363	14	255.472	218.036	402.591
Março	236.971	695.613	484.674	203.705	85.271	189.986	271.968	226.416	767.018
Abril	396.133	368.843	635.942	423.903	46.350	207.862	223.367	227.594	488.599
Mai	803.047	733.169	505.670	461.157	70.846	412.170	5.995	321.972	708.906
Junho	272.328	485.651	480.355	307.969	111.225	39.675	299.724	521.907	427.347
Julho	445.565	657.192	595.156	156.149	247.947	15.017	160.624	535.428	353.557
Agosto	495.685	265.967	459.575	232.777	208.499	815.113	146.466	575.726	639.271
Setembro	485.439	706.804	901.347	649.112	143.097	304.065	410.997	838.083	777.827
Outubro	842.255	580.694	900.927	721.958	780.358	236.521	339.395	259.162	623.977
Novembro	847.808	783.553	391.405	131.246	533.775	35.195	657.939	750.336	359.118
Dezembro	543.319	472.061	383.251	9.550	154.651	8.043	383.743	403.857	
Total do Ano	5.800.873	6.585.300	6.369.902	3.818.362	2.694.702	2.371.306	3.545.075	5.099.406	5.654.071

Fonte: ANP (2009)

Tabela 2.2 - Produção brasileira de biodiesel.

Mês	Produção (m ³)			
	ANO			
	2005	2006	2007	2008
Janeiro	0	1.211	16.947	76.784
Fevereiro	0	1.287	16.740	77.085
Março	8	2.102	22.611	63.680
Abril	13	2.147	18.773	64.350
Mai	26	2.578	25.891	75.999
Junho	23	6.490	27.059	102.767
Julho	7	3.331	26.537	107.786
Agosto	57	5.102	43.665	109.534
Setembro	2	6.735	45.941	132.258
Outubro	34	8.581	53.523	126.817
Novembro	281	16.025	54.778	117.295
Dezembro	285	14.531	49.800	109.976
Total do Ano	736	70.120	402.264	1.164.332

Fonte: ANP (2009)

Com base nesse cenário, esforços têm sido feitos no sentido de deslocar somente para a produção de diesel hidrocarbonetos leves que tecnicamente podem ser incorporados tanto no diesel quanto na gasolina, caminhando-se assim para adequação do perfil de produção das refinarias brasileiras ao mercado nacional de combustíveis.

Como o limite máximo de incorporação de hidrocarbonetos leves ao diesel é determinado pela propriedade denominada ponto de fulgor (PF), neste capítulo serão

apresentados alguns métodos para a melhoria da previsibilidade de tal propriedade, contribuindo-se assim para a otimização da incorporação de frações na faixa da gasolina ao diesel.

2.1.2 Ponto de Fulgor

Para um melhor entendimento do texto, inicialmente são colocadas algumas definições:

Ponto de fulgor (PF): é a mínima temperatura na qual, em condições padrões, o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de se inflamar momentaneamente, quando se incide uma centelha sobre a mesma (FARAH, 2007).

Limite inferior de inflamabilidade (LII): menor concentração de uma substância que, misturada com o ar, forma uma mistura inflamável a determinada pressão e temperatura.

Teoricamente, o PF também pode ser definido como a temperatura mais baixa, na qual a pressão de vapor do líquido possa ser suficiente para que a concentração de equilíbrio da substância na fase vapor atinja o LII. O parágrafo acima pode ser resumido pela Equação 2.1

$$LII = Y_{PF} = \frac{P_{PF}^{VAP}}{P} \quad (2.1)$$

Onde

LII : limite inferior de inflamabilidade.

Y_{PF} : fração molar da substância na fase gasosa na temperatura correspondente ao ponto de fulgor.

P_{PF}^{VAP} : pressão de vapor da substância na temperatura correspondente ao ponto de fulgor.

P : pressão total.

O limite de especificação mínimo do PF tem como objetivo garantir a segurança na armazenagem, movimentação e utilização do combustível. Para o caso do diesel, os

ensaios experimentais aceitos pela ANP para a determinação do PF estão listados na Tabela 2.3. Segundo a agência, o PF deve ser determinado de acordo com a publicação mais recente destes ensaios.

Tabela 2.3 – Métodos oficiais para a determinação do ponto de fulgor

ABNT NBR 14598	Produtos de Petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky Martens
ABNT NBR 7974	Produtos de Petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado TAG
ASTM D 56	Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado TAG
ASTM D 93	Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky Martens
ASTM D 3828	Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado em Pequena Escala

2.1.2.1 Predição de ponto de fulgor de substâncias puras

Como mostrado na Equação 2.1 o PF está diretamente relacionado com a pressão de vapor e, portanto, está fortemente associado ao ponto de ebulição normal (PE), ou seja, quanto menor o PE, menor o PF. A Tabela 2.4 apresenta o PF de diferentes substâncias puras, juntamente com suas massas molares (MM) e seus PE. Para ilustrar a correlação entre PF e PE e também PF e MM, os dados da Tabela 2.4 foram colocados na forma de gráficos, Figura 2.1 e Figura 2.2, respectivamente.

Tabela 2.4 - Ponto de ebulição normal, ponto de fulgor e massa molar de diferentes compostos.

Composto	PE(°C)	PF (°C)	Massa Molar (kg/kmol)
n-butano	-0,5	-60	58,12
Iso-Butano	11,7	-83	58,12
Acetaldeído	20,2	-38	44,05
Isopentano	27,9	-57	75,15
1-Penteno	30,0	-29	70,13
Pentano	36,1	-49	75,15
Propano	42,1	-104	44,10
Ciclo-penteno	44,0	-45	68,13
Dissulfeto de carbono	46,0	-30	76,10
Ciclo-pentano	49,3	-37	70,10
NeoHexano	49,7	-48	86,18
Acetona	56,5	-18	58,08
2-metil-pentano	62,0	-23	86,18
1-Hexeno	62,5	-25	84,16
Metanol	64,7	11	32,05
Hexano	68,7	-22	86,17
Etanol	78,4	13	46,07
Benzeno	80,1	-11	78,11
Ciclo-hexano	80,7	-18	84,16
Ciclo-hexeno	82,8	-17	82,15
2-metil-hexano	90,0	-4	100,23
1-Hepteno	93,0	-9	98,20
Heptano	98,4	-3	100,21
Iso-octano	99,3	-12	114,22
Tolueno	110,6	4	92,14
Ciclo-hepteno	114,6	-6	96,17
2-metil-heptano	117,2	4	114,23
Ciclo-heptano	120,0	7	98,19
1-Octeno	121,0	8	112,22
Octano	125,6	13	114,23
m-Xileno	138,0	25	106,17
p-Xileno	138,3	27	106,17
2-metil-octano	143,0	24	128,26
o-Xileno	144,0	30	106,17
Estireno	145,0	32	104,15
Naftaleno	218,0	79	128,18

Fontes: MATERIAL SAFETY DATA SHEET (2008); FLASH POINT – FUELS (2008); WIKIPEDIA (2008); KATRITZKY et al. (2001).

Nota-se através da Figura 2.1 que há uma correlação visível entre o PF e o PE, assim alguns autores estabeleceram relações matemáticas entre essas duas propriedades, BUTLER et al. (1956); KATRITZKY et al., (2001); CHATTERJEE e SARAF, (2004).

A Figura 2.2 mostra que, apesar de haver uma tendência de elevação do PF conforme se aumenta a massa molar (MM), a correlação entre as duas variáveis é fraca, principalmente quando se trata de moléculas polares como é o caso do etanol e metanol.

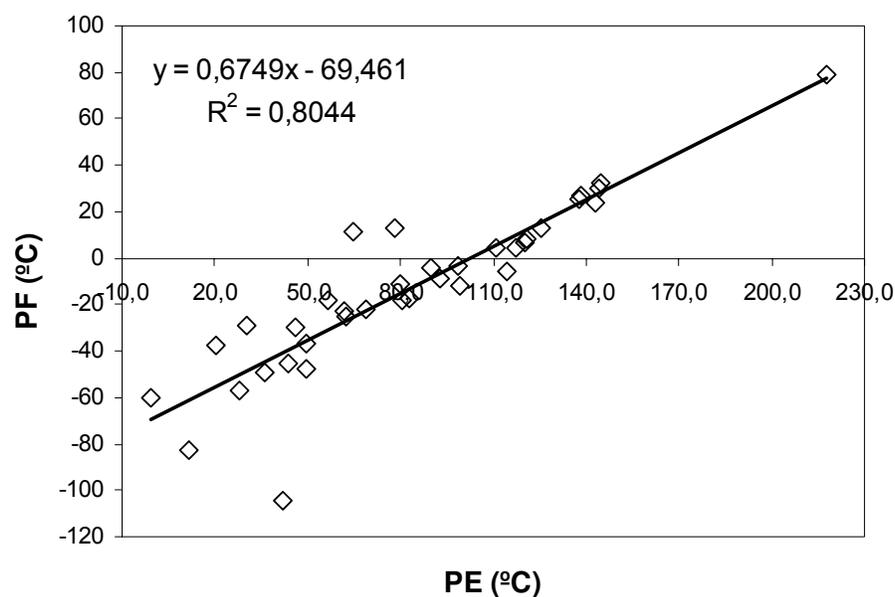


Figura 2.1- Ponto de fulgor (PF) em função da temperatura de ebulição (PE), para diferentes compostos.

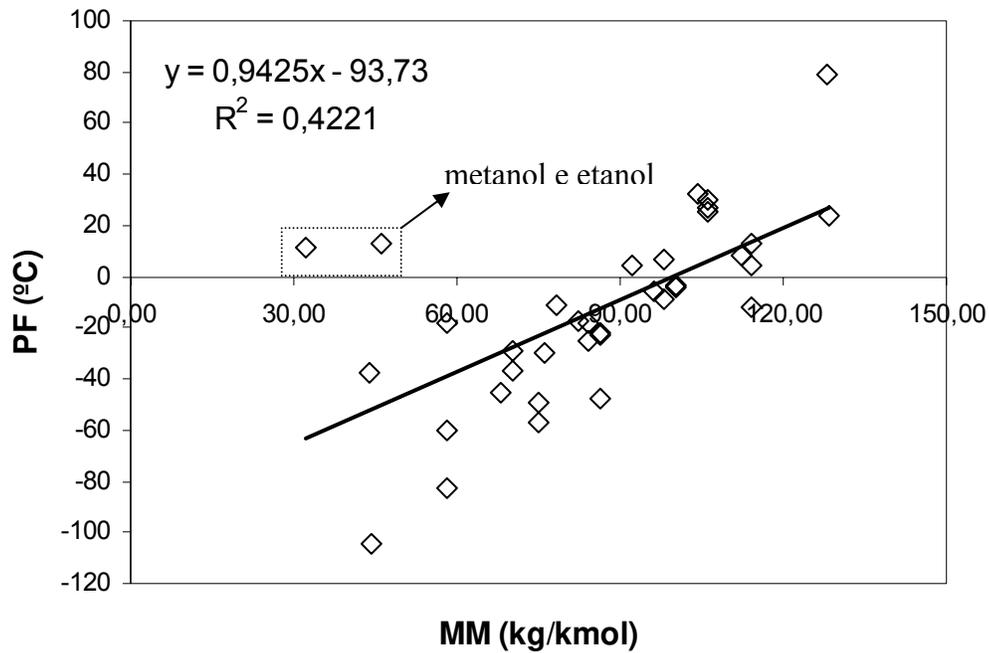


Figura 2.2 - Ponto de fulgor (PF) em função da massa molar, para diferentes compostos.

CATOIRE et al. (2006) propuseram uma equação (Equação 2.2) para a predição do PF de substâncias puras que, além conter termos relacionados ao PE e ao tamanho da molécula (nesse caso representado não pela MM, mas pelo número de carbono, nc) também contém um termo referente à entalpia de vaporização:

$$PF = 1,477 \times PE^{0,79686} \times \Delta H_{vap}^0{}^{0,16845} \times nc^{-0,05948} \quad (2.2)$$

onde,

PF : ponto de fulgor, K.

PE : ponto de ebulição na pressão normal, K.

ΔH_{vap}^0 : entalpia de vaporização a 298,15 K, kJ/mol.

nc : número de carbonos na molécula.

2.1.2.2 Correlações para predição do ponto de fulgor de derivados de petróleo

No caso de frações de petróleo, a determinação exata de suas composições não é feita devido a sua alta complexidade. Por essa razão elas são caracterizadas através de algumas de suas propriedades físicas e químicas que atendem às necessidades da indústria do refino. Dentre as propriedades mais utilizadas, a curva de destilação ocupa um lugar de destaque por estar relacionada diretamente à faixa de PE das moléculas que compõem a fração e por essa razão os pontos que compõem a curva de destilação são utilizados como parâmetro nas correlações empíricas de predição do PF.

De acordo com a aplicação, diferentes ensaios de obtenção da curva de destilação são utilizados como se segue:

- a) Ponto de Ebulição Verdadeiro (ASTM D2892): destilação diferencial fracionada com elevado grau de fracionamento devido ao elevado número de pratos teóricos. Mais indicado para aquisição de dados apurados que exigem maior rigor.
- b) Destilação diferencial seguindo o Método ASTM D86: operação sem refluxo, com apenas um estágio de equilíbrio. Os pontos obtidos neste ensaio são amplamente utilizados tanto como especificação de derivados de petróleo, como também parâmetros de controle de produção de frações.
- c) Destilação simulada seguindo o método ASTM D2887: método que utiliza cromatografia gasosa para determinação da faixa de ebulição da amostra. Apontado como o método mais reprodutível dentre os existentes. Seu uso é limitado para moléculas com ponto inicial de ebulição (PIE) com no mínimo 100°F (37,8°C).

Tradicionalmente, as equações de predição do PF utilizam como parâmetros os pontos da destilação ASTM D-86², pelo fato de este ser o método mais utilizado no controle de qualidade de produtos. Segundo RIAZI e DAUBERT (1987), o PF de frações de petróleo pode ser predito pelas Equações 2.3 e 2.4. Para frações com ponto final de ebulição (PFE) até 500°F (260°C), a Equação 2.3 é mais adequada, sendo a Equação 2.4 mais adequada para frações mais pesadas:

² Os pontos da curva de destilação obtida por este ensaio são representados pela letra T, seguida do número correspondente à porcentagem da amostra que já se encontra evaporada nas condições do ensaio. Ex: T10 representa a temperatura em que 10% da amostra foi evaporada.

$$PF = -124,72 + 0,70704 \times T10 \quad (2.3)$$

onde,

PF : ponto de fulgor, °F.

$T10$: temperatura correspondente a 10% evaporados pelo método ASTM-D86, °F.

$$\frac{1}{PF} = -0,014568 + \left(\frac{2,84947}{T10} \right) + (1,903 \times 10^{-3}) \times \ln T10 \quad (2.4)$$

onde,

PF : ponto de fulgor, °R.

$T10$: temperatura correspondente a 10% evaporados pelo método ASTM-D86, °R.

Como mostrado na Equação 2.5, RAMAKUMAR (2008) sugeriu uma modificação na Equação 2.4. Segundo o autor, substituindo o ponto T10 pela média dos pontos correspondentes ao ponto inicial de ebulição (PIE), T5 e T10, há uma melhora significativa na qualidade das previsões de PF de diesel.

$$\frac{1}{PF} = -0,014568 + \left(\frac{2,84947}{T_{MED}} \right) + (1,903 \times 10^{-3}) \times \ln T_{MED} \quad (2.5)$$

onde,

T_{MED} : média entre PIE, T5 e T10, °R.

PF : ponto de fulgor, °R.

BEZERRA et al. (2008) obtiveram correlações de predição de PF (Equações 2.6, 2.7 e 2.8) a partir de banco de dados de produção de diesel nacional, conforme mostrado na Tabela 2.5. Segundo os autores, dentre os modelos testados, a Equação 2.6 apresentou menor erro médio absoluto sendo considerada a mais adequada.

Tabela 2.5 - Modelos propostos para a predição do ponto de fulgor para diesel nacional.

Equação	a	b	c	Erro médio absoluto (°C)
$PF = a + b * \frac{(PIE + T5\% + T10\%)}{10}$ (2.6)	-35,421	1,6468	-	1,40
$PF = a + b * \frac{(PIE + T10\%)}{10}$ (2.7)	-49,39	2,936	-	1,58
$PF = a + b * T5\% + c * (T5\% - PIE)$ (2.8)	-33,7	0,5068	0,3178	1,50

Fonte: BEZERRA et al. (2008).

A Tabela 2.6 foi construída com o objetivo de ilustrar de forma sucinta alguns pontos de diferenças entre as correlações apresentadas. Nessa tabela, foram colocados dados experimentais obtidos por RAMAKUMAR (2008), juntamente com duas amostras de diesel brasileiro. Primeiramente pode-se observar que o diesel nacional (Diesel Replan 1 e 2) contém em sua composição hidrocarbonetos mais leves quando comparado às amostras de diesel mostradas no trabalho de RAMAKUMAR (2008), visto que suas temperaturas correspondentes ao ponto inicial de ebulição (PIE), 5% evaporados (T5) e 10% evaporados (T10) da destilação ASTM D86 são menores. Comparando-se, por exemplo, o diesel nacional 1 com o diesel 4, verifica-se que a 173°C, 10% do volume do diesel nacional 1 já encontra-se vaporizado, enquanto que o diesel 4 ainda nem começou a evaporar

Assim, devido a essas diferenças, o diesel nacional apresenta PF menor. Isso faz com que correlações ajustadas com dados de destilação diferentes da faixa do diesel nacional, por exemplo, Equações 2.4 e 2.5, sejam em grande parte inadequadas para predição de PF do diesel brasileiro. Para confirmar o exposto acima, basta comparar os resultados experimentais com os valores preditos, quando os resultados de PF experimentais são inferiores a 70°C. Nota-se que a Equação 2.6 apresentou resultados significativamente melhores, com erros inferiores à 2,1°C.

A Equação 2.3 não se adequou a nenhuma amostra pelo fato de todas elas possuírem curva de destilação fora da faixa de validade desta equação, ou seja, PFE acima de 260°C.

Tabela 2.6 - Comparação entre diferentes correlações para a predição do PF do diesel.

Amostra	ρ (kg/m ³)	Destilação ASTM							Ponto de fulgor (°C) ¹				
		PIE	T5	T10	T50	T90	T95	PFE	Exp.	Eq.2.3	Eq. 2.4	Eq. 2.5	Eq. 2.6
Diesel 1 ²	816,5	162	185	195	256	331	352		55	63,4	67,0	57,4	53,8
Diesel 2 ²	824,3	194	220	233	273	330	346	360	69	90,2	90,5	80,2	71,1
Diesel 3 ²	853,9	230	255	268	314	367	381	392	97	115,0	109,3	100,5	88,6
Diesel 4 ²	854,7	237	260	275	317	370	385	397	103	119,9	112,7	103,8	91,7
Diesel 5 ²	805,8	152	168	176	263	348	358	372	45	49,9	54,2	46,6	46,3
Diesel nacional 1	849,8	127	159	173	262	368			39,0	48,0	52,3	37,8	40,2
Diesel nacional 2	846,2	124	149	167	282	383		397	38,5	43,6	47,8	32,8	37,0

¹ Exp.: dados de PF experimentais; Eq. 3: correlação proposta por RIAZI e DAUBERT (1987); Eq4.: correlação proposta por RIAZI e DAUBERT (1987); Eq5: correlação proposta por RAMAKUMAR (2008); Eq.6: correlação proposta por BEZERRA et al. (2008). ² Dados apresentados por RAMAKUMAR (2008).

Até o momento, foi discutida apenas a previsão do PF de frações de petróleo individuais, no entanto, com o atual uso intensivo de sistemas de misturas em linha, a previsão de propriedades de misturas de hidrocarbonetos a partir de propriedades dos componentes individuais é imprescindível para o aumento da rentabilidade das refinarias. Isso porque os sistemas de mistura (sistemas de *blending*) permitem que haja redução nas folgas de especificação de um determinado produto sem comprometer sua qualidade final.

Tomando como exemplo o PF do diesel, os sistemas de mistura permitem a incorporação de frações leves (mais baratas) ao diesel, até o limite mínimo da especificação do PF. A Figura 2.3 mostra um esquema simplificado de um sistema de mistura.

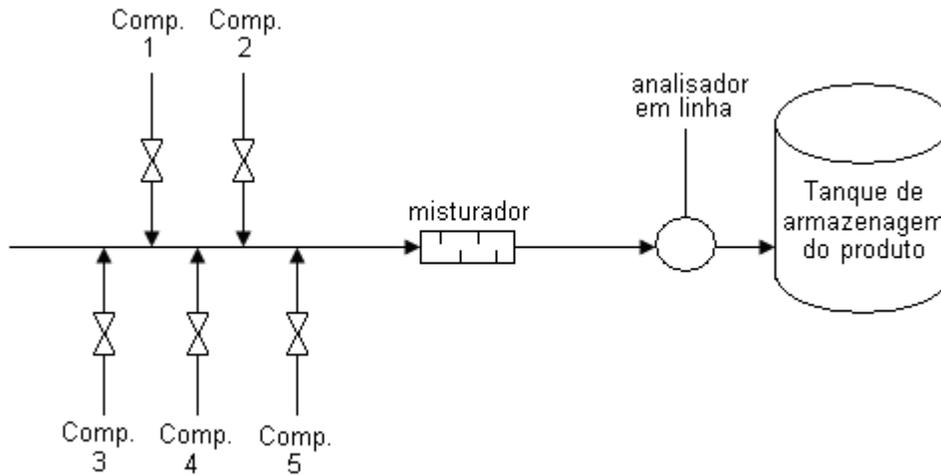


Figura 2.3 – Esquema simplificado de um sistema de mistura em linha.

GMEHLING e RASMUSSEN (1982) propuseram um método para a estimativa do PF de misturas binárias e multicomponentes utilizando o modelo de contribuição de grupos *UNIQUAC*³ *Functional Activity Coefficient*, também conhecido como UNIFAC. Esse tipo de abordagem é adequado para mistura de componentes conhecidos, no entanto para frações de petróleo em que o grau de complexidade da mistura é bastante elevado, correlações empíricas são usualmente utilizadas.

Considerando que algumas propriedades não são aditivas nem em base mássica, nem em base volumétrica, introduziu-se então um novo parâmetro aditivo em volume denominado “índice”, que permite estimar propriedades de uma mistura de frações de petróleo, a partir de propriedades individuais das frações. Nesse tipo de abordagem, os seguintes passos são seguidos:

- 1) A partir de cada propriedade individual, através de correlações empíricas, são calculados os índices, como mostrado na Equação 2.9.

$$I_{prop_i} = f(prop_i) \quad (2.9)$$

³ UNIQUAC: *Universal Quasi-Chemical*, ABRAMS e PRAUSNITZ (1975).

Onde,

$Iprop_i$: índice da propriedade do componente i.

$prop_i$: propriedade do componente i.

- 2) Depois de calculados os índices de cada fração que irá compor a mistura final, é feita uma ponderação em volume para encontrar o índice da mistura, conforme a Equação 2.10.

$$Iprop_M = \sum_i^{ncomp} Iprop_i \times V_i \quad (2.10)$$

Onde,

$Iprop_M$: índice da propriedade da mistura.

V_i : fração volumétrica do componente i.

$ncomp$: número de componentes na mistura.

- 3) Uma vez encontrado o índice de mistura, a Equação 2.9 é utilizada agora na forma inversa para a obtenção da propriedade desejada da mistura a partir de seu índice, Equação 2.11.

$$prop_M = f^{-1}(Iprop_M) \quad (2.11)$$

Onde,

$prop_M$: propriedade da mistura.

O PF é um caso de propriedade não aditiva em volume, portanto a abordagem apresentada foi utilizada por diversos autores para se inferir o PF de uma mistura a partir do PF dos componentes individuais. Para ilustrar a não linearidade do PF, foi construída a Figura 2.4 a partir de dados de laboratório, que mostra o PF de misturas formadas por uma corrente de intermediário denominada diesel pesado DP (PF = 123,5°C) e uma corrente mais leve denominada nafta pesada NP (PF = 13°C), ambas produzidas na unidade de destilação. Observa-se que, inicialmente, conforme se aumenta a fração de NP, há uma

queda abrupta no PF da mistura, no entanto o decaimento do PF torna-se mais suave à medida que se aumenta o teor de NP.

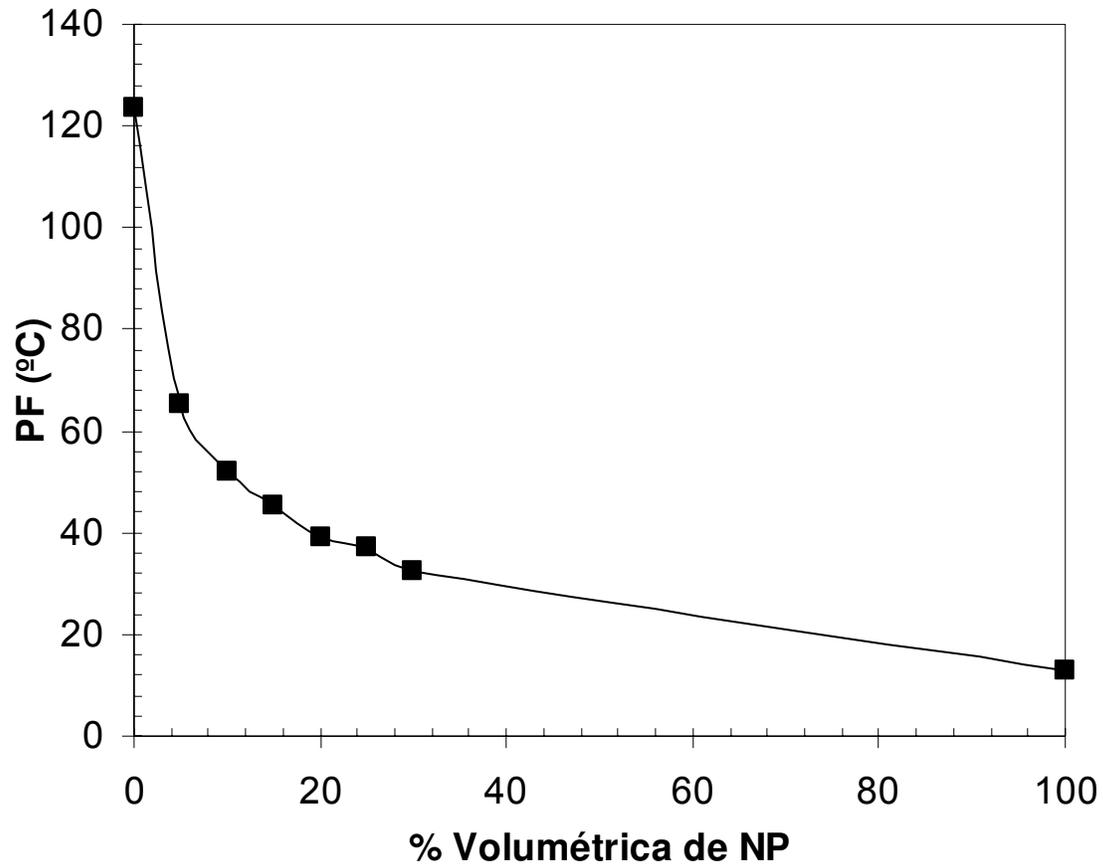


Figura 2.4 - Comportamento do PF de misturas de DP e NP preparadas em laboratório.

FARAH (2006) apresentou correlações de índice de PF obtidas por diversos autores (Equações 2.12 a 2.16), conforme apresentado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Índices de mistura para ponto de fulgor¹.

MÉTODO	ÍNDICE DE MISTURA: $IPF_i = f(PF_i)$
CHEVRON	$IPF_i = \exp\left(\frac{10006}{PF_i + 383} - 14,092\right)$ (2.12)
HU-BURNS	$IPF_i = \frac{10000 \left[(PF_i + 459,7)^{\frac{1}{x}} \right]}{(459,7)^{\frac{1}{x}}}$ (2.13) $-0,025 < x < 0,16 \quad x_{MÉDIO} = 0,06$
WICKEY- CHITTENDEN	$\log IPF_i = -6,1188 + \frac{4345,2}{PF_i + 383}$ (2.14)
THIELE	$IPF_i = 10^{(-PF_i/100)}$ (2.15)
BONNER & MOORE	$\log IPF_i = 42,1093 - 14,286 \log(PF_i + 460)$ (2.16)

Fonte: FARAH (2006). ¹Equações em °F.

2.1.2.3 Predição de ponto de fulgor de biodiesel

Devido à busca pelo uso de biocombustíveis em substituição aos combustíveis fósseis (PHAN e PHAN, 2008), muitos trabalhos têm sido realizados na busca da obtenção do PF de ésteres metílicos, uma vez que, mesmo misturados em pequenas quantidades ao diesel, podem influenciar decisivamente na especificação final. Como mostrado na Tabela 2.8, ALPTEKIN e CANAKCI (2008) obtiveram PF de ésteres metílicos produzidos a partir de diferentes tipos de óleos vegetais.

Tabela 2.8 - Ponto de Fulgor para diferentes tipos de ésteres metílicos.

PF(°C)	Tipo de Óleo				
	Girassol	Soja	Milho	Canola	Algodão
	157	139	192	107	149

Fonte: ALPTEKIN e CANAKCI (2008).

No estudo de DEMIRBAS (2008), correlações de predição do PF de óleo vegetal e biodiesel foram ajustadas em função da massa específica e viscosidade cinemática, sendo que a Equação 2.17 foi ajustada com dados de óleo vegetal e as Equações 2.18 e 2.19 foram obtidas a partir de dados de diferentes ésteres metílicos.

$$PF = 1,8512 \times \nu - 462,66 \quad (2.17)$$

$$PF = 32,641 \times \nu - 305,02 \quad (2.18)$$

$$PF = 0,9323 \times \rho - 282,64 \quad (2.19)$$

Onde,

ν : viscosidade cinemática a 40°C, cSt.

ρ : massa específica a 15°C, g/l.

PF : ponto de fulgor, K.

2.1.3 Apresentação do Problema

No cenário atual, conforme já discutido, o deslocamento de hidrocarbonetos leves (que tecnicamente podem ser incorporados tanto no diesel quanto na gasolina) somente para a produção de diesel é de grande importância para adequação do perfil de produção das refinarias brasileiras ao mercado nacional. No entanto, como mostrado na Figura 2.5 (obtida a partir de dados históricos de produção), a faixa de temperatura de destilação da gasolina é significativamente menor que a do diesel. Dessa forma, o aumento desta incorporação de frações leves ao diesel tem como especificação limitante o PF mínimo do diesel.

Para a previsão do PF da mistura que forma o diesel, conforme item 2.1.2.2, é necessária a medida do PF individual de cada uma das correntes que compõem o *pool*. No entanto, como será visto a seguir, dentre todas as correntes que são incorporadas ao diesel, a única que apresenta certas restrições quanto às análises laboratoriais é a NP, que por ser o componente mais leve, justamente é o componente que mais tem influência no PF do diesel final. Assim, pelo exposto acima, a obtenção do PF da NP é de grande relevância para a modelagem matemática de sistemas de mistura, os quais são fundamentais para a viabilização do deslocamento de frações de petróleo para o produto desejado.

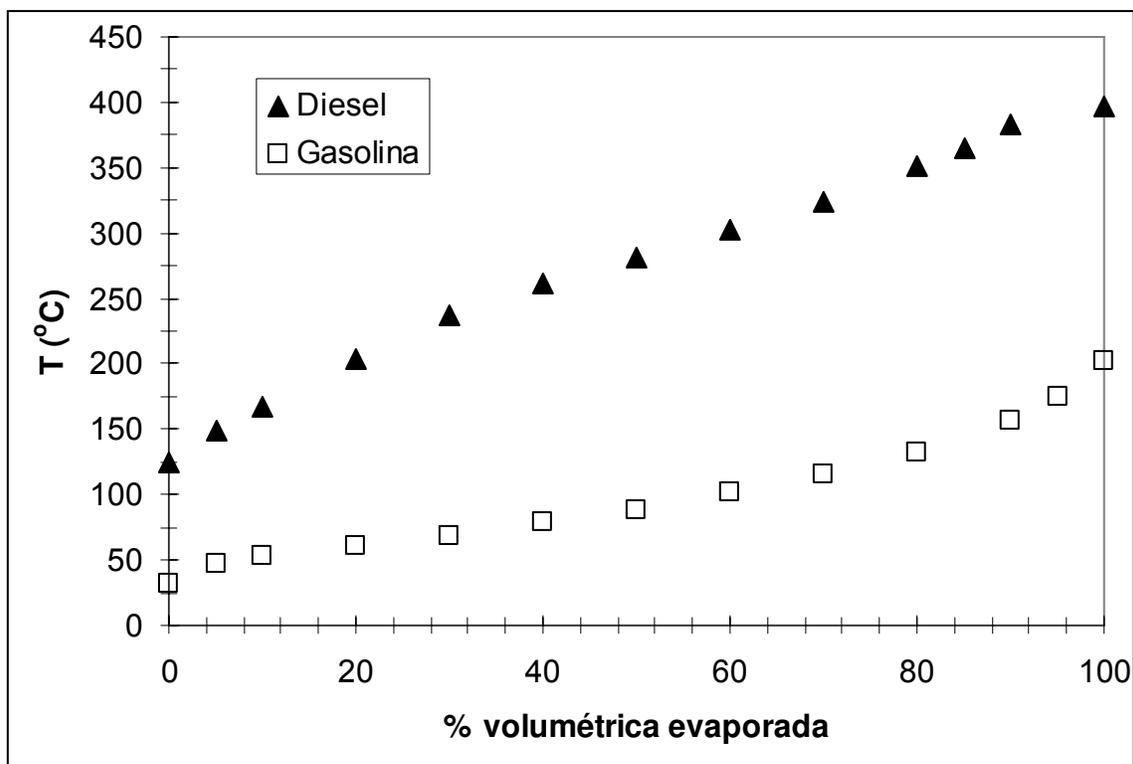


Figura 2.5 - Curvas de destilação ASTM D86 da gasolina e do diesel obtidas a partir de dados históricos de produção.

2.1.4 Limitações do Método de Determinação do PF (ASTM D56)

São listadas a seguir algumas dificuldades na utilização do método de análise TAG Fechado (ASTM D56) para determinação do PF de amostras com baixo PF (abaixo de 13°C), o que dificulta a utilização do método para a determinação do PF da NP nas análises de rotina de um laboratório de controle de qualidade.

- 1) Para amostras com PF acima de 13°C, o banho termostático pode ser completado com água ou uma mistura de água e glicol. Já amostras que apresentam PF abaixo desse valor, uma mistura de água e etilenoglicol (na proporção volumétrica 1:1) deve ser utilizada. Assim, cuidados adicionais devem ser tomados, uma vez que o etilenoglicol é nocivo à saúde.
- 2) Segundo o método, é necessário que a temperatura do banho esteja inicialmente no mínimo 10°C abaixo do PF esperado. Assim,

considerando que uma amostra com PF igual a 5°C , o banho teria que estar no máximo a -5°C .

- 3) Considerando que em uma refinaria, a maioria das correntes apresenta PF acima de 30°C , o tempo de espera para que o sistema alcance temperaturas abaixo de 0°C pode chegar a mais de 1 h, o que é bastante significativo quando se tem um número elevado de análises de rotina.
- 4) Em temperaturas abaixo de 0°C , pode ocorrer a formação de gelo no sistema, o que segundo o método, pode gerar imprecisões nas medidas de PF.
- 5) O instrumento de medição de temperatura do equipamento deve ser adequado para toda a faixa de temperatura.
- 6) Antes da amostra ser colocada no equipamento de determinação do PF, esta também deve ser mantida numa temperatura 10°C abaixo do PF esperado para amostra. Assim, transportar amostras do ponto de amostragem até o local da análise a temperaturas abaixo de 0°C exigiria equipamentos especiais.

2.2 OBJETIVOS

Devido às dificuldades apresentadas, atualmente o PF da NP não é determinado em rotinas de laboratório. Sendo assim, todas as previsões de PF do diesel feitas pelos modelos de otimização são baseadas em estimativas, que muitas vezes não representam bem a realidade. Além disso, como não há um banco de dados com valores de PF da NP, até o presente, as correlações existentes para a previsão do PF de frações de petróleo não foram testadas utilizando dados desse componente.

É importante salientar que na literatura, não foram encontrados trabalhos sobre a determinação do PF de frações leves, o que pode ser explicado pela diferença de composição entre o diesel brasileiro e o diesel comercializado no mercado internacional, que não contém frações na faixa do NP.

Assim, com base no exposto, este capítulo tem como principais objetivos:

- 1) Apresentar uma nova metodologia de fácil determinação do PF da NP, baseada em regra de mistura, de forma a contornar as dificuldades apresentadas.
- 2) Realizar medidas de PF da NP tomando todos os cuidados necessários para formar um banco de dados de PF da NP.
- 3) A partir do banco de dados, ajustar uma correlação de predição do PF da NP em função de pontos da curva de destilação obtida pelo método ASTM D86.

2.3 METODOLOGIA

2.3.1 Sistemática do método proposto

Para contornar os problemas acarretados pelo baixo PF da NP, este trabalho propõe uma nova metodologia para a estimativa do PF dessa corrente, baseada em regra de mistura. Esse método consiste na mistura de amostras de NP com PF abaixo de 13°C com amostras de diesel pesado (DP) com PF conhecido (usualmente com PF acima de 120°C). Assim, as misturas preparadas apresentam PF na faixa de 20°C a 65°C, dependendo do percentual de NP. Como a faixa de PF após a mistura dos dois componentes aproxima-se da faixa de PF do óleo diesel, inicialmente determina-se o PF da mistura sem maiores dificuldades. Então, uma vez conhecido o PF do DP, através das Equações 2.9, 2.10 e 2.11 pode-se obter o PF da NP. Considerando uma mistura de DP com NP, a Equação 2.10 toma a forma mostrada na Equação 2.20:

$$IPF_{NP} = \frac{(IPF_M - IPF_{DP} \times V_{DP})}{V_{NP}} \quad (2.20)$$

Onde,

IPF_{NP} : índice do PF da NP.

IPF_{DP} : índice do PF do DP.

IPF_M : índice do PF da mistura.

V_{NP} : fração volumétrica do NP.

V_{DP} : fração volumétrica do DP.

Os maiores desafios para o desenvolvimento do método foram encontrar correlações de índice de PF que se adequassem ao sistema estudado, considerando que na mistura há a presença de um componente com baixo PF e, também, determinar experimentalmente o PF da NP.

2.3.2 Método ASTM D56

A determinação dos PF das misturas preparadas foi feita através do método ASTM D56. Neste método, a amostra é colocada num recipiente fechado, onde é aquecida lentamente a uma taxa constante a partir de uma temperatura de no mínimo 10°C abaixo do PF esperado para a amostra. Em intervalos regulares de tempo, uma fonte de ignição é aplicada diretamente no recipiente que contém a amostra. Então, o PF é obtido na menor temperatura em que a aplicação da fonte de ignição é capaz de inflamar momentaneamente o vapor que se encontra acima da amostra (ASTM D56).

2.3.3 Análise de Variância (ANOVA)

Como comentado no item relativo aos objetivos, a partir dos dados de PF da NP obtidos, foi feito o ajuste de uma correlação de previsão do PF da NP em função de pontos da curva de destilação obtida pelo método ASTM D86. A qualidade do ajuste foi avaliada através da Análise de Variância (ANOVA) que é mostrada na Tabela 2.9. Para facilitar o entendimento da ANOVA, são apresentados a seguir os significados de cada soma quadrática:

- A Soma Quadrática da Regressão (SQ_R): representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo em relação à média global.

- A Soma Quadrática Residual (SQ_r): representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.

- A Soma Quadrática Total (SQ_T): representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

Tabela 2.9 - Tabela de análise de variância (ANOVA).

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática	
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(\hat{y}_i - \bar{y} \right)^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$	$F = \frac{MQ_R}{MQ_r}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(y_{ij} - \hat{y}_i \right)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$	
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(\hat{y}_i - \bar{y}_i \right)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$	$F = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(y_{ij} - \bar{y}_i \right)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$	
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(y_{ij} - \bar{y} \right)^2$	$n - 1$		

n_i = número de repetições no nível i ; m = número de níveis distintos da variável independente; $N = \sum n_i$ = número total de observações; pa = número de parâmetros do modelo, Nº de g. l. = número de graus de liberdade.

Através da Equação 2.21, pode-se concluir que uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação de regressão e a outra parte fica por conta dos resíduos. Num modelo bem ajustado, a Soma Quadrática Residual (SQ_r) deve ser pequena de forma que os valores observados e os valores previstos sejam próximos. Isso equivale a dizer que a SQ_T deve ser aproximadamente igual a SQ_R .

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (2.21)$$

A variação em torno da média explicada pela regressão pode ser quantificada por meio da Equação 2.22:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (2.22)$$

R^2 é chamado de coeficiente de determinação do modelo. Quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas.

