

Hedewandro Antonio Lucredi

Minimização do GLP no gás combustível
em uma
refinaria de petróleo

Orientador:
Ademir José Petenate

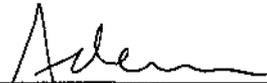
Dissertação apresentada ao Instituto de
Matemática, Estatística e Computação
Científica, UNICAMP para obtenção do
Título de Mestre em Qualidade.

1997

Minimização do GLP no Gás Combustível em uma Refinaria de Petróleo

Este exemplar corresponde a redação final da dissertação devidamente corrigida e defendida pelo Sr. Hedewandro Antonio Lucredi e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 01 de Dezembro de 1997



Prof. Dr. Ademir José Petenate

Dissertação apresentada ao Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, UNICAMP, como requisito parcial para obtenção do Título de MESTRE em QUALIDADE

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IMECC DA UNICAMP**

Lucredi, Hedewandro Antonio

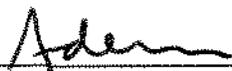
L964m Minimização do GLP no gás combustível em uma refinaria
de petróleo / Hedewandro Antonio Lucredi -- Campinas, [S.P.
:s.n.], 1997.

Orientador : Ademir José Petenate

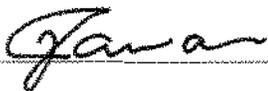
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica.

1. Gás de petróleo liquefeito. 2. Petróleo - Refinaria. 3.
Craqueamento catalítico. I. Petenate, Ademir José. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Matemática, Estatística e
Computação Científica. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 01 de dezembro de 1997
pela Banca Examinadora composta pelos Profs. Drs.



Prof (a). Dr (a). ADEMIR JOSÉ PETENATE



Prof (a). Dr (a). JOSÉ FERREIRA DE CARVALHO



Prof (a). Dr (a). SAUL BARINISKI SUSLICK

A minha esposa: Maria Isabel
A meus filhos: Gustavo e Camila

Gostaria de expressar meus agradecimentos:

-Ao Professor Dr. Ademir José Petenate, pela orientação para o desenvolvimento desta dissertação.

-Ao pessoal da Refinaria de Paulínia, em especial aos operadores e chefia do SECRA, analistas do SEQUAL e engenheiros do SEPRO.

-A Refinaria de Paulínia pelo apoio para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	
Lista de Abreviaturas	
Lista de Símbolos	
Resumo	

1 - ANÁLISE DO PROBLEMA	9
1.1 -Introdução	9
1.2 -O problema a ser analisado	10
1.3 -Objetivos da tese	10
1.4 -Metodologia a ser utilizada	11
1.5 -Breve relato dos capítulos desta tese	11
2 - A UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE GASES	13
2.1 -Introdução	13
2.2 -Principais fatores de processos da unidade de recuperação de gases	13
2.2.1 -Estudo de casos revelam erros comuns em projetos e equipamentos em revisões e ampliações	14
2.2.2 -Recuperações de gases	14
2.2.2.1 -Tambor de alta pressão	15
2.2.2.2 -Torre retificadora	16
2.2.2.3 -Absorvedora primária	17
2.2.2.4 -Absorvedora secundária	18
2.2.3 -Simulação e otimização da seção de fracionamento e recuperação de produtos da unidade de craqueamento fluido	20
2.2.3.1 -Simulador de processos Hysim	20
2.2.3.2 -Eficiência de separação GC/GLP	20
2.2.3.3 -Recuperação de gases - Área fria	21
2.2.3.4 -Pressão de descarga do compressor	22
2.2.3.5 -Temperatura de fundo da retificadora	22
2.2.3.6 -Reciclo de nafta estab. para a absorvedora primária	23
2.2.3.7 -Reciclo de óleo leve para a absorvedora secundária	24
2.3 -Corrosão em lâmina de cobre	25
2.3.1 -Unidade de processamento de petróleo	26
2.3.1.1 -Unidade de destilação de petróleo	26
2.3.1.2 -Unidade de craqueamento catalítico (FCCU)	26
2.4 -Conclusão	27
3 - DESCRIÇÃO DA PLANTA	29
3.1 -Subdivisões da planta de craqueamento catalítico	29
3.2 -Seção de fracionamento e recuperação de produtos	30
3.2.1 -Fracionadora principal	31
3.2.2 -Recuperação de gases	31
3.2.3 -Debutanizadora	32
3.2.4 -Tratamentos	33
3.2.4.1 -Tratamento DEA e Merox do GLP	34
3.2.4.2 -Tratamento Merox da Gasolina (Nafta Craqueada)	35