A Soma Quadrática Residual pode ser dividida em duas parcelas, como mostrado na Equação (2.23).

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (2.23)$$

Pode-se dizer que:

- A Soma Quadrática devido ao erro puro (SQ_{ep}) fornece uma medida do erro aleatório, ou seja, do erro inerente aos experimentos realizados, não tendo relação com o modelo ajustado. Este termo pode ser calculado quando há repetições para avaliação da repetibilidade dos ensaios.

- A Soma Quadrática devida à falta de ajuste (SQ_{faj}), ao contrário da SQ_{ep} , fornece uma medida da falta de ajuste do modelo.

Como todo experimento possui erros aleatórios inerentes, a máxima porcentagem de variação explicável pelo modelo é dada pela Equação 2.24:

$$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \quad (2.24)$$

Quando as somas quadráticas são divididas pelos seus respectivos números de graus de liberdade (que são mostrados na Tabela 2.9), têm-se as médias quadráticas (MQ), cujos valores são utilizados para avaliar a qualidade do modelo ajustado. A razão entre a média quadrática da regressão (MQ_R) e a média quadrática dos resíduos (MQ_r) pode ser utilizada para avaliar se o modelo é estatisticamente significativo, bastando para isso realizar um teste utilizando a distribuição F . Numa linguagem prática, compara-se o valor

desta razão com o valor de F tabelado (com seus respectivos graus de liberdade), que pode ser encontrado em diversas fontes.

Para se considerar um modelo estatisticamente significativo, o valor da razão MQ_R/MQ_r deve ser maior do que o valor de F tabelado. Quanto maior for este valor, maiores as evidências de que a regressão pode ser considerada útil para fins de previsão.

Também se pode utilizar um teste F da razão MQ_{faj}/MQ_{ep} para a avaliação do ajuste do modelo às observações. Valores elevados de MQ_{faj}/MQ_{ep} significam alta falta de ajuste, assim para que não haja evidências de falta de ajuste do modelo, o valor desta razão deve ser menor do que o valor do ponto da distribuição F tabelado, com seus respectivos graus de liberdade e nível de significância desejado.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Seleção da equação de índice de PF

Inicialmente, foi feito um estudo para a identificação das equações de índice de PF mostradas na Tabela 2.7 que são capazes de prever adequadamente o PF de misturas contendo frações leves como a nafta pesada de destilação (NP). Assim, foram preparadas em laboratório misturas de NP e diesel pesado (DP) em diferentes proporções volumétricas e seus PF foram determinados segundo o método ASTM D56, conforme a Tabela 2.10. Para a determinação do PF das 6 amostras de NP puras utilizadas, foram tomados diversos cuidados adicionais, incluindo refrigeração da amostra em banho abaixo de 0°C.

Tabela 2.10 – Resultados experimentais do PF da NP, DP e mistura dos componentes.

Amostra	Ponto de fulgor da mistura (°C)					
	% de NP na mistura					
	0	5	10	20	30	100
1	123,5	65,5	52,0	39,0	32,5	13,0
2	123,5	51,0	46,5	27,5	21,5	9,5
3	123,5	64,5	47,5	32,0	25,0	9,5
4	127,5	59,5	45,0	34,5	26,5	12,0
5	127,5	64,0	42,5	32,5	25,0	9,0
6	119,5	56,5	42,0	31,5	22,0	10,0

As amostras de NP utilizadas neste estudo possuem PF na faixa de 9°C a 13°C, e conforme a Figura 2.6, a faixa de destilação segundo o método ASTM D86 está entre 104°C e 232°C. As amostras de DP possuem PF entre 123,5°C e 127,5°C.

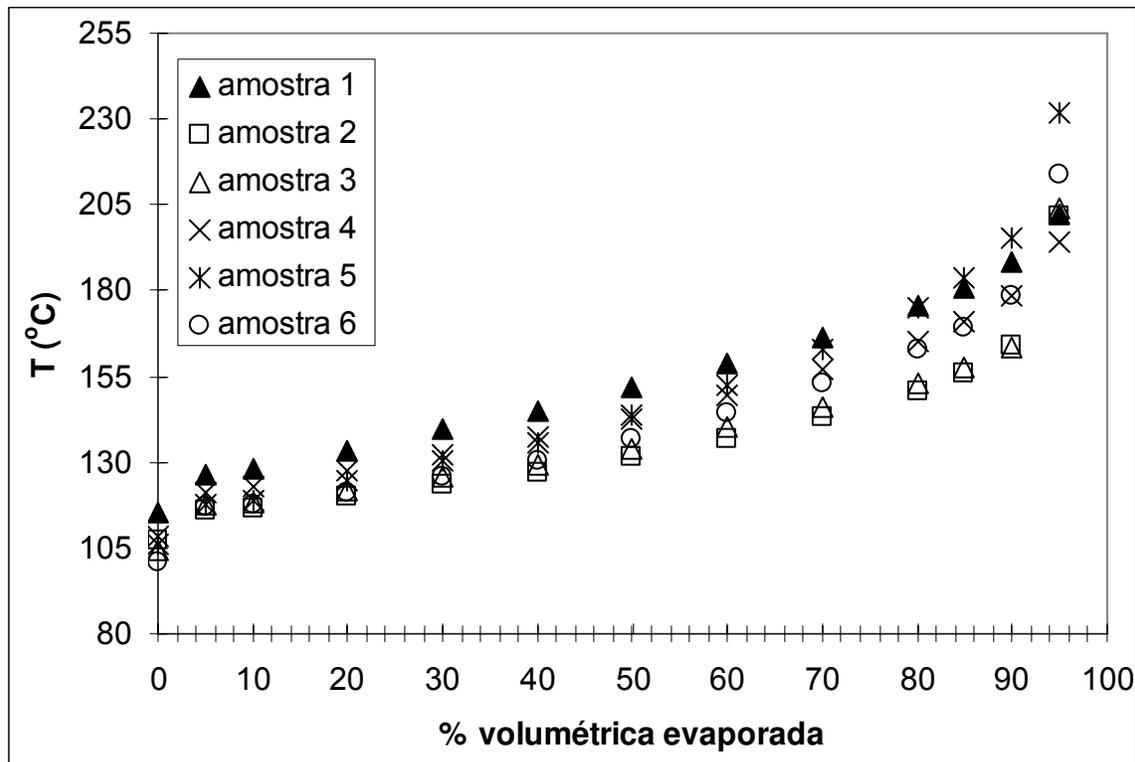


Figura 2.6 – Curvas de destilação ASTM D86 das amostras de NP.

Observa-se na Tabela 2.10 que, conforme se aumenta o teor de NP, há um decaimento do PF da mistura, passando de valores superiores a 50°C quando o teor de NP é de 5% para valores inferiores a 30°C quando a fração de NP é maior que 30%. É importante salientar que as misturas preparadas com 10% de NP apresentaram PF na faixa usualmente praticada de PF do diesel no Brasil, de 40°C a 50°C, o que elimina todos os problemas experimentais relacionados ao resfriamento da amostra até temperaturas abaixo de 0°C.

Independentemente da percentagem de NP na mistura, teoricamente, a valor do IPF_{NP} na Equação 2.20 e conseqüentemente o PF predito da NP deveria ser constante. Na prática, o que se observa é uma variação dependente do sistema em análise, por isso, realizou-se o estudo explorando diferentes composições com o objetivo de encontrar a

porcentagem ideal de NP na mistura, o que se traduz no menor erro entre o valor estimado e o valor obtido de forma direta pelo método ASTM D56.

Observa-se que na Equação 2.13 (equação de Hu-Burns) existe um parâmetro x , que deve ser ajustado de acordo com o sistema. Assim, para cada amostra de NP foi ajustado um parâmetro x aos dados apresentados na Tabela 2.10, e a partir dos valores individuais de x , foi calculada uma média (Tabela 2.11), que passou a ser utilizada nos cálculos do PF da NP quando se utilizou essa equação.

Tabela 2.11 – Parâmetro da equação de Hu-Burns

Amostra	Parâmetro (x)
1	-0,05671
2	-0,04625
3	-0,05584
4	-0,04915
5	-0,05664
6	-0,04777
Média	-0,05206

Os resultados do PF das amostras de NP obtidos utilizando-se as Equações da Tabela 2.7 são mostrados nas Figuras 2.7 a 2.12. Nota-se que dentre as equações apresentadas na Tabela 2.7, a que apresentou melhores resultados foi a Equação de Hu-Burns, visto que, em termos gerais, os valores de PF da NP preditos por essa equação foram os que mais se aproximaram do valor experimental, representado pela linha contínua.

As correlações de Wickey-Chittenden e Chevron apresentaram valores de PF bastante semelhantes, sendo que ambas superestimam o PF. Verifica-se, no entanto que, em geral, à medida que se aumenta a porcentagem de NP na mistura, há uma tendência de aproximação entre os valores preditos por essas equações e os valores experimentais. Já as equações de Thiele e Bonner & Moore, ao contrário das correlações de Wickey-Chittenden e Chevron, subestimam o valor do PF. Os piores resultados obtidos para a equação de Thiele provavelmente estão relacionados ao fato de essa correlação ter sido proposta originalmente para a previsão do PF de misturas de lubrificantes (THIELE, 1927) que têm a faixa de destilação bastante diferente da faixa de destilação da NP.

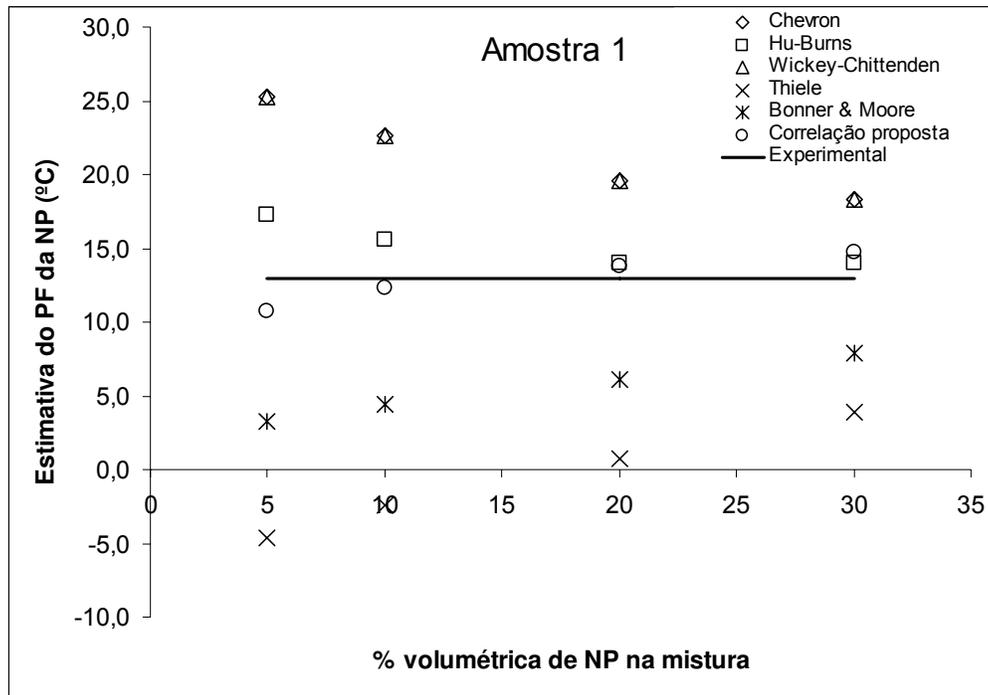


Figura 2.7 – PF experimental da amostra 1 de NP versus PF calculado pelas equações de índice de PF.

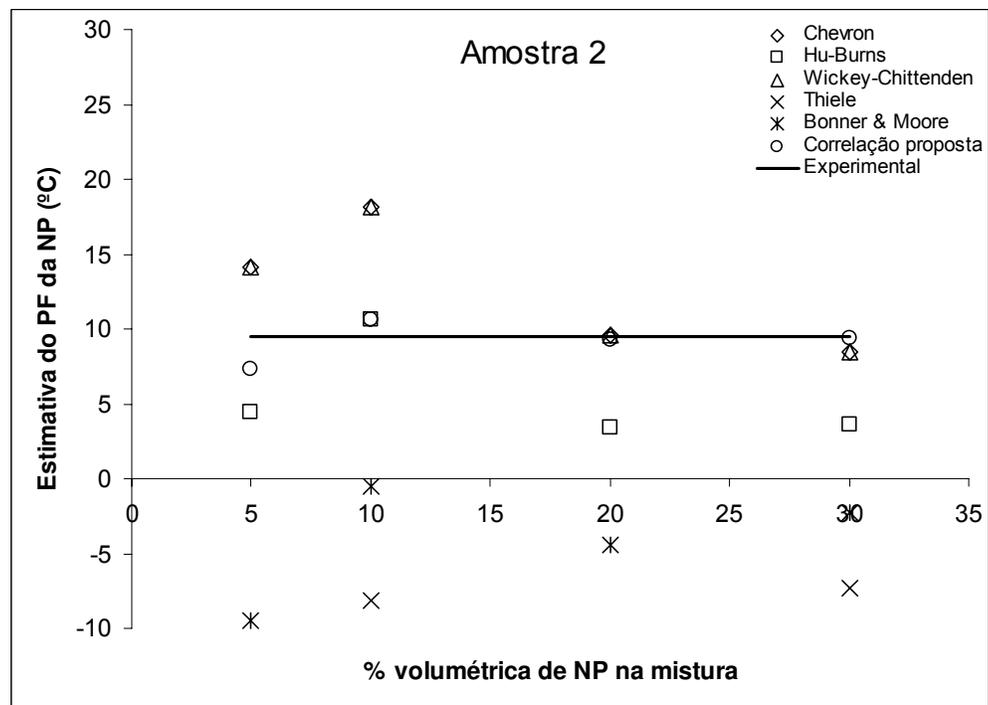


Figura 2.8 - PF experimental da amostra 2 de NP versus PF calculado pelas equações de índice de PF.

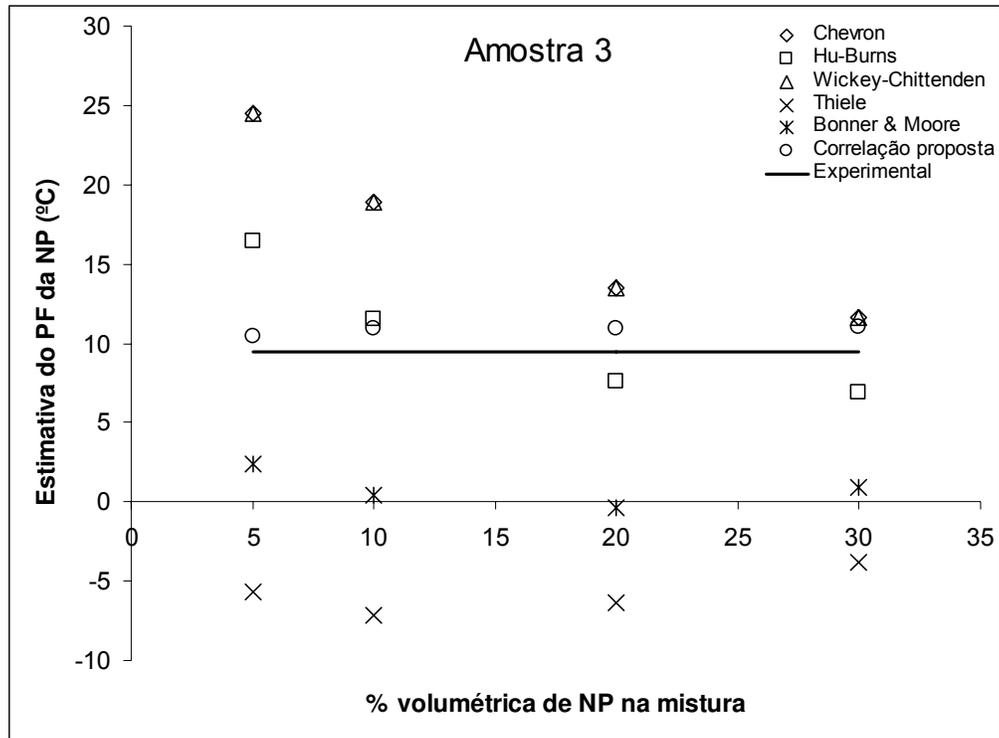


Figura 2.9 - PF experimental da amostra 3 de NP versus PF calculado pelas equações de índice de PF.

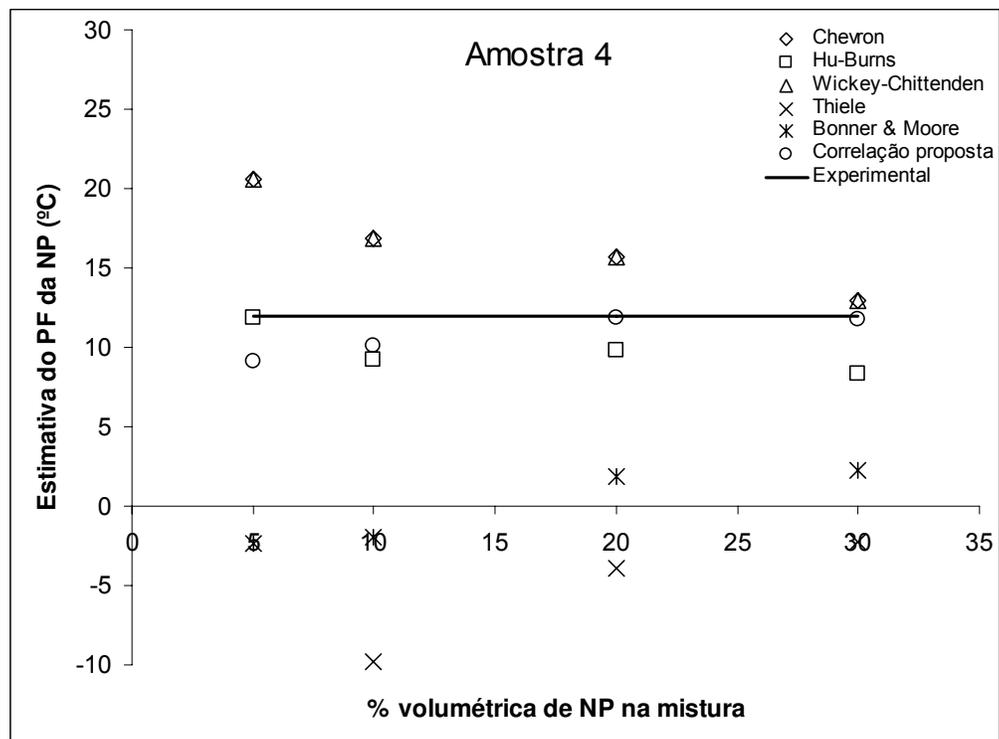


Figura 2.10 - PF experimental da amostra 4 de NP versus PF calculado pelas equações de índice de PF.

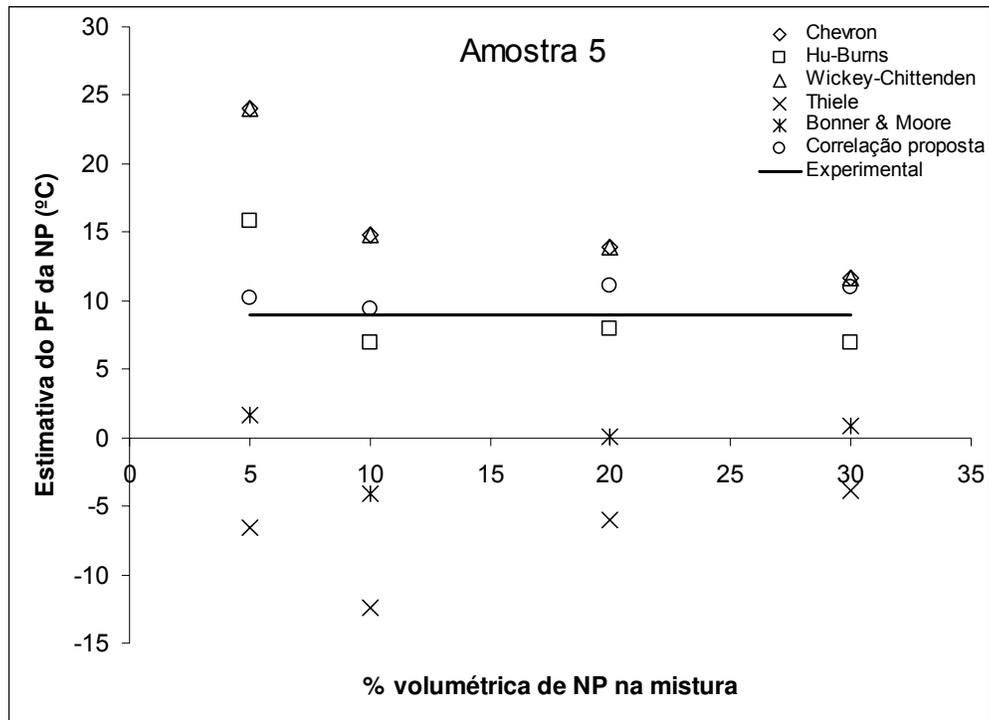


Figura 2.11 – PF experimental da amostra 5 de NP versus PF calculado pelas equações de índice de PF.

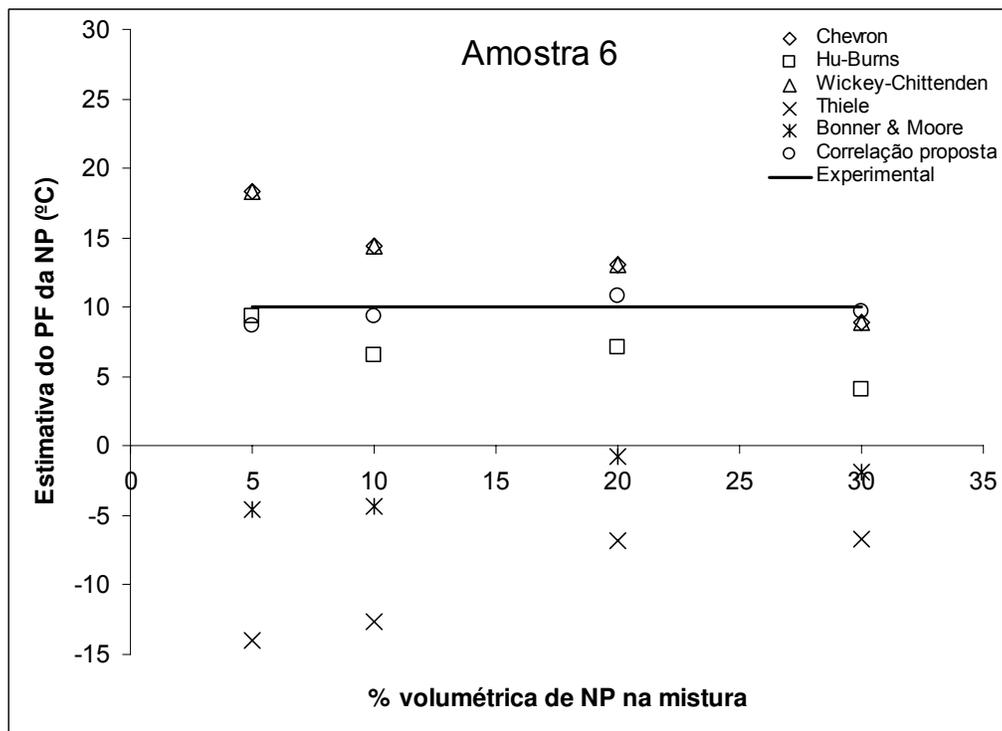


Figura 2.12 - PF experimental da amostra 6 de NP versus PF calculado pelas equações de índice de PF.

Com o intuito de melhorar a qualidade das previsões do PF, é proposta neste trabalho uma nova correlação de índice de PF como mostrado na Equação 2.24. Essa correlação foi ajustada aos dados experimentais mostrados na Tabela 2.10 através do método dos mínimos quadrados. Nas Figuras 2.7 a 2.12, além dos resultados obtidos utilizando as equações da Tabela 2.7, também são mostrados os resultados de predição de PF da mistura utilizando a correlação proposta. Constata-se que houve uma melhora na qualidade das previsões em relação à equação de Hu-Burns, o que pode ser comprovados pelo menor desvio entre os valores experimentais e preditos, Figura 2.13. Enquanto a correlação de Hu-Burns apresentou desvios absolutos de até 6,9°C, a correlação proposta apresentou um desvio máximo de 2,7°C.

$$IPF_i = PF_i^{-1,3784} \quad (2.24)$$

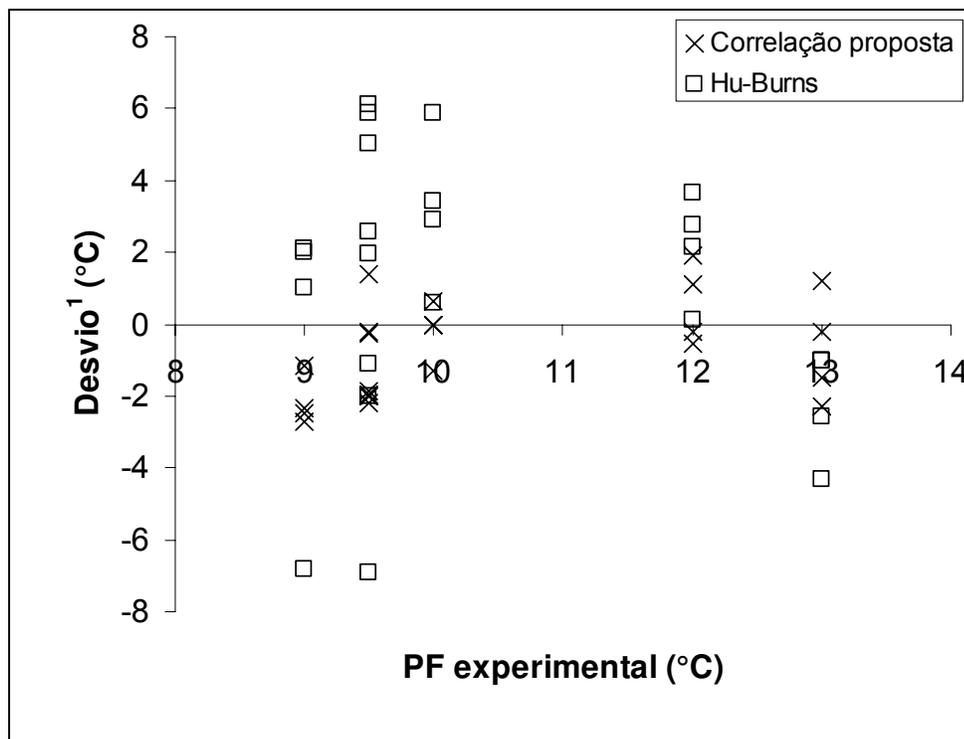


Figura 2.13 – Comparação dos desvios observados para a equação de Hu-Burns e para a correlação proposta. ¹Valor experimental – valor predito.

2.4.2 Equação de predição do PF na NP

Além de se desenvolver uma nova metodologia para a obtenção do PF da NP, neste trabalho foi obtida uma correlação de predição do PF da NP para sua utilização nos programas computacionais de otimização de misturas desenvolvidos pela Petrobras.

Na revisão da literatura deste capítulo, foi visto que o PF apresenta um comportamento aproximadamente linear com a temperatura normal de ebulição (PE), assim alguns autores propuseram algumas correlações lineares relacionando essas duas propriedades. BUTLER et al. (1956) sugerem que o PF para destilados médios pode ser previsto pela Equação 2.25.

$$PF = 0,693 \times PE - 119 \quad (2.25)$$

Onde,

PF : ponto de fulgor, °F.

PE : ponto de ebulição normal, °F.

Na prática, ao invés do PE, os dados disponíveis para frações de petróleo são geralmente pontos da curva de destilação ASTM D86, assim, como mostrado na Equação 2.3 ($PF = 0,70704 \times T10 - 124,72$), RIAZI e DAUBERT (1987) apresentaram uma equação bastante semelhante à Equação (2.25), substituindo o PE pelo T10. Inicialmente, poderia se concluir que uma melhor aproximação para o PE seria o ponto inicial de ebulição (PIE) da curva ASTM D86, no entanto, o erro experimental envolvido na obtenção desse ponto é elevado, o que faz com que as correlações sejam usualmente ajustadas utilizando-se pontos próximos ao PIE, como T5 e T10.

Neste trabalho, correlações lineares foram ajustadas aos dados experimentais mostrados na Tabela 2.12, utilizando-se diferentes pontos da curva de destilação de forma a se encontrar o melhor ajuste.

Tabela 2.12 – Dados experimentais utilizados para o ajuste das equações de predição do PF¹.

Resultados em °C											
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11
PIE	115,5	107,2	104,6	108,4	106,0	100,7	113,7	108,0	108,7	113,7	107,3
T5	126,4	115,8	117,7	121,1	117,6	117,0	123,6	123,2	125,2	123,0	120,6
T10	128,3	116,6	118,4	122,6	118,9	117,6	125,3	122,8	126,9	124,7	121,8
T20	133,3	120,2	121,9	127,4	124,5	120,9	131,0	129,8	134,0	130,4	128,7
T30	139,4	123,4	125,6	131,9	130,3	125,9	135,3	134,4	141,5	134,8	134,3
T40	144,8	127,0	129,3	137,2	135,9	130,7	141,0	140,7	149,1	140,2	141,2
T50	151,6	131,7	134,0	142,8	143,5	137,0	147,6	148,0	158,4	146,7	148,7
T60	158,7	136,6	140,2	149,6	152,4	144,5	155,1	156,5	168,6	154,0	158,5
T70	166,1	142,9	145,9	157,0	162,7	153,0	164,4	165,9	180,3	163,0	169,3
T80	175,4	150,9	152,8	165,4	175,1	163,0	175,4	177,4	195,9	173,6	183,1
T85	180,8	156,2	157,4	170,9	183,8	169,5	183,1	185,0	206,0	180,4	192,6
T90	188,4	163,9	163,4	178,4	195,3	178,6	193,9	195,1	219,6	190,2	205,0
T95	202,3	201,8	204,0	193,9	231,9	214,0	216,5	212,1	238,7	207,3	225,2
PF	13,0	9,5	9,5	12,0	9,0	10,0	12,5	12,0	12,0	12,0	10,5

¹PF é expresso de 0,5 em 0,5°C.

As Figuras 2.14 a 2.18 mostram os ajustes feitos. Nota-se que, de fato, o PIE não se mostra uma boa variável para o ajuste da equação de predição de PF. Como observado na Figura 2.14, não há uma relação linear entre o PIE e o PF, o que fica evidenciado no valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,6072$). Já o T5 apresentou a melhor correlação com o PF, sendo que o valor de R^2 foi de 0,8639 (Figura 2.15). À medida que foram sendo feitos ajustes com pontos da curva de destilação mais afastados de T5, houve uma piora na qualidade do ajuste, o que pode ser observado pelos valores decrescentes do R^2 mostrados nas Figuras 2.14 a 2.18.

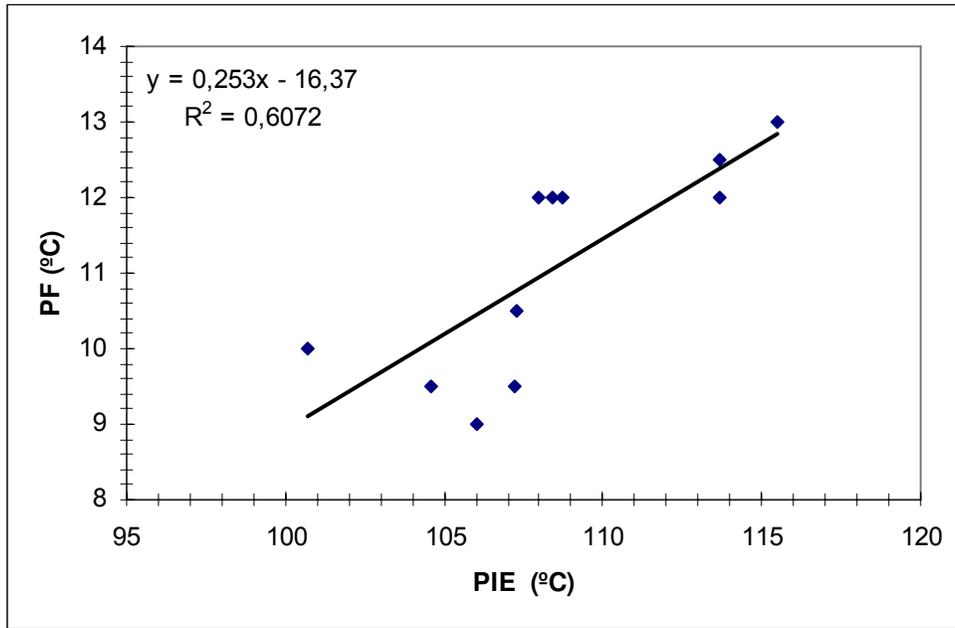


Figura 2.14 – Ajuste da correlação de PF da NP utilizando o PIE.

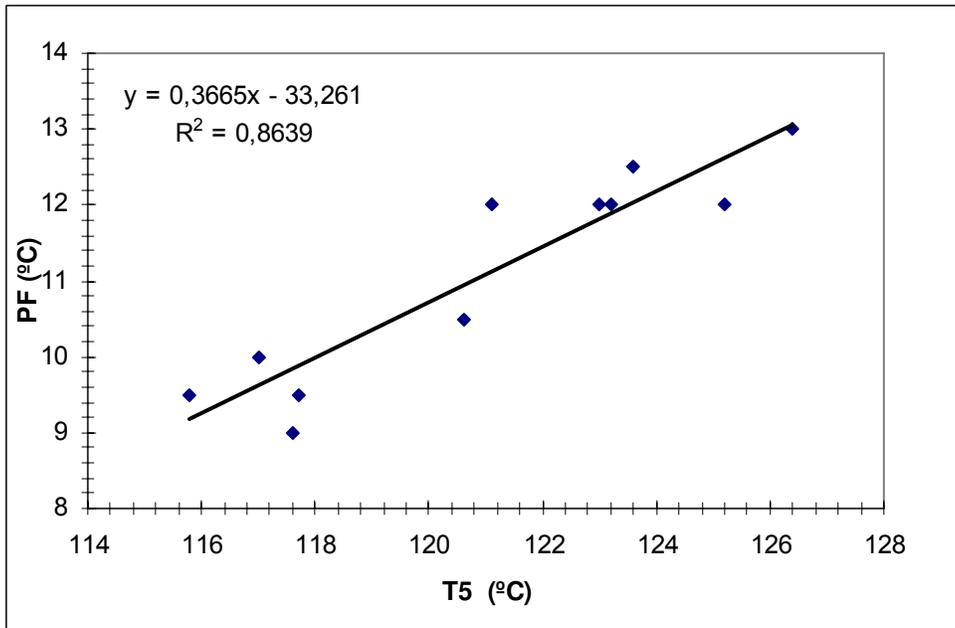


Figura 2.15 – Ajuste da correlação de PF da NP utilizando o T5.

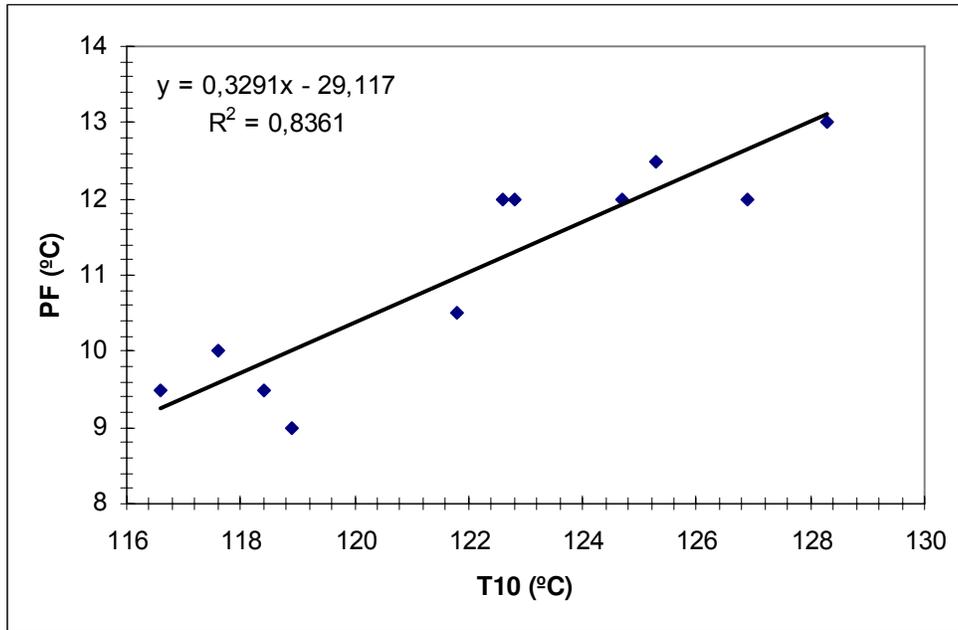


Figura 2.16 – Ajuste da correlação de PF da NP utilizando o T10.

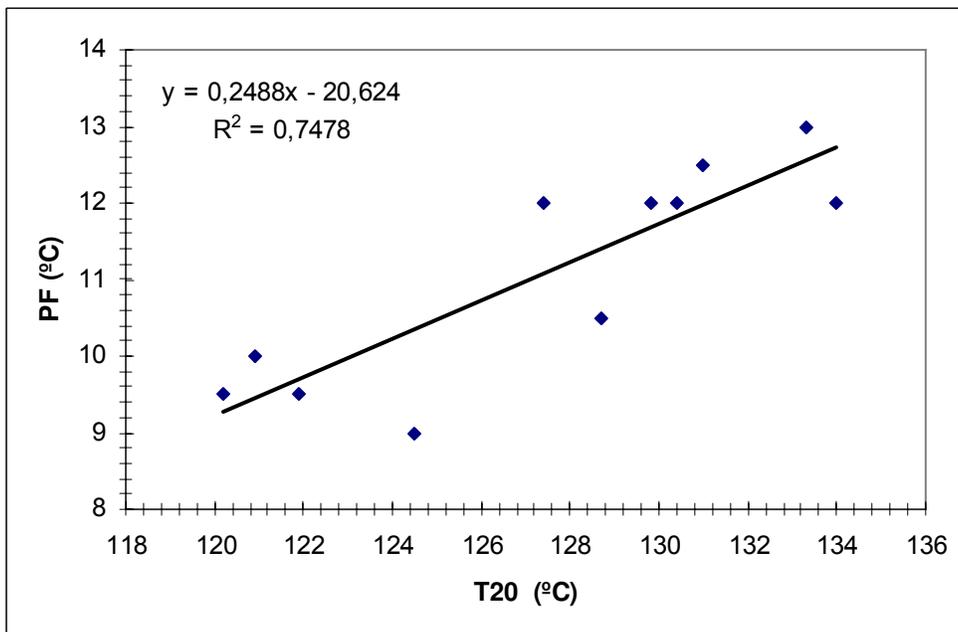


Figura 2.17 – Ajuste da correlação de PF da NP utilizando o T20.

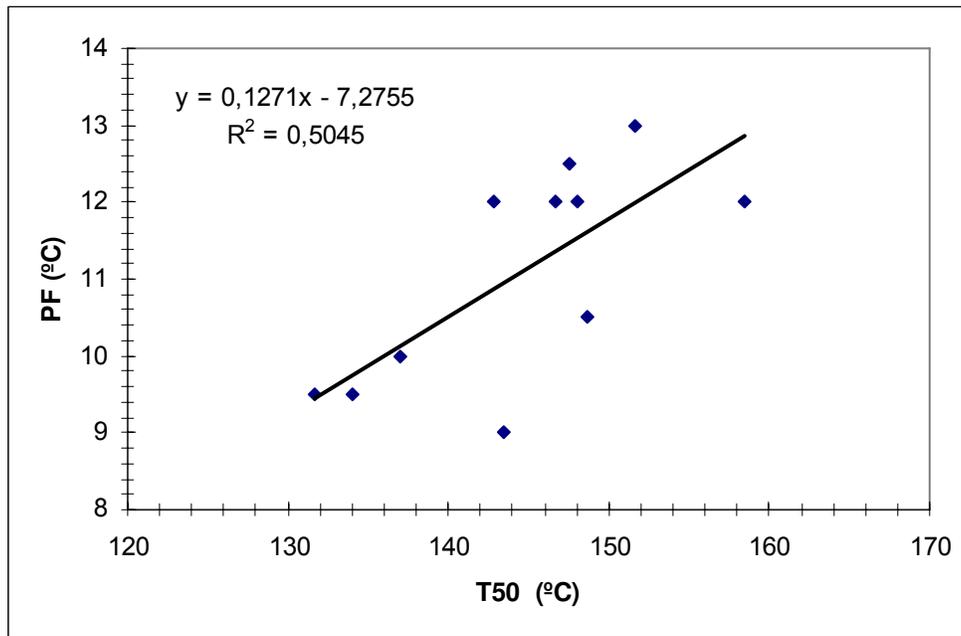


Figura 2.18 – Ajuste da correlação de PF da NP utilizando o T50.

Para melhor ilustrar o comportamento da qualidade dos ajustes, frente à utilização de diferentes pontos da curva de destilação, foi construída a Figura 2.19. Observa-se claramente que há um ponto de máximo R^2 em T5, havendo redução no valor de R^2 conforme se afasta do T5.

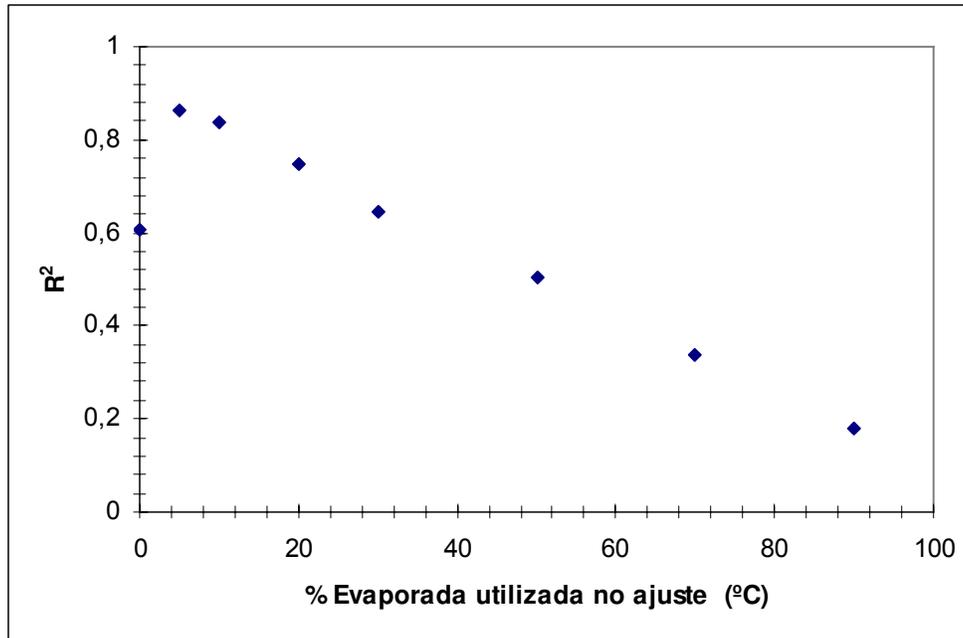


Figura 2.19 – Valores de R^2 das equações ajustadas utilizando-se diferentes pontos da curva de destilação ASTM D86.

Com base no exposto acima, como a equação utilizando-se $T5$ como variável independente foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, escolheu-se a mesma para ser utilizada nos otimizadores de sistemas de mistura em linha (Equação 2.26).

$$PF = 0,3665 \times T5 - 33,261 \quad (2.26)$$

Onde,

PF : ponto de fulgor, °C.

$T5$: temperatura equivalente a 5% evaporados, °C.

Essa correlação apresentou um desvio absoluto máximo de 0,88°C. Através da análise de variância apresentada na Tabela 2.13, verifica-se que a regressão é estatisticamente significativa a 95% de confiança, visto que o valor de $F_{\text{calculado}} = 57,14$ ($MQ_{\text{regressão}}/MQ_{\text{resíduos}}$) é 10 vezes maior do que o $F_{\text{tabelado}} = 5,12$. Verifica-se ainda, através do valor de R^2 ($SQ_{\text{regressão}}/SQ_{\text{total}}$), que 86,4% da variação dos resultados é explicada pelo

modelo. Nessa tabela, a soma quadrática relativa aos resíduos (SQ_r) não foi desmembrada nas somas quadráticas devido à falta de ajuste (SQ_{faj}) e ao erro puro (SQ_{ep}), visto que não foram realizados experimentos replicados.

Tabela 2.13 – Análise de variância (ANOVA) para o ajuste da equação 2.23 aos dados da Tabela 2.12.

	SQ ¹	g.l. ¹	MQ ¹	F _{calc.}
Regressão	17,2	1	17,2	57,14
Resíduos	2,7	9	0,3	
Total	19,9	10		

¹SQ: Soma Quadrática; g.l.: graus de liberdade; MQ: Média Quadrática. $R^2 = 0,8639$.

2.5 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a nova metodologia de determinação indireta do PF de frações leves elimina os problemas de determinação experimental da propriedade a baixas temperaturas visto que as misturas preparadas com 10% de NP apresentaram PF na faixa usualmente praticada de PF do diesel no Brasil. O desvio absoluto máximo apresentado pela equação proposta de índice de PF foi de 2,7°C, que é significativamente inferior aos desvios apresentados pelas demais equações testadas.

Verificou-se que a correlação ajustada para predição de ponto de fulgor de frações leves a partir da curva de destilação ASTM D86 mostrou-se estatisticamente significativa a 95% de confiança, apresentando desvio absoluto máximo menor que 1°C.

3 CAPÍTULO III – IDENTIFICAÇÃO DE MODELOS INTERNOS DO CONTROLE AVANÇADO DE UMA FRACIONADORA DE NAFTAS UTILIZANDO PLANEJAMENTOS 2^N

3.1 INTRODUÇÃO

3.1.1 Torre Fracionadora de Naftas

Na Refinaria de Paulínia (Replan), a torre fracionadora de naftas (T-2603) é de grande importância para a incorporação de frações leves ao *pool* de diesel. Como ilustrado na Figura 3.1, essa torre é responsável pela separação entre nafta leve (NL) e nafta pesada de destilação (NP).

A NL deixa a T-2603 pelo topo e, devido à sua faixa de destilação, é geralmente incorporada à produção de gasolina juntando-se com a corrente de nafta craqueada oriunda do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Caso não violasse as especificações de qualidade, sua incorporação à produção de óleo diesel seria interessante, tanto do ponto de vista econômico, quanto do ponto de vista do teor de enxofre, já que essa fração possui teores de enxofre geralmente abaixo de 300 ppm (mg/kg).

No entanto, a NL é composta por moléculas com alta volatilidade, como por exemplo, hidrocarbonetos com 5 e 6 carbonos que têm ponto de fulgor (PF) abaixo de -10°C, o que restringe sua incorporação ao *pool* de óleo diesel, que tem especificação de mínimo PF igual a 38°C. Já a NP, como mostrado no Capítulo 2, mesmo também possuindo baixo PF (em torno de 10°C), pode ser incorporada ao diesel até que o PF do produto final atinja o limite inferior da especificação.

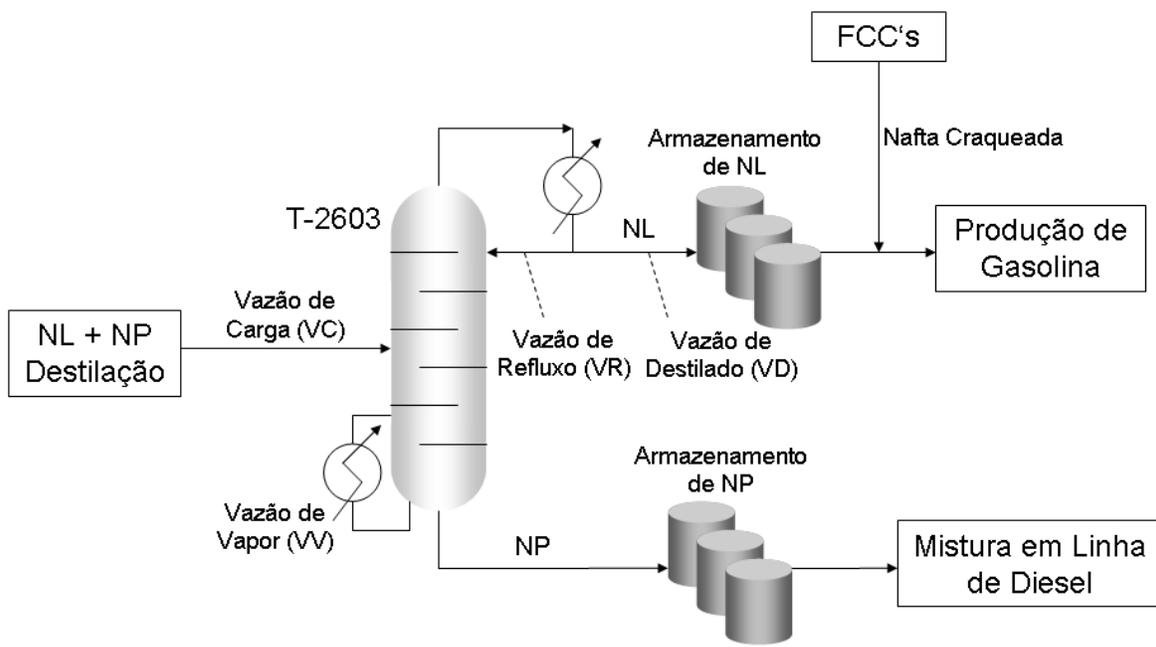


Figura 3.1 – Torre fracionadora de naftas.

3.1.2 Controle da Torre

A torre fracionadora de naftas conta com um sistema de controle multivariável denominado SICON (PEREZ et al., 2008), que utiliza a estratégia de controle preditivo baseado em modelo, também conhecida como MPC (*Model Predictive Control*).

Desenvolvido na década de 80, o controle preditivo baseado em modelo é um método robusto de controle amplamente utilizado em plantas químicas e refinarias (ALMEIDA NETO et al., 2000; RODRIGUEZ e ODLOAK, 2002), cujo conceito básico consiste na utilização de um modelo dinâmico do processo e medidas de interesse para prever o comportamento futuro do processo. As ações de controle são obtidas minimizando-se uma função do erro entre a resposta predita do processo e a trajetória desejada (*set-point*), (PEREZ et al., 2008). Dessa forma, a qualidade dos modelos internos é essencial para o bom desempenho de um controlador MPC (SEBORG, 1999),.

Neste capítulo, foi utilizada uma abordagem experimental aplicando-se testes de identificação segundo a metodologia do Planejamento Fatorial, conforme será explicado com mais detalhes no item referente à metodologia. Esta abordagem permite a geração de dados mais detalhados para identificação dos modelos internos que representam o

comportamento real do processo, minimizando a possibilidade de obtenção de um quadro errado da dinâmica do processo devido à falta de informações.

A configuração do sistema de controle contém uma malha composta por 3 variáveis manipuladas, 2 controladas, como se segue:

- **Variáveis manipuladas:** Vazão de Vapor no Refervedor (VV), Vazão de Refluxo de Topo (VR) e Vazão de Carga da Unidade (VC).
- **Variáveis controladas:** Fração de Refluxo de Topo (FR); Inferência da temperatura correspondente a 5% evaporados na destilação ASTM D86 da nafta pesada (T5).

A fração de refluxo é definida pela Equação 3.1. Optou-se por chamá-la de fração de refluxo ao invés de razão de refluxo porque a razão de refluxo é, tradicionalmente, definida pela razão entre vazão de refluxo e a vazão destilado.

$$\text{Fração de Refluxo (FR)} = \frac{VR}{VR + VD} \quad (3.1)$$

Onde,

FR : fração de refluxo.

VR : vazão de refluxo.

VD : vazão de destilado.

A atuação adequada do sistema de controle da torre fracionadora de naftas é fundamental para que se tenha total gerência sobre a qualidade e quantidade de NP a ser incorporada ao diesel. Uma NP com T5 menor que o desejado significa uma corrente mais leve que o necessário, o que leva a dificuldades de incorporação da NP ao diesel devido a seu baixo PF. Nessa situação, o estoque máximo de NP pode ser atingido, obrigando a redução de carga da coluna de destilação.

Já uma corrente com T5 maior que o desejado significa que está se retirando excessivamente parte da fração correspondente à NP no topo da torre juntamente com a NL, o que, geralmente, não é interessante economicamente.

A variável controlada fração de reciclo (FR) deve garantir o bom fracionamento entre os produtos da destilação e evitar gasto de energia desnecessário. Desde que não haja problemas de inundação de pratos, maiores FR levam a um maior fluxo de líquido no interior da coluna, conseqüentemente tornando maior a transferência de massa entre as fases líquida e vapor. No sistema em estudo, o limite máximo da FR geralmente é dado pela máxima vazão de vapor alcançada no refeedor da torre.

3.2 OBJETIVOS

Este capítulo tem como objetivo principal levantar novos modelos para o controle avançado da Torre de Fracionamento de Naftas (T-2603) através da realização de testes de identificação utilizando perturbações em degrau.

Como no sistema estudado existem 3 variáveis manipuladas e 2 controladas, pretende-se avaliar o potencial da estratégia do Planejamento Fatorial para gerar modelos internos considerando a natureza multivariável do processo, como as interações entre as diferentes variáveis manipuladas.

Através dessa metodologia, é possível a geração de superfícies de resposta descrevendo o comportamento dos parâmetros dos modelos em função de diferentes condições operacionais da torre, o que possibilita o bom funcionamento do controle independente do seu ponto de operação.

3.3 METODOLOGIA

Primeiramente, admitiu-se que o sistema pode ser modelado por equações de primeira ordem, com tempo morto. Assim, as funções transferência têm a forma apresentada na Equação 3.2:

$$G(s) = \frac{K_p}{1 + \tau_p s} e^{-\theta s} \quad (3.2)$$

Onde:

K_p : ganho do processo.

τ_p : constante de tempo de primeira ordem.

$G(s)$: função transferência do sistema.

Tradicionalmente, os testes de identificação de modelos (nesse caso para a determinação de K_p e τ_p) são realizados utilizando uma abordagem monovariável. Dessa forma, caso haja diferentes variáveis manipuladas e controladas envolvidas no problema, realiza-se uma perturbação degrau em uma variável manipulada e analisam-se as respostas das variáveis controladas, fixando-se as demais variáveis manipuladas em determinados níveis. Então, a partir da resposta do sistema, são ajustados os parâmetros de interesse, como mostrado na Figura 3.2a.

Entretanto, sabe-se que os níveis das demais variáveis manipuladas que foram fixados podem influenciar nos valores dos parâmetros levantados durante o teste de identificação, ou seja, enquanto normalmente são realizados testes monovariáveis, o sistema é multivariável.

Assim, neste capítulo, foi aplicada a técnica do Planejamento Fatorial visando levantar os modelos internos do controle avançado, levando-se em conta não só a natureza multivariável do processo, mas também interações entre as variáveis manipuladas. Tal técnica é baseada em princípios estatísticos que podem auxiliar na extração do máximo de informação útil do sistema em estudo, fazendo um número mínimo de experimentos (BARROS NETO et al., 2003). Isso porque os experimentos são feitos de forma multivariável, ou seja, todas as variáveis são estudadas ao mesmo tempo em contraste com experimentos monovariáveis em que cada variável é estudada isoladamente.

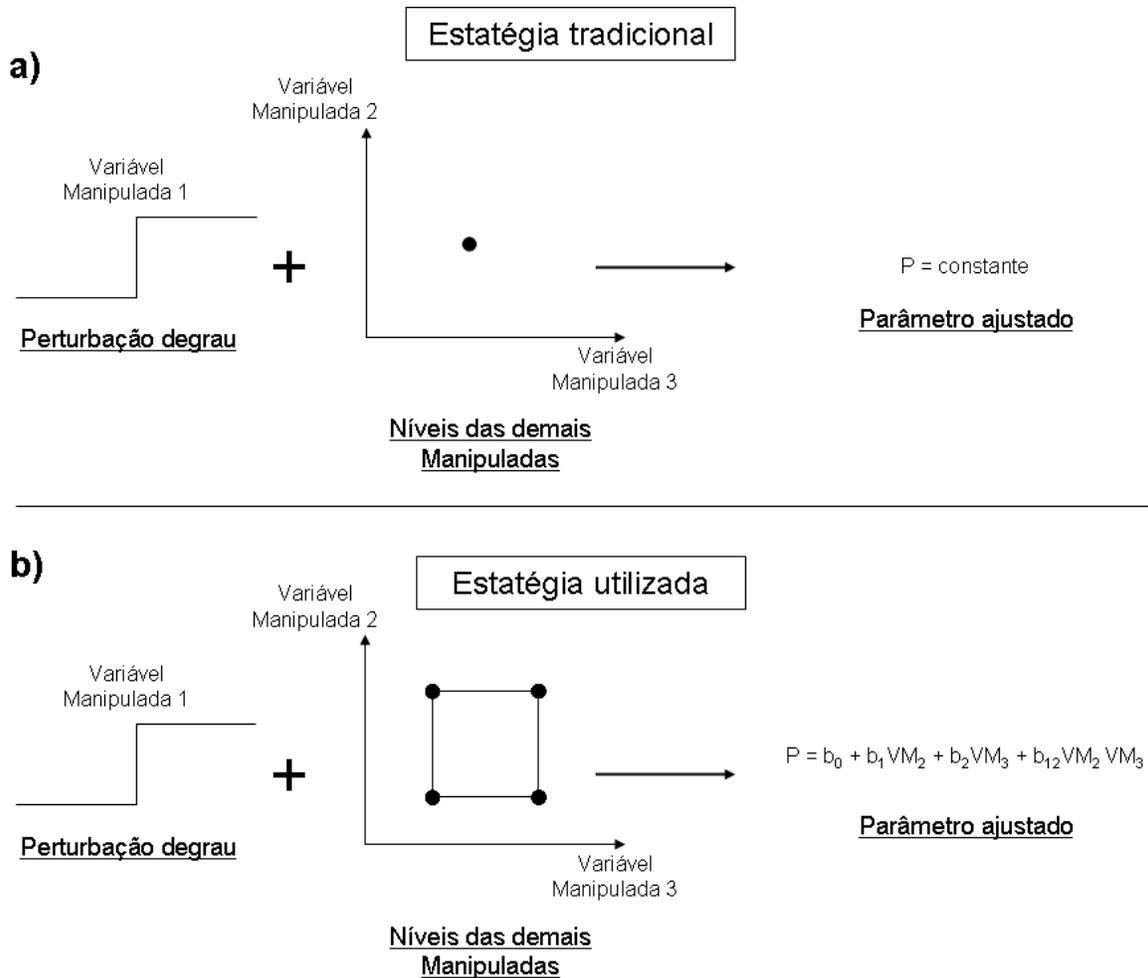


Figura 3.2 – Levantamento dos parâmetros: a) metodologia tradicional, b) metodologia multivariável.

Como mostrado na Figura 3.2b, para se levantar os parâmetros relativos a uma determinada variável manipulada, o processo foi submetido a diferentes perturbações degrau na variável manipulada de interesse. Os níveis das demais variáveis manipuladas (na Figura 3.2, representadas por VM_2 e VM_3) foram variados de acordo com um planejamento experimental de dois níveis do tipo 2^n . Dessa forma, o produto final dos testes não são mais valores constantes dos parâmetros e sim funções representadas pelas Equações 3.3 e 3.4. Geralmente, na metodologia de planejamento fatorial, as variáveis independentes são normalizadas ou codificadas. Portanto, para planejamentos do tipo 2^n , o

maior valor de uma dada variável independente é representado por 1 e seu menor valor por -1.

$$K_p = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad (3.3)$$

$$\tau_p = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad (3.4)$$

Onde,

x_i : valores codificados das variáveis independentes (neste caso, variáveis manipuladas que não sofreram perturbação degrau em um conjunto de experimentos pertencentes ao mesmo planejamento).

b_i , b_j e b_{ij} : coeficientes ajustados a partir das respostas do planejamento experimental.

O coeficiente b_0 das equações polinomiais representa a média das respostas dos ensaios realizados. Os coeficientes b_1 e b_2 podem ser interpretados como a influência individual de cada variável independente sobre a resposta. Já o coeficiente b_{12} representa a interação entre os fatores, sendo esta tanto maior quanto maior o valor deste coeficiente, o que reflete a não linearidade do sistema sob o ponto de vista de interação entre variáveis manipuladas.

As variáveis independentes (x_i) dos planejamentos experimentais são os valores das variáveis manipuladas envolvidas no problema que não sofreram perturbação degrau, podendo ser vazão de vapor no refeedor (VV), vazão do refluxo de topo (VR) e vazão de carga (VC), dependendo do planejamento. As variáveis dependentes são os parâmetros K_p e τ_p , obtidos a partir da resposta das variáveis controladas Fração de Refluxo de Topo (FR) e Inferência do ponto T5 referente à destilação ASTM D86 do produto de fundo frente às perturbações. O tempo morto foi determinado, porém não é alvo de estudo deste trabalho.

Como mostrado nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3, os ensaios foram agrupados em 3 planejamentos de experimentos. Cada planejamento está associado a uma perturbação degrau em uma variável manipulada. Visando a avaliação da variabilidade das respostas devido aos erros experimentais envolvidos na planta industrial, todos os ensaios foram realizados em duplicata. Esses ensaios duplicados foram realizados submetendo o sistema a

degraus negativos e positivos de mesma amplitude. Então, admitiu-se que independente do sentido do degrau, como a faixa de valores e amplitude dos degraus são as mesmas, os parâmetros ajustados devem ser idênticos. Esses ensaios duplicados não foram realizados aplicando perturbações em um mesmo sentido por restrições de produção, ou seja, realizaram-se os testes de forma a minimizar seus impactos na produção de óleo diesel da refinaria.

O nível das variáveis manipuladas utilizados nos planejamentos fatoriais, assim como a amplitude das perturbações degrau foram definidos de acordo com os limites operacionais da fracionadora. O tempo de cada ensaio foi fixado em 3 h, com base em experiência prévia de operação. A pressão da torre foi controlada em 0,4 kgf/cm² para todos os casos.

Tabela 3.1 - Planejamento referente ao degrau na Vazão de Carga (VC)¹.

Variável Controlada	Ensaio	VV (1)	VR (2)	Kp		τp	
T5	1	-1	-1	-0,0060	-0,0090	7,0	11,0
	2	1	-1	-0,0050	-0,0045	35,0	10,0
	3	-1	1	-0,0073	-0,0060	25,0	23,0
	4	1	1	-0,0050	-0,0050	11,0	10,0
FR	1	-1	-1	0,0000	0,0000	23,0	25,0
	2	1	-1	0,0000	-0,0001	11,0	11,3
	3	-1	1	0,0000	0,0000	11,0	11,3
	4	1	1	-0,0001	0,0000	11,0	11,3

¹Amplitude do degrau: de VC=3600m³/d a VC=4100m³/d. Para abreviações, consultar item 3.1.2.

Tabela 3.2 - Planejamento referente ao degrau na Vazão de Refluxo de Topo (VR)¹.

Variável Controlada	Ensaio	VC (1)	VV (2)	Kp		τp	
T5	1	-1	-1	-0,0070	-0,0150	7,0	25,0
	2	1	-1	-0,0300	-0,0225	30,0	25,0
	3	-1	1	-0,0100	-0,0090	13,0	17,5
	4	1	1	-0,0120	-0,0145	20,0	35,0
FR	1	-1	-1	0,0004	0,0003	3,0	10,0
	2	1	-1	0,0003	0,0002	3,0	7,0
	3	-1	1	0,0003	0,0002	2,0	5,0
	4	1	1	0,0004	0,0001	11,0	2,0

¹Amplitude do degrau: de VR=800m³/d a VC=1000m³/d. Para abreviações, consultar item 3.1.2.

Tabela 3.3 - Planejamento referente ao degrau na Vazão de Vapor (VV)¹.

Variável Controlada	Ensaio	VC (1)	VR (2)	K _p		τ _p	
T5	1	-1	-1	1,6667	1,4333	18,3	31,7
	2	1	-1	1,5000	1,7000	20,0	35,0
	3	-1	1	1,5000	1,1000	15,0	25,0
	4	1	1	2,0000	1,5000	20,0	35,0
FR	1	-1	-1	-0,0100	-0,0170	25,0	35,0
	2	1	-1	-0,0182	-0,0160	23,0	27,0
	3	-1	1	-0,0175	-0,0130	15,0	25,0
	4	1	1	-0,0275	-0,0200	30,0	20,0

¹Amplitude do degrau: de VR=17t/h a VR=19t/h. Para abreviações, consultar item 3.1.2.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como exemplificado na Figura 3.3, para cada perturbação aplicada foi levantada a curva de resposta do sistema. Então, os parâmetros do modelo linear foram ajustados utilizando o método dos mínimos quadrados.

Os resultados dos parâmetros ajustados são mostrados nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3. Comparando os valores dos ganhos de processo encontrados (K_p) para as variáveis controladas T5 e FR, em todos os planejamentos experimentais, eles são maiores para o caso da T5. Isso significa que T5 é mais sensível a variações nas variáveis manipuladas do que FR.

Pode-se concluir que, devido aos baixos valores de K_p apresentados na Tabela 3.1, na faixa experimental estudada, a variável manipulada VC apresenta uma baixa influência sobre a variável controlada FR e um efeito menos pronunciado sobre T5 quando comparado ao efeito de outras variáveis manipuladas (Tabela 3.2 e Tabela 3.3). Por isso, uma possível opção de controle seria considerar VC como uma variável perturbação ao invés de considerá-la como variável manipulada, o que deixaria a malha de controle mais enxuta.

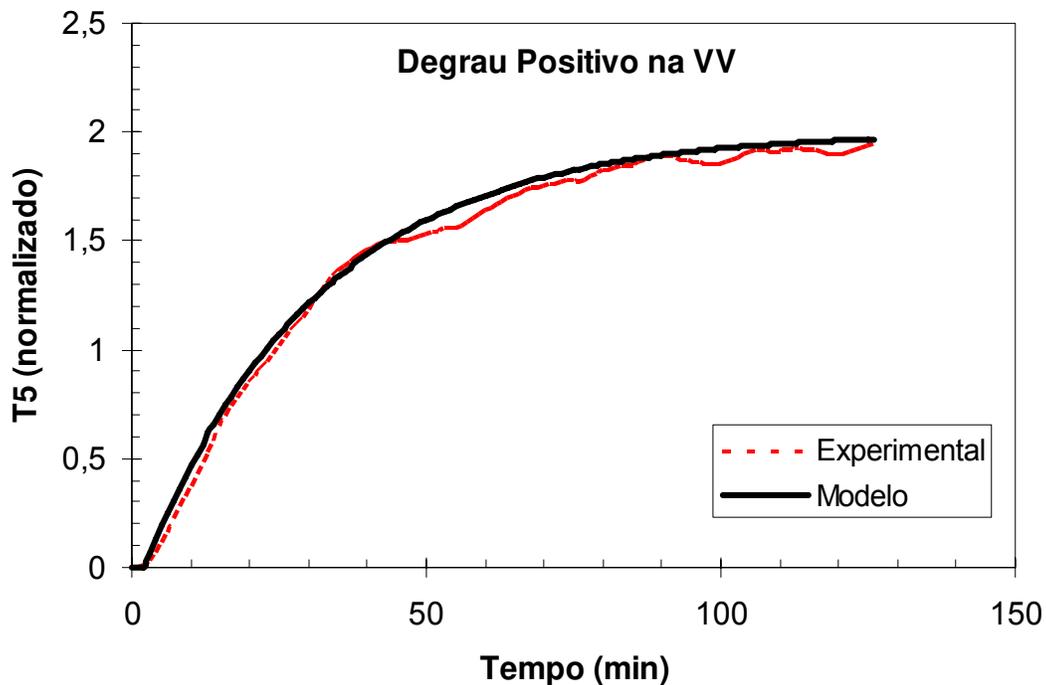


Figura 3.3 - Resposta da T5 à perturbação degrau positivo na VV.

Comparando-se os parâmetros ajustados nos ensaios duplicados, pode-se verificar que seus sinais são sempre os mesmos em todos os planejamentos fatoriais. No entanto, em alguns ensaios duplicados, existem diferenças significativas entre os valores dos parâmetros ajustados, como é o caso do ensaio 2 pertencente ao primeiro planejamento (degrau na VC mostrado na Tabela 3.1). Nesse caso, a diferença entre os dois valores de τ_p para a variável controlada T5 nas mesmas condições operacionais foi da mesma ordem de grandeza da variação das respostas verificadas em todos os ensaios pertencentes ao planejamento em questão.

Isso significa que a variação de resultados observada dentro deste planejamento provavelmente não está ligada à influência dos níveis das demais variáveis manipuladas e sim a erros experimentais inerentes à operação de uma planta industrial, os quais são decorrentes de imprecisões nas medidas de vazão, variabilidade da qualidade do cru processado etc. Portanto, para se fazer qualquer associação direta entre a variação de resultados e as condições de operação da torre, deve-se realizar um tratamento estatístico.

Nesse trabalho, as análises estatísticas foram baseadas nas Equações 3.3 e 3.4. Utilizando-se o programa STATISTICA[®] 8 desenvolvido pela Statsoft Inc. (Tulsa, OK),

para cada planejamento, foram obtidos os coeficientes das equações com seus respectivos erros padrão e intervalos de confiança, considerando um nível de confiança de 90% (Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6). É importante salientar que os coeficientes apresentados foram ajustados a partir de dados codificados das variáveis independentes.

A análise estatística de cada coeficiente, ou seja, da influência de cada fator sobre as respostas analisadas pode ser feita com base no teste de hipótese a seguir:

a) Caso o intervalo de confiança do coeficiente inclua o zero, não há evidência estatística para se rejeitar a hipótese nula. Isso significa que o coeficiente em questão não é significativo no nível de confiança definido.

b) Se o intervalo de confiança não contiver o zero, pode-se afirmar que não há evidências estatísticas para se rejeitar o coeficiente a 90% de confiança.

Se no teste de hipótese for constatado que nenhum coeficiente associado a uma variável manipulada é significativo, exceto a média das respostas representada por b_0 , esta média deve ser utilizada como parâmetro para os modelos internos do controle avançado. Já se houver evidências de influência dos níveis das variáveis manipuladas que não sofreram perturbações sobre os parâmetros K_p e τ_p , os coeficientes das Equações 3.3 e 3.4 devem ser utilizados para melhorar a qualidade dos modelos.

Tabela 3.4 - Coeficientes ajustados para o primeiro planejamento: degrau na Vazão de Carga (VC)¹.

		K_p				τ_p			
		Coef.	Erro Padrão	Lim. Inf.	Lim. Sup.	Coef.	Erro Padrão	Lim. Inf.	Lim. Sup.
T5	b ₀	-0,00598	0,00041	-0,00686	-0,00509	16,50	3,18	9,73	23,27
	(VV) b ₁	0,00110	0,00041	0,00022	0,00198	0,00	3,18	-6,77	6,77
	(VR) b ₂	0,00015	0,00041	-0,00073	0,00103	0,75	3,18	-6,02	7,52
	(VVxVR) b ₁₂	-0,00028	0,00041	-0,00116	0,00061	-6,75	3,18	-13,52	0,02
FR	b ₀	-0,00002	0,00001	-0,00004	-0,00001	14,36	0,26	13,81	14,91
	(VV) b ₁	-0,00001	0,00001	-0,00003	0,00001	3,21	0,26	2,67	3,76
	(VR) b ₂	0,00000	0,00001	-0,00001	0,00002	-3,21	0,26	-3,76	-2,67
	(VVxVR) b ₁₂	-0,00001	0,00001	-0,00003	0,00000	-3,21	0,26	-3,76	-2,67

¹Coef.: Coeficiente; Lim Inf. e Sup.: limites inferior e superior do intervalo de confiança construído a 90% de confiança. Para outras abreviações, consultar item 3.1.2.

Tabela 3.5 - Coeficientes ajustados para o segundo planejamento: degrau na Vazão de Reciclo (VR)¹.

		K_p				τ_p			
		Coef.	Erro Padrão	Lim. Inf.	Lim. Sup.	Coef.	Erro Padrão	Lim. Inf.	Lim. Sup.
T5	b ₀	-0,01500	0,00141	-0,01801	-0,01199	21,56	3,05	15,07	28,06
	(VC) b ₁	-0,00475	0,00141	-0,00776	-0,00174	5,94	3,05	-0,56	12,43
	(VV) b ₂	0,00363	0,00141	0,00062	0,00663	-0,19	3,05	-6,68	6,31
	(VCxVV) b ₁₂	0,00288	0,00141	-0,00013	0,00588	0,19	3,05	-6,31	6,68
FR	b ₀	0,00027	0,00004	0,00019	0,00036	5,38	1,56	2,06	8,69
	(VC) b ₁	0,00002	0,00004	-0,00006	0,00011	0,38	1,56	-2,94	3,69
	(VV) b ₂	-0,00003	0,00004	-0,00012	0,00006	-1,13	1,56	-4,44	2,19
	(VCxVV) b ₁₂	-0,00003	0,00004	-0,00012	0,00006	0,38	1,56	-2,94	3,69

¹Coef.: Coeficiente; Lim Inf. e Sup.: limites inferior e superior do intervalo de confiança construído a 90% de confiança. Para outras abreviações, consultar item 3.1.2.

Tabela 3.6 - Coeficientes ajustados para o terceiro planejamento: degrau na Vazão de Vapor (VV)¹.

		K_p				τ_p			
		Coef.	Erro Padrão	Lim. Inf.	Lim. Sup.	Coef.	Erro Padrão	Lim. Inf.	Lim. Sup.
T5	b_0	1,55000	0,08878	1,36073	1,73927	25,000	3,372	17,811	32,189
	(VC) b_1	0,12500	0,08878	-0,06427	0,31427	2,500	3,372	-4,689	9,689
	(VR) b_2	-0,02500	0,08878	-0,21427	0,16427	-1,250	3,372	-8,439	5,939
	(VCxVR) b_{12}	0,10000	0,08878	-0,08927	0,28927	1,250	3,372	-5,939	8,439
FR	b_0	-0,01740	0,00143	-0,02044	-0,01436	25,000	2,222	20,263	29,737
	(VC) b_1	-0,00210	0,00143	-0,00514	0,00094	-2,500	2,222	-7,237	2,237
	(VR) b_2	-0,00123	0,00143	-0,00427	0,00181	2,500	2,222	-2,237	7,237
	(VCxVR) b_{12}	-0,00302	0,00143	-0,00606	0,00002	0,000	2,222	-4,737	4,737

¹Coef.: Coeficiente; Lim Inf. e Sup.: limites inferior e superior do intervalo de confiança construído a 90% de confiança. Para outras abreviações, consultar item 3.1.2.

Mesmo a variável VC apresentando um efeito menos pronunciado sobre as variáveis controladas, a 90% de confiança, alguns parâmetros ajustados para essa variável manipulada parecem depender dos níveis das outras variáveis. Na Tabela 3.4, pode-se verificar que K_p , para T5 como variável controlada, depende do nível da VV. Isso porque o intervalo de confiança do coeficiente associado a essa variável não contém o zero. O sinal positivo do coeficiente indica que quanto maior o nível da VV, maior o valor de K_p .

Além disso, quando a variável controlada FR é analisada, há evidências de que τ_p depende do nível das variáveis manipuladas VV e VR, já que os coeficientes da equação polinomial são estatisticamente significativos a 90% de confiança. A Figura 3.4 ilustra a superfície de resposta de τ_p em função de VV e VR. Analisando a superfície, fica claro que na faixa experimental estudada, os maiores valores de τ_p estão na região de elevados valores de VV e baixos valores de VR.

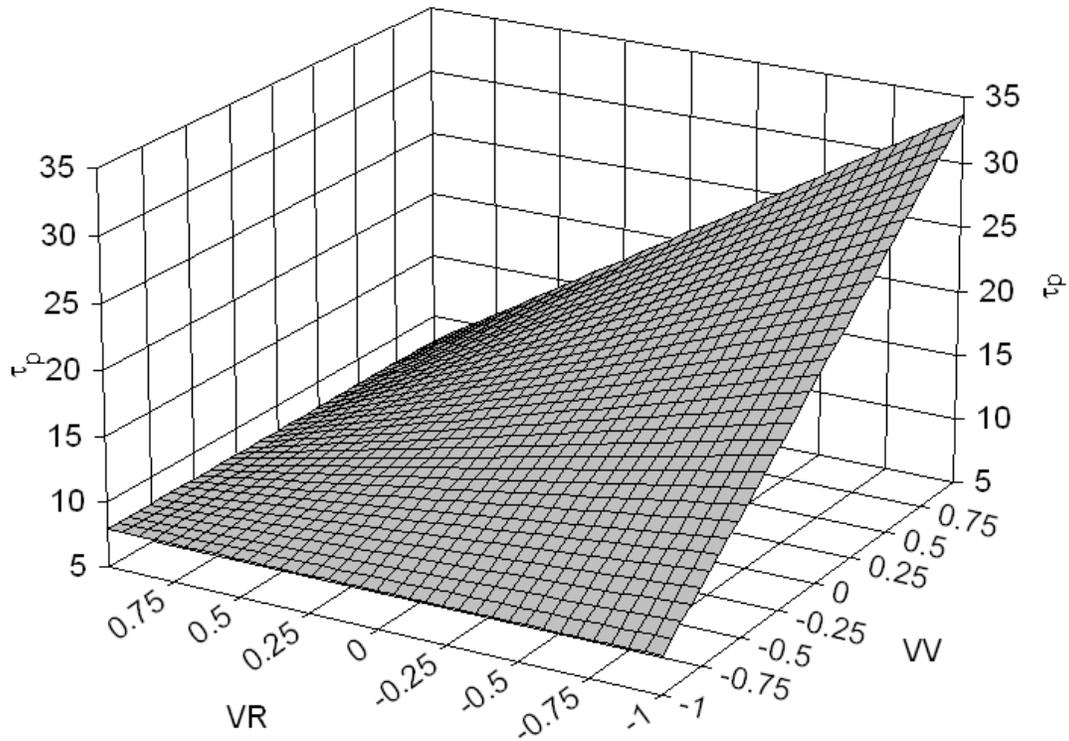


Figura 3.4 – Superfície de resposta de τ_p em função de VV e VR. Perturbação degrau na VC e variável controlada T5.

Analisando a Tabela 3.5, perturbação na VR, é possível concluir que, para T5 como variável controlada, K_p não deve ser considerado constante. Isso porque a 90% de confiança, tanto a VC quanto a VV são estatisticamente significativas. A Figura 3.5 mostra a superfície de resposta de K_p em função das variáveis manipuladas que não sofreram perturbações. O ganho do processo possui seus menores valores na região de maiores valores de VV e VC (para uma melhor visualização gráfica, a superfície foi espelhada no eixo de VR).

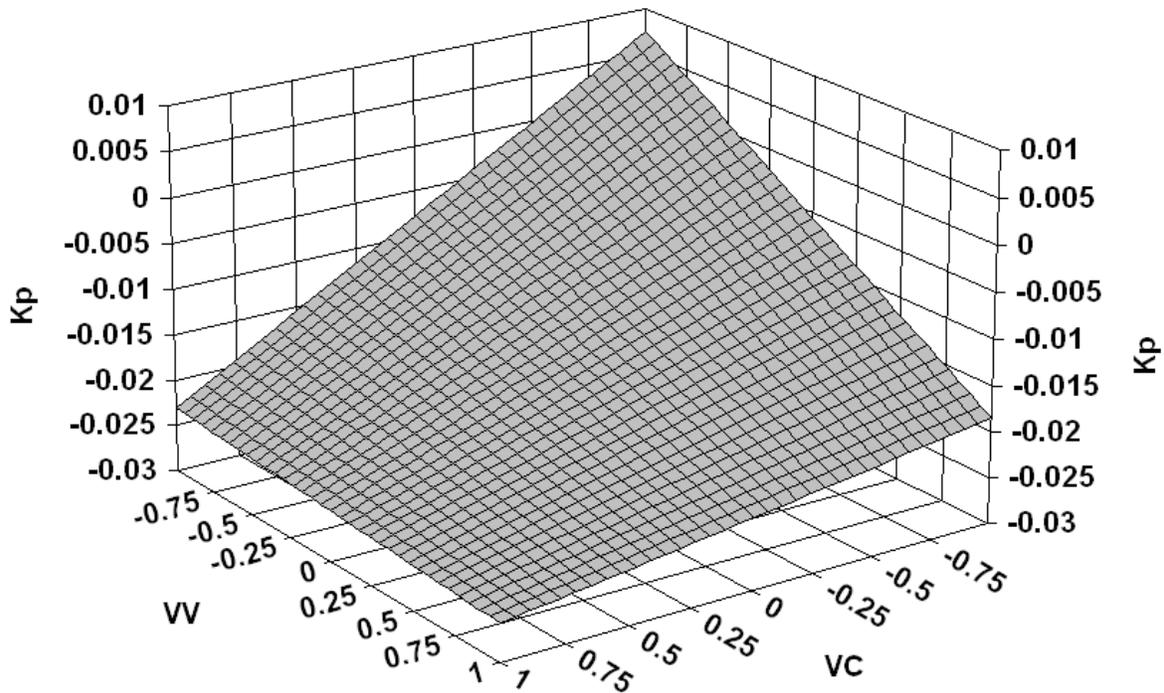


Figura 3.5 - Superfície de resposta de K_p em função de VC e VV. Perturbação degrau na VR e variável controlada T5.