4 - MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 - Operações evolutivas: Uma rápida abordagem.	37
4.1.1 - Introdução	37
4.1.2 - A estratégia de variar um fator no tempo	37
4.1.3 - Princípios do EVOP	39
4.1.3.1 - O método de projetos de experimentos fatoriais	39
4.1.3.2 - Superfície de resposta	40
4.1.3.3 - Como iniciar um programa EVOP	40
4.1.4 - Aplicando EVOP na prática	41
4.1.4.1 - Planilhas de cálculos do EVOP	42
4.1.4.1.1 - Procedimento de cálculo para dois fatores	42
4.1.4.1.2 - Procedimento de cálculo para três fatores	46
4.1.5 - Outras referências bibliográficas relacionadas	51
4.2 - Materiais	52
4.2.1 - Os fatores de processo e a resposta do experimento	52
4.2.1.1 - Os fatores de processo	52
4.2.1.1.1 - Precisão de medição dos fatores de processo	52
4.2.1.2 - A resposta do experimento e sua precisão	53
4.2.2 - Condições de contorno do processo	55
4.2.3 - Planejamento do experimento	55
4.2.3.1 - Fatores que serão mantidos constantes	55
4.2.3.2 - Fatores de ruído	55
4.2.3.3 - Interações entre os fatores de processo	56
4.2.3.4 - Restrições a realização do experimento	56
4.2.3.5 - Método de aquisição dos dados	57
4.2.3.6 - Recursos utilizados para a realização do experimento	57
4.2.3.7 - Dificuldades de realização do experimento	57
5 - ANÁLISE DOS RESULTADOS	59
5.1 - Resultados Preliminares	59
5.2 - Resultados dos Experimentos	59
5.2.1 - EVOP para 2 ³ com Condição de Referência Incluída	59
5.2.2 - EVOP para dois Fatores, Vazão de Nafta Estabilizada para T-2203 e LCO para T-2205 para carga da Unidade Alta.	61
5.2.2.1 - Cálculo da Estimativa Preliminar S ₃ do C ₃ /C ₃ ⁺	62
5.2.2.2 - Resultados Obtidos	62
5.2.2.3 - Análise dos Resultados	63
5.2.3 - EVOP para dois Fatores de Processo, Vazão de Nafta estabilizada para T-2203 e LCO para T-2205 para carga da Unidade Baixa	65
5.2.3.1 - Resultados Obtidos	65
5.2.3.2 - Análise dos Resultados	66
6 - CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO	68
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
8 - ANEXOS	73
1 - Recuperação de GLP do GC - Procedimento para Realização do Experimento pela Operação	73
2 - Resultados do Gás Combustível Não Tratado - Fatorial Fracionado 2 ³ para fatores de processo.	77
3 - Análise dos Resultados - Experimento com Três Fatores de Processo	81
4 - Resultados do Gás Combustível Não Tratado - EVOP com Dois Fatores de processo - Carga da Unidade Alta	84
5 - Resultados do Gás Combustível Não Tratado - EVOP com Dois Fatores de processo - Carga da Unidade Baixa	91
6 - Passos na experimentação	95

LISTA DE FIGURAS

- 1.1 - Fluxograma da fracionadora principal (T-2201) e área fria
- 2.1 - Fluxograma da fracionadora principal e área fria
- 2.2 - Influência da temperatura no FS
- 2.3 - Influência da pressão no FS
- 2.4 - Efeito da pressão de descarga do compressor na separação C_2^- e C_3^+
- 2.5 - Efeito da temperatura de fundo da retificadora na separação C_2^-/C_3^+ e recup. de C_2^- e C_3^+
- 2.6 - Efeito do Reciclo de Nafta Estab. na Separação C_2^-/C_3^+ e Recup. de C_2^- e C_3^+
- 2.7 - Efeito do Reciclo de Óleo Leve na Separação C_2^-/C_3^+ e Recup. de C_2^- e C_3^+
- 3.1 - Diagrama de blocos da UFCC-I da REPLAN
- 3.2 - Seção de fracionamento e recuperação de produtos
- 3.3 - Tratamento DEA do GLP e GC
- 3.4 - Tratamento MEROX do GLP
- 3.5 - Tratamento MEROX da Gasolina
- 4.1 - Primeiro conjunto de experimentos: Rendimento por tempo de reação, temperatura fixa em 225 °C
- 4.2 - Segundo conjunto de experimentos: Rendimento por temperatura, tempo de reação fixo em 130 minutos
- 4.3 - Superfície de resposta representando rendimento por tempo de reação e temperatura
- 4.4 - Projeto de Experimento para Três Variáveis
- 4.5 - Trajetória do Passo Ascendente para o Máximo
- 4.6 - Seqüência de realização de testes de EVOP
- 4.7 - EVOP para ciclo 1
- 4.8 - EVOP para ciclo 2
- 4.9 - EVOP para ciclo 3
- 4.10 - EVOP para ciclo 1, Bloco I
- 4.11 - EVOP para ciclo 1, Bloco II
- 4.12 - EVOP para ciclo 2, Bloco I

- 4.13 - EVOP para ciclo 2, Bloco II
- 4.14 - EVOP para ciclo 3, Bloco I
- 4.15 - EVOP para ciclo 3, Bloco II
- 4.16 - Efeito da vazão de líquido de absorção nas perdas de GLP para GC
- 5.1 - Perturbação na vazão de Gás de Topo da T-2205 em razão de arraste
- 6.1 - Perturbação no nível de fundo da T-2203

GLOSSÁRIO

- Área Fria** -Seção de Recuperação de Gases de uma unidade de UFCC.
- C₃/C₃⁺** -Hidrocarbonetos de igual peso ou mais pesados (PM) que o propano/propeno.
- C-2201** -Compressor de Gases da unidade de craqueamento catalítico I.
- DEA** -Amina utilizada na seção de tratamento de GLP e GC. Tem a função de remover gases ácidos.
- Degradação** -Perda (de produção) de um produto nobre (de mais alto preço) para um de menor preço
- Dissulfeto** -Composto Sulfurado (R-S-S-R) produzido no tratamento MEROX.
- EVOP** -Evolutionary Operation. Técnica de otimização utilizada nesta tese.
- GA** -Gás Ácido. Gás produzido no tratamento do GLP/GC. É rico em H₂S.
- GC** -Gás Combustível. Gás produzido no Craqueamento Catalítico. É rico em CH₄, H₂, etc.
- GLN** -Gasolina. Produzida na UFCC. Também chamada Nafta Craqueada.
- GLP** -Gás Liquefeito do Petróleo. Também chamado gás de cozinha.
- Gasóleo** -Produto da destilação a vácuo utilizado como carga da unidade de craqueamento catalítico.
- LCO** -Óleo Leve de Reciclo. Também conhecido como Diesel de FCC.
- Mercaptans** -Composto Sulfurado (R-SH).
- MEROX** -Mercaptans Oxidation. Tratamento para remoção e/ou "adoçamento" de mercaptans de produtos leves.
- OC** -Óleo Combustível. Derivado do petróleo utilizado para queima em caldeira e fornos.
- OCL** -Óleo Clarificado. Produto da UFCC de alto peso molecular. É conhecido também como óleo decantado (OD).
- RANGE** -Faixa de operação do transmissor de uma malha de controle.
- Resíduo Atmosférico** -RAT. Produto de fundo da destilação atmosférica usado como complementação da carga do UFCC.
- T-2203** -Torre Absorvedora Primária.
- T-2204** -Torre Retificadora.
- T-2205** -Torre Absorvedora Secundária.
- UFCC-I** -Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizada I da REPLAN.
- URE** -Unidade de Recuperação de Enxofre. Transforma o H₂S do GA em Enxofre Elementar.