No terceiro planejamento (Tabela 3.6), em que foram realizadas perturbações degrau na vazão de vapor (VV), não foi observado nenhum efeito significativo das variáveis manipuladas que não sofreram perturbações sobre os parâmetros ajustados. Assim, a média das respostas obtidas dentro desse planejamento (b_0) deve ser utilizada como parâmetro nos modelos internos.

3.5 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a técnica de Planejamento Fatorial provou ser uma ferramenta valiosa para a identificação de modelos internos de controle avançado, já que pode levar em conta a possível característica multivariável do sistema. Além disso, através do uso desta técnica, podem-se tirar conclusões sobre o sistema baseando-se em uma análise estatística, o que contribui para o aumento da qualidade de informação obtida no estudo.

Considerando-se o número de ensaios necessários, realizando-se testes em 12 condições operacionais, foi possível a obtenção de 12 parâmetros pertencentes aos modelos lineares que relacionam duas variáveis controladas a três variáveis manipuladas. Além disso, todos os ensaios foram realizados de forma organizada, permitindo uma maior facilidade na análise dos resultados.

Os resultados mostraram que mesmo a variável VC apresentando um efeito menos pronunciado sobre as variáveis controladas, alguns parâmetros ajustados para essa variável manipulada parecem depender dos níveis das outras variáveis manipuladas que não sofreram perturbações.

Com relação à perturbação na VR, é possível concluir que, para T5 como variável controlada, o parâmetro K_p não deve ser considerado constante, visto que o mesmo possui seus maiores valores na região de maiores valores de VV e VC.

Por fim, no planejamento referente à perturbação na VV, foi verificado que a média das respostas obtidas dentro desse planejamento deve ser utilizada como parâmetro nos modelos internos do controle avançado.

4 CAPÍTULO IV - APLICAÇÃO DE DELINEAMENTOS COMPOSTOS CENTRAIS ROTACIONAIS (DCCR) PARA A OTIMIZAÇÃO DE DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO DE COQUEAMENTO RETARDADO.

4.1 INTRODUÇÃO

Após a descoberta do campo de Garoupa, em 1974, o primeiro na Bacia de Campos (RJ), a produção de petróleo no Brasil cresceu expressivamente, saindo de 178 mil barris por dia para alcançar os atuais 1,92 milhões de barris por dia (PETROBRAS, 2008).

Assim, os petróleos importados, que inicialmente ocupavam boa parte da carga das refinarias brasileiras, foram sendo gradativamente substituídos por petróleos nacionais. Devido à predominância de óleos pesados na produção nacional, houve uma mudança significativa no perfil do elenco de petróleos processados no país, o que levou a indústria do refino a concentrar esforços no sentido de se adaptar à nova realidade.

Foram feitos, então, investimentos em processos de conversão, para aumentar a produção de derivados leves e médios a partir de frações pesadas, as quais seriam originalmente incorporadas ao *pool* de óleo combustível. Tais investimentos proporcionaram um aumento das margens de refino, uma vez que, inicialmente devido ao aumento do consumo de derivados leves e médios e, mais tarde, devido ao aumento das restrições ambientais, a demanda por óleo combustível sofreu grande redução pela substituição parcial deste derivado por gás. Esta redução da demanda de óleo combustível foi acompanhada por uma queda nos preços deste derivado.

Dentre os processos “fundo de barril”, o coqueamento retardado faz parte das rotas mais atrativas financeiramente, visto que requer um investimento inicial inferior, quando comparada a outras rotas de conversão como hidrocraqueamento. Além disso, por ter como produtos principais frações na faixa do óleo diesel, é um processo bastante adequado ao perfil do mercado brasileiro, que é deficitário em relação ao diesel. Por essas razões, as unidades de coqueamento retardado têm ganhado cada vez mais importância no esquema de refino das refinarias brasileiras.

4.1.1 Esquema de refino

Para melhor ilustrar a importância do processo de coqueamento retardado dentro de um esquema de refino, é feita aqui uma apresentação sobre o processo, juntamente com as outras principais unidades de uma refinaria.

Um esquema de refino pode ser definido como o caminho que uma refinaria utiliza para produzir seus derivados de petróleo de interesse. Para se definir o esquema de refino de uma refinaria, as seguintes respostas devem ser respondidas:

- Quais unidades de processo estão presentes?
- Como as unidades se relacionam entre si?
- Quais são os derivados de petróleo produzidos?

Como mostrado no trabalho de ULLER et al. (2007), a rentabilidade das refinarias está diretamente relacionada à configuração de seus esquemas de refino. De uma forma geral, quanto maior a complexidade e maior a capacidade de conversão de frações pesadas para frações mais leves, maior a margem de refino. Dentro deste contexto, há uma diversidade bastante grande de tipos de esquemas de refino, não sendo possível mostrar um único esquema válido para todas as regiões do mundo. Segundo FERREIRA (2008):

A “arte” de compatibilizar as características dos vários petróleos que devam ser processados numa dada refinaria com a necessidade de suprir-se de derivados em quantidade e qualidade a região de influência dessa indústria, faz com que surjam arranjos de várias unidades de processamento para que essa compatibilização seja feita da forma mais racional e econômica possível.

Neste item, é mostrado um esquema típico de refinarias brasileiras, com os principais processos envolvidos na produção de óleo diesel, que estão diretamente ligados à unidade de coqueamento retardado, Figura 4.1.

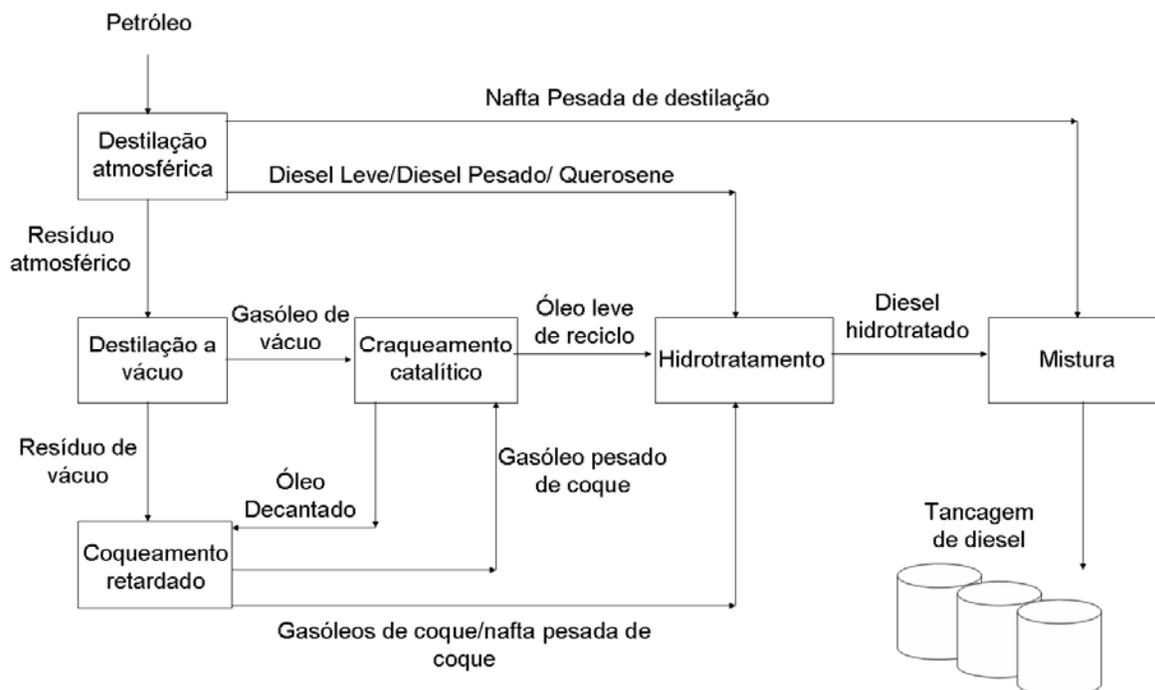


Figura 4.1 – Esquema de refino voltado à produção de diesel.

4.1.1.1 Destilação

A destilação foi o primeiro processo utilizado na indústria de refino mundial. Segundo NELSON (1958), um engenheiro de processamento de petróleo não pode ter avanços no entendimento de novos processos e seus fluxogramas sem que a destilação não esteja bem compreendida. Isso é bastante razoável, já que segundo CHATTERJEE (2004), todo cru processado em uma refinaria necessariamente tem que passar por esta unidade.

Basicamente, as unidades de destilação são compostas por uma torre de fracionamento operando a pressões próximas da atmosférica (destilação atmosférica) e uma torre a vácuo (destilação a vácuo) para destilação das frações mais pesadas. Dependendo da vazão de carga da unidade, pode ser economicamente atrativa a existência de um pré-fracionamento das correntes mais leves, como gás combustível (GC), gás liquefeito de petróleo (GLP) e nafta leve de destilação (NL), uma vez que a unidade pode operar a menores pressões, contribuindo assim para a maior facilidade de fracionamento.

Os destilados da unidade atmosférica são incorporados diretamente na formulação de alguns produtos como a gasolina e o óleo diesel, ou são enviados ao processo de hidrotratamento para que sejam ajustadas algumas de suas propriedades.

A destilação a vácuo de uma refinaria voltada à produção de combustíveis tem a função de fracionar o resíduo atmosférico (RAT) em gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo (RV). Isso porque, geralmente, há uma concentração elevada de metais nas frações mais pesadas do RV, restringindo sua incorporação direta à carga do craqueamento catalítico. Dependendo do tipo de petróleo processado, a incorporação direta pode implicar no envenenamento de catalisadores. Além disso, há um limite máximo de resíduo de carbono na carga do craqueamento catalítico para evitar a formação excessiva de coque. Mesmo havendo as restrições comentadas, algumas refinarias conseguem operar adicionando diretamente o RAT à carga do craqueamento catalítico.

O fundo da torre de vácuo (RV) é enviado ao coqueamento retardado que, como será visto adiante, converte as frações mais pesadas em correntes pertencentes à faixa de destilação do óleo diesel através do craqueamento térmico.

Com relação ao projeto, uma torre de vácuo pode ter duas concepções, chamadas “vácuo úmido” e “vácuo seco” (ÍNDIO DO BRASIL, 2007). No caso do vácuo úmido, é injetada uma quantidade de vapor no fundo da coluna e nos passes dos fornos, com o objetivo de diminuir a pressão parcial de hidrocarbonetos no interior da torre, facilitando sua evaporação. Como não há injeção de vapor no caso do vácuo seco, as unidades que pertencem a esta categoria operam a pressões menores para alcançar os mesmos patamares de fracionamento.

4.1.1.2 Craqueamento Catalítico de Leito Fluidizado

O processo de craqueamento catalítico de leito fluidizado, também conhecido pela sua sigla em inglês *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), consiste na quebra de moléculas pesadas por ação de um catalisador à base de alumino-silicatos, em altas temperaturas (ABBADIE, 1999).

As reações catalíticas ocorrem ao longo de um *Riser*, onde há o contato da carga com o catalisador quente, vaporizando rapidamente a moléculas de hidrocarboneto. Após o tempo de residência de poucos segundos, os produtos da reação e o catalisador deixam o *Riser* e entram em um conjunto de pseudociclones e ciclones onde o catalisador é separado da fase gasosa que contém os hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos são, então, direcionados para a fracionadora principal (CAMOLESI et al., 2008).

Os principais produtos dessa unidade são: GC, GLP, nafta craqueada (NC), óleo leve de reciclo (também conhecido pela sigla LCO, que quer dizer *Light Cycle Oil*) e óleo decantado (OD).

Inicialmente, o processo foi concebido essencialmente para a produção de NC, principal componente da gasolina, porém, atualmente, devido ao fenômeno chamado “dieselização”, em que há grande demanda mundial por diesel em detrimento a gasolina, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de maximizar a produção de óleo leve de reciclo, que pode ser incorporado ao *pool* de diesel após ser hidrotratado.

Além da grande conversão de frações pesadas em gasolina, há uma conversão significativa da carga em GLP, representando cerca de 20% de rendimento em massa, dependendo da condição de operação. Portanto, o craqueamento catalítico é a principal unidade produtora de GLP, tendo grande importância estratégica no contexto brasileiro, uma vez que o país é grande importador de GLP. De acordo com a Tabela 4.1, em 2007 o país importou 1.794.560 m³ de GLP, sendo que em 2008, o acumulado até o mês de novembro foi de 1.993.619 m³.

No cenário atual, o grande desafio para essa unidade consiste no aumento da produção de frações na faixa do óleo diesel, sem prejudicar o rendimento de GLP.

Tabela 4.1 – Importação de GLP entre 2000 e 2008.

Mês	Importação de GLP (m ³)								
	ANO								
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Janeiro	445.290	433.911	460.189	261.351	201.763	63.487	72.609	145.715	69.163
Fevereiro	339.556	270.949	222.833	218.474	47.159	56.411	48.449	118.376	27.999
Março	310.576	230.690	256.356	109.253	195.457	23.604	34.330	154.171	192.400
Abril	212.043	194.471	267.911	230.738	73.140	62.822	178.665	148.987	149.244
Mai	431.567	485.927	346.406	123.141	91.061	68.152	142.271	126.057	201.933
Junho	445.353	382.514	156.032	219.148	190.893	119.134	145.627	163.195	206.125
Julho	571.701	384.649	339.089	117.792	170.096	74.377	221.180	272.656	241.269
Agosto	649.898	368.493	351.593	68.507	279.256	105.546	91.964	202.906	241.852
Setembro	379.497	290.157	170.214	178.286	288.554	75.776	122.743	113.244	230.895
Outubro	539.783	280.277	307.549	227.000	151.798	103.367	234.747	132.626	292.942
Novembro	459.784	413.730	275.342	114.599	128.905	144.347	155.410	127.111	139.797
Dezembro	311.730	115.324	201.880	171.653	62.054	50.572	137.469	89.517	
Total do Ano	5.096.778	3.851.092	3.355.396	2.039.941	1.880.137	947.594	1.585.466	1.794.560	1.993.619

Fonte: ANP (2009).

4.1.1.3 Coqueamento retardado

A unidade de coqueamento retardado atua na conversão de frações pesadas, como resíduo de vácuo, óleo decantado e resíduo asfáltico, em frações mais leves de maior valor agregado. De modo geral, a implantação desta unidade em uma refinaria tem dois tipos de incentivos financeiros: processamento de petróleos pesados (mais baratos) e produção de grande volume de frações leves de alto valor agregado (STEWART et al., 2006).

O tipo de carga, assim como o objetivo principal da unidade, depende do esquema de refino e do mercado em que o processo está inserido. Considerando que toda a malha logística do Brasil é baseada no transporte rodoviário, no país, o processo é, então, voltado à produção de diesel.

As correntes produzidas na unidade são: GC, GLP, nafta leve de coque (NLK), nafta pesada de coque (NPK), gásóleo leve (GOLK), gásóleo médio (GOMK), gásóleo pesado (GOPK).

Apesar do coqueamento retardado produzir menos GLP que o craqueamento catalítico, o rendimento deste produto é significativo (cerca de 6% do volume da carga), o que é relevante para o suprimento deste produto no país. A NLK, assim como o GOPK, é geralmente enviada à carga de FCC. Os GOLK, GOMK, NPK são enviados ao hidrotratamento para a estabilização e remoção de enxofre, o que é necessário para que estas correntes possam ser incorporadas ao *pool* de diesel.

4.1.1.3.1 O Coque

Além das correntes líquidas e gasosas produzidas no processo de coqueamento retardado, dentro dos reatores da unidade é produzido o coque verde de petróleo (CVP), um sólido escuro composto principalmente por carbono formado pela decomposição térmica e polimerização de hidrocarbonetos pesados na fase líquida (MÉNDEZ et al., 2006). Apesar do processo ser principalmente orientado para a produção de diesel no contexto brasileiro, o coque tem grande importância para diversos setores da indústria nacional. Como é mostrado na Tabela 4.2, em 2007, o dispêndio com a importação de diferentes tipos de coque foi de mais de 270 milhões de dólares.

Tabela 4.2 – Dispêndio com a importação de coque (de diferentes qualidades) entre 2000 e 2008.

Dispêndio com a importação de coque - 2000-2008 (US\$ FOB)									
Mês	ANO								
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Janeiro	7.182.477	11.041.427	10.596.052	7.812.196	7.526.373	11.309.422	12.519.696	21.863.248	26.563.030
Fevereiro	4.224.441	9.071.346	6.749.766	10.013.260	2.312.139	10.526.131	12.093.497	22.742.897	26.592.731
Março	5.152.688	11.177.638	6.041.956	10.809.598	12.769.416	11.426.537	12.667.321	29.206.045	23.738.077
Abril	3.830.258	12.280.219	9.356.049	10.654.240	5.618.103	13.903.471	15.710.311	10.005.738	43.866.410
Maio	8.518.670	9.847.550	7.493.668	8.456.580	7.998.997	10.930.879	14.313.219	28.156.574	35.665.607
Junho	8.140.494	7.898.684	4.838.464	8.452.989	11.324.528	11.935.963	9.551.948	24.164.916	45.237.522
Julho	6.484.577	10.414.119	11.583.129	6.490.389	11.141.188	8.811.461	24.565.422	18.412.300	32.513.012
Agosto	8.539.352	6.654.527	5.036.060	9.533.731	10.317.609	17.552.217	23.461.369	26.555.454	46.327.479
Setembro	9.200.665	12.224.257	6.082.570	4.290.402	7.623.599	11.893.235	16.690.072	24.166.390	47.431.503
Outubro	10.402.909	8.700.356	7.738.014	12.672.797	12.408.818	8.203.210	13.050.487	24.208.554	
Novembro	8.286.199	6.084.880	5.674.206	9.606.457	5.772.562	16.873.093	18.893.996	24.161.572	
Dezembro	8.648.046	7.802.389	7.906.254	9.508.058	11.583.357	12.792.308	16.106.175	17.478.591	
Total do Ano	88.610.776	113.197.392	89.096.188	108.300.697	106.396.689	146.157.927	189.623.513	271.122.279	327.935.371

Fonte: ANP.

A América do Norte destaca-se por ser a maior produtora mundial de coque, ocupando quase 70% da participação desse mercado, seguida pela América do Sul que fica com 9,1% de participação, Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Participação de diferentes regiões na produção mundial de coque de diferentes qualidades.

Região produtora	Participação (%)
América do Norte	69,5
América do Sul	9,1
Europa	8,5
Ásia	6,9
Ex-URSS	5
África	0,5
Oceania	0,5

Fonte: SANTOS & SILVA (2008).

A qualidade do coque depende das características da carga processada, das condições operacionais (BELLO et al., 2006) e do projeto da unidade produtora. Em linhas gerais, os tipos de coque são diferenciados pela dureza (*Hardgrove Grindability Index*, HGI), teor de material volátil (*Volatile Combustible Material*, VCM) e teor de metais, cinzas, enxofre e nitrogênio. Os tipos de coque existentes em ordem crescente de qualidade são: *Shot Coke*, Coque Esponja e Coque Agulha.

O VCM está relacionado com o teor de hidrocarbonetos de cadeias menores que estão ligadas às macromoléculas de coque. Em algumas aplicações, como por exemplo, na fabricação de anodos para a indústria de alumínio, é necessário que se tenha um baixo valor de VCM, o que pode ser alcançado através do processo de calcinação do Coque Esponja grau anodo. Já em aplicações com menor nível de exigência, como queima de combustível na produção de cimento, teores maiores de VCM são tolerados.

Da mesma forma que o VCM, muitas aplicações exigem baixos teores de contaminantes. Neste aspecto, o coque produzido no Brasil apresenta algumas vantagens competitivas, uma vez que, em linhas gerais, como o petróleo nacional contém baixo teor de enxofre, o coque produzido acaba por consequência também apresentando baixo teor de enxofre. Essa vantagem competitiva faz com que o coque brasileiro seja bem aceito no mercado internacional, visto que alguns *blenders* fazem a mistura do coque brasileiro com coques de outras origens para controlar o teor final de enxofre. A Tabela 4.4 apresenta algumas propriedades típicas de diferentes tipos de coque.

Tabela 4.4 – Propriedades típicas de diferentes tipos de coque.

Especificação ¹	Shot Coke ²	Coque Esponja Grau Anodo ²	Coque Agulha ²	Coque Esponja Grau Anodo (Calcinado) ³
Material Volátil (%)	<12	8 a 10	5 a 7	0,08 a 0,015
Cinzas (%)	>0,35	<0,3	<0,1	0,10 a 0,18
Enxofre (%)	3,5 a 7	<3	<0,5	0,70 a 0,78
Vanádio (ppm)	>200	<200		200 a 250
Níquel (ppm)		<200		200 a 220
Sílica (ppm)				20 a 60
Ferro (ppm)				60 a 100
Sódio (ppm)				50 a 100
Cálcio (ppm)				20 a 40
HGI	35 a 70	70 a 80	5 a 7	20 a 40

¹ppm neste caso é dado em mg/kg; ² Características de coque verde de petróleo segundo NEGIN e GARDNER (1996); ³Características do coque grau anodo calcinado segundo SANTOS e SILVA (2008).

4.1.1.4 Hidrotratamento

O hidrotratamento de frações de petróleo vem ganhando cada vez mais importância no esquema de refino das refinarias por permitirem o atendimento da crescente exigência por combustíveis menos poluentes, processando petróleos de menor valor de mercado. Segundo VALVERDE JÚNIOR et al. (2008), este processo ainda tem papel

essencial no pré-tratamento de cargas para outros processos de refinaria, tais como reforma catalítica e FCC.

Para reforçar essa importância do hidrotreatamento, basta verificar na Figura 4.1 que todas as correntes oriundas de processos de conversão passam por essa unidade. Além da remoção de heteroátomos como o enxofre, o que auxilia na redução de emissões veiculares, o hidrotreatamento é fundamental para a garantia da qualidade quanto à estabilidade dos produtos.

Os processos de hidrotreatamento fazem parte das tecnologias de hidrorrefino, as quais abrangem também os processos de hidroconversão (FERREIRA, 2008). A diferenciação entre hidrotreatamento e hidroconversão se dá pelo grau de conversão de frações pesadas a destilados médios e leves. Isso significa que, em um processo de hidroconversão, há uma significativa mudança na curva de destilação do produto em relação à carga, o que também se reflete na densidade do produto. Essa característica não é observada nos processos de hidrotreatamento.

Dentro da classificação de hidroconversão, existem dois tipos de processos: hidrocraqueamento severo, conhecido pela sigla em inglês HCC (*Hydrocracking*), e hidrocraqueamento brando (*Mild Hydrocracking*, MHC). A principal distinção entre eles está no grau de conversão, sendo que no HCC, a conversão está entre 60% e 100%, enquanto que para o MHC, não ultrapassa de 50% (VALAVARASU et al., 2003). Essa diferença é consequência principalmente dos níveis distintos de pressão, o que também leva a um consumo de hidrogênio diferenciado para cada tipo de processo. A Tabela 4.5 apresenta um quadro comparativo entre os dois processos.

Tabela 4.5 – Comparação entre o hidrocraqueamento severo (HCC) e o hidrocraqueamento brando (MHC).

	HCC	MHC
Temperatura de operação (°C)	350 a 450	320 a 450
Pressão (bar)	100 a 250	50 a 100
Velocidade espacial ou LHSV (h ⁻¹)	1,0 a 1,7	0,5 a 1,5
¹ Razão H ₂ /óleo (m ³ /m ³)	1000 a 2000	300 a 700
² Conversão (% mássica)	60 a 100	25 a 50
Investimento inicial	muito alto	Plantas de hidrodessulfurização ou hidrotratamento podem ser adaptadas
Custo de operação	alto	baixo
Tipo de catalizador	altamente ácido	menos ácido
Qualidade do produto	Alta qualidade devido à alta pressão de operação	Qualidade menor devido à menor pressão de operação

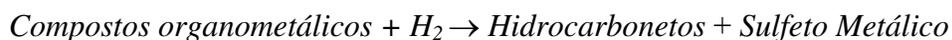
¹Volume de H₂ nas condições normais de temperatura e pressão. ²Conversão definida como o percentual da carga com ponto de ebulição verdadeiro (PEV) acima de 380°C que é craqueado. Fonte: VALAVARASU et al. (2003).

Segundo AFONSO et al. (1997), os catalisadores empregados no hidrotratamento de óleo são à base de Mo (ou W) com Ni (ou Co), sendo que estes favorecem principalmente as seguintes reações:

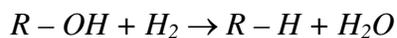
- Saturação de olefinas



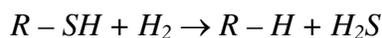
- Hidrodemetalização



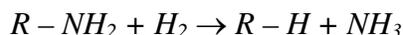
- Hidrodesoxigenação



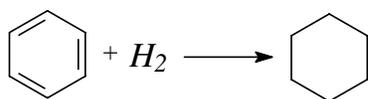
- Hidrodessulfurização



- Hidrodesnitrogenação



- Hidrogenação de aromáticos



As duas últimas reações são as que exigem uma maior severidade de condições operacionais do processo para ocorrerem em grandes extensões. Por isso, em unidades projetadas com a finalidade principal de remoção de enxofre, os chamados HDS, não há grande remoção de nitrogênio, nem conversão de aromáticos em grandes extensões. Já no processo de HCC, existe a remoção intensa de nitrogênio, com a abertura de anéis aromáticos.

4.1.2 Descrição do processo de coqueamento retardado (etapa reacional)

A carga da unidade, também denominada “carga fresca”, primeiramente, passa por uma bateria de permutadores de calor com o objetivo de aquecê-la aproveitando o calor de correntes circulantes intermediárias. Após ser aquecida, a carga é bombeada para o fundo da fracionadora principal, também conhecida como torre combinada, onde se junta com o reciclo natural, dando origem à denominada carga combinada, Figura 4.2. Esse reciclo natural, em que predominam frações mais pesadas do gasóleo pesado, possui diversas funções como:

- Aquecimento da carga fresca.
- Controle da qualidade de coque formado.
- Controle da qualidade do gasóleo pesado enviado ao craqueamento catalítico.
- Controle do rendimento de frações enviadas ao *pool* de diesel.

Devido a grande importância do reciclo, este é utilizado no cálculo de uma das mais importantes variáveis operacionais do processo, a razão de reciclo, como mostrado na Equação 4:

$$RR = \frac{CC - CF}{CF} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

RR : Razão de Reciclo, %.

CC : Vazão de Carga Combinada.

CF : Vazão de Carga Fresca.

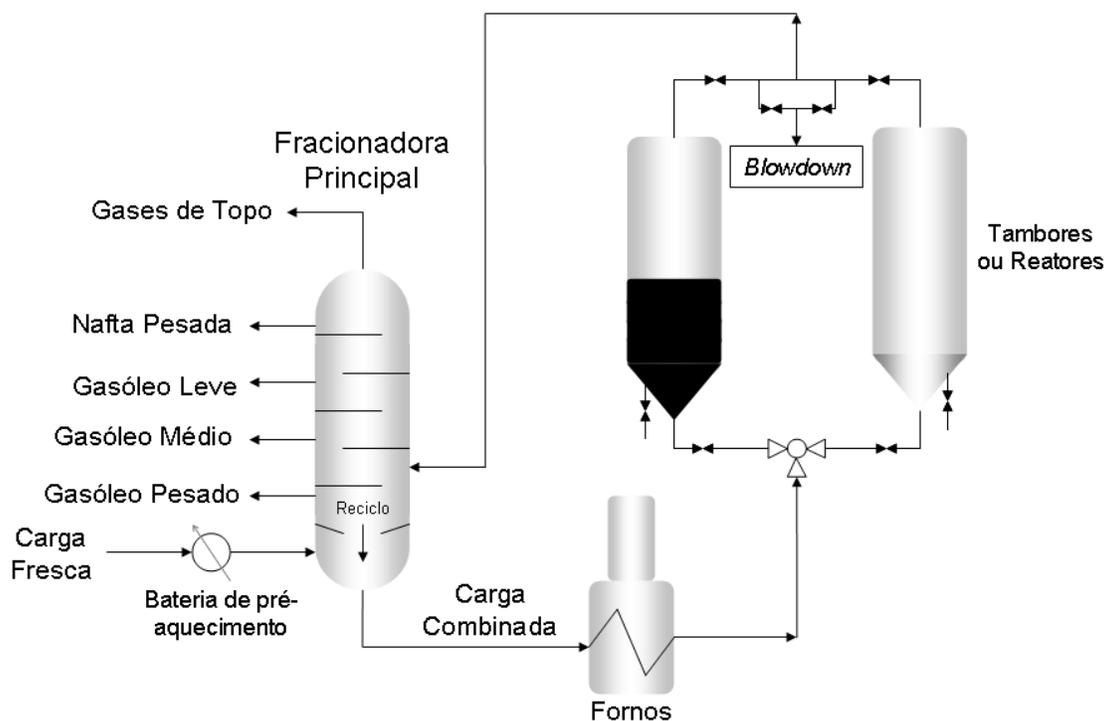


Figura 4.2 – Esquema simplificado do processo de coqueamento retardado.

A carga combinada deixa o fundo da torre fracionadora principal para ser bombeada em direção aos fornos da unidade. Devido à possibilidade de presença de finos de coque na carga combinada, o que pode danificar a bomba de retirada de fundo da torre, existe um sistema de filtros localizado logo abaixo da fracionadora, com o objetivo de eliminar esse problema.

Já nos fornos de coque, os hidrocarbonetos recebem a energia necessária para que ocorram as reações de craqueamento térmico. Essa etapa do processo demanda um controle rigoroso, uma vez que não se deseja que ocorra a formação de coque dentro dos tubos dos fornos. Isso porque a deposição prematura de coque nas serpentinas pode representar perdas milionárias por lucro cessante durante os processos de descarbonização dos fornos.

O controle do coqueamento é feito através do acompanhamento da carga térmica fornecida, temperatura dos hidrocarbonetos na saída dos fornos (TS), injeção de água ou vapor nos passes do forno e seleção de cargas a serem processadas na unidade.

A TS também é uma variável operacional de grande importância, por exercer influência no perfil de rendimentos da unidade. Além disso, ela está fortemente relacionada com a qualidade do coque, principalmente quanto ao VCM.

Saindo dos fornos, os hidrocarbonetos seguem para os reatores ou tambores de coque pela linha de transferência. Cada forno alimenta dois reatores, assim, caso a unidade possua 4 tambores, são necessários 2 fornos. Dessa forma, enquanto um reator é alimentado, o outro passa pelas etapas mostradas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Etapas de um ciclo do reator de coque.

Etapa	Descrição
Switch	Troca do reator que irá receber a carga
Purga	Remoção de hidrocarbonetos leves ligados às macromoléculas de coque
Resfriamento	Envio de água para os reatores, resfriando-os gradativamente
Drenagem	Remoção de água pelo fundo dos reatores
Abertura do reator	Abertura manual ou automatizada dos flanges de topo e fundo
Descoqueamento	Remoção mecânica do coque formado no interior dos reatores
Flangeamento	Recolocação dos flanges
Purga e teste com vapor	Remoção de ar dos reatores e teste de estanqueidade
Aquecimento	Aquecimento de um reator utilizando os vapores efluentes que deixam o reator que está sendo alimentado

Dentro do tambor que está sendo alimentado, há formação progressiva de coque a partir do fundo do reator. O fluxo é mantido devido ao aparecimento de canais que permitem a passagem de material (ELLIS e HARDIN, 1993). Os vapores efluentes dos tambores são então enviados à torre fracionadora principal, onde ocorre a separação nos seguintes produtos: produto de topo, nafta pesada de coque (NPK), gasóleo leve (GOLK), gasóleo médio (GOMK), gasóleo pesado (GOPK). Por fim, o produto de topo é enviado à área de recuperação de gases que é descrita a seguir.

4.1.3 Descrição do processo de recuperação de gases

A área de recuperação de gases (Figura 4.3) pertencente a uma unidade de coqueamento retardado tem como objetivo o fracionamento entre gás combustível (GC), predominantemente metano e etano, GLP, predominantemente moléculas contendo de 3 a 4

átomos de carbono, e Nafta Leve de Coque (NLK) produzidos na etapa de reacional do processo de coqueamento retardado.

Estes componentes, após passarem pelo condensador de topo da torre fracionadora principal, são enviados ao vaso de topo dessa torre. Então, a corrente gasosa produzida é comprimida e resfriada antes de ser enviada ao vaso de alta pressão. Saindo do vaso de alta pressão, os gases são postos em contato com o líquido de absorção (NLK) na torre absorvedora primária. Essa primeira etapa de absorção tem como objetivo remover as moléculas pertencentes à faixa do GLP da fase gasosa, fazendo-se uso da maior afinidade da NLK pelas moléculas com 3 ou mais carbonos, quando comparadas às moléculas de metano, etano e eteno.

A corrente gasosa que deixa o topo da absorvedora primária (rica em GC) ainda passa por uma segunda torre absorvedora (absorvedora secundária), que tem como finalidade principal aumentar a eficiência de recuperação de GLP, através do fluxo contracorrente entre a corrente gasosa e a Nafta Pesada de Coque (NPK) proveniente da torre fracionadora principal. Além disso, essa segunda etapa de absorção também contribui para a remoção de eventuais resíduos de NLK que possam ser arrastados pelo GC. Então, o GC com um baixo teor de moléculas com 3 ou mais carbonos (C3+) deixa a área de fracionamento de gases e é enviado ao anel de gás da refinaria para ser utilizado como combustível nos fornos de diferentes unidades de processo.

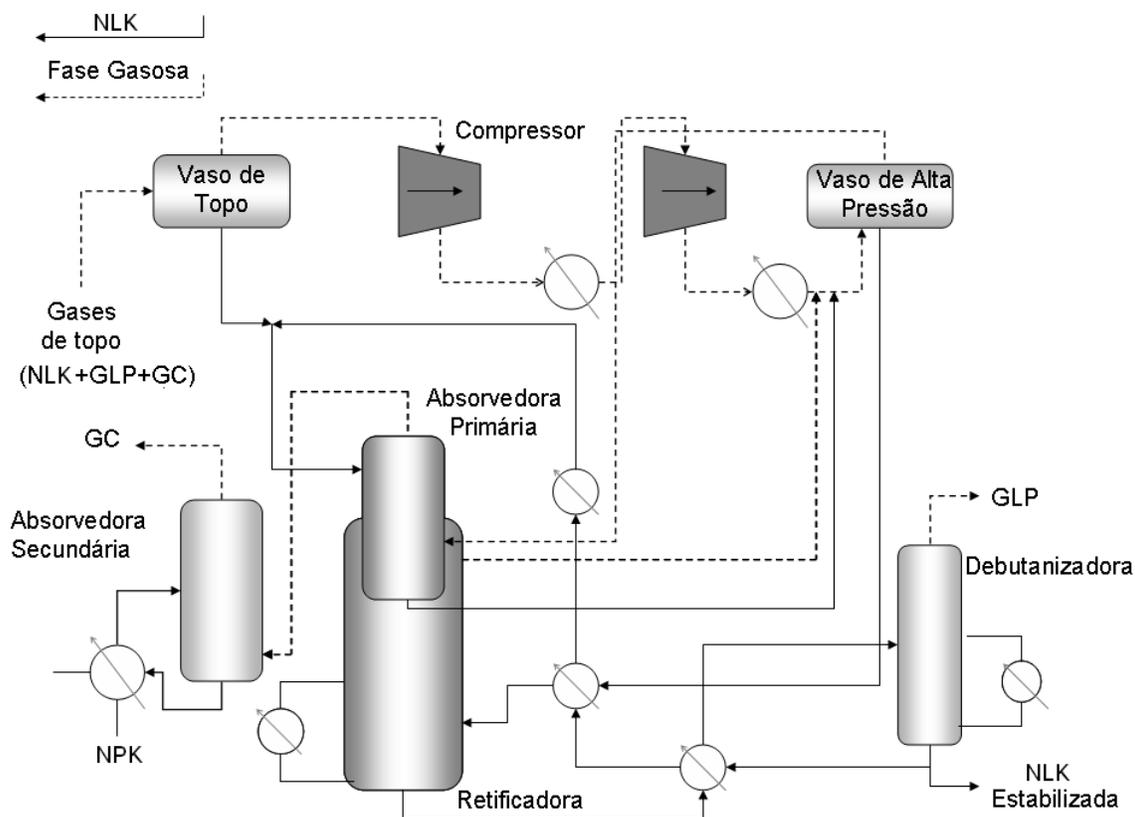


Figura 4.3 - Esquema Simplificado da Área de Recuperação de Gases da Unidade de Coqueamento Retardado.

O produto de fundo da absorvedora primária, constituído por uma corrente de NLK rica em moléculas de GLP, é enviado ao vaso de alta pressão. Então, a fase líquida do vaso de alta pressão é enviada à torre retificadora para a remoção do GC absorvido pela NLK e, em seguida, é enviada à Torre Debutanizadora. O GC retificado também é encaminhado ao vaso de alta pressão, retornando posteriormente à torre absorvedora primária.

A torre debutanizadora tem como função fazer o fracionamento entre o GLP e a NLK, sendo o GLP produto de topo que, após passar por um processo de tratamento para remoção de enxofre, é enviado às esferas de armazenamento para ser comercializado.

No caso da NLK de coque estabilizada (fundo da debutanizadora), parte dessa corrente é recirculada no sistema, juntando-se à NLK proveniente do vaso de topo da fracionadora principal com o objetivo de aumentar a eficiência do processo através do aumento do gradiente de concentração entre o líquido de absorção e o gás. Isso porque a

NLK recirculada possui um baixo teor de moléculas na faixa do GLP e conseqüentemente possui alto poder de absorção. A outra parte da NLK estabilizada deixa a área de fracionamento de gases, sendo incorpora à carga do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado.

A eficiência do processo pode ser monitorada através do teor de moléculas com 3 ou mais carbonos no GC que deixa o topo da absorvedora secundária (C3+), ou seja, quanto menor este teor, maior a eficiência. Como o valor comercial do GLP é significativamente maior que o valor de GC, a rentabilidade da unidade está diretamente ligada ao grau de recuperação de GLP.

4.2 OBJETIVOS

Este capítulo tem como objetivo geral a aplicação de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), um tipo específico de planejamento experimental, para a otimização de diferentes etapas do processo de coqueamento retardado. Na primeira parte do capítulo, através da aplicação do simulador de processo DC-SIM, foram geradas equações polinomiais simples para a previsão de rendimentos dos produtos da unidade na etapa reacional. Utilizando estas equações, curvas de nível foram obtidas, as quais auxiliam na análise do comportamento da unidade frente a modificações nas condições de operação. Estes modelos também podem ser incorporados a programas computacionais aplicados à otimização global da refinaria, uma vez que são equações polinomiais de fácil implementação. Além disso, como será visto adiante, foi feita a avaliação da dependência dos resultados das simulações em função das condições de operação utilizadas na calibração do simulador.

A segunda parte do capítulo tem como objetivo a realização de planejamentos experimentais com configuração estrela para a maximização da recuperação de moléculas na faixa de destilação do GLP nas áreas de fracionamento de gases das duas unidades de coqueamento retardado da Replan. Isso significa identificar o ponto de operação que propicie a mínima concentração de moléculas com três ou mais carbonos no GC. Atualmente, o Brasil é importador de GLP, assim deve-se considerar importância estratégica de se aumentar a produção deste produto.

4.3 METODOLOGIA

4.3.1 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Neste capítulo, ao invés de aplicar um planejamento em 2 níveis (2^n), como no caso do Capítulo 3, foram construídos delineamentos com um número maior de níveis. Isso porque foram ajustados, agora, modelos de segunda ordem.

No Capítulo 3, para o caso de duas variáveis independentes foram ajustados modelos lineares com interação, os quais contêm 4 parâmetros. Assim, foram necessários experimentos replicados em 4 diferentes combinações de níveis (2^2 ensaios), como mostrado na Figura 4.4. Isso porque, para o ajuste do modelo, o número mínimo de níveis experimentais deve ser no mínimo igual ao número de coeficientes do modelo.

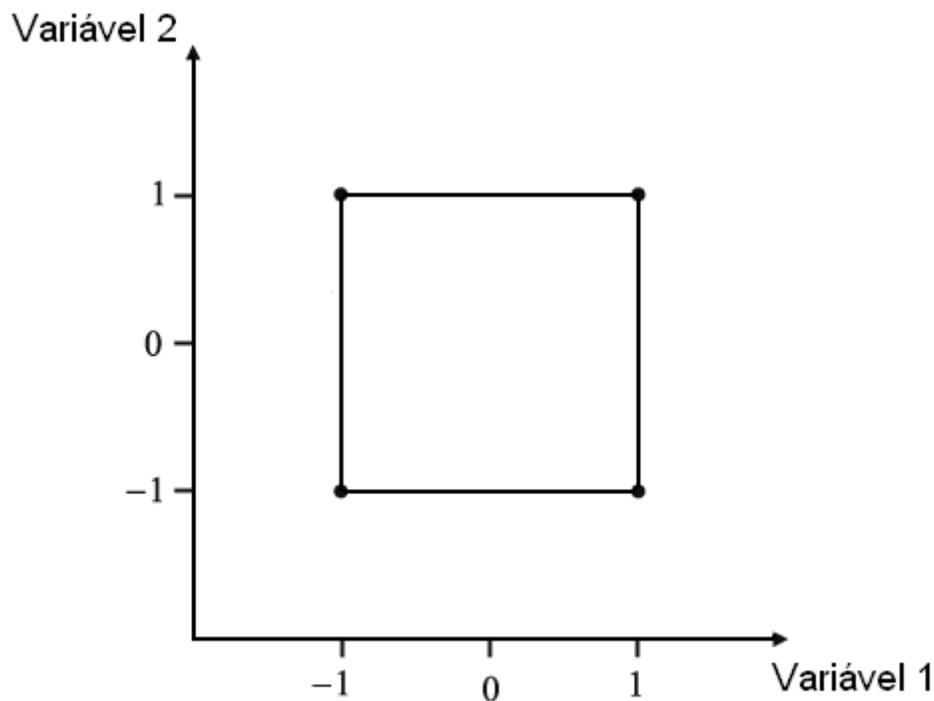


Figura 4.4 - Planejamento fatorial 2^n para duas variáveis independentes.

Entretanto, para o ajuste de modelos de segunda ordem, como existe um número maior de parâmetros, é necessária a realização de experimentos em mais alguns níveis. Esta ampliação de níveis pode ser feita de várias formas, sendo a mais comum, a construção do chamado Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (RODRIGUES e IEMMA, 2005), também conhecido como planejamento em estrela. O modelo de segunda ordem com 2 fatores (2 variáveis independentes) é mostrado na Equação 4.2.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (4.2)$$

onde,

y : variável dependente ou resposta.

x_{ij} : variáveis independentes.

b_i , b_j e b_{ij} : coeficientes do modelo.

Tomando como base a Equação 4.2, b_0 representa a média das respostas obtidas dentro do planejamento. O coeficiente b_1 está relacionado com o efeito de primeira ordem da variável independente 1 sobre a resposta. O coeficiente b_{11} representa o efeito quadrático da variável independente 1 e o coeficiente b_{12} pode ser entendido como o nível de interação entre as variáveis independentes 1 e 2.

Verifica-se que o modelo possui seis parâmetros e o planejamento 2^2 possui apenas 4 diferentes combinações de níveis. No DCCR, então, para que seja possível o ajuste dos coeficientes deste modelo, complementa-se o planejamento 2^n com os chamados pontos axiais, representados na Figura 4.5. O número de ensaios adicionais relativos aos pontos axiais é igual a $2n$ (n é o número de fatores). Neste tipo de planejamento, as repetições dos ensaios para a estimativa do erro padrão dos coeficientes do modelo são realizadas no centro da faixa experimental estudada, nos denominados pontos centrais.

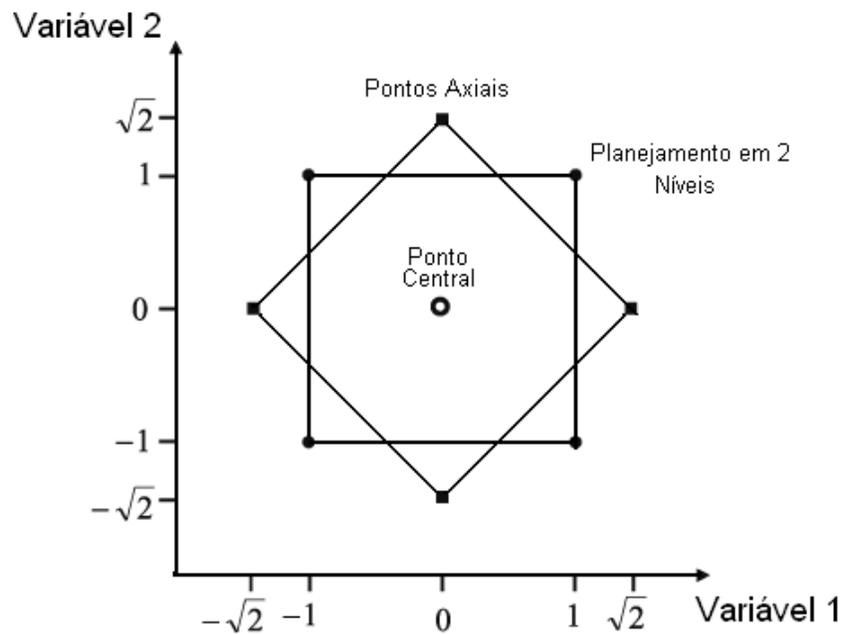


Figura 4.5 - Planejamento em estrela para 2 fatores.

Nota-se que, para a realização de um planejamento estrela, basta acrescentar ao planejamento 2^n um planejamento idêntico, porém rotacionado 45° em relação à orientação de partida. Para este tipo de planejamento com duas variáveis, obtêm-se agora nove níveis diferentes, sendo que os pontos estão sobre uma circunferência de raio $\sqrt{2}$ (em unidades codificadas) com centro no ponto central. A distância entre os pontos centrais e os demais pontos do planejamento é calculada através da Equação 4.3.

$$\alpha = (2)^{n/4} \quad (4.3)$$

onde,

n : número de fatores.

α : valor codificado da variável independente no ponto axial, .

Os ensaios experimentais seguindo a configuração de um planejamento em estrela com duas variáveis (e três pontos centrais) devem ser realizados de acordo com os níveis codificados das variáveis independentes mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Planejamento estrela com 2 variáveis e 3 pontos centrais.

Ensaio	x_1	x_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

É importante salientar que, quando modelos lineares ajustados a partir de planejamentos em dois níveis não representarem satisfatoriamente o sistema em estudo, pode-se testar o ajuste de modelos de segunda ordem. Para isso, basta ampliar o planejamento inicial com a adição dos pontos axiais. Neste caso, os ensaios replicados devem já ser realizados no ponto central.

Também deve se destacar a importância de se prever a necessidade de ampliação de um planejamento fatorial 2^n , já que, se forem escolhidos os pontos +1 e -1 como os limites de operação do sistema em estudo, caso o modelo de primeira ordem não se ajuste bem aos dados experimentais, não será possível a adição dos pontos axiais para o teste do modelo de segunda ordem, uma vez que os pontos axiais são feitos em níveis mais extremos das variáveis independentes.

Para o caso de um DCCR com 3 variáveis independentes, o valor de α obtido a partir da Equação 4.3 é igual a 1,68, representando o raio de uma esfera com ponto central nas coordenadas (0,0,0). Neste caso, a configuração do planejamento mostrada na Figura 4.5 passaria a ser representada pela Figura 4.6, onde os pontos axiais aparecem como projeções no centro das faces de um cubo. Os pontos -1 e +1 estão posicionados nos vértices deste cubo.

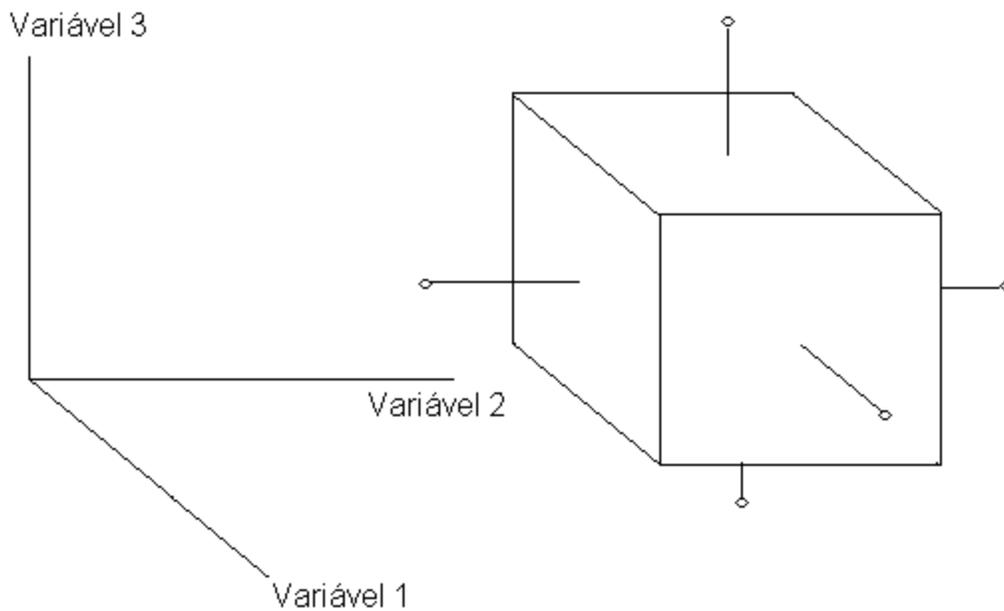


Figura 4.6 - Planejamento em estrela para 3 fatores.

Neste caso, um DCCR com 3 variáveis independentes e 3 pontos centrais deve ser realizado conforme os níveis codificados das variáveis independentes mostrados na Tabela 4.8.

Em alguns casos, como neste trabalho, a metodologia é aplicada em estudos que utilizam ferramentas computacionais (RODRIGUES, 1993; SIMPSON et al., 1997). Nesta situação, as repetições no ponto central perdem o sentido, pois não existem erros experimentais envolvidos.

Tabela 4.8 – DCCR com 3 variáveis e 3 pontos centrais.

Ensaio	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Para o caso de 3 variáveis independentes a Equação 4.2 ganha a forma da Equação 4.4.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (4.4)$$

4.3.2 Metodologia aplicada para a obtenção dos rendimentos de produtos do processo de coqueamento retardado (etapa reacional) via simulação

Esta etapa do trabalho foi realizada utilizando-se o simulador comercial do processo de coqueamento retardado, denominado DC-SIM[®] desenvolvido pela empresa KBC. Essa ferramenta foi escolhida devido a sua intensa utilização na análise de processo da Replan. Neste caso, mesmo com o auxílio da metodologia de planejamento experimental, a qual exige um número reduzido de experimentos para a obtenção de

modelos, devido aos custos envolvidos, seria inviável a realização de experimentos na planta nas diferentes condições operacionais requeridas.

Nesta etapa, foram levantados modelos empíricos para a previsão dos rendimentos dos produtos (GC, GLP, NLK, NPK, GOLK, GOMK, GOPK e CQ) em função das condições operacionais.

Para o ajuste de modelos de segunda ordem, foram realizadas simulações seguindo a configuração de DCCR's, em que as seguintes variáveis de processo foram escolhidas como variáveis independentes:

- Vazão de carga fresca (CF);
- Razão de reciclo (RR);
- Temperatura de saída dos fornos (TS);

Essa escolha foi feita com base na importância que cada uma destas variáveis operacionais possui no processo de coqueamento retardado. Pelos motivos já apresentados, as variáveis RR e TS são frequentemente ajustadas em função da campanha desejada. Já a CF, apesar de não sofrer alteração freqüente, está relacionada à carga térmica do processo e também ao tempo de residência no interior dos fornos e tambores, o que pode ter influência no rendimento de produtos da unidade.

Além destes efeitos, o aumento da carga processada implica na diminuição do tempo do ciclo do processo, o que pode acarretar em algumas conseqüências listadas abaixo, as quais não fazem parte do escopo deste trabalho.

- Coque de pior qualidade, com elevação do VCM.
- Maior velocidade dos gases no interior dos tambores, o que leva a um aumento da tendência de arraste de finos de coque para a fracionadora principal.
- Redução do tempo de vida útil dos tambores devido à maior freqüência de oscilações térmicas.

Como existem 3 variáveis independentes, os planejamentos foram realizados de acordo com a combinação de níveis mostrada na Tabela 4.8 sendo que os pontos centrais foram excluídos por se tratar de simulações computacionais.

O simulador utilizado tem sua interface em Excel[®] e possui em seu interior diversos parâmetros que são ajustados a partir de dados operacionais da planta. Por isso, o bom desempenho dessa ferramenta é dependente de sua calibração com dados reais de processo. Assim, neste trabalho foi feita a avaliação da dependência dos resultados fornecidos pelo simulador em relação à calibração do simulador.

Como será visto adiante, essa avaliação foi realizada comparando-se os modelos polinomiais de segunda ordem obtidos no planejamento experimental quando diferentes dados de processo foram utilizados para a calibração do simulador.

4.3.3 Metodologia aplicada na otimização da área de recuperação de gases

Diferentemente do item 4.3.2, no qual se fez uso de simulações, o estudo de otimização da área de fracionamento de gases foi feito realizando-se experimentos na planta industrial. Primeiramente, para a identificação das variáveis a serem exploradas, foi feito um levantamento das condições de operação de diversos equipamentos, incluindo torres, bombas e permutadores de calor.

Para a otimização da torre absorvedora primária, foram consideradas as seguintes variáveis operacionais: temperatura de absorção, vazão do líquido de absorção e pressão de operação. Para maior eficiência do sistema, sabe-se de antemão que é necessário operar-se com a mínima temperatura de absorção possível, aumentando-se a vazão do líquido de absorção e pressão até seus limites superiores.

Dentre as variáveis acima citadas, apenas a vazão do líquido de absorção possuía flexibilidade para otimização e por essa razão foi incluída no estudo estatístico através da vazão de NLK estabilizada (Q_{LN}) enviada à torre absorvedora primária. Isso porque a pressão de operação estava limitada pela pressão de operação dos reatores de coqueamento e a temperatura do líquido de absorção já estava em seu patamar mínimo devido aos limites de operação do permutador responsável pelo resfriamento da NLK.

Além das variáveis diretamente relacionadas à torre absorvedora primária, a temperatura de fundo da torre retificadora (T_B) é de vital importância para a eficiência do processo visto que, através desta temperatura, pode-se controlar o teor de GLP na corrente gasosa que retorna ao vaso de alta pressão. Como havia flexibilidade de condição de operação nesse ponto da torre, essa variável operacional também foi incluída no estudo

estatístico. A eficiência do processo foi acompanhada pelo teor de moléculas com mais de 3 carbonos (C3+) na corrente gasosa de saída da torre absorvedora secundária, visto que, quanto maior esse teor, maior a perda de GLP para GC.

Uma vez identificadas as variáveis a serem estudadas, foi elaborado um DCCR com 2 variáveis independentes e 3 pontos centrais, conforme a Tabela 4.7. A variável dependente estudada foi o C3+ e as variáveis independentes foram a T_B e Q_{LN} .

Para a realização desse tipo de planejamento foram necessários 11 testes, sendo 3 réplicas no ponto central da faixa de operação estudada e 8 testes em diferentes combinações respeitando a geometria do planejamento. Os testes foram realizados dentro do período de aproximadamente 1 mês, sendo que o acompanhamento da composição do GC nas condições estudadas foi feito utilizando-se as amostragens de rotina de produção realizadas na unidade.

A partir dos resultados obtidos, foram ajustados modelos polinomiais de segunda ordem conforme a Equação 4.2, para a predição do teor de C3+ na corrente gasosa de saída da torre absorvedora secundária.

4.4 RESULTADOS

4.4.1 Resultados relativos à obtenção do rendimento de produtos do processo de coqueamento retardado (etapa reacional)

Os resultados das simulações realizadas no DC-SIM[®] são mostrados na Tabela 4.9. Essas simulações foram feitas seguindo as combinações mostradas na Tabela 4.8, excluindo as duas últimas linhas. A calibração do simulador foi feita com os resultados de uma condição de operação típica da unidade.

Na Tabela 4.9, os valores das variáveis independentes são colocados em seus níveis codificados. Nas colunas de rendimentos, são colocados os valores das variáveis dependentes estudadas (respostas). Os rendimentos de CQ e GC são mássicos. Já os demais rendimentos são volumétricos. Observa-se, através dos resultados mostrados, que a soma dos rendimentos das frações com possibilidade de serem incorporadas ao *pool* de óleo diesel (NPK, GOLK e GOMK) fica em torno de 45% da carga. Considerando-se a grande

diferença de preço entre diesel e óleo combustível, este rendimento torna o processo de coqueamento retardado bastante lucrativo no contexto brasileiro.

Ainda através da Tabela 4.9, verifica-se que cerca de 6% da carga (em volume) é convertida em GLP o que torna a otimização da área de recuperação de gases das unidades de coqueamento retardado fundamental para o aproveitamento do seu potencial gerador de GLP, contribuindo, juntamente com as unidades de FCC, para o abastecimento do produto no país. Como podem ser vistos, os resultados da Tabela 4.9 apontam para uma grande variação no rendimento de GOPK, conforme as condições de operação da unidade. Esse comportamento será mais bem detalhado através da análise sobre curvas de nível feita adiante. Os rendimentos mássicos de CQ ficaram na faixa de 24%, um pouco abaixo do observado na planta.

Tabela 4.9 – Resultado das simulações.

Simulação	CF	RR	TS	Rendimento (%)							
				GC	GLP	NLK	NPK	GOLK	GOMK	GOPK	CQ
1	-1	-1	-1	3,81	6,06	14,96	3,65	15,06	25,72	20,75	23,83
2	1	-1	-1	3,82	6,08	14,96	3,66	15,16	25,97	20,18	24,04
3	-1	1	-1	4,05	6,45	16,30	3,95	16,20	27,19	16,38	24,15
4	1	1	-1	4,07	6,48	16,32	3,97	16,33	27,44	15,71	24,40
5	-1	-1	1	3,79	6,04	15,02	3,65	14,97	25,45	21,37	23,55
6	1	-1	1	3,79	6,03	14,96	3,65	15,03	25,69	20,94	23,75
7	-1	1	1	4,03	6,42	16,35	3,94	16,10	26,92	17,09	23,83
8	1	1	1	4,03	6,42	16,31	3,95	16,18	27,17	16,54	24,07
9	-1,68	0	0	3,93	6,25	15,71	3,80	15,59	26,28	18,97	23,76
10	1,68	0	0	3,94	6,27	15,67	3,82	15,74	26,70	18,02	24,14
11	0	-1,68	0	3,71	5,90	14,45	3,54	14,61	25,13	22,48	23,68
12	0	1,68	0	4,11	6,55	16,70	4,03	16,53	27,60	15,16	24,22
13	0	0	-1,68	3,95	6,29	15,66	3,82	15,75	26,70	17,96	24,19
14	0	0	1,68	3,91	6,22	15,70	3,80	15,56	26,27	19,11	23,70
15	0	0	0	3,93	6,25	15,66	3,80	15,65	26,49	18,55	23,95

A partir dos dados da Tabela 4.9, para cada resposta foi ajustado um modelo com a forma da Equação 4.4. Os coeficientes de cada modelo de rendimento, juntamente com seus erros padrão e os parâmetros estatísticos t e p, são mostrados nas Tabelas 4.10 a 4.17. Nestas tabelas, o coeficiente b_0 representa a média dos rendimentos em todos os ensaios. Os índices 1, 2 e 3 dos coeficientes referem-se à CF, RR e TS, respectivamente.

Os valores dos erros padrão foram determinados pela soma quadrática residual uma vez que, como se trata de simulações, não faz sentido o cálculo do erro puro associado aos erros inerentes a um experimento.

A 95% de confiança, um coeficiente é estatisticamente significativo quando o valor de p é menor que 0,05. Nos casos em que um determinado coeficiente do modelo é estatisticamente significativo, pode-se verificar que a ordem de grandeza do erro padrão é bastante menor que a ordem de grandeza do coeficiente. Além disso, como o valor de t calculado é determinado pela divisão do coeficiente pelo erro padrão, quanto mais importante o coeficiente, maior o seu valor de t . Quando esse valor de t calculado for maior que o valor tabelado (considerando o grau de liberdade e o nível de confiança considerado), o coeficiente deve ser considerado significativo.

Tomando como exemplo a Tabela 4.10, que mostra os coeficientes ajustados para o modelo de rendimento mássico de produção de GC, verifica-se que o coeficiente a_{33} é o único não estatisticamente significativo a 95% de confiança, uma vez que o valor de p é maior que 0,05. O valor de t tabelado para esse nível de confiança (considerando o grau de liberdade igual a 5) é igual a 2,57, que é maior que o valor calculado.

Quando um coeficiente não é estatisticamente significativo, retirá-lo do modelo não deve trazer consequências negativas na qualidade de previsão do modelo. Sendo alguns coeficientes não significativos eliminados, o valor de R^2 tende a ser levemente reduzido, o que não significa uma pior qualidade do modelo. Isso se deve apenas ao fato de o modelo possuir um menor número de coeficientes disponíveis para serem ajustados aos dados. Neste trabalho, devido à baixa influência da retirada dos coeficientes não significativos sobre a qualidade de previsão dos modelos, todos os coeficientes foram considerados.

Tabela 4.10 – Coeficientes ajustados para o modelo de rendimento de GC.

	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	p
b₀	3,92529	0,00088	4477,15	0,00000
a₁	0,00299	0,00024	12,53	0,00006
a₁₁	0,00230	0,00036	6,42	0,00136
a₂	0,12077	0,00024	506,08	0,00000
a₂₂	-0,00569	0,00036	-15,87	0,00002
a₃	-0,01298	0,00024	-54,39	0,00000
a₃₃	0,00083	0,00036	2,33	0,06747
a₁₂	0,00191	0,00031	6,13	0,00167
a₁₃	-0,00321	0,00031	-10,30	0,00015
a₂₃	-0,00136	0,00031	-4,37	0,00722

Tabela 4.11 – Coeficientes ajustados para o modelo de rendimento de GLP.

	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	p
b₀	6,25009	0,00138	4531,43	0,00000
a₁	0,00476	0,00038	12,69	0,00005
a₁₁	0,00368	0,00056	6,52	0,00127
a₂	0,19514	0,00038	519,80	0,00000
a₂₂	-0,00861	0,00056	-15,26	0,00002
a₃	-0,02048	0,00038	-54,54	0,00000
a₃₃	0,00133	0,00056	2,35	0,06527
a₁₂	0,00304	0,00049	6,19	0,00160
a₁₃	-0,00506	0,00049	-10,32	0,00015
a₂₃	-0,00209	0,00049	-4,26	0,00805

Tabela 4.12 – Coeficientes ajustados para o modelo de rendimento de NLK.

	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	p
b₀	15,66293	0,00390	4013,83	0,00000
a₁	-0,01181	0,00106	-11,12	0,00010
a₁₁	0,01074	0,00160	6,73	0,00110
a₂	0,67161	0,00106	632,32	0,00000
a₂₂	-0,03156	0,00160	-19,78	0,00001
a₃	0,01157	0,00106	10,90	0,00011
a₃₃	0,00542	0,00160	3,40	0,01931
a₁₂	0,00640	0,00139	4,61	0,00578
a₁₃	-0,01553	0,00139	-11,19	0,00010
a₂₃	-0,00275	0,00139	-1,98	0,10436

Tabela 4.13 – Coeficientes ajustados para o modelo de rendimento de NPK.

	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	p
b₀	3,80449	0,00084	4512,21	0,00000
a₁	0,00447	0,00023	19,46	0,00001
a₁₁	0,00210	0,00035	6,10	0,00172
a₂	0,14873	0,00023	648,06	0,00000
a₂₂	-0,00690	0,00035	-20,01	0,00001
a₃	-0,00649	0,00023	-28,30	0,00000
a₃₃	0,00097	0,00035	2,81	0,03735
a₁₂	0,00164	0,00030	5,46	0,00280
a₁₃	-0,00309	0,00030	-10,30	0,00015
a₂₃	-0,00084	0,00030	-2,79	0,03831

Tabela 4.14 – Coeficientes ajustados para o modelo de rendimento de GOLK.

	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	p
b₀	15,64718	0,00405	3863,60	0,00000
a₁	0,04559	0,00110	41,36	0,00000
a₁₁	0,00648	0,00166	3,91	0,01128
a₂	0,57152	0,00110	518,47	0,00000
a₂₂	-0,02655	0,00166	-16,03	0,00002
a₃	-0,05719	0,00110	-51,88	0,00000
a₃₃	0,00268	0,00166	1,62	0,16703
a₁₂	0,00655	0,00144	4,55	0,00613
a₁₃	-0,01007	0,00144	-7,00	0,00092
a₂₃	-0,00375	0,00144	-2,60	0,04803

Tabela 4.15 – Coeficientes ajustados para o modelo de rendimento de GOMK.

	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	p
b₀	26,48971	0,00796	3328,98	0,00000
a₁	0,12473	0,00217	57,59	0,00000
a₁₁	-0,00059	0,00325	-0,18	0,86349
a₂	0,73515	0,00217	339,43	0,00000
a₂₂	-0,04415	0,00325	-13,57	0,00004
a₃	-0,13147	0,00217	-60,70	0,00000
a₃₃	-0,00170	0,00325	-0,52	0,62312
a₁₂	0,00077	0,00283	0,27	0,79514
a₁₃	-0,00030	0,00283	-0,11	0,91969
a₂₃	0,00133	0,00283	0,47	0,65933

Tabela 4.16 – Coeficientes ajustados para o modelo de rendimento de GOPK.

	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	p
b₀	18,55363	0,02214	838,07	0,00000
a₁	-0,27842	0,00603	-46,20	0,00000
a₁₁	-0,02127	0,00905	-2,35	0,06561
a₂	-2,18362	0,00603	-362,38	0,00000
a₂₂	0,09399	0,00905	10,38	0,00014
a₃	0,35497	0,00603	58,91	0,00000
a₃₃	-0,00629	0,00905	-0,70	0,51792
a₁₂	-0,02868	0,00787	-3,64	0,01487
a₁₃	0,03342	0,00787	4,25	0,00813
a₂₃	0,02055	0,00787	2,61	0,04766

Tabela 4.17 – Coeficientes ajustados para o modelo de rendimento de CQ.

	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	p
b₀	23,94875	0,00787	3043,86	0,00000
a₁	0,11250	0,00214	52,53	0,00000
a₁₁	0,00153	0,00322	0,48	0,65400
a₂	0,15925	0,00214	74,36	0,00000
a₂₂	0,00079	0,00322	0,25	0,81590
a₃	-0,14991	0,00214	-70,00	0,00000
a₃₃	-0,00107	0,00322	-0,33	0,75363
a₁₂	0,00999	0,00280	3,57	0,01605
a₁₃	-0,00324	0,00280	-1,16	0,29952
a₂₃	-0,01036	0,00280	-3,70	0,01395

A qualidade do ajuste dos modelos foi avaliada através da Análise de Variância (ANOVA). Na Tabela 4.18, todas as ANOVAS dos modelos foram reunidas de forma a facilitar uma análise global da qualidade dos ajustes. Observa-se que todos os modelos de rendimento ajustaram-se muito bem aos dados. Comparando os valores das somas quadráticas devido à regressão com as somas quadráticas totais, verifica-se que estas são praticamente iguais, ou seja, as somas quadráticas residuais estão próximas de zero. Isso implica em valores de R^2 muito próximos de 1 e valores de F calculados expressivamente maiores que o valor de F tabelado (4,77). Destaca-se aqui que esta qualidade de ajuste só é observada em trabalhos computacionais que não possuem o termo relativo ao erro puro.

Tabela 4.18 – ANOVA para os modelos de rendimento de produtos.

Fonte de Variação	Variável Dependente	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média Quadrática	F _{Calculado}
Regressão	GC (%)	0,20	9	0,02	28100
	GLP (%)	0,53	9	0,06	30467
	NLK (%)	6,18	9	0,69	44593
	NPK (%)	0,30	9	0,03	46932
	GOLK (%)	4,55	9	0,51	30437
	GOMK (%)	7,85	9	0,87	13617
	GOPK (%)	68,05	9	7,56	15247
	CQ (%)	0,83	9	0,09	1469
Resíduos	GC (%)	$4,00 \times 10^{-6}$	5	$8,00 \times 10^{-7}$	
	GLP (%)	$9,62 \times 10^{-6}$	5	$1,92 \times 10^{-6}$	
	NLK (%)	$7,70 \times 10^{-5}$	5	$1,54 \times 10^{-5}$	
	NPK (%)	$3,60 \times 10^{-6}$	5	$7,19 \times 10^{-7}$	
	GOLK (%)	$8,30 \times 10^{-5}$	5	$1,66 \times 10^{-5}$	
	GOMK (%)	$3,20 \times 10^{-4}$	5	$6,41 \times 10^{-5}$	
	GOPK (%)	$2,48 \times 10^{-3}$	5	$4,96 \times 10^{-4}$	
	CQ (%)	$3,13 \times 10^{-4}$	5	$6,26 \times 10^{-5}$	
Total	GC (%)	0,20	14		
	GLP (%)	0,53	14		
	NLK (%)	6,18	14		
	NPK (%)	0,30	14		
	GOLK (%)	4,55	14		
	GOMK (%)	7,85	14		
	GOPK (%)	68,05	14		
	CQ (%)	0,83	14		

A partir dos modelos ajustados, utilizando o programa STATISTICA[®] 8, foram geradas curvas de nível mostrando o comportamento dos rendimentos de produtos em função das condições de operação da unidade, conforme ilustrado nas Figuras 4.7 a 4.14. Para cada produto, as curvas de nível foram construídas variando-se 2 variáveis independentes, fixando-se o valor da terceira variável no nível 0. Primeiramente, fixou-se a variável TS (a) e em seguida fixou-se a variável CF (b).

Pode-se observar que os rendimentos de todos os produtos mostraram-se sensíveis à variação na RR. Com exceção do Gasóleo Pesado de Coque (GOPK), todos os produtos apresentaram tendência de aumento nos seus rendimentos quando se elevou os níveis da razão de refluxo. Como o reciclo interno da torre é feito com parte da fração de GOPK, a elevação da RR significa aumentar o craqueamento térmico do GOPK, uma vez que se dá uma “nova chance” para que as moléculas pertencentes à faixa de destilação do GOPK sejam quebradas. Assim, naturalmente, surgem novas moléculas menores, com faixa de destilação mais leves. Por se tratar de craqueamento térmico, além da quebra de moléculas, ocorre também a formação de coque. Por isso, o rendimento de coque também tende a aumentar conforme se eleva os níveis da RR.

PASSOS (2006) explica como ocorre a formação de coque no interior dos reatores. Segundo o autor, durante o processo de formação de coque, várias reações em cadeia, via radicais livres, se processam. Estas reações são iniciadas pelo craqueamento térmico de estruturas aromáticas simples, dando origem a diferentes radicais, que irão compor os intermediários reativos do processo. Desta forma, paralelamente ao craqueamento térmico de estruturas parafínicas, ocorre a desidrogenação, desalquilação de radicais terminais e o crescimento de uma estrutura polinucleada, por meio de reações de policondensação na fase líquida.

A CF não apresentou uma influência tão pronunciada sobre os rendimentos de produtos como a RR. Analisando as Figura 4.11a e Figura 4.12a, verifica-se que, mantendo-se fixa uma RR, os rendimentos de GOLK e GOMK apresentam uma leve tendência de elevação conforme aumenta-se a CF. Esta análise pode ser feita traçando-se uma linha imaginária paralela ao eixo relativo à CF. Pode-se observar na Figura 4.14a, que o efeito mais significativo da CF foi observado no rendimento de CQ. Para este produto, considerando uma mesma TS (nível 0) e um valor fixo da RR, há uma tendência de elevação no rendimento de coque com o aumento da CF. Este comportamento

aparentemente está associado à diminuição do rendimento de GOPK, ou seja, o aumento do rendimento de CQ ocorre à custa de uma redução no rendimento de GOPK.

Como esperado, o efeito da TS é mais pronunciado no rendimento de CQ, Figura 4.14b. Isso porque essa variável é bastante significativa para a qualidade do coque em termos de materiais voláteis (VCM). Quanto maior a TS, maior o “desprendimento” de compostos voláteis do coque. Isso quer dizer que estes compostos acabam sendo incorporados à corrente de GOPK. Assim, como mostrado na Figura 4.13b, há uma elevação no rendimento de GOPK conforme se aumenta a TS.

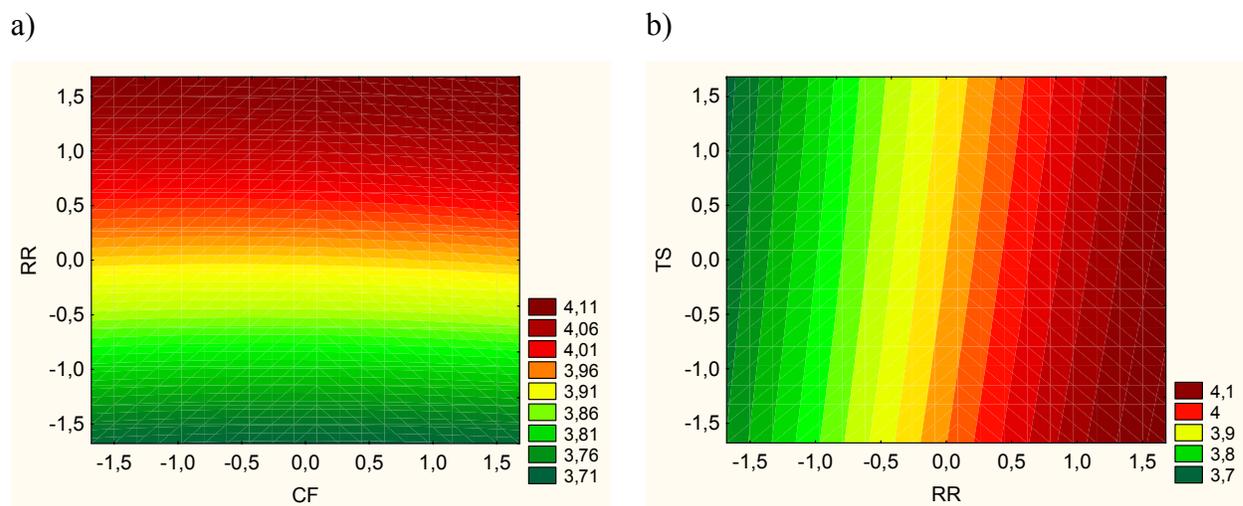
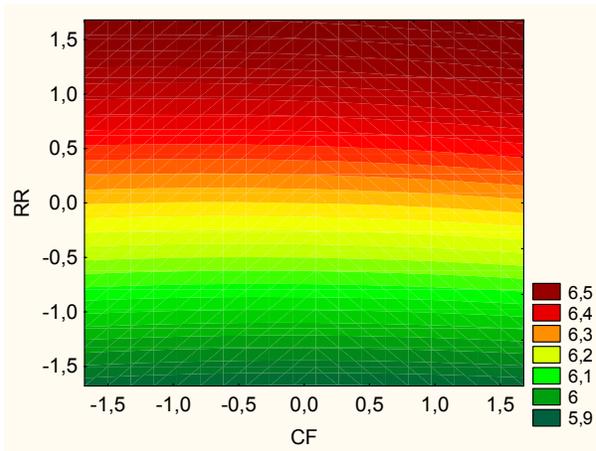


Figura 4.7 – Curvas de nível para o rendimento mássico de GC: a) valor de TS fixado no nível 0. b) valor de CF fixado no nível 0.

a)



b)

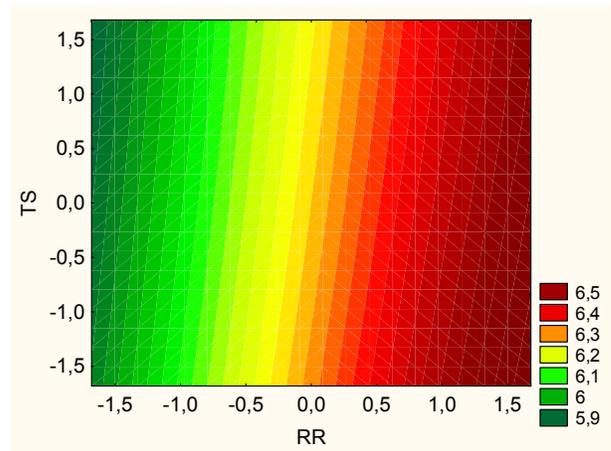
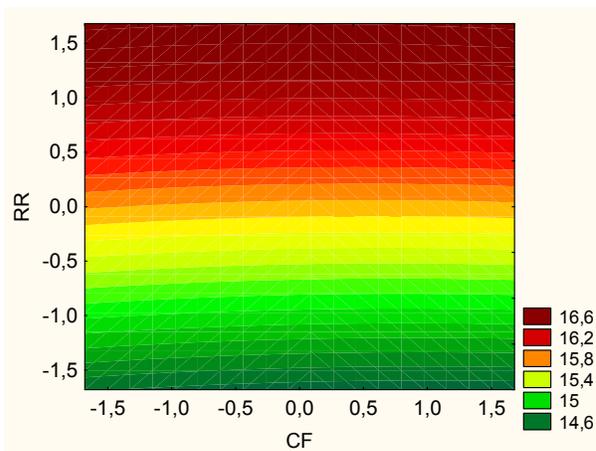


Figura 4.8 – Curvas de nível para o rendimento volumétrico de GLP: a) valor de TS fixado no nível 0. b) valor de CF fixado no nível 0.

a)



b)

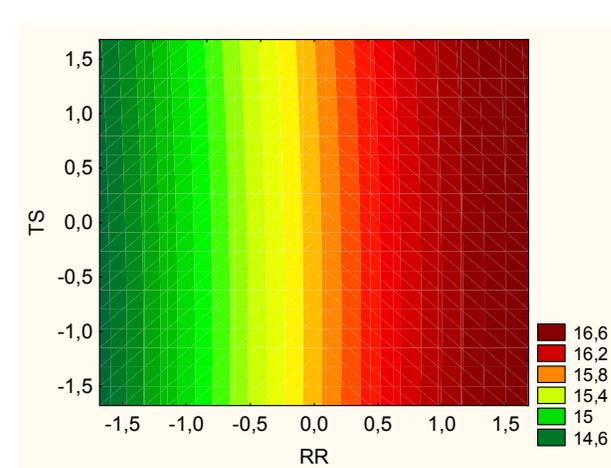
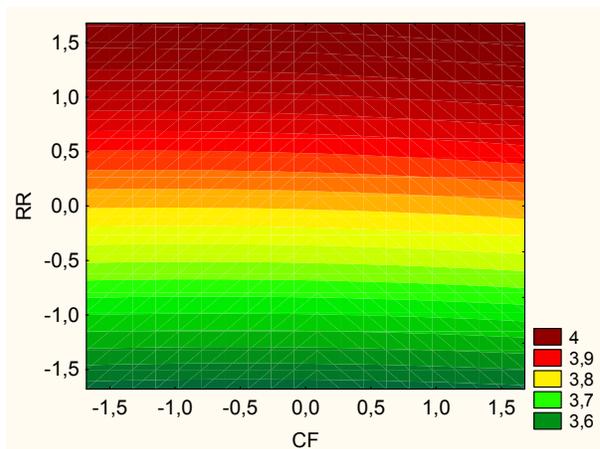


Figura 4.9 – Curvas de nível para o rendimento volumétrico de NLK: a) valor de TS fixado no nível 0. b) valor de CF fixado no nível 0.

a)



b)

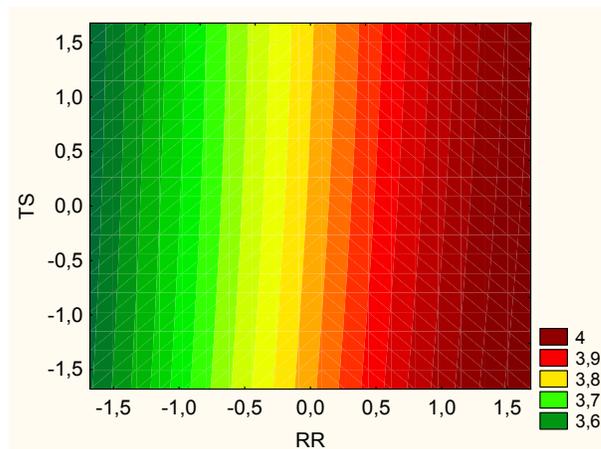
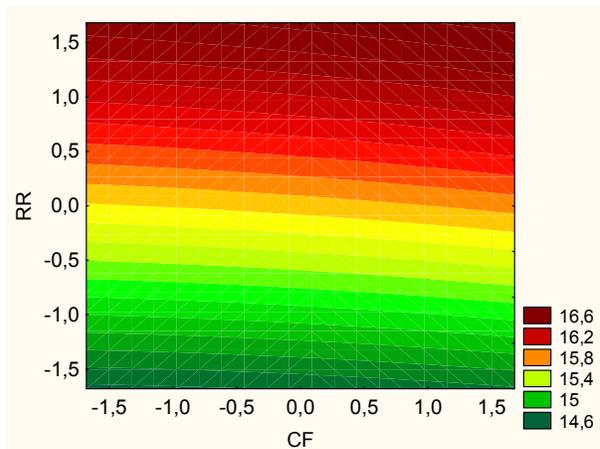


Figura 4.10 – Curvas de nível para o rendimento volumétrico de NPK: a) valor de TS fixado no nível 0. b) valor de CF fixado no nível 0.

a)



b)

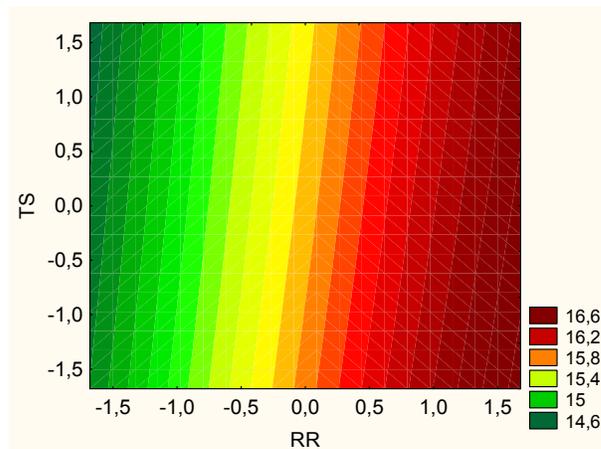
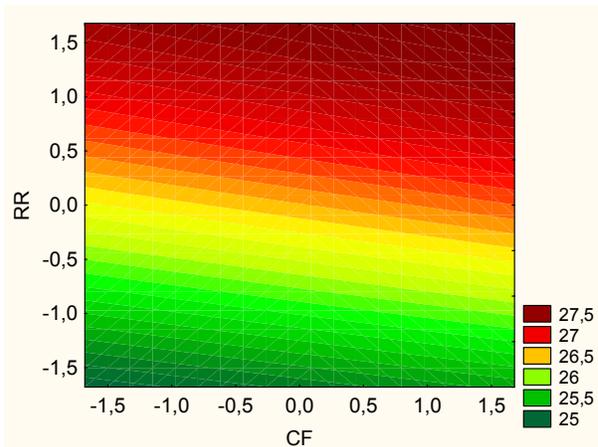


Figura 4.11 – Curvas de nível para o rendimento volumétrico de GOLK: a) valor de TS fixado no nível 0. b) valor de CF fixado no nível 0.

a)



b)

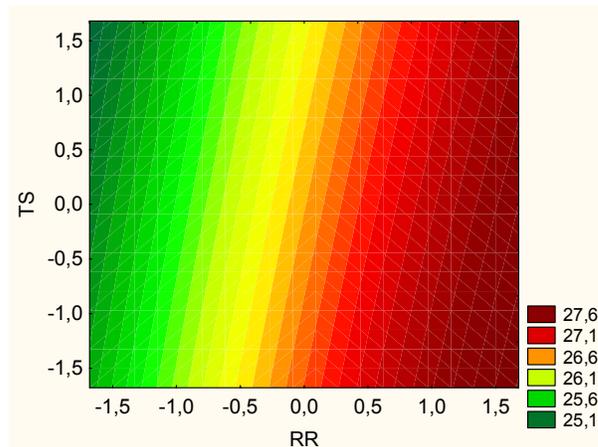
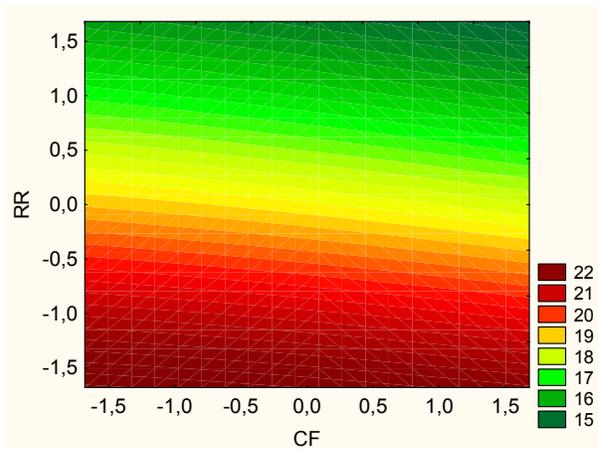


Figura 4.12 – Curvas de nível para o rendimento volumétrico de GOMK: a) valor de TS fixado no nível 0. b) valor de CF fixado no nível 0.

a)



b)

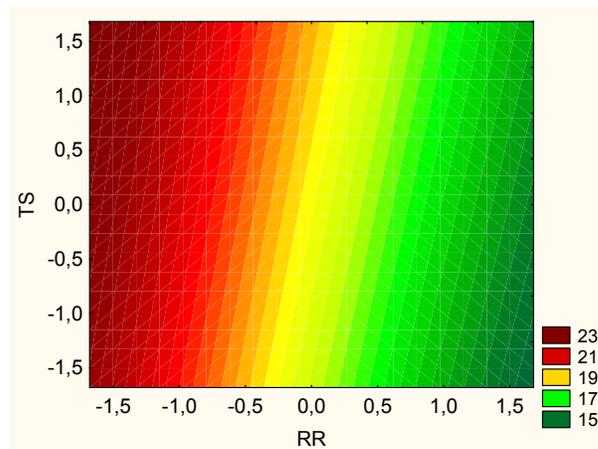


Figura 4.13 – Curvas de nível para o rendimento volumétrico de GOPK: a) valor de TS fixado no nível 0. b) valor de CF fixado no nível 0.