LISTA DE SÍMBOLOS

FS	Fator de separação
FS_{C_2-/C_3+}	Fator de separação entre o C_2^- e o C_3^+
FRC_2^-	Fator de recuperação do C_2^-
FRC_3^-	Fator de recuperação do C_3^-
C_2^-	Hidrocarbonetos de PM menor que o etano e/ou eteno
C_3^+	Hidrocarbonetos de PM maior que o propano e/ou propeno
$MPC_2^-_{GLP}$	Percentual Molar de C_2^- no GLP
$MPC_3^+_{GC}$	Percentual Molar de C_3^+ no GC
$MPC_2^-_{GC}$	Percentual Molar de C_2^- no GC
$MPC_3^+_{GLP}$	Percentual Molar de C_3^+ no GLP
PM	Peso Molecular
WP	Percentual Mássico
W	Vazão Mássica

RESUMO

O Brasil é deficiente em GLP (gás liquefeito de petróleo), mais comumente conhecido como gás de cozinha, em razão do que necessita de importações maciças do produto para suprir o mercado interno. A REPLAN, maior refinaria do sistema PETROBRÁS, além da sua produção doméstica, recebe GLP por via de oleoduto e/ou caminhões, para complementar sua própria produção, que é insuficiente para suprir o seu mercado. Em consequência disto, a maximização da produção de GLP, ou melhor, a sua otimização, é uma diretriz permanente na programação de produção da Refinaria de Paulínia.

Uma alternativa de otimização da produção de GLP é minimizar a sua degradação a gás combustível, o que decorre do próprio processo. Uma estimativa anual desta perda é de USD 1.100.000,00 apenas em uma unidade de craqueamento catalítico. Este trabalho propõe-se avaliar os fatores de processo determinantes desta degradação, bem como as restrições nos equipamentos empregados no processo de produção de GLP e gás combustível.

Foram realizadas pesquisas bibliográficas relativas ao processo, pelos quais se identificaram tais fatores. Após as análises, realizaram-se experimentos na unidade de produção (UFCC-I), onde se comprovaram as informações obtidas anteriormente. Verificou-se que entre os três fatores de processo analisados: vazão de gasolina para T-2203, vazão de LCO para T-2205 e temperatura de fundo da T-2204, os dois últimos fatores são de maior significância.

Além disso, os experimentos permitiram avaliar os pontos de restrições da unidade, tanto operacionais como de equipamentos. As restrições de equipamento estão sendo solucionadas. As modificações operacionais já estão implantadas. Estima-se uma economia anual mínima de USD 300.000,00, apenas com as modificações operacionais implantadas no processo decorrente deste estudo.

Um outro benefício de difícil quantificação foi o retreinamento que os operadores receberam em amostragem de gases, em função das falhas detectadas no início dos experimentos. Outrossim, iniciou-se uma divulgação da técnica do EVOP, a operação da unidade e a engenharia de processo.

1 - O PROBLEMA

1.1 - Introdução

A unidade de recuperação de gases de uma refinaria de petróleo tem como finalidade a separação eficiente entre o gás combustível (GC), o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a nafta (GLN), que são produtos da unidade de craqueamento catalítico (UFCC).

Essa separação é feita por meio da compressão (C-2201) e resfriamento dos vapores, seguida pela absorção-retificação (T-2203 e T-2204) e absorção secundária (T-2205). O gás combustível que sai pelo topo da absorvedora secundária (T-2205) deve ser o mais isento de GLP e, para isto, procura-se atingir uma recuperação maior que 97 %. A separação entre o GLP e a nafta é realizada por uma torre debutanizadora (T-2206). Um esquema simplificado dessa unidade é apresentado na figura 1.1.