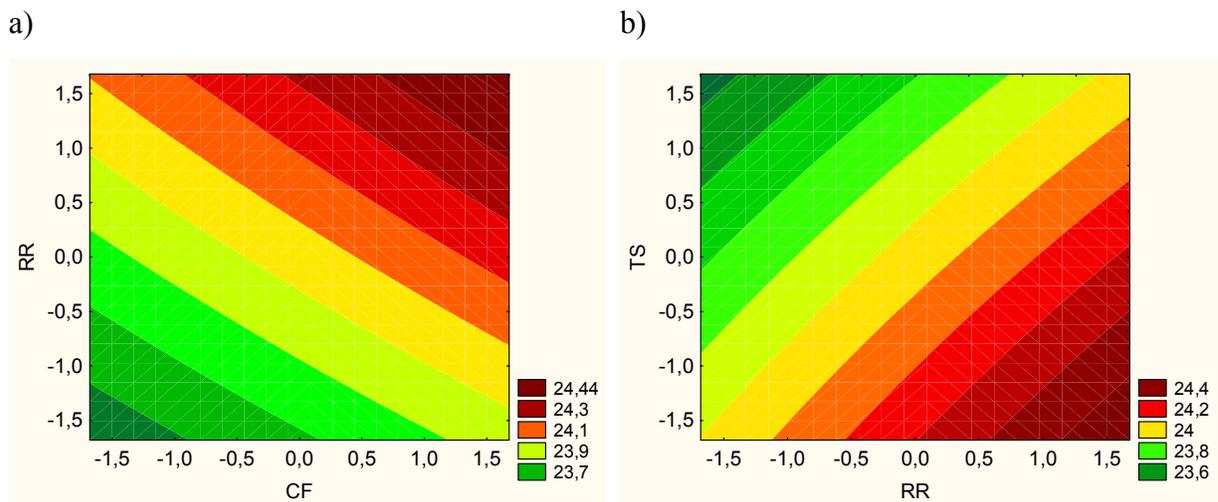


Figura 4.14 – Curvas de nível para o rendimento volumétrico de CQ: a) valor de TS fixado no nível 0. b) valor de CF fixado no nível 0.

4.4.1.1 Importância da calibração do simulador

Como comentado, os resultados do simulador DC-SIM possui diversos parâmetros que são ajustados a partir de dados operacionais da planta. Assim, o bom desempenho dessa ferramenta é dependente de sua calibração com dados reais de processo. Essa calibração é feita através da utilização de dados de processo obtidos nos chamados testes de corrida. Nestes testes, as condições operacionais do processo são mantidas constantes (ou pelo menos com a menor variação possível) durante um período suficiente para que a unidade opere de forma estável. Assim, torna-se possível a coleta dos dados necessários à calibração do simulador.

Neste trabalho, foi feito um estudo sobre a influência de diferentes calibrações sobre os resultados do simulador. Os níveis das condições de operação utilizadas nas calibrações são mostrados na Tabela 4.19. O estudo foi feito ajustando-se modelos de rendimento para cada calibração conforme foi feito para a geração das curvas de nível, ou seja, para cada calibração foram gerados modelos de segunda ordem.

Tabela 4.19 – Níveis codificados das variáveis de processo utilizados nas calibrações.

	Calibração									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CF	-0,19	-0,13	-0,23	-0,31	-0,25	-0,25	-0,26	0,41	0,65	1,39
RR	0,88	1,40	1,53	1,63	0,40	1,32	1,52	1,35	0,89	0,96
TS	-0,59	0,28	0,38	0,38	0,50	0,91	1,28	0,31	0,87	0,38

As Tabelas 4.20 e 4.21 mostram os coeficientes ajustados para o modelo de rendimento de GOLK e GOMK, respectivamente, para as 10 calibrações utilizadas. Estes dois componentes foram escolhidos para o estudo por serem os principais componentes enviados ao *pool* de diesel. Além dos coeficientes obtidos a partir de cada calibração, são mostradas as médias dos coeficientes juntamente com o desvio padrão (D.P.). Observa-se nas duas tabelas que os sinais dos coeficientes relativos à RR (a_2 e a_{22}) são os mesmos, independentemente da calibração. Isso significa que são mantidas as tendências de rendimento de um determinado produto conforme se varia a RR. Observa-se também que, para a RR, a média dos coeficientes possui ordem de grandeza superior à ordem de grandeza do desvio padrão, sugerindo uma influência semelhante da RR sobre o rendimento dos produtos em todas as calibrações.

De maneira geral, os sinais dos coeficientes das demais variáveis independentes apresentam um comportamento semelhante, no entanto como mostrado na Tabela 4.20, os sinais dos coeficientes a_1 referentes ao efeito da CF alternam-se entre valores positivos e negativos, dependendo da calibração. Isso mostra que a influência da CF sobre os rendimentos de GOLK e GOMK não é tão pronunciada quanto a influência da RR. Verifica-se, porém, que em média o efeito da CF é positivo, concordando com os resultados apresentados nas curvas de nível.

Tabela 4.20 – Coeficientes do modelo de rendimento de GOLK utilizando diferentes calibrações.

	Calibração										Média	D.P.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
b₀	15,647	14,941	15,772	13,507	16,714	14,992	15,647	17,721	16,858	17,512	15,931	1,295
a₁	0,046	0,024	0,020	0,010	-0,004	0,010	0,046	-0,017	-0,011	-0,036	0,0086	0,027
a₁₁	0,006	0,005	0,006	0,005	0,007	0,006	0,006	0,006	0,006	0,008	0,0061	0,001
a₂	0,572	0,511	0,590	0,484	0,587	0,517	0,572	0,646	0,609	0,680	0,5766	0,061
a₂₂	-0,027	-0,025	-0,024	-0,020	-0,027	-0,023	-0,027	-0,028	-0,034	-0,022	-0,0257	0,004
a₃	-0,057	-0,026	-0,030	-0,019	-0,007	-0,018	-0,057	-0,004	-0,017	0,013	-0,0222	0,022
a₃₃	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,001
a₁₂	0,007	0,002	0,004	0,003	0,003	0,003	0,007	0,003	0,004	0,003	0,0038	0,002
a₁₃	-0,010	-0,008	-0,010	-0,008	-0,010	-0,008	-0,010	-0,011	-0,010	-0,012	-0,0096	0,002
a₂₃	-0,004	-0,001	-0,002	-0,001	-0,001	-0,001	-0,004	-0,002	-0,002	-0,002	-0,0019	0,001

Tabela 4.21 – Coeficientes do modelo de rendimento de GOMK utilizando diferentes calibrações.

	Calibração										Média	D.P.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
b₀	26,490	31,341	33,568	32,254	35,330	30,670	26,490	29,672	30,679	28,207	30,47	2,881
a₁	0,125	0,091	0,098	0,090	0,068	0,087	0,125	0,083	0,112	0,084	0,0964	0,019
a₁₁	-0,001	-0,002	-0,005	-0,004	-0,006	-0,003	-0,001	0,000	-0,003	0,001	-0,0023	0,002
a₂	0,735	0,833	0,761	0,739	0,675	0,708	0,735	0,789	0,803	0,812	0,759	0,050
a₂₂	-0,044	-0,066	-0,055	-0,052	-0,070	-0,052	-0,044	-0,042	-0,065	-0,039	-0,053	0,011
a₃	-0,131	-0,077	-0,094	-0,081	-0,046	-0,081	-0,131	-0,081	-0,125	-0,098	-0,0947	0,028
a₃₃	-0,002	-0,001	-0,004	-0,004	-0,004	-0,003	-0,002	0,000	-0,003	0,000	-0,0022	0,002
a₁₂	0,001	-0,008	-0,008	-0,007	-0,015	-0,007	0,001	-0,004	-0,002	0,000	-0,005	0,005
a₁₃	0,000	0,003	0,005	0,004	0,009	0,004	0,000	0,002	0,002	-0,001	0,0028	0,003
a₂₃	0,001	0,011	0,011	0,009	0,018	0,010	0,001	0,007	0,006	0,002	0,0074	0,005

Para avaliar a influência da calibração sobre a aderência das previsões do simulador à realidade, foram construídas as Figura 4.15 e Figura 4.16, que mostram valores preditos no eixo y e valores observados no eixo x para os rendimentos de GOLK e GOMK nos 10 testes de corrida, respectivamente. Nessas figuras, os valores previstos são divididos em dois grupos. No primeiro grupo (representado por losangos), as simulações foram feitas utilizando as calibrações feitas com os próprios dados dos testes de corrida. No segundo conjunto de dados (representado por quadrados), foi utilizada apenas a calibração 5 para a simulação de todas as condições operacionais mostradas na Tabela 4.19.

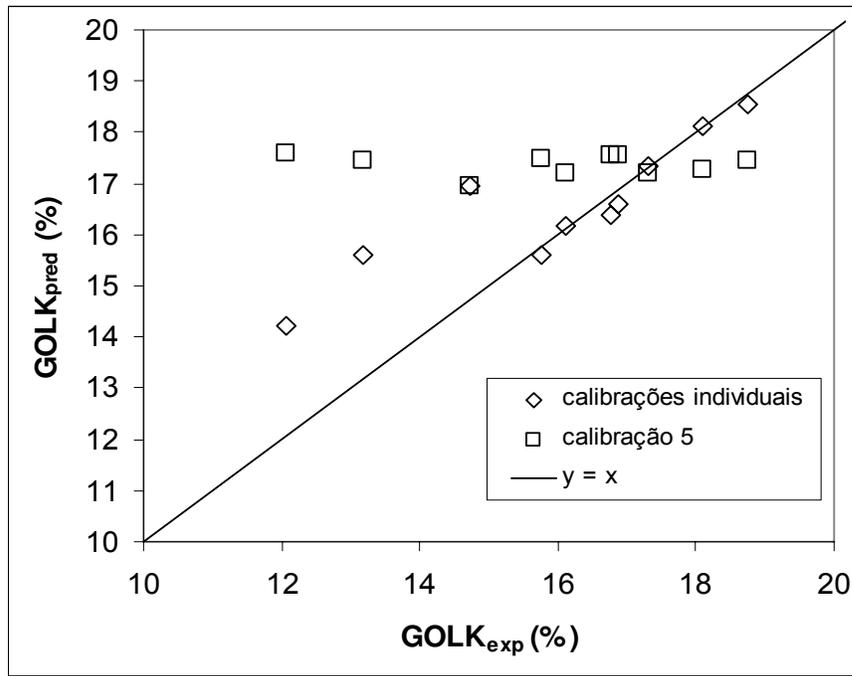


Figura 4.15 – Avaliação da influência das calibrações sobre a qualidade de previsão do rendimento de GOLK.

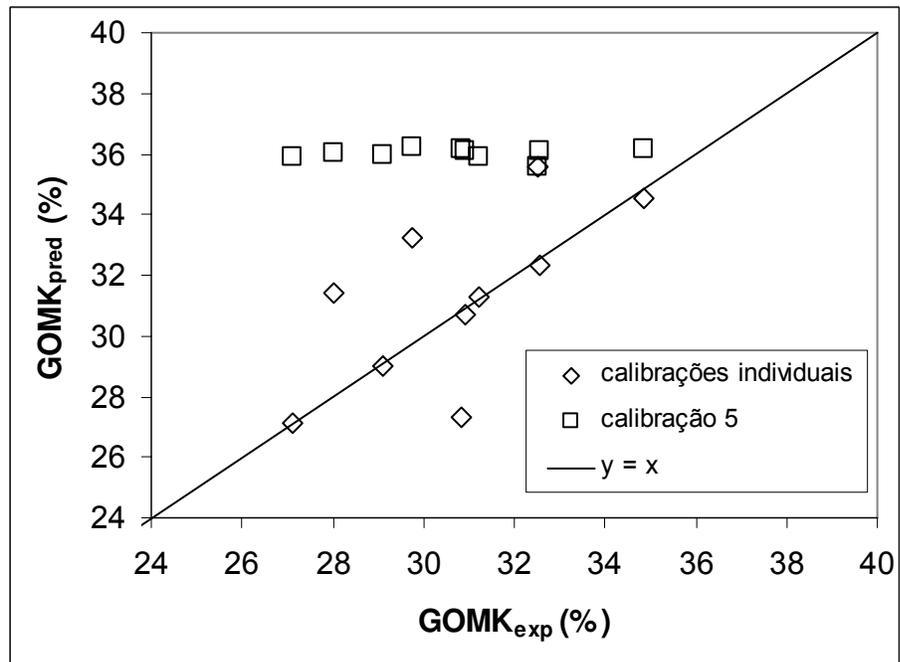


Figura 4.16 – Avaliação da influência das calibrações sobre a qualidade de previsão do rendimento de GOMK.

Verifica-se que tanto para o GOLK quanto para o GOMK, quando foram utilizadas as calibrações referentes a cada teste de corrida, os valores preditos aproximaram-se mais dos valores observados na unidade, ou seja, os valores ficaram mais próximos da linha contínua representando $y = x$.

Quando, entretanto, utilizou-se apenas a calibração 5 para simular todas as condições operacionais mostradas na Tabela 4.19, nota-se que há um afastamento dos valores preditos em relação aos valores observados. Além disso, observa-se que; neste caso, quando é utilizada uma mesma calibração para simular todos os casos, existe uma tendência de perda de sensibilidade do simulador, o que se traduz em valores de rendimentos previstos pouco variáveis, mesmo quando há mudanças significativas nas condições de operação da unidade. Este comportamento era esperado, visto que, quando se compara o valor absoluto da média (b_0) com os valores absolutos dos demais coeficientes dos modelos nas Tabelas 4.20 e 4.21, verifica-se que há uma diferença grande, ou seja, os valores das médias são bastante superiores aos valores absolutos dos demais coeficientes. Isso significa que os valores preditos quando se utilizou apenas a calibração 5 ficaram todos próximos do valor de b_0 (em torno de 17 para o GOLK e um pouco acima de 35 para o GOMK).

Desta forma, conclui-se que para uma boa concordância entre os resultados simulados e os valores observados na planta, não se devem realizar simulações cujas condições de operação sejam muito diferentes das condições da calibração, o que representa uma limitação do simulador. Contudo, vale ressaltar que os comportamentos dos rendimentos mostrados nas curvas de nível são aderentes à realidade.

4.4.2 Resultados relativos à área de recuperação de gases

A Tabela 4.22 mostra os resultados obtidos para os planejamentos realizados nas duas áreas de recuperação de gases pertencentes às duas unidades de coqueamento retardado da Replan (U-980 e U-980A). Primeiramente pode-se notar que, mesmo as unidades sendo bastante similares em termos construtivos, os resultados obtidos em cada unidade são diferentes considerando os mesmos valores de T_B e Q_{LN} . Isso pode ser explicado porque as condições de operação das unidades não são exatamente iguais, considerando suas cargas e pressões. Além disso, na prática, observa-se frequentemente que mesmo unidades com projetos iguais (chamados “clones”) operam de forma diferente.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.22, para cada unidade foi ajustado um modelo codificado de segunda ordem na forma da Equação 4.5.

$$C3+ = b_0 + a_1 (T_B) + a_{11} (T_B)^2 + a_2 (Q_{LN}) + a_{22} (Q_{LN})^2 + a_{12} (T_B)(RR) \quad (4.5)$$

Tabela 4.22 - Planejamento experimental realizado nas áreas de recuperação de gases.

T_B (codificado)	Q_{LN} (codificado)	% C3+ (980)	% C3+ (980A)
-1	-1	1,48	1,44
1	-1	2,37	1,39
-1	1	0,96	0,94
1	1	1,03	0,82
-1,41	0	1,25	0,99
1,41	0	1,73	1,22
0	-1,41	2,14	1,89
0	1,41	0,97	1,36
0	0	0,91	1,07
0	0	1,20	1,02
0	0	1,69	1,2

As Tabelas 4.23 e 4.24 mostram os coeficientes dos modelos codificados ajustados a partir dos resultados obtidos nos testes realizados na U-980 e U-980A, respectivamente. Nesta etapa do trabalho, a análise estatística foi feita considerando o nível de confiança de 90%. Não existe regra para a escolha do nível de confiança a ser considerado, no entanto, em linhas gerais, ele é escolhido com base na natureza do sistema em estudo. Quando são realizados testes em uma planta industrial, geralmente existem diversos fatores que não podem ser controlados no experimento. Tratando-se de uma refinaria de petróleo, soma-se a estes fatores a variação da qualidade da carga. Desta forma, caso fosse escolhido um nível

de confiança mais alto, a influência de alguns fatores seria desconsiderada por excesso de rigor.

Considerando o modelo ajustado para a U-980, ao nível de confiança de 90%, apenas os coeficientes b_0 , a_1 e a_2 relativos à média e aos termos lineares de T_B e Q_{LN} , respectivamente, são estatisticamente significativos, ou seja, apresentam valores de $p < 0,1$. Isso significa que os termos quadráticos, assim como o termo relativo à interação entre as duas variáveis poderiam ser retirados do modelo sem comprometer a qualidade do ajuste.

Tabela 4.23 - Coeficientes do modelo de predição de C3+ para a U-980.

	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	P
b_0	1,267	0,149183	8,49070	0,000372
a_1	0,20485	0,091356	2,24237	0,074991
a_{11}	0,0960	0,108736	0,88326	0,417537
a_2	-0,4393	0,091356	-4,80900	0,004845
a_{22}	0,1285	0,108736	1,18215	0,290297
a_{12}	-0,205	0,129196	-1,58673	0,173434

Tabela 4.24 - Coeficientes do Modelo de Predição de C3+ para a U-980A.

	Coeficiente	Erro Padrão	t(5)	P
b_0	1,097	0,101778	10,77516	0,000119
a_1	0,0194	0,062326	0,31140	0,768061
a_{11}	-0,0502	0,074183	-0,67686	0,528536
a_2	-0,227	0,062326	-3,64924	0,014760
a_{22}	0,2097	0,074183	2,82803	0,036760
a_{12}	-0,018	0,088142	-0,19854	0,850440

Para o caso do modelo ajustado para a U-980A, a 90% de confiança, não há evidências estatísticas para se considerar significativos os coeficientes relativos à T_B e sua interação com Q_{LN} levando em consideração os valores de p que são maiores que 0,1. Isso significa que, na faixa operacional estudada, a T_B possui pouca ou nenhuma influência sobre a recuperação de C3+ nesta unidade.

Com o intuito de se verificar a qualidade dos ajustes dos modelos aos dados obtidos em planta, foi utilizado o método de Análise de Variância (ANOVA). Através da ANOVAS mostradas nas Tabela 4.25 e Tabela 4.26, observa-se que os modelos ajustados atendem aos objetivos do trabalho de análise do comportamento do processo em diferentes condições operacionais. Isto porque em ambos os casos, o $F_{calculado}$ (Média Quadrática da Regressão \div Média Quadrática dos Resíduos) é maior que o $F_{tabelado}$ a 90% de confiança (BARROS NETO et al., 2003).

Tabela 4.25 - ANOVA do Modelo de Predição de C3+ para a U-980 ¹.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática	$F_{calculado}$
Regressão	2,162	5	0,432433	6,48
Resíduos	0,334	5	0,066767	
Falta de ajuste	0,0230	3	0,007656	
Erro puro	0,311	2	0,155433	
Total	2,496	10		

¹ $R^2=0,87$; $F_{tabelado;0,9;5; 5}= 3,453$

Tabela 4.26 - ANOVA do Modelo de Predição de C3+ para a U-980A ¹.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática	F _{calc}
Regressão	0,744	5	0,148808	4,79
Resíduos	0,155	5	0,031076	
Falta de ajuste	0,138	3	0,046038	
Erro puro	0,0173	2	0,008633	
Total	0,899	10		

¹ $R^2=0,83$; $F_{\text{tabelado};0,9;5; 5}= 3,453$

Considerando a U-980, a regressão é capaz de explicar 87% das variações em torno da média ($R^2=0,87$). No caso da U-980A, 83% das variações são explicadas pela regressão ($R^2=0,83$).

Através da Figura 4.17, observa-se que, no caso da U-980, a condição menos otimizada (com maiores teores de C3+ no GC) está localizada onde há a combinação de temperaturas elevadas e vazões mais baixas. Isso também pode ser verificado através dos sinais dos coeficientes estatisticamente significativos a 90% de confiança mostrados na Tabela 4.23. O sinal negativo do coeficiente linear associado à Q_{LN} (a_2) indica que há redução de C3+ no GC quando se aumenta o valor dessa variável de processo. A mesma análise se aplica ao coeficiente linear associado à T_B (a_1), havendo uma tendência de aumento no teor de C3+ com o aumento da T_B .

A diminuição da eficiência do processo devido à diminuição da Q_{LN} pode ser explicada pela perda da capacidade de absorção da NLK quando sua vazão é reduzida, ou seja, quando há redução de vazão, existe uma diminuição no gradiente de concentração entre o líquido de absorção e o gás ao longo da torre de absorção, diminuindo assim a eficiência do processo. Com relação à diminuição da eficiência com o aumento da T_B , tal fato pode estar relacionado a uma excessiva retificação da nafta não-estabilizada enviada à torre debutanizadora, retirando-se assim uma parte significativa de C3+ dessa corrente.

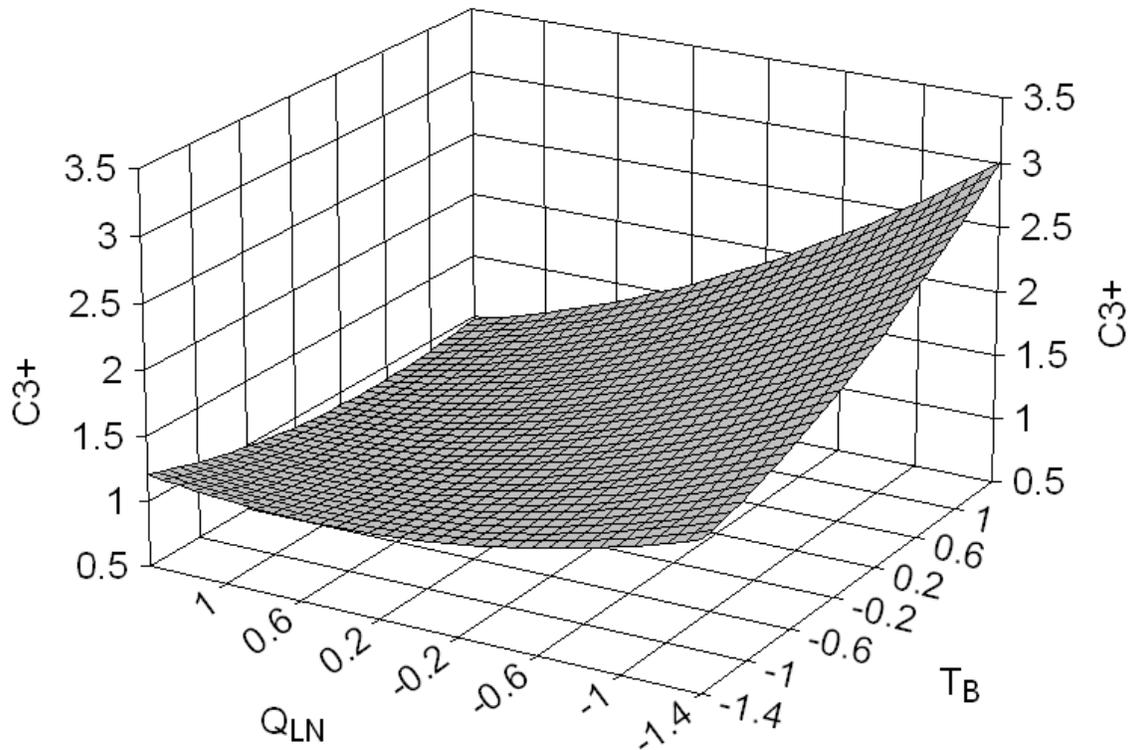


Figura 4.17 - Superfície de Resposta Obtida a Partir do Modelo de Predição de C3+ na U-980.

A Figura 4.18 ilustra o comportamento do processo frente às variações nas condições de processo da U-980A. Para uma melhor visualização gráfica, a figura foi espelhada (girada em 180°), assim para análise desta superfície deve-se tomar o cuidado de se analisar os sinais dos eixos.

Pode-se observar que a influência da Q_{LN} é bastante superior à influência da T_B , o que é confirmado pela análise estatística dos coeficientes do modelo ajustado para a U-980A mostrada na Tabela 4.24. Os únicos coeficientes estatisticamente significativos a 90% de confiança são a_2 e a_{22} referentes aos termos linear e quadrático da variável Q_{LN} .

Nota-se que há uma região de operação com maior eficiência, visto que valores codificados de Q_{LN} abaixo -0,6 reduzem significativamente a eficiência do processo provavelmente devido à diminuição no gradiente de concentração entre o líquido de absorção e o gás ao longo da torre de absorção, como já comentado na análise feita sobre a U-980.

No entanto, segundo o modelo ajustado, valores codificados de Q_{LN} acima de 1 tendem a aumentar o teor de C3+ no GC, o que poderia ser explicado pela piora no

desempenho da torre debutanizadora quando aumentada sua vazão de carga, aumentando-se assim o teor de C3+ no líquido de absorção da torre absorvedora primária.

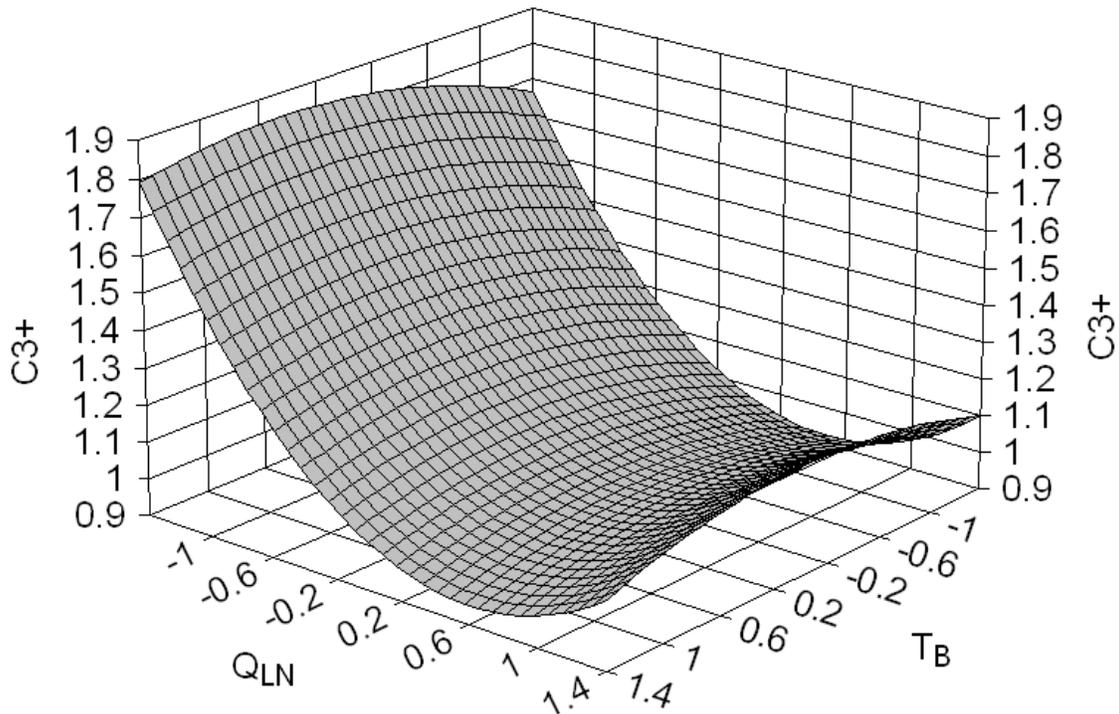


Figura 4.18 - Superfície de Resposta Obtida a Partir do Modelo de Predição de C3+ na U-980A.

Uma vez identificadas as condições operacionais que propiciam um melhor desempenho das unidades, foram feitos ajustes nas condições operacionais das unidades. Para ilustrar a significativa melhora no desempenho das unidades estudadas a partir dos resultados deste trabalho, são mostrados nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22, gráficos de acompanhamento do teor de C3+ antes e após este estudo.

Considerando o período de 27/03/2007 até 01/07/2007 (antes da realização do presente estudo) mostrado na Figura 4.19, observa-se que na U-980 o teor médio de C3+ representado pela linha vermelha contínua era de 1,29%. Após os ajustes operacionais realizados, o teor médio de C3+ no período de 29/03/2008 a 03/07/2008 passou para 0,74%, como se pode verificar através da Figura 4.20. Comparando-se as Figura 4.19 e Figura 4.20, observa-se que foi possível a obtenção de uma operação mais estável da

unidade, o que proporcionou uma menor dispersão dos valores de teor de C3+ após os ajustes operacionais, considerando sua menor variação ao longo do tempo.

Da mesma forma que para a U-980, também foi verificada significativa melhora na eficiência do processo na U-980A. Considerando o período de 27/03/2007 até 01/07/2007 mostrado na Figura 4.21, o teor médio de C3+ representado pela linha vermelha contínua era em torno de 2,5%. Após os ajustes operacionais realizados, o teor médio de C3+ no período de 29/03/2008 a 03/07/2008 passou para 0,7%, como se pode verificar através da Figura 4.22. Também se observou uma menor dispersão dos valores de teor de C3+ após os ajustes operacionais, como pode ser observado comparando-se as Figuras 4.21 e 4.22.

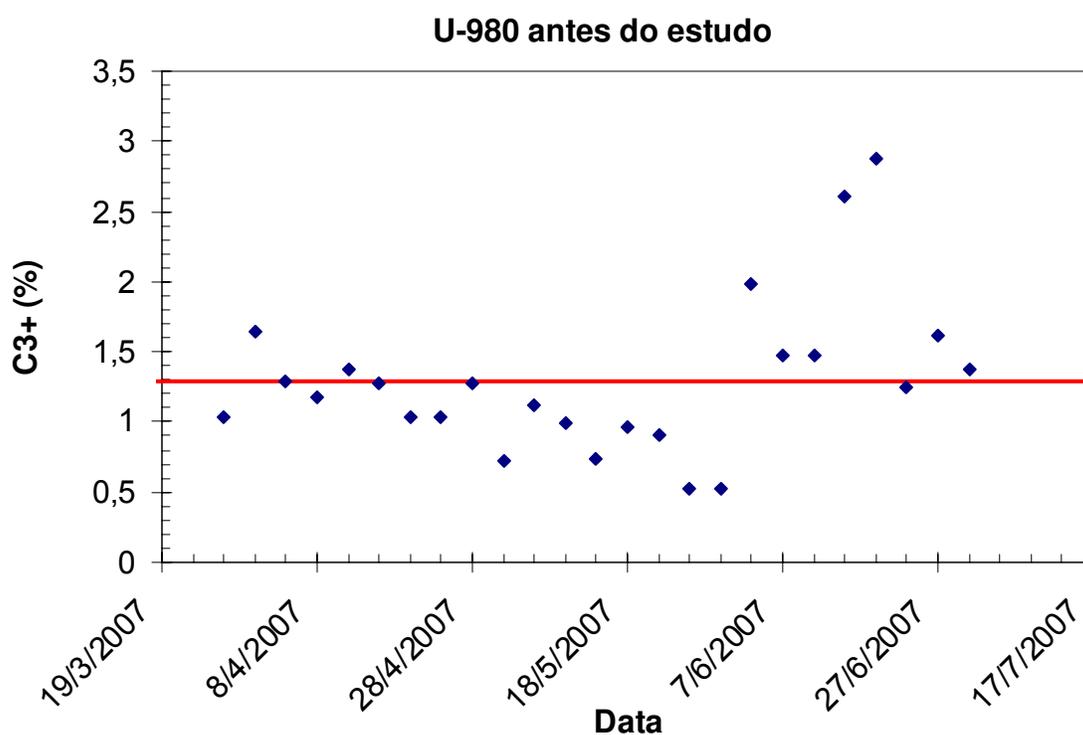


Figura 4.19 - Acompanhamento do teor de C3+ na U-980 antes da realização deste trabalho.

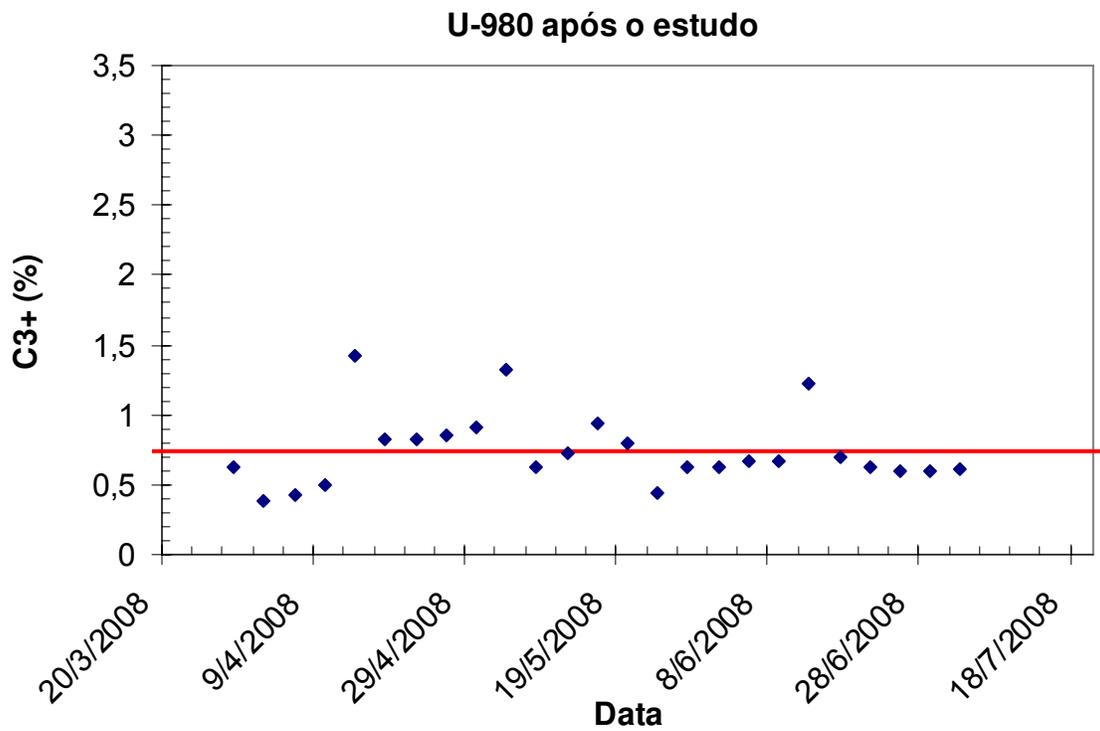


Figura 4.20 - Acompanhamento do teor de C3+ na U-980 após a realização deste trabalho.

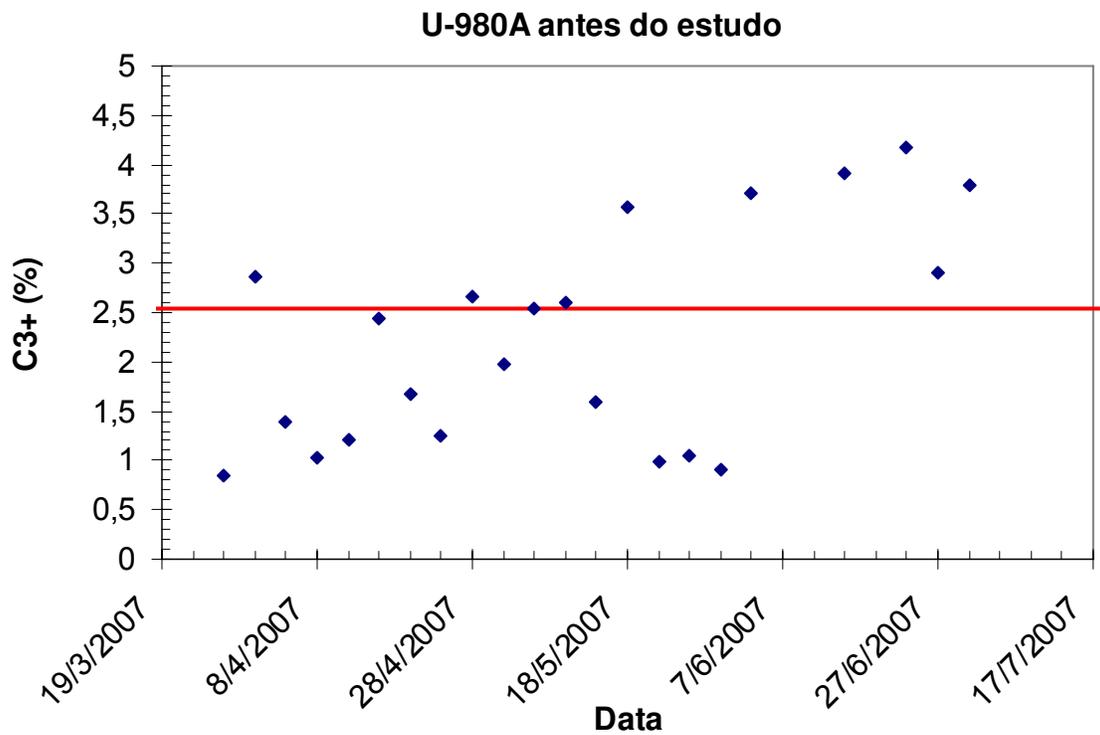


Figura 4.21 - Acompanhamento do teor de C3+ na U-980A antes da realização deste trabalho.