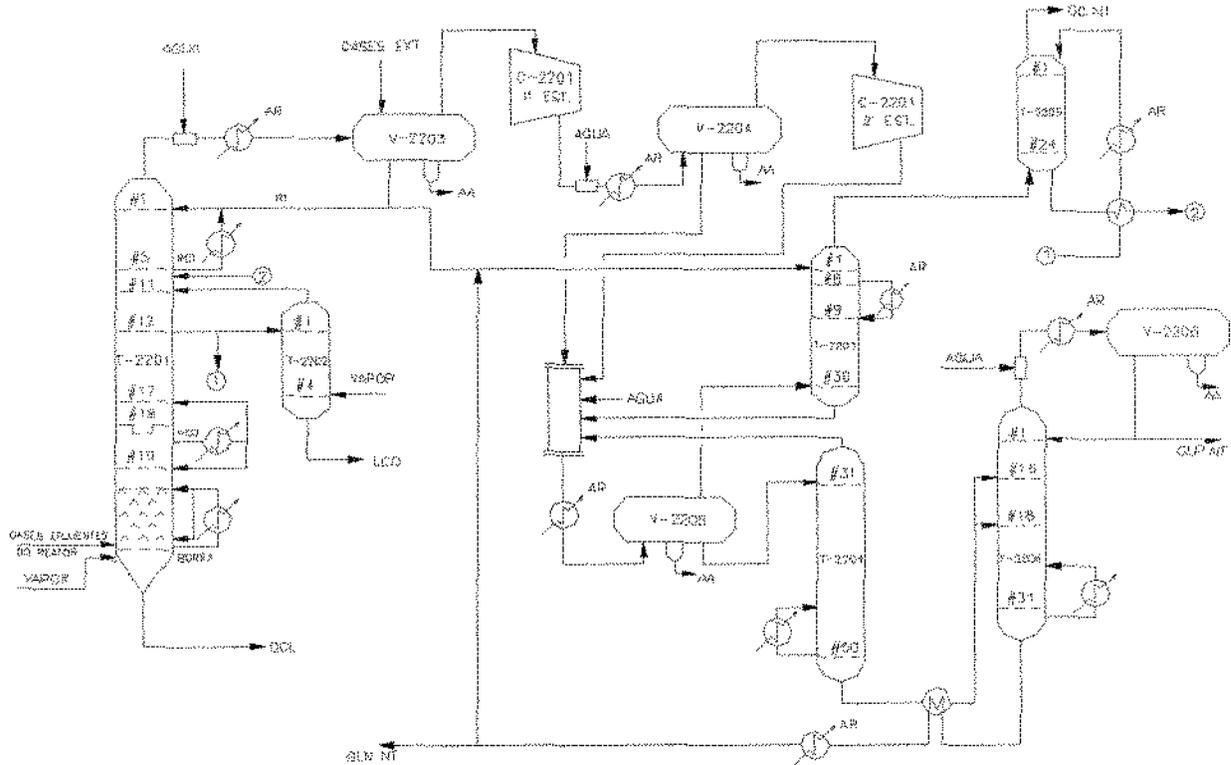


Fig. 1.1 - Fluxograma da fracionadora principal (T-2201) e área fria.

O gás combustível é composto basicamente de H_2 , C_1 (metano), C_2 (etano e eteno) e outros componentes em menores quantidades como: CO , CO_2 , N_2 etc. O gás liquefeito do petróleo (GLP), ou, como é popularmente conhecido, gás de cozinha, é composto principalmente de C_3 (propano e propeno) e C_4 (butanos, butenos e butadienos). A eficiência da separação entre o gás combustível e o gás liquefeito do petróleo está relacionada com as concentrações de C_2 e C_3 nessas correntes.

O C_2^- no GLP em baixas concentrações não é problema, ao contrário, é até desejado, contudo o C_3^+ (compostos mais pesados que o propano ou propeno inclusive) no GC é indesejado, pois representa perda de produto, uma vez que o gás liquefeito do petróleo tem maior valor que o gás combustível.

1.2 - O problema a ser analisado

A unidade de craqueamento catalítico I (U-220) da REPLAN teve as seguintes perdas de gás liquefeito do petróleo (GLP) para gás combustível (GC);

	1996	1996	1996
Mês	Maio	Junho	Julho
GLP no GC (% Vol)	3.91	3.68	4.16
t GLP p/GC - dia	29.25	27.53	31.12
USD/mês	92709	86654	101206

Tabela 1.1 - Perdas de GLP (C_3^+) para GC na U-220

Estas perdas correspondem a uma perda anual mínima de USD 1.100.000,00. O Departamento Industrial (DEPIN) da PETROBRÁS considera como limite máximo de perdas de GLP no gás combustível, o valor de 3.0 % vol. No "V Relatório de Avaliação do Desempenho de FCC's" de agosto a dezembro de 1995 do DEPIN, este item (perdas de GLP para o GC) da REPLAN foi considerado alto e deveria ser otimizado. Estes valores, mais especificadamente na U-220, tem-se situado acima de 3.0 %, ao redor de 4.0 % vol. Na U-220A (unidade de craqueamento catalítico II) as perdas de GLP para gás combustível situam-se em média em 2 % vol., valor este baixo na PETROBRÁS.

Um outro ponto é que a unidade U-220 foi projetada (M.W.Kellogg) de modo a recuperar 97 % em peso (3.2 % vol. de GLP no gás combustível) do GLP produzido. Nos EUA, segundo Scott W.Golden da *Process Consulting Services Inc.* esta recuperação situa-se entre 90 % em peso (12 % vol. de GLP no GC) a 95 % em peso (5.5 % vol. de GLP no GC) do GLP produzido e com modificações na seção de recuperação de gás pode atingir até 98 % em peso (1.0 % vol. de GLP no gás combustível).

1.3 - Objetivos da tese

O objetivo principal desta tese é;

-Minimizar as perdas de GLP para o gás combustível na U-220.

A redução de 1 % vol. (factível) nas perdas de GLP para gás combustível corresponde aproximadamente a uma economia anual de USD 300.000,00.

São objetivos complementares deste trabalho:

-Identificar pontos nos equipamentos que estão impedindo esta otimização.

As restrições nos equipamentos de processo, dependendo da sua análise econômica, poderão ser implementadas na próxima parada geral de manutenção da unidade. Isto permitirá reduzir mais as perdas de GLP para o gás combustível.

-Melhorar o conhecimento do processo na área de recuperação de gases.

Os experimentos permitirão melhorar o conhecimento do processo, suas restrições e os fatores de processo na área de recuperação de gases.

Conhecer e divulgar a metodologia a ser utilizada para análise do problema aos operadores das unidades.

Divulgar a técnica do EVOP a operação da unidade e a engenharia de processo.

1.4 - Metodologia a ser utilizada

Utilizou-se para a análise e otimização do processo a técnica de "Operações Evolutivas" (EVOP). Esta metodologia é de fácil aplicação e compreensão e, deste modo, será de fácil divulgação à operação da unidade.

1.5 - Breve relatos dos capítulos desta tese

Neste item realiza-se um breve resumo dos vários capítulos da tese;

No capítulo 1 (atual), é feita uma descrição do problema a ser analisado, os objetivos do trabalho, a economia potencial e factível do experimento e uma rápida descrição dos próximos capítulos.

No capítulo 2, é feita uma revisão bibliográfica do sistema em estudo (recuperação de gases), descrevendo-se, em especial, os trabalhos da PETROBRÁS, utilizando simuladores de processo.

No capítulo 3, apresenta-se o processo de produção, craqueamento catalítico fluidizado (UFCC), onde se insere o sistema analisado. O sistema em estudo é a recuperação de gases. Neste sistema, separa-se a gasolina e GLP do gás combustível. Há também uma descrição de todo o processo de produção, condições operacionais da unidade e de tratamentos dos derivados produzidos.

No capítulo 4, é feita uma rápida descrição do que é EVOP, bem como exemplos de sua aplicação para dois e três fatores. Na segunda parte do capítulo são apresentados: os fatores de processo e resposta do experimento, as dificuldades de realização do experimento, faixa de erros dos instrumentos, treinamento dos operadores em amostragem de gases, manutenção dos amostradores de gases, faixa de operação dos fatores de processo.

No capítulo 5, são apresentados os resultados obtidos e procede-se a uma análise desses resultados. É descrita a equação obtida para os três fatores de processo analisados na recuperação de GLP no GC. Faz-se uma análise para um EVOP com dois fatores de processo, pelo qual se verificou que um desses fatores não apresenta influência no sistema. Em um outro EVOP, verificou-se que se está perto do limite operacional do equipamento, pois ocorreu arraste de líquido para o gás combustível, prejudicando a produção de GLP.

O capítulo 6 contém as conclusões e recomendações obtidas neste trabalho. Verificou-se que existia uma falha nas amostragens de gases da unidade, e que não há influência da vazão de nafta da T-2203 na recuperação de GLP no gás combustível. Os fatores de processo da T-2205 e T-2204 apresentam uma maior influência. Há uma análise de custo/benefício do objetivo alcançado pelo EVOP. Além disto, este trabalho gerou recomendações de mudanças nos equipamentos tais como: modificação no sistema de fundo da T-2203 (linha e válvula de

controle) em razão de seu subdimensionamento e supressão do primeiro prato da seção superior da T-2205 de modo a minimizar o arraste de líquido. Foram produzidas também apostilas sobre EVOP e corrosão de produtos de petróleo, por meio das quais foram divulgadas a operação da unidade e a engenharia de processo.

Por fim, temos no capítulo 7, as referências bibliográficas utilizadas e os anexos. No anexo 1, há um exemplo do procedimento para realização dos experimentos pela operação da unidade. No anexo 2, são apresentados os resultados do experimento para três fatores determinantes da degradação de GLP para GC. No anexo 3, há o programa SAS e os resultados obtidos na análise dos dados do anexo 2. Nos anexos 4 e 5, são apresentados os resultados obtidos no experimento, para dois fatores de processo em duas condições de vazões de cargas diferentes. No anexo 6, têm-se os passos recomendados para realização de um experimento.

Cabe ressaltar, que este trabalho foi desenvolvido visando a solucionar um determinado problema da REPLAN e divulgar uma técnica para os operadores. Convém ressaltar, ainda que, tais experimentos apresentaram todas as dificuldades decorrentes de um trabalho em uma unidade industrial de grande porte de craqueamento catalítico. Várias vezes o experimento teve de ser interrompido por problemas com equipamentos e de emergência na unidade.

2 - UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE GASES

2.1 - Introdução

A unidade de recuperação de gases tem como finalidade a separação eficiente entre o gás combustível (GC), o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a nafta (GLN), que são produtos da unidade de FCC.

Essa separação é feita mediante a compressão e resfriamento dos vapores, seguida pela absorção-retificação e absorção secundária. O gás combustível que sai pelo topo da absorvedora secundária deve ser o mais possível isento de GLP e, para isto, procura-se atingir uma recuperação de C_3 e mais pesados (C_3^+) maior que 97 %. A separação entre o GLP e a nafta é realizada por meio de uma torre debutanizadora. Um esquema simplificado dessa unidade é apresentado na figura 2.1.