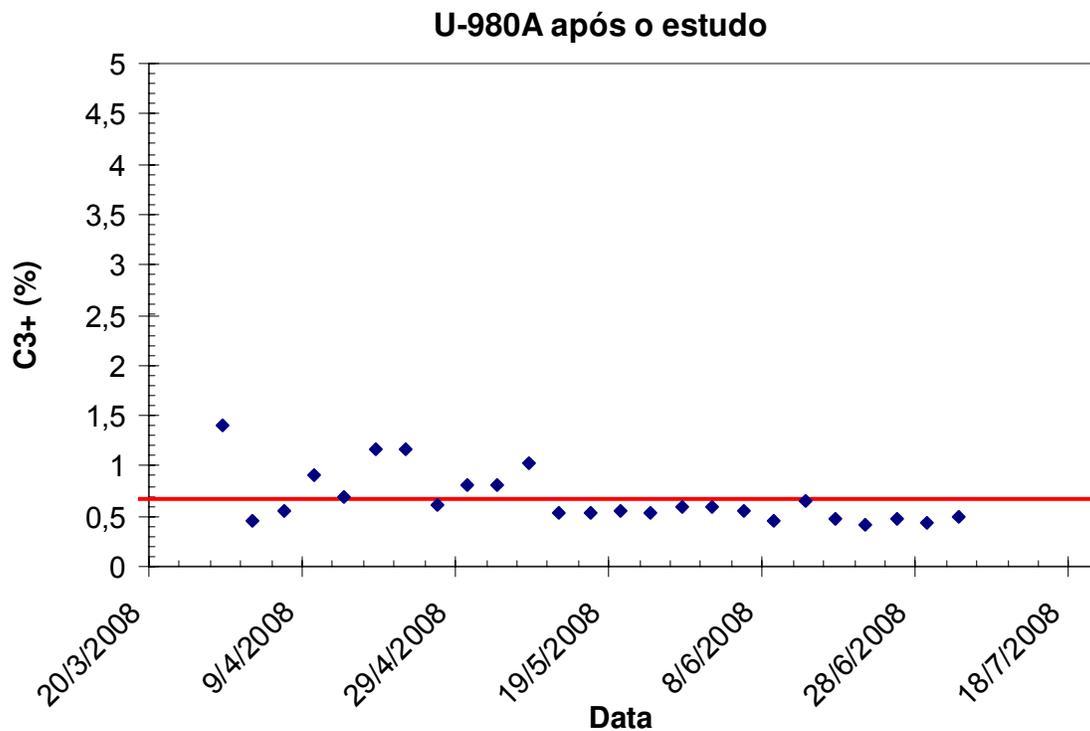


Figura 4.22 - Acompanhamento do teor de C3+ na U-980A após a realização deste trabalho.

4.5 CONCLUSÕES

Considerando o estudo do perfil de rendimentos de produtos na etapa reacional do coqueamento retardado, os resultados das simulações mostraram que cerca de 45% da carga (em volume) é convertida em frações que podem ser incorporadas ao *pool* de diesel, o que torna o processo de coqueamento retardado bastante atrativo financeiramente.

Observou-se, através das curvas de nível geradas a partir do DCCR com 3 variáveis independentes, que o efeito da razão de reciclo se sobrepõe ao efeito das demais variáveis de processo estudadas. Foi verificado que, com exceção do GOPK, todos os produtos tiveram seus rendimentos elevados conforme se aumentou a razão de reciclo.

Para uma boa concordância entre os resultados simulados e os valores observados na planta, não se devem realizar simulações utilizando uma calibração cujas condições de operação sejam muito diferentes das condições de calibração, o que representa uma limitação do simulador.

No estudo experimental de otimização das áreas de recuperação de gases pertencentes às duas unidades de coqueamento da Replan, as duas variáveis operacionais com flexibilidade de operação identificadas no estudo de otimização foram: vazão de NLK (estabilizada) nas absorvedoras primárias e temperatura de fundo das torres retificadoras.

Através da realização de ensaios na planta conforme um DCCR com duas variáveis independentes, foi possível a obtenção de superfícies de resposta com o teor de C3+ no GC e dessa forma conseguiu-se aumentar significativamente a recuperação de moléculas na faixa de GLP. Para a U-980, vazões de Nafta Leve Estabilizada nos menores níveis estudados reduzem significativamente a eficiência do processo, principalmente para elevadas temperaturas de fundo da torre retificadora.

Considerando a U-980A, também se observou significativa redução de eficiência para vazões de NLK (estabilizada) abaixo do nível -0,6, no entanto, nesta unidade, a temperatura de fundo da torre retificadora parece não exercer influência significativa no teor de C3+ do GC, na faixa operacional estudada. Também foi constatado nesta unidade que níveis acima de 1 parecem afetar negativamente a eficiência do processo.

A partir dos resultados deste estudo, reduziu-se significativamente o teor de C3+ no GC, nas duas unidades. Na U-980, o teor médio de C3+ no GC passou de 1,29% para 0,74%. Na U-980A, o teor médio de C3+ saiu do patamar de 2,5%, para alcançar o patamar médio de 0,7%, o que representou ganhos financeiros expressivos para a refinaria.

5 CAPÍTULO V – ESTUDO SOBRE A LUBRICIDADE DO DIESEL METROPOLITANO EM FUNÇÃO DE SUA COMPOSIÇÃO

5.1 INTRODUÇÃO

5.1.1 Lubricidade

Lubricidade é um termo qualitativo que descreve a habilidade de um combustível em evitar a fricção e o desgaste entre superfícies metálicas em movimento relativo sob carga (GOMES, 2005). Em particular, para o óleo diesel, tal propriedade torna-se cada vez mais importante devido ao desenvolvimento de novas tecnologias de motores. Isso porque, com a intensiva busca por uma combustão mais completa, sistemas de injeção a alta pressão (200MPa) foram desenvolvidos, permitindo uma atomização mais fina do combustível. Assim, para que ocorra boa selagem de pressão, são utilizadas tolerâncias entre peças móveis bastante reduzidas, da ordem de (2-4 μm) (QUA et al., 2005). Essas pequenas tolerâncias exigem do combustível uma excelente propriedade lubrificante, evitando assim o desgaste de componentes.

Apesar de não haver uma correlação direta entre teor de enxofre e lubricidade, há uma tendência de piora na qualidade lubrificante do combustível com a diminuição da quantidade de enxofre em sua composição. Além disso, de maneira geral, a presença de compostos poliaromáticos assim como de outros compostos polares, como compostos nitrogenados e oxigenados, também contribuem de forma positiva para o aumento da lubricidade (PETTIGREW, 2005), diminuindo assim o atrito causado pelo contato metal-metal.

Devido ao enrijecimento das leis ambientais em todo o mundo quanto ao teor de enxofre no óleo diesel⁴ (KRYLOV, 2005), refinarias tiveram que se adaptar à nova realidade, construindo unidades de hidrocraqueamento e hidrodessulfurização profunda para a produção do chamado ULSD (*Ultra Low Sulfur Diesel*), que consiste em um óleo

⁴A diminuição do teor de enxofre faz com que haja uma redução do dióxido de enxofre (SO₂) emitido pelo motor durante a queima, além de contribuir para redução da formação de material particulado (JOAQUIM, 2007). Essa diminuição permite a utilização de tecnologias de pós-tratamento de gases de escapamento como redução seletiva, SCR, filtros de partículas, DPF (BRANCO, 2006), e sistemas de recirculação dos gases de escape, EGR (ALDAJAH, 2007).

diesel com 15 ppm ou menos de enxofre (TAILLEUR, 2008; SHUZHI, 2008). Em muitos casos, mesmo não construindo unidades novas, refinarias alcançaram um elevado nível de remoção de enxofre adaptando as plantas de hidrotreatamento já existentes, através de mudanças no sistema catalítico e em condições operacionais. Tais modificações permitem a remoção de átomos de enxofre presentes em moléculas complexas como, por exemplo, dibenzotiofenos, que são bastante refratárias à hidrodessulfurização.

Tendo em vista que essas unidades operam com alta severidade operacional, além de remover enxofre, compostos olefínicos e oxigenados (geralmente menos refratários ao hidrotreatamento), o processo remove também significativamente compostos nitrogenados e poliaromáticos, o que afeta negativamente o poder lubrificante do combustível (MOSER et al., 2008; DEMIRBAS, 2008).

Com base no exposto acima, há uma trajetória de redução no teor de enxofre do diesel seguida pelo aumento das exigências de qualidade lubrificante do combustível, conforme mostrado na Figura 5.1.

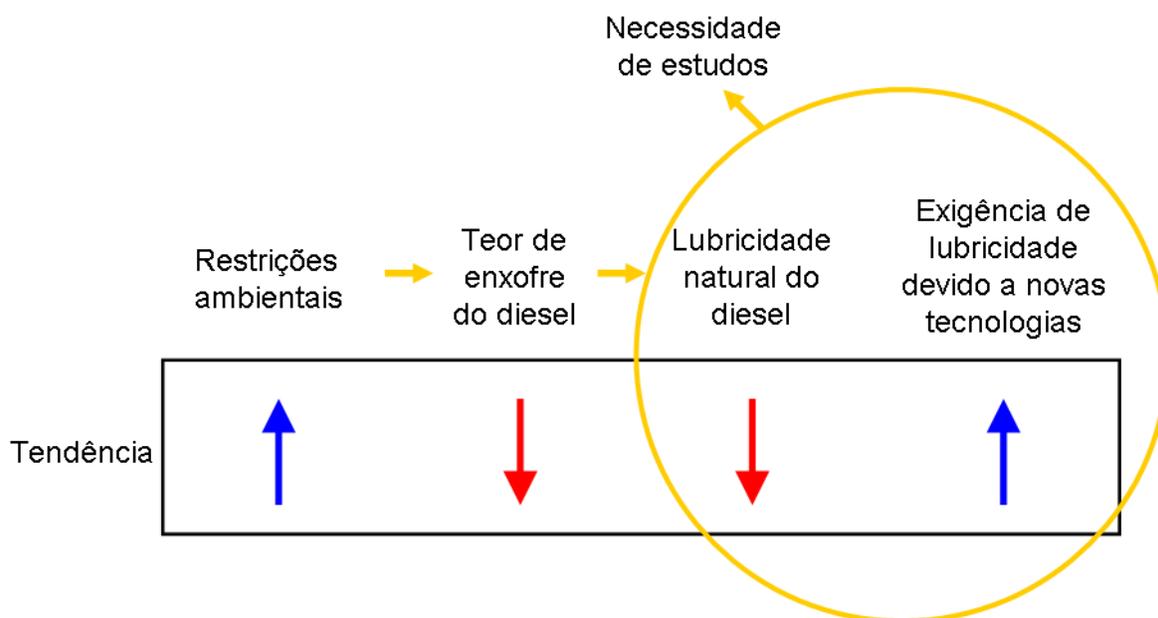


Figura 5.1 – Quadro resumo com os desafios relacionados à lubricidade do diesel.

Dessa forma, diversas companhias têm desenvolvido aditivos químicos⁵, que têm a função de recuperar parte da qualidade lubrificante perdida no hidrocessamento (WAIN et al., 2005). Dentre os diversos tipos de formulações, podem-se citar aditivos à base de dímeros de ácidos graxos insaturados, amins alifáticas e ésteres de ácidos graxos produzidos a partir da transesterificação de óleo vegetal com alguns tipos de álcool como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol e 1,2,3-propanotriol (REZENDE et al., 2005).

Pesquisas têm revelado o potencial da adição de biodiesel em aumentar o poder lubrificante do óleo diesel, uma vez que o biodiesel é um tipo particular de éster, em que ácidos graxos são transesterificados com metanol ou etanol (MOSER et al., 2008). Segundo BARAKOS et al. (2008), essa melhora na qualidade lubrificante está associada à presença de oxigênio.

Mesmo havendo algumas alternativas para a melhoria da lubricidade do óleo diesel com baixo teor de enxofre, estudos sobre a característica de lubricidade do combustível são fundamentais para a otimização de sua produção, garantindo a qualidade do produto.

5.1.2 Ensaios para determinação da lubricidade

Para a determinação da qualidade lubrificante de um produto, existem diversos ensaios, sendo que cada método é escolhido de acordo com o tipo de mecanismo de desgaste que se deseja simular. Considerando o óleo diesel, os dois principais métodos são: o ASTM D6079 HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig Method*) desenvolvido pelo PCS Ltd (Londres) em conjunto com o *Imperial College of Science and Technology* e o ASTM D6078 SLBOCLE (*Scuffing Load Ball-on-Cylinder Lubricity Evaluator*), desenvolvido pelo *Southwest Research Institute*.

No método HFRR, a lubricidade do óleo diesel é avaliada a partir do diâmetro da cicatriz de desgaste (WSD - *Wear Scar Diameter*) obtida em uma esfera de aço oscilante em contato com um disco de aço fixo, imerso no combustível (2 ml). Sob condições específicas, o atrito é promovido entre o disco e a esfera, carregada com 200 g. Em seguida, é feita a medição do desgaste com auxílio de um microscópio eletrônico (GOMES, 2005). No método SLBOCLE, a lubricidade é medida através da massa mínima aplicada, em

⁵ Afton: HiTEC[®] 4142; HiTEC[®] 4858; BASF: Kerocorr[®] LA; Clariant: Fongraphat[®] MDIO, Ostaphat[®] O 500; Infenium: Infenium[®] R655; Lubrizol: LUBRIZOL[®] 539 D; TOTAL: PC 32.

grama, que produza um coeficiente de fricção maior do que 0,175 entre uma esfera estacionária e um anel rotativo, umedecido no combustível, operando sob condições definidas.

O Brasil definiu como especificação para o diesel metropolitano o limite máximo de desgaste igual a 460 μm obtido pelo ensaio HFRR, seguindo a norma ASTM D6079. Para o caso do diesel S50, o limite máximo de desgaste estabelecido foi de 460 μm utilizando a norma ISO 12156. Alternativamente, poderá ser adotada a norma ASTM D6079 com limite máximo de desgaste igual a 520 μm .

5.1.3 Diesel produzido no Brasil

Atualmente no Brasil são produzidos dois tipos de diesel: diesel interior, também conhecido como diesel S1800 por ter como especificação o teor máximo de enxofre de 1800 ppm e o diesel metropolitano (S500) comercializado nas regiões metropolitanas onde há maior concentração de poluentes. A partir de 2009, atendendo aos requisitos do Proconve (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores), está sendo fornecido também o diesel S50.

As Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 mostram as especificações dos três tipos de diesel que estão sendo comercializados no país a partir de janeiro de 2009. Além da redução na especificação do teor de enxofre, outras especificações (massa específica, curva de destilação e número de cetano) foram alteradas no sentido de diminuir emissões atmosféricas, seja pela redução de material particulado, ou pela emissão de outros poluentes como CO, NO_x e SO_x.

Tabela 5.1 - Especificações do Diesel Interior, S1800.

Características	Unidade	Método(s)		Limites		
		Nacional	Estrangeiro	Mínimo	Máximo	
Aparência	Aspecto	-	Visual	Visual	Límpido e isento de impurezas	
	Cor	-	Visual	Visual	-	Vermelho
	Cor ASTM	-	NBR 14483	ASTM D 1500	-	3,0
Composição	Enxofre Total	ppm	NBR 14533	ASTM D1552, D 2622, D 4294, D 5453	-	1800
	Teor de Biodiesel	% volume	Espectrometria de infravermelho	-	-	3,0
	Destilação (50% recuperado)	°C	NBR 9619	ASTM D 86	245,0	310,0
Volatilidade	Destilação (85% recuperado)	°C	NBR 9619	ASTM D 86	-	370,0
	Massa Específica a 20°C	kg/m ³	NBR 7148, NBR 14065	ASTM D 1298, D 4052	820	880,0
	Ponto de Fulgor	°C	NBR 7974, NBR 14598	ASTM D 56, D 93, D 3828	38,0	-
Fluidez	Viscosidade a 40°C	cSt	NBR 10441	ASTM D 445	2,0	5,0
	Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	NBR 14747	ASTM D 6371	Tabela 5.4	Tabela 5.4
Corrosão	Corrosividade ao cobre 3h, 50°C	-	NBR 14359	ASTM D 130	-	1
	Cinzas	% massa	NBR 9642	ASTM D 482	-	0,010
Combustão	Resíduo de Carbono Ramsbottom (10% finais destilação)	% massa	NBR 14318	ASTM D 524	-	0,25
	Número de Cetano	-	-	ASTM D 613	42	-
Contaminantes	Água e sedimentos	% volume	NBR 14647	ASTM D 1769	-	0,05

Obs.: o Ponto de Entupimento varia de acordo com a época do ano e com a região para a qual será destinada, como pode ser visto na Tabela 5.4.

Fonte: ANP.

Tabela 5.2 - Especificações do Óleo diesel Metropolitano, S500.

Características	Unidade	Método(s)		Limites		
		Nacional	Estrangeiro	Mínimo	Máximo	
Aparência	Aspecto	-	Visual	Visual	Límpido e isento de impurezas	
	Cor	-	Visual	Visual	-	-
	Cor ASTM	-	NBR 14483	ASTM D 1500	-	3,0
Composição	Enxofre Total	ppm	NBR 14533	ASTM D1552, D 2622, D 4294, D 5453	-	500
	Teor de Biodiesel	% volume	Espectrometria de infravermelho	-	-	3,0
Volatilidade	Destilação (10% recuperado)	°C	NBR 9619	ASTM D 86	Anotar	Anotar
	Destilação (50% recuperado)	°C	NBR 9619	ASTM D 86	245,0	310,0
	Destilação (85% recuperado)	°C	NBR 9619	ASTM D 86	-	360,0
	Destilação (90% recuperado)				Anotar	Anotar
	Massa Específica a 20°C	kg/m ³	NBR 7148, NBR 14065	ASTM D 1298, D 4052	820	865,0
Lubricidade	Ponto de Fulgor	°C	NBR 7974, NBR 14598	ASTM D 56, D 93, D 3828	38,0	-
	-	µm	-	ASTM D6079	460	
	Viscosidade a 40°C	cSt	NBR 10441	ASTM D 445	2,0	5,0
Fluidez¹	Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	NBR 14747	ASTM D 6371	Tabela 5.4	Tabela 5.4
Corrosão	Corrosividade ao cobre 3h, 50°C	-	NBR 14359	ASTM D 130	-	1
	Cinzas	% massa	NBR 9642	ASTM D 482	-	0,010
Combustão	Resíduo de Carbono Ramsbottom (10% finais destilação)	% massa	NBR 14318	ASTM D 524	-	0,25
	Número de Cetano	-	-	ASTM D 613	42	-
Contaminantes	Água e sedimentos	% vol.	NBR 14647	ASTM D 1769	-	0,05

¹ O ponto de entupimento varia de acordo com a época do ano e com a região para a qual será destinada, como pode ser visto na Tabela 5.4.

Fonte: ANP.

Tabela 5.3 - Especificações do Diesel S50.

Características	Unidade	Método(s)		Limites		
		Nacional	Estrangeiro	Mínimo	Máximo	
Aparência	Aspecto	-	Visual	Visual	Límpido e isento de impurezas	
	Cor	-	Visual	Visual	-	-
	Cor ASTM	-	NBR 14483	ASTM D 1500	-	3,0
Composição	Enxofre Total	ppm	NBR 14533	ASTM D1552, D 2622, D 4294, D 5453	-	50
	Teor de Biodiesel	% volume	Espectrometria de infravermelho	-	-	3,0
Volatilidade	Destilação (10% recuperado)	°C	NBR 9619	ASTM D 86	Anotar	Anotar
	Destilação (50% recuperado)	°C	NBR 9619	ASTM D 86	245,0	310,0
	Destilação (90% recuperado)	°C	NBR 9619	ASTM D 86	-	360,0
	Massa Específica a 20°C	kg/m ³	NBR 7148, NBR 14065	ASTM D 1298, D 4052	820	850,0
Lubricidade	Ponto de Fulgor	°C	NBR 7974, NBR 14598	ASTM D 56, D 93, D 3828	38,0	-
	-	Mm	-	ISO 12156 ¹	460	Lubricidade
Fluidez	Viscosidade a 40°C	cSt	NBR 10441	ASTM D 445	2,0	5,0
	Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	NBR 14747	ASTM D 6371	Tabela 5.4	Tabela 5.4
Corrosao	Corrosividade ao cobre 3h, 50°C	-	NBR 14359	ASTM D 130	-	1
	Cinzas	% massa	NBR 9642	ASTM D 482	-	0,010
Combustão	Resíduo de Carbono Ramsbottom (10% finais destilação)	% massa	NBR 14318	ASTM D 524	-	0,25
	Número de Cetano	-	-	ASTM D 613	46	-
Contaminantes	Água e sedimentos	% vol.	NBR 14647	ASTM D 1769	-	0,05

¹ Alternativamente pode ser seguida a norma ASTM D6079 com limite máximo de 520 µm. ² O ponto de entupimento varia de acordo com a época do ano e com a região para a qual será destinada, como pode ser visto na Tabela 5.4.

Fonte: ANP.

Tabela 5.4 - Especificação de Ponto de Entupimento do óleo diesel (valores em °C). (ANP, 2006)

Unidades da Federação	Jan-Fev	Mar	Abr	Mai-Jun-Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP – MG – MS	12	12	7	3	3	7	9	9	12
GO/DF – MT – ES – RJ	12	12	10	5	8	8	10	12	12
PR – SC – RS	10	7	7	0	0	0	7	7	10

Fonte: ANP.

Observa-se que, como o diesel interior possui um maior teor de enxofre, este não possui especificação de lubricidade. No entanto, sabe-se que teores de enxofre inferiores a 0,05% podem levar a perda na qualidade lubrificante do diesel (RIBEIRO, 2007), impondo restrições à produção do derivado. Por isso, a lubricidade passa a ser uma propriedade crítica para os demais tipos de diesel, devendo ser especificada.

De acordo com as Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 verifica-se que há um estreitamento na especificação da faixa de ponto de ebulição do diesel, visando à minimização da formação de material particulado, a qual aumenta com a dificuldade de vaporização de frações mais pesadas do combustível. A temperatura correspondente a 85% evaporados pelo método ASTM D86 (T85) foi reduzida inicialmente de 370°C (diesel interior) para 360°C (diesel metropolitano). Mais recentemente, para o caso do diesel S50, a especificação de máximo T85 que limita a incorporação de frações mais pesadas ao diesel foi substituída pelo ponto equivalente a 90% evaporados (T90), ou seja, o T85 do diesel S500 corresponde à mesma temperatura (360°C) associada ao T90 do diesel S50.

Em conjunto com a medida de estreitamento da faixa de destilação do diesel, a especificação de massa específica máxima a 20°C vem sendo gradativamente reduzida, saindo de 880 kg/m³ (diesel Interior), passando por 865 kg/m³ (diesel Metropolitano) e chegando a 850 kg/m³ para o diesel S50.

Ainda com relação às melhorias de qualidade dos combustíveis, quando se comparam as especificações de mínimo número de cetano para os diferentes tipos de diesel, verifica-se que houve um aumento nesse valor, visto que essa propriedade está diretamente

relacionada à qualidade de queima do combustível. Isso significa que quanto maior o número de cetano, melhor o desempenho do motor e menor a emissão do mesmo.

5.2 OBJETIVOS

Atualmente, fabricantes de motores têm aumentado as exigências quanto à qualidade lubrificante do diesel, no entanto, não existem estudos aprofundados sobre a influência de diferentes composições do diesel metropolitano sobre a característica lubrificante do produto antes da colocação de aditivos. Além disso, devido ao comportamento altamente não linear da lubricidade em relação às propriedades determinadas por laboratórios de controle de qualidade de refinarias, não existem correlações de predição dessa propriedade que possam ser utilizadas nos sistemas de otimização em tempo real ou de planejamento de misturas.

Assim, este capítulo tem como objetivo a obtenção de equações empíricas para a predição da qualidade lubrificante do óleo diesel Metropolitano (medida pelo desgaste obtido pelo ensaio HFRR) a partir de sua composição, em termos das frações de petróleo que o compõem, o que é inédito.

Também é alvo deste trabalho a análise conjunta da lubricidade do combustível com algumas propriedades de fácil obtenção em laboratórios de controle de qualidade. O maior conhecimento da influência de diferentes fatores sobre a lubricidade do produto final é de grande relevância também para estudos de otimização de cenários futuros da refinaria.

Além disso, em trabalhos futuros, os modelos empíricos ajustados podem ser incorporados às ferramentas de otimização de misturas das refinarias de forma a preverem o valor de desgaste obtido pelo ensaio HFRR.

5.3 METODOLOGIA

Devido à complexidade de modelagem da lubricidade em função de propriedades como viscosidade, densidade, ponto de anilina, tensão interfacial, pontos da curva de destilação ASTM D86, teor de enxofre, nitrogênio, poliaromáticos etc., não foram encontradas na literatura correlações de predição da propriedade lubrificante de combustíveis.

Assim, com o intuito de se avaliar a característica lubrificante do óleo diesel metropolitano da Replan em função de suas diferentes formulações, foi feito um planejamento fatorial de misturas utilizando-se os componentes usualmente presentes na composição do produto: nafta pesada (NP), querosene (Q) e diesel hidrotratado (DHDT). Dessa forma, será possível a avaliação do comportamento do sistema frente à incorporação de diferentes frações de petróleo ao produto final.

Os modelos empíricos obtidos através dessa abordagem são apenas válidos para fins de predição quando não há variações expressivas na qualidade intrínseca das frações, a ponto destas variações se sobreponem ao efeito da composição em termos das diferentes correntes que compõem o produto final. As principais fontes de variação da qualidade intrínseca das frações são:

- Variação do tipo de petróleo processado na refinaria.
- Variação nas condições operacionais das unidades de processo.

Caso ocorram grandes variações, novos planejamentos deverão ser construídos de forma a se atualizar os modelos empíricos. No entanto, mesmo considerando as limitações da metodologia, essa abordagem mostra-se bastante adequada à realidade das refinarias, considerando que através de um número reduzido de experimentos e métodos de análise simples, é possível mapear a qualidade lubrificante (de alta complexidade) de um combustível, com um bom nível de exatidão.

As variáveis independentes analisadas no planejamento experimental foram: desgaste obtido no ensaio HFRR (desg), teor de enxofre (S), ponto de anilina (PA) e densidade ($d_{20/4}$ = massa específica da amostra a 20°C/ massa específica da água a 4°C). Todas são facilmente determinadas em laboratórios de controle de qualidade de refinarias.

O teor de enxofre foi determinado, de forma a se fazer uma avaliação da dependência da qualidade lubrificante em relação ao teor desse composto. Já o ponto de anilina e a densidade estão associados à composição intrínseca do produto em termos de moléculas parafínicas, naftênicas e aromáticas e por isso também foram determinados.

Em um planejamento de misturas, a soma dos diversos componentes é sempre 100%, eliminando assim um grau de liberdade, ou seja, para uma mistura com n componentes, tem-se a Equação 5.1.

$$\sum_{V=1}^{ncomp} V_i = 1 \quad (5.1)$$

Onde V_i representa a fração volumétrica do i -ésimo componente e $ncomp$ o número de componentes na mistura.

Tradicionalmente, são ajustados modelos polinomiais lineares, quadráticos ou cúbicos (BARROS NETO et al., 2003), dependendo de cada sistema. Para misturas ternárias, como é o caso desse estudo, um modelo linear tem a forma apresentada na Equação 5.2. Já um modelo quadrático tem a forma mostrada na Equação 5.3.

$$Y = b_1V_1 + b_2V_2 + b_3V_3 \quad (5.2)$$

$$Y = b_1V_1 + b_2V_2 + b_3V_3 + b_{12}V_1V_2 + b_{13}V_1V_3 + b_{23}V_2V_3 \quad (5.3)$$

Onde,

V_1, V_2 e V_3 : frações volumétricas dos componentes.

Y : variável dependente.

b_i, b_{ij} : coeficientes do modelo.

Neste estudo, além da restrição ditada pela Equação 5.1, há restrições com relação à composição, uma vez que devido à faixa de lubricidade atendida pelo método, não é possível realizar experimentos com teores muito elevados de NP e Q. Além disso, como os ensaios para a determinação da lubricidade (ASTM D6079) são realizados a 60°C, havia a possibilidade de ocorrer evaporação das moléculas mais leves da amostra, o que traria erros adicionais ao ensaios.

Dessa forma, optou-se, inicialmente, por realizar um planejamento fatorial com restrição de composição, sendo a fração volumétrica máxima de NP igual a 0,25 e a fração

volumétrica máxima de Q igual a 0,5. As amostras de 1 a 11 apresentadas na Tabela 5.5 correspondem a esse planejamento inicial.

Posteriormente, com o objetivo de ampliar a faixa de validade do modelo ajustado para o desgaste, foram adicionados ao planejamento os pontos 12, 13 e 14 (com determinação do desgaste e teor de enxofre), os quais contemplam maiores teores de NP e Q, já que dentro dos ensaios de 1 a 11 não foram observados valores de lubricidade fora da faixa recomendada para o método HFRR.

5.4 RESULTADOS

Os resultados experimentais são mostrados na Tabela 5.5. Nota-se que o desgaste obtido pelo ensaio HFRR variou de 360,5 μm (amostra 8) até 448 μm (amostra 2), estando portanto, em todos os casos, abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira que é de 460 μm . Porém, cuidados adicionais devem ser tomados quando se deseja produzir o diesel metropolitano sem a adição de Q. Isso porque a formulação correspondente à amostra 2 (isenta de Q) apresentou o maior desgaste, aproximando-se do limite máximo da especificação.

Tabela 5.5 - Resultados experimentais do planejamento de misturas.

Amostra	V_{NP}	V_Q	V_{DHDT}	Desg ¹ (μm)	S^2 (ppm)	PA ³ ($^{\circ}\text{C}$)	$d_{20/4}$ ⁴
1	0,00	0,00	1,00	370,0	202,0	58,8	0,8752
2	0,30	0,00	0,70	448,0	219,0	56,2	0,8429
3	0,00	0,50	0,50	377,0	662,0	56,9	0,8460
4	0,30	0,50	0,20	401,0	710,0	55,3	0,8129
5	0,00	0,25	0,75	372,0	405,0	56,6	0,8604
6	0,15	0,00	0,85	426,5	311,0	55,3	0,8589
7	0,30	0,25	0,45	407,0	441,0	54,8	0,8296
8	0,15	0,50	0,35	360,5	704,0	55,6	0,8297
9	0,15	0,25	0,60	381,0	433,0	56,2	0,8443
10	0,15	0,25	0,60	385,5	429,0	56,2	0,8442
11	0,15	0,25	0,60	370,5	426,0	56,2	0,8441
12	0,30	0,40	0,30	387,0	599,0		
13	0,50	0,00	0,50	442,5	318,0		
14	0,50	0,50	0,00	402,0	762,0		

¹ Desgaste obtido pelo ensaio HFRR; ² teor de enxofre (ppm em massa); ³ ponto de anilina; ⁴ densidade = (massa específica a 20 $^{\circ}\text{C}$ / massa específica da água a 4 $^{\circ}\text{C}$).

A Figura 5.2 apresenta a imagem (obtida a partir de microscopia eletrônica) de um desgaste típico obtido no corpo de prova durante os ensaios experimentais realizados.

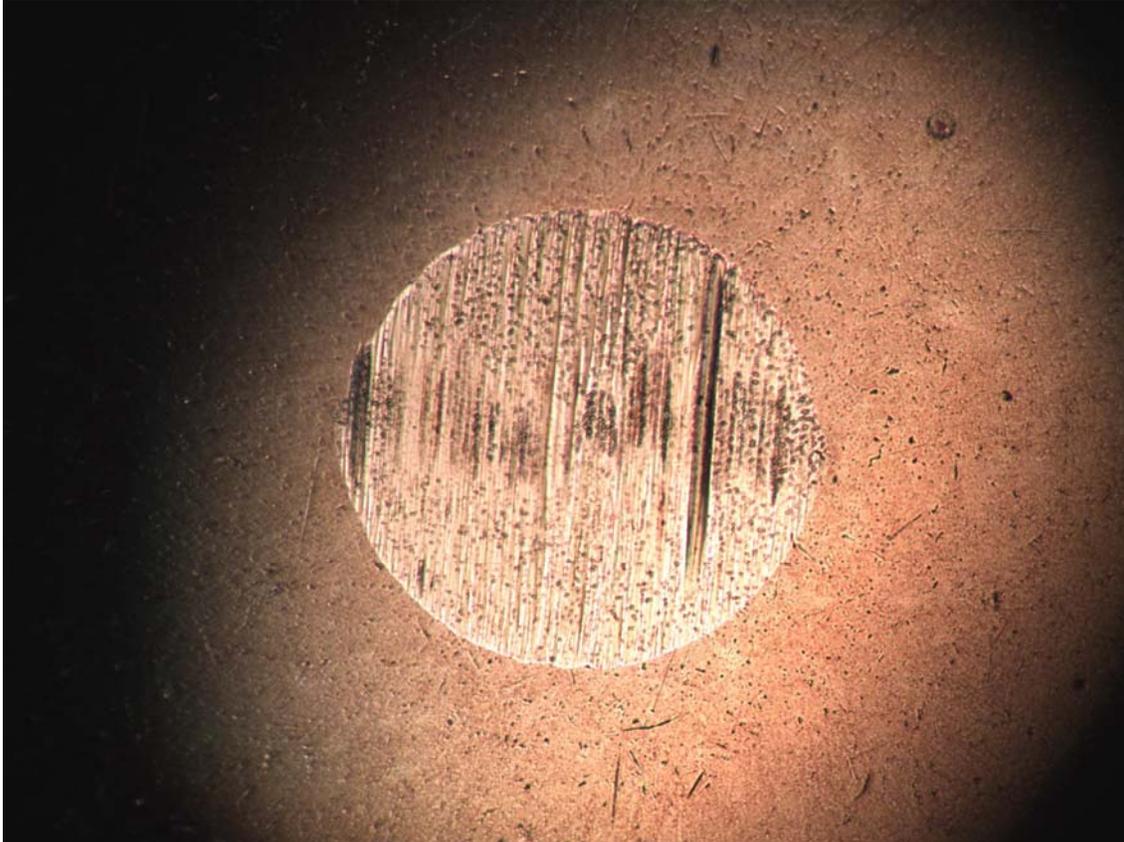


Figura 5.2 – Imagem ampliada do desgaste obtido no corpo de prova.

Através dos três pontos centrais do planejamento inicial (amostras 9, 10 e 11), foi possível a obtenção de uma estimativa para o desvio padrão das respostas de desgaste, que teve seu valor calculado em $7,7 \mu\text{m}$.

O teor de enxofre variou de 202 ppm em massa (mg/kg), quando foi utilizado apenas DHDT, até 762 ppm, quando não foi utilizado DHDT na formulação. A estimativa do desvio padrão para os resultados de teor de enxofre foi de 3,46 ppm.

O ponto de anilina (PA) não apresentou um nível de variação significativa que permitisse o estabelecimento de qualquer relação dessa propriedade com o desgaste. Como será visto adiante, o ajuste do modelo para PA não se mostrou estatisticamente significativo no nível de confiança de 95%. A estimativa para o desvio padrão dos ensaios de $d_{20/4}$ foi de

0,000071, evidenciando uma boa reprodutibilidade do método de determinação desta propriedade.

5.4.1 Ajustes de Modelos

Inicialmente, foi ajustado um modelo de segunda ordem para a representação do comportamento do desgaste obtido pelo ensaio HFRR em função da formulação do combustível. Assim a equação 5.3 ganha a forma da Equação 5.4:

$$Desg = b_1 V_{NP} + b_2 V_Q + b_3 V_{DHDT} + b_{12} V_{NP} V_Q + b_{13} V_{NP} V_{DHDT} + b_{23} V_Q V_{DHDT} \quad (5.4)$$

onde:

V_{NP} , V_Q e V_{DHDT} : frações volumétricas de nafta pesada, querosene e diesel hidrotratado.

$Desg$: desgaste obtido pelo ensaio HFRR (μm).

b_i , b_{ij} : coeficientes do modelo.

Os coeficientes obtidos, juntamente com o cálculo dos seus erros padrão e intervalos de confiança são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Análise estatística dos coeficientes ajustados para o modelo quadrático de desgaste a 95% de confiança.

	Coeficiente	Erro padrão	t (8)	p	lim. Inf. ¹	lim. sup. ¹
$b_1 (V_{NP})$	441,42	91,86	4,81	0,0013	229,61	653,24
$b_2 (V_Q)$	459,08	81,79	5,61	0,0005	270,46	647,69
$b_3 (V_{DHDT})$	385,32	12,30	31,33	0,0000	356,95	413,68
b_{12}	-213,13	208,77	-1,02	0,3372	-694,55	268,30
b_{13}	158,49	158,07	1,00	0,3454	-206,02	523,00
b_{23}	-230,32	147,25	-1,56	0,1564	-569,89	109,24

¹lim. Inf.: limite inferior do intervalo de confiança; lim. sup.: limite superior do intervalo de confiança.

Comparando-se os valores dos coeficientes com seus respectivos erros padrão, verifica-se que os coeficientes referentes aos termos lineares do modelo são muito mais importantes que os coeficientes de interação entre componentes. De outra forma, pode-se dizer que, para a faixa experimental utilizada, a 95% de confiança, os efeitos de interação entre componentes não são estatisticamente significativos, tendo em vista que o intervalo de confiança contém o zero.

Assim, as multiplicações entre frações volumétricas dos componentes foram desconsideradas e um novo ajuste foi feito, considerando agora um modelo linear, Equação 5.5. Os novos coeficientes são mostrados agora na Tabela 5.7.

$$Desg = b_1 V_{NP} + b_2 V_Q + b_3 V_{DHDT} \quad (5.5)$$

Tabela 5.7 – Análise estatística dos coeficientes ajustados para o modelo linear de desgaste a 95% de confiança.

	Coeficiente	Erro padrão	t (11)	p	lim. Inf. ¹	lim. sup. ¹
$b_1 (V_{NP})$	503,36	22,36	22,51	0,0000	454,15	552,57
$b_2 (V_Q)$	315,55	17,78	17,74	0,0000	276,40	354,69
$b_3 (V_{DHDT})$	391,06	8,93	43,78	0,0000	371,40	410,72

¹lim. Inf.: limite inferior do intervalo de confiança; lim. sup.: limite superior do intervalo de confiança.

A qualidade do ajuste do modelo linear foi avaliada através da Análise de Variância (ANOVA) mostrada na Tabela 5.8.

Através do cálculo mostrado na Equação 5.6, pode-se encontrar a proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Assim, para o caso em estudo, pode-se concluir que cerca de 72% da variação dos resultados em torno da média é representada pela regressão, ou seja, $R^2 = 0,7240$.

Utilizando-se a Equação 5.7, pode-se calcular o valor da máxima percentagem de variação explicável pelo modelo. Para o caso do modelo linear ajustado, esta máxima

percentagem de variação explicável pelo modelo é igual a 98,88%. Assim, mesmo o valor de R^2 ficando não tão próximo de 0,9880, pôde-se verificar a qualidade do modelo através do teste F. No caso, o F calculado (14,41) é maior do que o F tabelado (3,98) indicando que a 95% de confiança o modelo mostra-se estatisticamente significativo.

$$R^2 = \frac{SQ_{regressão}}{SQ_{total}} \quad (5.6)$$

$$VarExp = \frac{SQ_{total} - SQ_{erropuro}}{SQ_{total}} \times 100 \quad (5.7)$$

onde,

$VarExp$: máxima variação explicável pelo modelo.

$SQ_{regressão}$: soma quadrática devido à regressão.

$SQ_{erropuro}$: soma quadrática devido ao erro puro.

SQ_{total} : soma quadrática total.

Tabela 5.8 - Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo de desgaste aos dados experimentais.