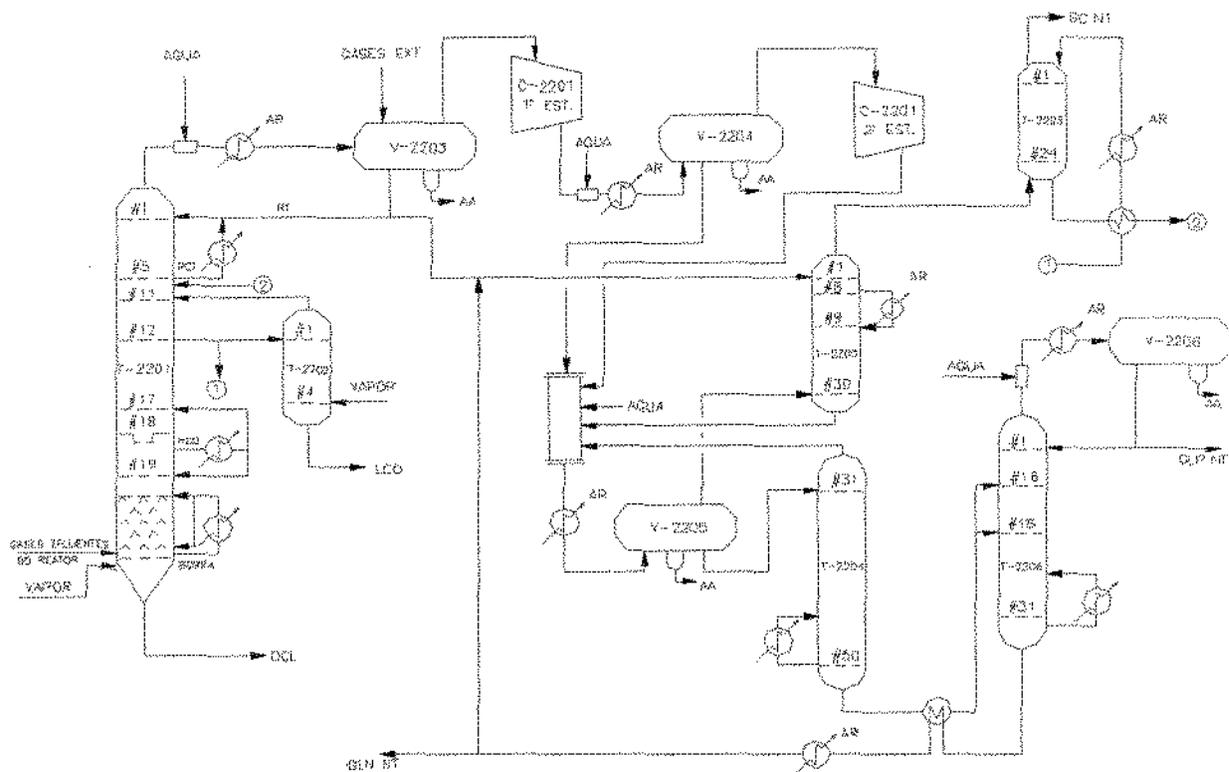


Fig. 2.1 - Fluxograma da fracionadora principal e área fria.

2.2 - Principais fatores de processos da unidade de recuperação de gases

Nos próximos itens é apresentada uma rápida pesquisa bibliográfica realizada sobre o sistema em estudo. Esta pesquisa é um resumo dos trabalhos citados.

2.2.1 - Estudos de casos revelam erros comuns em projetos e equipamentos em revisões e ampliações (Golden, Scott W. 1997)

O projeto e operação do sistema de absorção/retificação de uma unidade de craqueamento catalítico influencia na recuperação de C_3/C_3^+ no gás combustível e a minimização do C_2 (etano e eteno) para este mesmo gás. A recuperação de C_3 nas absorvedoras é apenas um processo econômico, ao passo que a minimização de C_2 (etano e eteno) na retificadora afeta os processos a jusante.

As torres absorvedoras recuperam o C_3/C_3^+ do gás da fracionadora principal. As absorvedoras usam: gasolina estabilizada e líquido do vaso de topo da fracionadora principal para absorver o C_3/C_3^+ na absorvedora primária e óleo leve de reciclo para absorver algum C_3/C_3^+ e a gasolina arrastada na absorvedora secundária.

A recuperação de C_3/C_3^+ nas absorvedoras para uma dada temperatura da torre e pressão é melhorada, aumentando-se a relação líquido/vapor (L/V). A relação L/V pode ser aumentada pelo aumento da vazão de líquido ou pela diminuição da vazão de vapor.

A vazão de vapor é afetada pela operação da retificadora e não pela absorvedora primária. É possível, entretanto, aumentar a vazão de líquido na absorvedora.

Reciclando o fundo da debutanizadora (gasolina estabilizada) para a absorvedora primária, aumenta-se a relação L/V. Alternativamente, reduzindo a gasolina estabilizada, diminui-se a relação L/V e reduz-se conseqüentemente a recuperação de C_3/C_3^+ .

A recuperação de C_3/C_3^+ é melhorada diminuindo-se a temperatura do líquido de absorção. Com a absorção do C_3/C_3^+ , aumenta-se a temperatura do líquido de absorção, o qual diminui a capacidade de absorção do líquido. O trocador de calor intermediário da absorvedora primária remove o calor latente do C_3/C_3^+ absorvidos. Este calor de absorção manifesta-se como aumento da temperatura do topo da absorvedora para o fundo.

A torre retificadora remove C_2 e H_2S (gás sulfídrico) da corrente de fundo da coluna. Esta corrente de fundo vai para a torre debutanizadora. A operação da torre retificadora é difícil mesmo nas melhores condições. O C_2 na corrente de fundo da torre retificadora é controlado pela carga térmica do refervedor de fundo. Se a superfície de troca térmica do refervedor de fundo ou o calor disponível é limitado, o teor de C_2 na corrente de fundo da torre aumenta.

A carga térmica do refervedor de fundo da torre retificadora deve ser suficiente de modo a atingir os níveis pretendidos para a recuperação de C_2 .

Nos EUA, segundo Scott W. Golden da *Process Consulting Services Inc.*, a recuperação de GLP situa-se entre 90 % em peso, (12 % vol. de GLP no gás combustível), e 95 % em peso (5.5 % vol. de GLP no gás combustível) do GLP produzido e, com modificações na seção de recuperação de gás, pode atingir até 98 % em peso (1.0 % vol. de GLP no gás combustível).

2.2.2 - Recuperações de gases (Castro, A.R. et al., 1989)

Castro e colaboradores utilizando o simulador PROCAS fizeram uma análise da influência dos principais fatores de processo sobre os elementos que compõem esta unidade. Castro, A. R. et al. (1989) usa a

nomenclatura "variável" em vez de fator de processo no seu estudo. A seguir apresentam-se os resultados de seu trabalho.

2.2.2.1 - Tambor de alta pressão

O tambor de alta pressão pode ser considerado como o coração da seção de recuperação de gases. Por ele passa toda a carga da unidade e é onde é feita a separação básica entre o gás combustível e a nafta instabilizada ficando como função da retificadora e das absorvedoras os ajustes necessários no grau de separação.

O grau de separação obtido foi avaliado pela porcentagem de C_2 na corrente líquida e da porcentagem de C_3 na corrente de vapor. Foi definido também um fator de separação;

$$FS = 100 \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\% (C_2)_{liq.}}{\% (C_2)_{vap.}} \right) + \left(1 - \frac{\% (C_3)_{vap.}}{\% (C_3)_{liq.}} \right) \right] \quad (1)$$

No caso do tambor de alta pressão, o fator mais importante é a porcentagem de C_3 na corrente de vapor, pois deseja-se maximizar a quantidade de GLP, diminuindo ao máximo a perda de C_3 no gás combustível.

Temperatura (°C)	% (C ₂) liq. em relação à carga	% (C ₃) vap. em relação à carga	FS
25	55.91	18.49	25.24
35	46.16	26.26	39.34
45	37.02	35.35	43.27

Tab. 2.1 - Influência da temperatura no fator de separação.

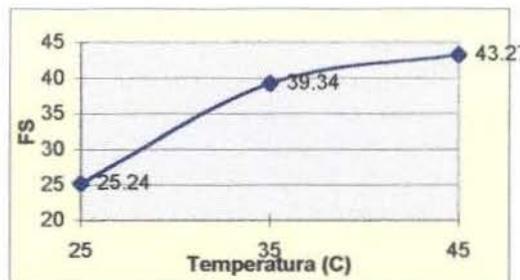


Fig. 2.2 - Influência da temperatura no FS.

Pressão (Kgf/cm ²)	% (C ₂) liq. em relação à carga	% (C ₃) vap. em relação à carga	FS
10.55	22.80	49.57	36.09
14.06	34.65	35.97	45.39
17.58	46.16	26.26	39.34
21.10	56.42	19.43	23.20

Tab. 2.2 - Influência da pressão no fator de separação

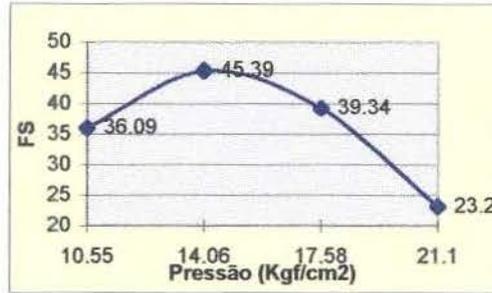


Fig. 2.3 - Influência da pressão no FS

Como pode ser visto por meio das figuras 2.2 e 2.3 e respectivas tabelas, ambas variáveis têm influência significativa sobre a operação do tambor de alta pressão. Pelo formato das curvas, pode-se dizer que as melhores condições para um projeto são;

-Temperatura: 30 °C ou menor, limitado pelo uso de água de resfriamento.

-Pressão: Ente 17.58 e 21.1 Kgf/cm², limitado pelas condições dos equipamentos (maior potência do compressor, linhas e torres com maior espessuras).

Analisando-se a seção acima, verifica-se que o autor não considerou as interações entre fatores, o que certamente pode levar a um erro de que as condições ótimas não são as obtidas pelo estudo.

2.2.2.2 - Torre retificadora

A corrente líquida de hidrocarbonetos que sai do tambor de alta pressão entra no topo da torre retificadora, onde se procura obter um produto de fundo com baixo teor de C₂ (etano e eteno), a fim de não elevar em muito a pressão de vapor de GLP. Dessa maneira, o fator mais importante nessa torre é a porcentagem de C₂ no produto de fundo em relação à carga.

Foram analisadas as influências do número de estágios, a porcentagem retificada e a pressão de topo. Os resultados são apresentados nas tabelas 2.3, 2.4 e 2.5.

O fator de separação passou a ser definido como:

$$FS = 100 \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\% (C_2)_{fundo}}{\% (C_2)_{topo}} \right) + \left(1 - \frac{\% (C_3)_{topo}}{\% (C_3)_{fundo}} \right) \right] \quad (2)$$

Número de estágios	% (C ₂) fundo em relação à carga	% (C ₃) topo em relação à carga	FS
5	7.52	46.20	53.00
7	5.18	44.25	57.58
* 8	4.45	40.01	58.37
10	3.41	43.57	59.63
12	2.71	43.39	60.28

Tab. 2.3 - Influência do número de estágios no fator de separação

Pressão (Kgf/cm ²)	% (C ₂) fundo em relação à carga	% (C ₃) topo em relação à carga	FS
14.06	6.58	46.31	53.35
* 18.78	4.45	44.01	58.37
19.69	4.26	43.68	58.99
22.50	3.95	42.83	60.49

Tab. 2.4 - Influência da pressão no fator de separação

Porcentagem Retificada	% (C ₂) fundo em relação à carga	% (C ₃) topo em relação à carga	FS
15.0	60.61	17.35	12.57
20.0	46.59	23.27	41.22
25.0	31.00	29.44	56.67
* 35.5	4.45	44.01	59.63
40.0	0.81	54.41	39.92

Tab. 2.5 - Influência da porcentagem retificada no fator de separação

* Variáveis que são mantidas constantes, quando as demais são analisadas (modificadas).

A variável que tem maior influência na retificadora em relação ao teor de C₂ no produto de fundo é a porcentagem retificada. Essa porcentagem retificada é ligada diretamente à carga térmica do referedor, e tem seu valor limitado pela quantidade de calor que pode ser retirado do refluxo circulante da fracionadora principal.

As melhores condições para um projeto são:

Número de estágios: entre 7 e 9 estágios

Pressão: entre 17.58 e 21.10 Kgf/cm²

Porcentagem retificada: em torno de 30%, de acordo com o fator de separação ou então entre 35% e 40% baseados no teor de C₂ no produto de fundo.