	SQ^1	g.l. ¹	MQ^1	F_{calc}	F_{tab}^2	R^2
Regressão	7168,5	2	3584,2	14,41	3,98	0,7273
Resíduos	2736,7	11	248,8			
Falta de Ajuste	2618,2	9	290,9			
Erro Puro	118,5	2	59,3			
Total	9905,2	13	761,9			

¹SQ: soma quadrática; g.l.: graus de liberdade; MQ: média quadrática. ² F_{tab} (2;11;95%).

Para confirmação da validade do modelo, foi construída a Figura 5.3, onde os valores preditos foram colocados no eixo y e os valores observados no eixo x. Pode-se constatar que os pontos do gráfico ficaram próximos ao lugar geométrico do gráfico em que $y = x$, não evidenciando a falta de ajuste.

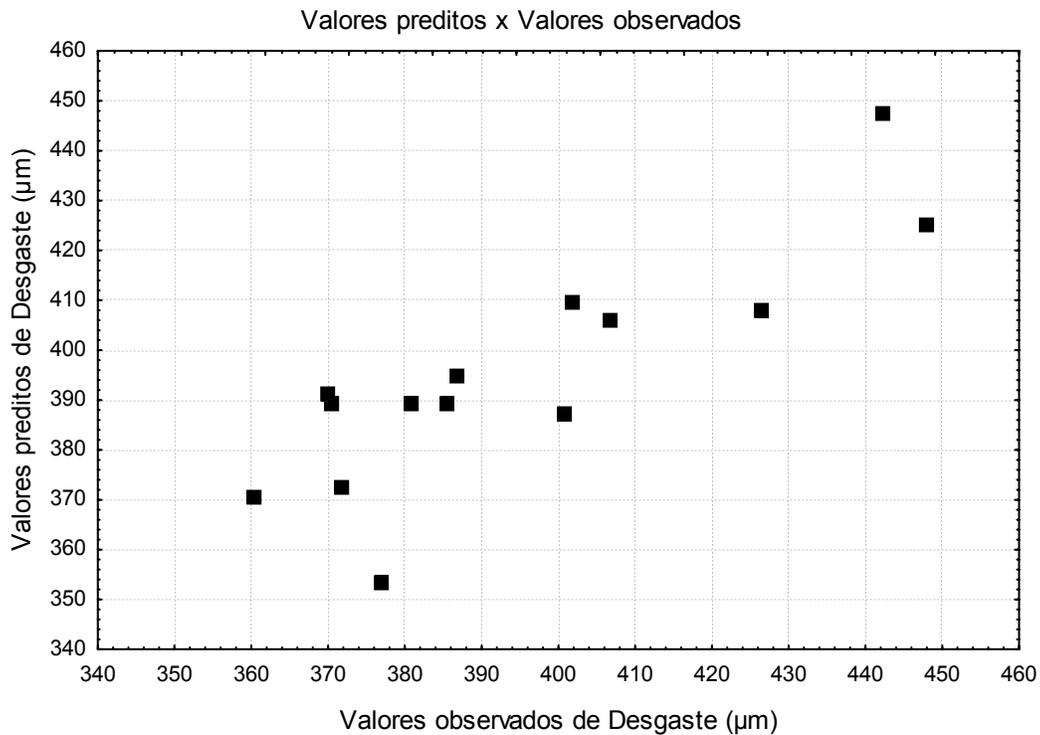


Figura 5.3 – Comparação entre valores preditos e valores experimentais de desgaste.

Da mesma forma que foi feito para o desgaste, foram realizados ajustes de modelo para as demais propriedades teor de enxofre, densidade e ponto de anilina, conforme mostrado na Tabela 5.9.

Como o teor de enxofre é aditivo em massa e a densidade aditiva em volume, obviamente foram ajustados modelos lineares dessas propriedades. Considerando que as variáveis independentes do modelo são frações volumétricas dos componentes, os coeficientes do modelo de densidade são as próprias densidades dos componentes. No caso do teor de enxofre, para que os coeficientes fossem os próprios teores de enxofre individuais de cada componente, bastaria transformar as frações volumétricas em frações mássicas.

Tabela 5.9 - Análise estatística dos coeficientes ajustados para os modelos lineares de teor de enxofre, densidade e ponto de anilina. Nível de confiança igual a 95%.

		Coeficiente	EP ¹	t (8)	p	lim. Inf. ¹	lim. sup. ¹
S	b ₁ (v _{NP})	396,48	50,46	7,86	0,0000	285,41	507,55
	b ₂ (v _Q)	1088,94	40,14	27,13	0,0000	1000,60	1177,29
	b ₃ (v _{DHDT})	199,56	20,16	9,90	0,0000	155,19	243,93
d _{20/4}	b ₁ (v _{NP})	0,7683	0,0013	594,33	0,0000	0,77	0,77
	b ₂ (v _Q)	0,8162	0,0007	1128,05	0,0000	0,81	0,82
	b ₃ (v _{DHDT})	0,8751	0,0004	2461,81	0,0000	0,87	0,88
PA	b ₁ (v _{NP})	50,94	1,74	29,31	0,0000	46,93	54,95
	b ₂ (v _Q)	55,94	0,97	57,51	0,0000	53,70	58,18
	b ₃ (v _{DHDT})	57,61	0,48	120,53	0,0000	56,51	58,71

¹EP: erro padrão; lim. inf.: limite inferior do intervalo de confiança; lim. sup.: limite superior do intervalo de confiança.

As ANOVAs dos modelos ajustados são mostradas em conjunto na Tabela 5.10. Como esperado, a qualidade dos modelos para teor de enxofre e densidade é muito boa. Os valores de F calculado foram bem superiores aos valores de F tabelado a 95% de confiança, o que é confirmado pela alta porcentagem de variação explicada pela regressão, sendo $R^2 = 0,9686$ para o modelo de teor de enxofre e $R^2 = 0,9992$ para o modelo de densidade.

Já o modelo ajustado para predição do ponto de anilina não representou bem os dados experimentais, o que pode estar relacionado à estreita faixa de valores obtida para essa propriedade (entre 54,8 °C e 58,8 °C). Neste caso, o valor de F calculado ficou próximo de F tabelado, não evidenciando um bom ajuste. Além disso, o R^2 foi igual a 0,6205.

Tabela 5.10 - Análise de variância (ANOVA) para o ajuste dos modelos de teor de enxofre, densidade e ponto de anilina.

		SQ ¹	g.l. ¹	MQ ¹	F _{calc}	F _{tab} ²	R ²
S	Regressão	430326	2	215163	169,77	3,98	0,9686
	Resíduos	13941	11	1267			
	Falta de Ajuste	13916	9	1546			
	Erro Puro	25	2	12			
	Total	444267	13	34174			
d _{20/4}	Regressão	0,00284	2	0,00142	4775,00	4,46	0,9992
	Resíduos	0,00000	8	0,00000			
	Falta de Ajuste	0,00000	6	0,00000			
	Erro Puro	0,00000	2	0,00000			
	Total	0,00285	10	0,00028			
PA	Regressão	7,0	2	3,5	6,54	4,46	0,6205
	Resíduos	4,3	8	0,5			
	Falta de Ajuste	4,3	6	0,7			
	Erro Puro	0,0	2	0,0			
	Total	11,3	10	1,1			

¹SQ: soma quadrática; g.l.: graus de liberdade; MQ: média quadrática. ²F_{tab} (2;11;95%) para S e F_{tab} (2;8;95%) para d_{20/4} e PA.

5.4.2 Análise sobre as curvas de nível

A partir dos modelos ajustados, foram construídas curvas de nível das variáveis dependentes em função da formulação do combustível. Como no estudo estão envolvidos 3 componentes, os gráficos são apresentados na forma de diagramas triangulares contendo as diferentes combinações de composição dos componentes. Em todos os diagramas, os pontos experimentais são identificados com seus números equivalentes, para melhor visualização da localização de cada ensaio.

Na Figura 5.4, é mostrada a curva de nível para a resposta de desgaste em função da composição. Observa-se que os ensaios 13 e 14 ampliaram a faixa experimental estudada. Assim, a área inicialmente explorada, que era demarcada pelo paralelogramo de vértices 1, 2, 4 e 3, passou a ser delimitada pela área compreendida pelo paralelogramo com vértices 1, 13, 14 e 3.

A rigor, o modelo ajustado para o desgaste é apenas válido dentro da área delimitada pelos experimentos, assim não se pode afirmar que a tendência linear se estende para fora do delineamento experimental. Contudo, como a d_{20/4} e o teor de enxofre são

aditivos em base volumétrica e mássica respectivamente, as extrapolações para essas duas variáveis dependentes são perfeitamente válidas.

Através da Figura 5.4, observa-se que a NP é o componente que mais contribui para a piora da qualidade lubrificante do combustível, uma vez que o desgaste obtido pelo ensaio HFRR tende a aumentar à medida que a mistura vai ficando rica em NP. O oposto ocorre com o Q, ou seja, quanto maior o teor deste componente, melhor a lubricidade do diesel metropolitano.

Fazendo-se uma análise conjunta da Figura 5.4 com o diagrama triangular representando o teor de enxofre, Figura 5.5, observa-se que o menor desgaste obtido com misturas ricas em Q aparentemente está relacionado com seu maior teor de enxofre. Porém, conclui-se que outras propriedades, além do enxofre, devem ser consideradas. Inicialmente poder-se-ia se esperar que quanto maior o teor de enxofre, menor seria o desgaste. Entretanto, observando a Figura 5.5, nota-se que mesmo o DHDT apresentando o menor teor de enxofre dentre os 3 componentes, este apresenta melhor qualidade lubrificante que a NP.

Isso pode ser explicado porque o componente DHDT é formado por diesel pesado de destilação e correntes oriundas de processos de conversão como gasóleos de coqueamento retardado e óleo leve de reciclo de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Essas frações são ricas em compostos poliaromáticos e nitrogenados. Mesmo após passarem pelo processo de hidrotreamento, elas ainda contêm quantidades significativas de poliaromáticos e nitrogenados que contribuem para a melhoria da lubricidade do DHDT (ANASTOPOULOS et al., 2005).

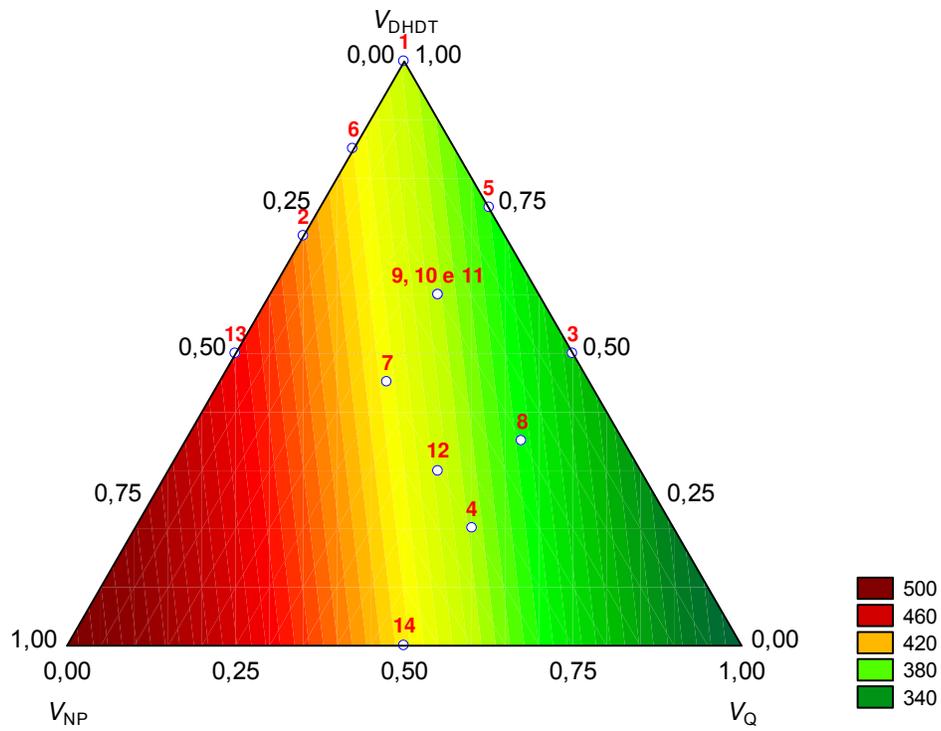


Figura 5.4 – Curvas de nível para o modelo ajustado às respostas de desgaste.

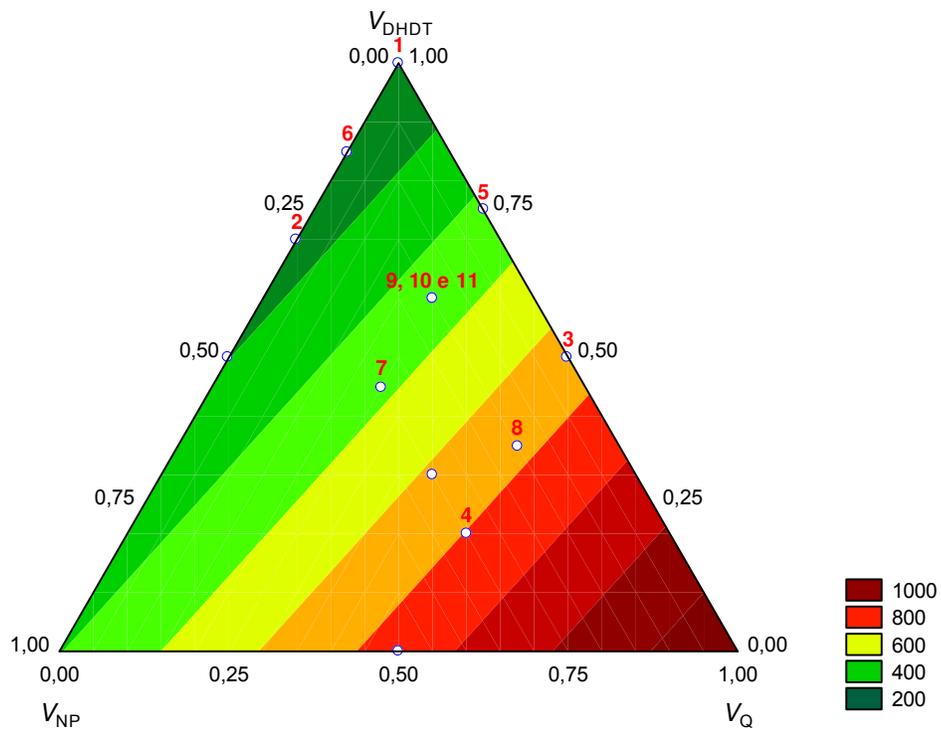


Figura 5.5 – Curvas de nível para o modelo ajustado às respostas de teor de enxofre.

Em outras palavras, pode-se dizer que a severidade do processo de hidrotratamento empregado não é suficientemente grande para que ocorram reações de hidrogenação de aromáticos e desnitrogenação em grande extensão.

Além disso, a viscosidade cinemática do DHDT também se destaca em relação a dos demais componentes. Como de forma geral, altas viscosidades contribuem para a melhora na qualidade lubrificante, o baixo teor de enxofre do DHDT (que contribui negativamente para a lubricidade) é compensado, em parte, pela sua maior viscosidade quando comparada às viscosidades do Q e NP.

A Tabela 5.11 apresenta valores do teor médio de nitrogênio dos componentes, juntamente com valores de viscosidades cinemáticas a 40°C, obtidos a partir de dados históricos de produção. Verifica-se que tanto o teor de nitrogênio do DHDT quanto sua viscosidade são expressivamente maiores que essas propriedades para os demais componentes.

Nota-se que todas as propriedades da NP são desfavoráveis à sua qualidade lubrificante, ou seja, este componente não contém poliaromáticos e apresenta baixo teor de nitrogênio, baixo teor de enxofre (ainda que maior que o teor de enxofre do DHT) e baixa viscosidade, ou seja, como já comentado, quando a mistura torna-se rica em NP, há uma piora significativa na lubricidade do combustível.

Tabela 5.11 – Viscosidade e teor de nitrogênio dos componentes.

	NP	Q	DHDT
Teor de Nitrogênio (mg/kg)	5	32	365
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt)	0,785	1,689	4,712

¹ Valores médios obtidos a partir de dados históricos de produção.

A característica química de uma fração de hidrocarboneto quanto ao teor de moléculas parafínicas, naftênicas e aromáticas está relacionada à sua densidade, ou seja, quanto maior a densidade, maior a presença de moléculas aromáticas, tendendo também a

haver uma maior concentração de compostos poliaromáticos dependendo da curva de destilação da fração. Dessa forma, a densidade pode ser utilizada como um parâmetro indireto (de fácil determinação em refinarias) para a indicação da maior ou menor presença de compostos poliaromáticos.

A Figura 5.6 mostra que a região de maior $d_{20/4}$ está localizada nas proximidades do vértice correspondente ao componente DHDT puro, que coincide com a região de maior concentração de compostos poliaromáticos. Assim, através da análise da Figura 5.6, pode-se inferir, de forma qualitativa, a contribuição de cada componente para a melhora da qualidade lubrificante combustível devido à presença de poliaromáticos

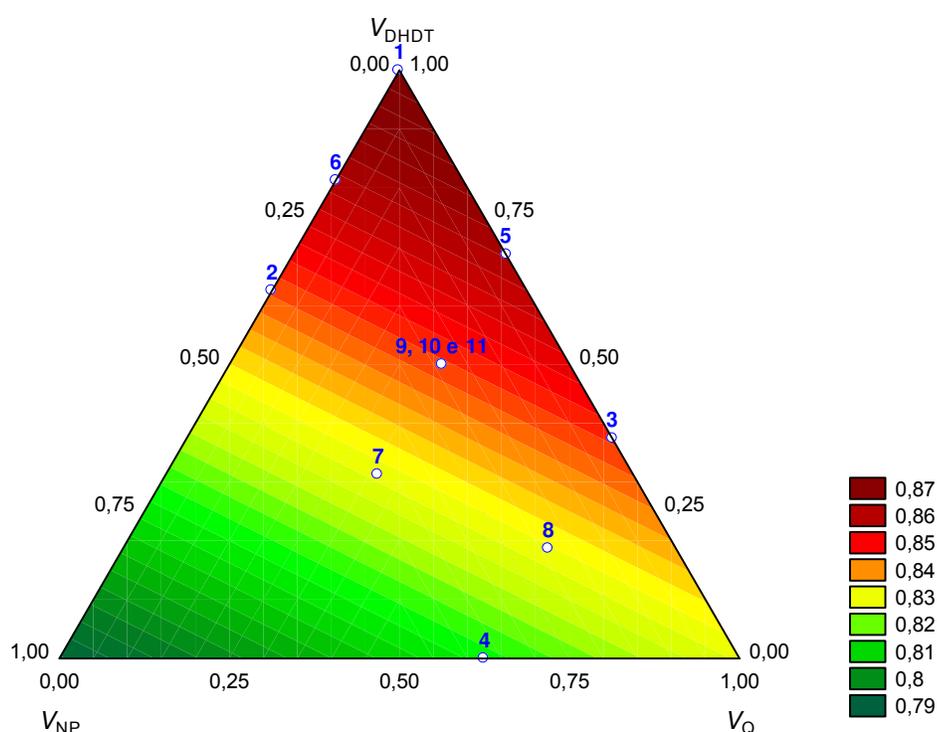


Figura 5.6 – Curvas de nível para o modelo ajustado às respostas de densidade ($d_{20/4}$).

5.4.3 Validade do modelo frente à variação de qualidade dos componentes

Foi feito um estudo para a avaliação da validade do modelo frente às variações de petróleo processado e condições operacionais das unidades produtoras dos componentes utilizados na formulação do diesel metropolitano. Tais variações têm influência direta na qualidade intrínseca das correntes incorporadas ao produto final. Dessa forma, escolheram-

se aleatoriamente dados de produção coletados em diferentes momentos para serem utilizados na avaliação do modelo.

Como se pode observar na Figura 5.7, para valores de desgaste na faixa de 370 μm a 400 μm , os resíduos observados ficaram abaixo de 12 μm , ficando na mesma ordem de grandeza do desvio padrão estimado para as respostas de desgaste obtidas nos experimentos (7,7 μm). Para valores de desgaste fora dessa faixa, observaram-se erros de até 28 μm . Nota-se, no entanto, que para os menores valores de desgaste observados, há uma tendência de se superestimá-los. Já os maiores valores de desgaste observados tendem a serem subestimados.

Assim, como existe uma especificação de máximo desgaste, deve-se utilizar o modelo com cautela, principalmente quando as qualidades dos componentes utilizados na produção do diesel metropolitano diferir muito das qualidades dos componentes utilizados no ajuste do modelo.

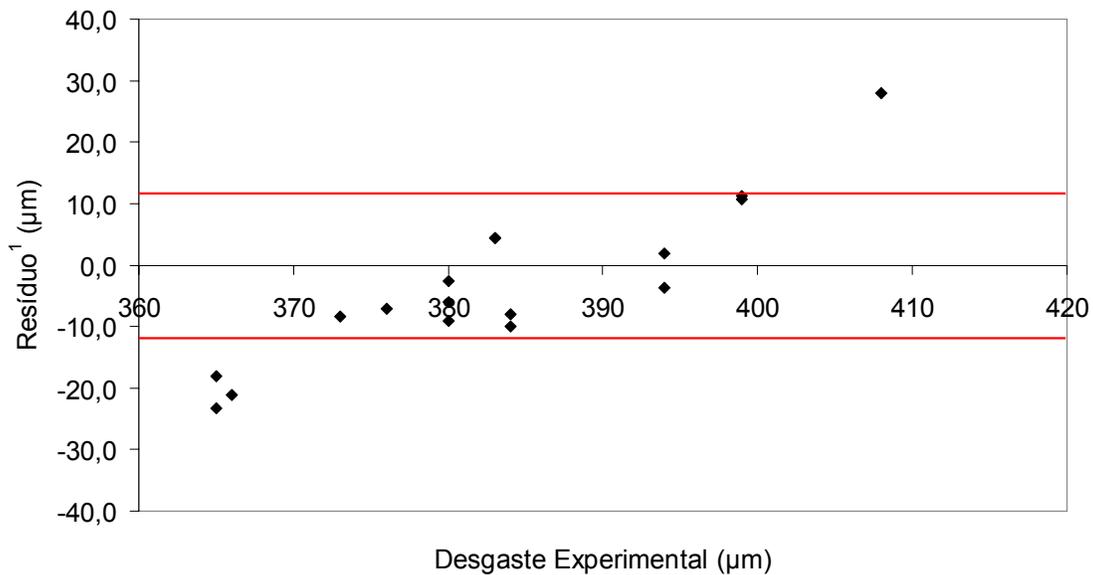


Figura 5.7 – Validação do modelo com dados de produção. ¹Valor experimental – valor calculado.

5.5 CONCLUSÕES

Apesar da característica lubrificante de um combustível ser uma variável bastante complexa, o estudo realizado mostrou que, através da técnica de planejamento fatorial, foi possível a obtenção de um modelo empírico de previsão da lubricidade do óleo diesel metropolitano em função de sua composição, com a realização de apenas 14 ensaios. Esse modelo poderá ser implementado nas ferramentas computacionais utilizadas para a otimização da produção de diesel.

Em todos os experimentos realizados, não foram obtidos valores de desgaste acima do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira que é de 460 μm . Porém, cuidados adicionais devem ser tomados quando se deseja produzir o diesel metropolitano sem a adição de querosene, devido ao aumento do desgaste.

Dentre os componentes usualmente empregados na produção do diesel metropolitano, a nafta pesada apresentou a pior lubricidade, havendo uma tendência de aumento no desgaste obtido pelo ensaio HFRR, conforme se aumenta o teor desse componente.

Com relação às respostas analisadas, conclui-se que devido à importância da viscosidade e do teor de outros compostos para a lubricidade (como poliaromáticos e nitrogenados), não há uma correlação direta entre o teor de enxofre e desgaste. Além disso, na faixa experimental estudada, o ponto de anilina não apresentou um nível de variação significativa que permitisse o estabelecimento de qualquer relação dessa propriedade com o desgaste.

Por fim, aplicando o modelo a alguns dados de produção, foram obtidos desvios de até 28 μm em relação aos valores de desgaste observados, sendo que há uma tendência de superestimar o desgaste à medida que o desgaste observado diminui. Já os maiores valores de desgaste observados tendem a ser subestimados.

6 CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a técnica de planejamento de experimentos apresenta-se como uma ferramenta poderosa para a realização de estudos em unidades de refino. No presente trabalho, a técnica foi aplicada a diferentes tipos de problemas de otimização da Refinaria de Paulínia (Replan), englobando estudos em escala laboratorial, simulações computacionais e aplicação de planejamento de experimentos em testes realizados em plantas industriais.

No caso da realização de experimentos em plantas de processo da Replan, por se tratar da maior refinaria de petróleo do país, sendo responsável por cerca de 20% da capacidade de refino no Brasil, a utilização de planejamentos fatoriais foi de fundamental importância para a viabilização de alguns testes, já que reduz significativamente o número de experimentos necessários quando comparada à metodologia de avaliação de um fator por vez. Desta forma, o impacto dos testes na produção de derivados foi minimizado. Além disso, os resultados foram analisados com embasamento estatístico, o que subsidia todas as conclusões obtidas.

No capítulo 2, foi desenvolvida uma nova metodologia de determinação indireta do ponto de fulgor de frações leves, o que elimina os problemas de determinação experimental da propriedade a baixas temperaturas. Também foi ajustada uma correlação de predição de ponto de fulgor de frações leves a partir da curva de destilação ASTM D86, a qual se mostrou estatisticamente significativa a 95% de confiança, apresentando desvio absoluto máximo menor que 1°C. Tal correlação poderá ser utilizada em programas computacionais de otimização de misturas, o que permitirá uma melhora significativa na predição do ponto de fulgor do diesel final.

No Capítulo 3, constatou-se que, através de planejamentos em dois níveis, foi possível a identificação de modelos internos do controle avançado de uma fracionadora de naftas, levando em conta a possível interação entre as variáveis manipuladas que compõem a malha de controle.

Considerando o estudo do perfil de rendimentos de produtos na etapa reacional do coqueamento retardado, mostrado no Capítulo 4, os resultados das simulações mostraram que cerca de 45% da carga (em volume) é convertida em frações que podem ser incorporadas ao *pool* de diesel, o que torna o processo de coqueamento retardado bastante

atrativo financeiramente. Observou-se, através das curvas de nível geradas a partir de Delineamentos Compostos Centrais Rotacionais (DCCR) com três variáveis independentes, que o efeito da razão de reciclo se sobrepõe ao efeito das demais variáveis de processo estudadas. Foi verificado que, com exceção do gasóleo pesado de coque, todos os produtos tiveram seus rendimentos elevados conforme se aumentou a razão de reciclo. Para uma boa concordância entre os resultados simulados e os valores observados na planta, não se devem realizar simulações utilizando uma calibração cujas condições de operação sejam muito diferentes das condições de calibração, o que representa uma limitação do simulador.

Ainda no Capítulo 4, foi apresentado um estudo experimental de otimização das áreas de recuperação de gases pertencentes às duas unidades de coqueamento da Replan, aplicando-se um DCCR com duas variáveis independentes. A partir da análise sobre as curvas de nível obtidas nos planejamentos, foi possível alterar as condições de operação das unidades de processo de tal forma que se conseguiu aumentar significativamente a recuperação de moléculas na faixa de GLP. Para a Unidade 980, o teor médio de moléculas com mais de três carbonos (C3+) no gás combustível (que representa a perda de GLP) passou de 1,29% para 0,74%. No caso da Unidade 980A, o teor médio de C3+ saiu do patamar de 2,5%, para alcançar o patamar médio de 0,7%, o que representou ganhos financeiros expressivos para a refinaria.

Por fim, no capítulo 5, foi realizado um estudo sobre a característica lubrificante do óleo diesel metropolitano da Replan em função de sua composição. Apesar da característica lubrificante de um combustível ser uma variável bastante complexa, o estudo realizado mostrou que, através da técnica de planejamento fatorial, foi possível a obtenção de um modelo empírico de previsão da lubricidade do óleo diesel metropolitano em função de sua composição, com a realização de apenas 14 ensaios. Esse modelo poderá ser implementado nas ferramentas computacionais utilizadas para a otimização da produção de diesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBADIE, E. **Craqueamento Catalítico**, Apostila do Curso de Formação em Engenharia de Processamento, Universidade Petrobras, Rio de Janeiro, 1999.

ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Gibbs Energy of Partly or Complete Miscible Systems. **AIChE Journal**, 21, 116 - 128, 1975.

AFONSO, J. C.; LAJTER, K.; GÓES, R. S. Recuperação de Metais de Catalisadores Usados de Hidrotreamento (NiMo e CoMo/Al₂O₃). **Química Nova**, 20, 349 - 355, 1997.

AGENCIA BRASIL. Publicação de 11 de Abril de 2008. Disponível em <http://pt.wikinews.org/wiki/Consumo_de_%C3%A1lcool_supera_o_de_gasolina_pela_primeira_vez_em_20_anos> Acesso em: (01/09/2008).

ALDAJAH, S.; AJAYI, O. O.; FENSKE, G.R.; GOLDBLATT, I. L. Effect of Exhaust Gas Recirculation (EGR) Contamination of Diesel Engine Oil on Wear. **Wear**, 263, 93 - 98, 2007.

ALMEIDA NETO, E.; RODRIGUES, M. A.; ODLOAK, D. Robust Predictive Control of a Gasoline Debutanizer Column. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 17, 967 - 978, 2000.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Characterization of the Key Fuel Properties of Methyl Ester–Diesel Fuel Blends. **Fuel**, no Prelo.

ANASTOPOULOS, G.; LOIS, E.; KARONIS, D.; KALLIGEROS, S.; ZANNICOS, F. Impact of Oxygen and Nitrogen Compounds on the Lubrication Properties of Low Sulfur Diesel Fuels. **Energy**, 30, 415 - 426, 2005.

ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), <http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Importacoes_e_Exportacoes_m3.xls> Acesso em: (11/07/2008).

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp> Acesso em: (03/03/2009).

ANP. Resolução ANP nº 15 de 17 de Julho de 2006; Regulamento Técnico ANP N° 02/2006.

ASTM D56 – 05. Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester.

ASTM D2887 – 08. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.

ASTM D2892 – 05. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column).

ASTM D6078 – 04. Standard Test for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the Scuffing Load Ballon-on-Cylinder Lubricity Evaluator (SLBOCLE).

ASTM D6079 – 04e1. Standard Test for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR).

ASTM D86 – 08. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.

BARAKOS, N.; PASIAS, S.; PAPAYANNAKOS, N. Transesterification of Triglycerides in High and Low Quality Oil Feeds over an HT2 Hydrotalcite Catalyst. **Bioresource Technology**, 99, 5037 - 5042, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos – pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 2ª ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003.

BELLO, O. O.; ADEMIDI, B. T.; MACAULAY, S. R. A. ; LATINWO, G. K. Effects of Operating Conditions on Compositional Characteristics and Reaction Kinetics of Liquid Derived by Delayed Coking of Nigerian Petroleum Residue. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 23, 331 - 339, 2006.

BEZERRA, D. H. G.; BORGES, F. L.; MENDONÇA, R. B.; KOPCAK, U. **Avaliação e Desenvolvimento de Modelos para Cálculo de Misturas para Produção de Óleo Diesel.** Monografia (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2008.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters: An Introduction to Designs, Data Analysis and Model Building.** Wiley, New York, 1978.

BRANCO, G. M. **Redução de Emissões do Transporte Público Através de Melhores Tecnologias e Combustíveis.** Cai-Lac Biannual Conference, 24-27 de Julho, São Paulo, Brasil, 2006

CAMOLESI, V. J.; MORO, L. F. L.; ZANIN, A. C. Implantação de um Otimizador em Tempo Real (RTO) no Conversor de uma Unidade de Craqueamento Catalítico. **Revista Controle & Automação**, 19, 128 - 137, 2008.

CATOIRE, L.; PAULMIER, P; NAUDET, V. Experimental Determination and Estimation of Closed Cup Flash Points of Mixtures of Flammable Solvents. **Process Safety Progress**, 25, 33-39, 2006.

CHATTERJEE, T.; SARAF, D. N. On-line Estimation of Product Properties for Crude Distillation Units. **Journal of Process Control**, 14, 61 - 77, 2004.

DEMIRBAS, A. Distillation Properties of Various Diesel Oils. **Energy Sources, Part A**, 30, 1484 - 1490, 2008.

DEMIRBAS, A. Mathematical Relationships Derived from Biodiesel Fuels. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 30, 56 - 69, 2008.

ELLIS, P. J.; HARDIN, E. E. How Petroleum Delayed Coke Forms in a Drum. **Light Metals**, 509 - 515, 1993.

FARAH, M. A. **Cálculos de Processamento**. Apostila do Curso de Formação de Engenheiros de Processamento. Universidade Petrobras. Rio de Janeiro. 2007.

FERREIRA, A. C. **Modelos de Otimização na Produção de Óleo Diesel: Uma Aplicação Industrial**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

FLASH POINT – FUELS: Some common fuels and their flash points. The Engineering Tool Box. Disponível em: <http://www.engineeringtoolbox.com/flash-point-fuels-d_937.html> Acesso em: (01/09/2008).

GMEHLING, J; RASMUSSEN, P. Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, 21, 186 - 188, 1982.

GOMES , H. O.; OLIVEIRA FILHO, J. F. Metodologia de Avaliação da Lubricidade do Óleo Diesel. **Boletim técnico da Petrobras**, 48, 37 - 52, 2005.

HADLEY, J.W.; MILLS, B. **The Influence of Composition on the Lubricity of Diesel Fuels**. Fourth International Symposium on the Performance Evaluation of Automotive Fuels and Lubricants, Birmingham, United Kingdom, 1993.

ÍNDIO DO BRASIL, N. **Destilação de Petróleo**, Apostila do Curso de Formação em Engenharia de Processamento, Universidade Petrobras, Rio de Janeiro, 2006.

JOAQUIM, C. R. O. **Verificação do Comportamento da Lubricidade do Óleo Diesel Veicular com Adição de Etanol**. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Mecânica, São Paulo, 2007, 102p.

KATRITZKY, A. R.; PETRUKHIN, R.; JAIN, R.; KARELSON, M. QSPR Analysis of Flash Points. **Journal Of Chemical Information And Computer Sciences**, 41, 1521 - 1530, 2001.

KRYLOV, I. F.; EMELYANOV, V. E. Low-Sulfur Diesel Fuels: Pluses and Minuses. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, 41, 423 - 428, 2005.

LIU, S.; WANG, B.; CUI, B.; SUN, L. Deep Desulfurization of Diesel Oil Oxidized by Fe (VI) Systems. **Fuel**, 87, 422 - 428, 2008.

MATERIAL SAFETY DATA SHEET. J. T. Baker. Disponível em: <<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/p1199.htm>> Acesso em: (05/09/2008).

MÉNDEZ, M. O. A.; LISBOA, A. C. L.; COUTINHO, A. R.; OTANI, C. Activated Petroleum Coke for Natural Gas Storage. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, 17, 1144 - 1150, 2006.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO

EXTERIOR. Disponível em:

<http://www.portaldoconsumidor.gov.br/noticia.asp?busca=sim&id=11526>> Acesso em: (05/09/2008).

MOSER, B. R.; CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. Evaluation of Castor and Lesquerella Oil Derivatives as Additives in Biodiesel and Ultralow Sulfur Diesel Fuels. **Energy & Fuels**, 22, 1349–1352, 2008.

NEGIN, K. M.; GARDNER, A. Thermal Cracking – Delayed Coking. **Today's Refinery**, 2006. Disponível em < <http://www.cia-inspection.com>>. Acesso em: 01 jan. 2008.

NELSON, W. L. **Petroleum Refinery Engineering**, 4th edition, McGraw-Hill & Kogakusha, Tokyo, 1958.

PASSOS, C. N. **Coqueamento Retardado**, Apostila do Curso de Formação em Engenharia de Processamento, Universidade Petrobras, Rio de Janeiro, 1999.

PEREZ, V. R. A.; TOLEDO, E. C. V.; FREGOLENTE, L. V.; MUNSIGNATTI, M.; BELLOTE, A. C.; OLIVEIRA, P. R.; LESSIO, A. **Identificação dos Modelos Internos do Controlador Multivariável (SICON) da T-2603 da Replan Utilizando Técnica de Planejamento Fatorial**. 1º Congresso de Instrumentação, Controle e Automação da Petrobras, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

PETROBRAS, Disponível em

<<http://www2.petrobras.com.br/EspacoConhecer/APetrobras/PetrobrasNumeros.asp>>.

Acesso em: 30 nov. 2008.

PETTIGREW, A.; SCHWAB, S. **Lubricity Additive Solutions for Ultra Low Sulfur Diesel**, Catálogo da Afton Chemical Corporation, 2005.

PHAN, N.; PHAN, T. M. Biodiesel Production From Waste Cooking Oils. **Fuel**, 87, 3490 - 3496, 2008.

PLACKET, R. L.; BURMAN, J. P. 1946. The Design of Optimum Multifactorial Experiments. **Biometrika**, 33, 305-325, 1946.

QUA, J.; TRUHAN, J. J. ; BLAU P. J.; MEYER , H. M. Scuffing Transition Diagrams for Heavy Duty Diesel Fuel Injector Materials in Ultra Low-Sulfur Fuel-Lubricated Environment. **Wear**, 259, 1031 - 1040, 2005.

RAMAKUMAR, K.R. Develop more accurate prediction of flash points. **Hydrocarbon Processing**, 87, 111 - 114, 2008.

REZENDE, M. J. C.; PERRUSO, C. R.; AZEVEDO, D. A.; PINTO, C. A. Characterization of Lubricity Improver Additive in Diesel by Gas Chromatography–Mass Spectrometry, **Journal of Chromatography A**, 1063, 211 - 215, 2005.

RIAZI, M.R.; DAUBERT, T.E. Predicting Flash and Pour Points. **Hydrocarbon Processing**, 56, 81-83, 1987.

RIBEIRO, N. M.; PINTO, A. C.; QUINTELLA, C. M.; ROCHA, G. O. DA; TEIXEIRA, L. S. G.; GUARIEIRO; L.L.N.; RANGEL; M. C.; REZENDE, M. J. C.; CRUZ, R. S. DA; OLIVEIRA, A. M.; TORRES, E. A.; ANDRADE, J. B. The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review. **Energy & Fuels**, 21, 2433-2445, 2007.

RODRIGUES, M. A. R.; ODLOAK, D. Robust MPC for Stable Linear Systems. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 19, 11 - 24, 2002.

RODRIGUES, M. I. **Modelagem, Simulação e Controle de um Processo Contínuo de Purificação de Enzimas**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos** – Uma estratégia seqüencial de planejamentos. 1ª ed. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

SANTOS, A. R.; SILVA, R. J. Análisis del Consumo de Coque de Petróleo en Algunos Sectores Industriales. **Información Tecnológica**, 19, 93 - 101, 2008.

SEBORG, D. E. **Advances in Control**, Springer-Verlag, 1999.

SIMPSON, T. W.; PEPLINSKI, J. D. ; KOCH, P. N. ; ALLEN, J. K. **On the Use of Statistics in Design and the Implications for Deterministic Computer Experiments**, Anais do ASME Design Engineering Technical Conferences, 14-17 de Setembro, Sacramento, California, 1997.

STEWART, C. W.; STRYC, A. M.; PRESLEY, L. Coke Drum Design. **Petroleum Technology Quarterly**, Q3, 63 - 69, 2006.

TAILLEUR, R. G. Low-emission Diesel Production by Upgrading LCO plus SR Diesel Fractions. **Catalysis Today**, 130, 492 - 500, 2008.

THIELE, E. W. Prediction of Flash Point of Blends of Lubricating Oils. **Industrial and Engineering Chemistry**, 19, 259 - 262, 1927.

ULLER, V. C.; SZKLO, A. S.; MACHADO, G. V. **Complexidade, Flexibilidade e Agregação de Valor: Uma Análise do Comportamento das Margens de Refino e Preços de Petróleos**, 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

VALAVARASU, G.; BHASKAR, M.; BALARAMAN, K.S. Mild Hydrocracking - A Review of the Process, Catalysts, Reactions, Kinetics, and Advantages. **Petroleum Science and Technology**, 21, 1185 - 1205, 2003.

VALVERDE JÚNIOR, I. M.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Rota Hidrometalúrgica de Recuperação de Molibdênio, Cobalto, Níquel e Alumínio de Catalisadores Gastos de Hidrotratamento em Meio Ácido. **Química Nova**, 31, 680 - 687, 2008.

WAIN, K. S.; PEREZA, J. M.; CHAPMANB, E; BOEHMAN, A. L. Alternative and Low Sulfur Fuel Options: Boundary Lubrication Performance and Potential Problems. **Tribology International**, 38, 313–319, 2005.

WIKIPEDIA, The Free Encyclopedia.

Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page> Acesso em: (01/09/2008).