Novamente, verifica-se a mesma falha anterior, ou seja, o autor não considerou as interações entre fatores, o que certamente pode levar a um erro de que as condições ótimas não são as obtidas acima.

2.2.2.3 - Absorvedora Primária

A absorvedora primária recebe a corrente gasosa de hidrocarbonetos vinda do tambor de alta pressão e tem como objetivo retirar dessa corrente o C₃ e compostos mais pesados por meio do uso de um óleo de absorção.

Nessa torre, o óleo de absorção utilizado é a nafta do tambor de topo da fracionadora principal. Se a vazão desse óleo for insuficiente para execução do serviço, nafta estabilizada vinda da debutanizadora é agregada ao óleo de absorção.

A avaliação da torre foi feita com base na porcentagem de C₃/C₃⁺ absorvidos.

Número de Estágios	% C ₃ /C ₃ ⁺ absorvidos
3	71.85
* 4	76.90
5	78.08
6	78.81

Tab. 2.6 - Influência do número de estágios na % C₃/C₃⁺ absorvidos

Razão L/V	% C ₃ /C ₃ ⁺ absorvidos
1.5	60.02
2.5	70.23
* 3.5	76.90
4.5	81.41
5.5	84.69

Tab. 2.7 - Influência da razão L/V na % C₃/C₃⁺ absorvidos

Pressão (Kgf/cm ²)	% C ₃ /C ₃ ⁺ absorvidos
10.55	49.99
14.06	65.44
* 18.21	76.20
21.10	82.12
24.61	86.70

Tab. 2.8 - Influência da pressão na % C₃/C₃⁺ absorvidos

Calor no Refervedor Intermediário (Kcal/h)	Temperatura do Líquido no Prato	% C ₃ /C ₃ ⁺ absorvidos
800000.00	41.5	71.85
1000000.00	40.0	76.90
1200000.00	37.5	78.08
1400000.00	36.2	78.81

Tab. 2.9 - Influência da carga térmica na % C₃/C₃⁺ absorvidos

* Variáveis que são mantidas constantes, quando as demais são analisadas.

A torre absorvedora primária foi simulada com dois refervedores intermediários nos pratos 2 e 3, e esse é o calor total dele retirado.

Nas faixas analisadas, a maior influência coube à pressão seguida da razão Líquido/Vapor, ao passo que a variação na carga térmica retirada da torre foi a que menos influenciou na porcentagem absorvida.

As condições para um projeto são:
 Número de estágios: 4 a 5
 Razão Líquido/Vapor: aproximadamente 5
 Pressão: aproximadamente 24.61 Kgf/cm²
 Calor retirado: acima de 400000 Kcal/h

Novamente, verifica-se a mesma falha anterior, o autor não considerou as interações entre fatores de processo.

2.2.2.4 - Absorvedora Secundária

Tem como função recuperar componentes da nafta, que foram vaporizados na absorvedora primária, além de melhorar a recuperação de C₃ e C₄.

O óleo de absorção pode ser nafta pesada ou um gasóleo leve, vindos de uma seção intermediária da torre fracionadora principal. Esse óleo, após absorver os compostos mais pesados do gás combustível, retorna à fracionadora a uma temperatura mais baixa, já que a absorção ocorre a baixas temperaturas. Dessa forma, a absorção

secundária funciona como um refluxo circulante para a torre principal.

Nesse caso, a avaliação foi feita também mediante a porcentagem de C_3 e mais pesados absorvidos na torre, e as variáveis analisadas foram o número de estágios, a pressão de operação, a razão mássica entre o óleo pobre, o gás a ser tratado e a temperatura de entrada do óleo de absorção.

Número de Estágios	% C_3/C_3^+ absorvidos
3	74.64
* 4	76.41
5	77.34
6	77.87

Tab. 2.10 - Influência do número de estágios na % C_3/C_3^+ absorvidos

Razão L/V	% C_3/C_3^+ absorvidos
1.5	62.14
2.0	68.35
2.5	72.93
* 3.0	76.41
3.5	79.18

Tab. 2.11 - Influência da razão L/V na % C_3/C_3^+ absorvidos

Pressão (Kgf/cm ²)	% C_3/C_3^+ absorvidos
10.55	49.99
14.06	65.44
* 17.99	76.20
21.10	82.12
24.61	86.70

Tab. 2.12 - Influência da pressão na % C_3/C_3^+ absorvidos

Temperatura (°C)	% C_3/C_3^+ absorvidos
25.0	80.88
* 35.0	76.41
40.0	74.02
50.0	68.97

Tab. 2.13 - Influência da temperatura do óleo pobre na % C_3/C_3^+ absorvidos

* Variáveis que são mantidas constantes, quando as demais são analisadas.

Na absorção secundária, as variáveis mais significativas são: a razão entre líquido e vapor na torre e a pressão de operação. O aumento da temperatura de entrada do óleo de absorção influencia muito negativamente a recuperação de C_3 , e deve ser evitada. Dessa forma, as condições para um projeto são:

Número de estágios: 4 a 5
 Razão Líquido/Vapor: aproximadamente 3.5
 Pressão: 24.61
 Temperatura do óleo: 30 °C ou menor

Novamente verifica-se a mesma falha das seções anteriores, isto é, o autor não considerou as interações entre fatores, o que

certamente pode levar a um erro de que as condições ótimas não são as realmente obtidas.

Em todo o estudo de Castro, A. R. et al. (1989), verifica-se sempre a mesma falha ao não se considerarem as interações entre os fatores de processo.

2.2.3 - Simulação e otimização da seção de fracionamento e recuperação de produtos da unidade de craqueamento catalítico fluido (Pedrosa, P. N., 1994)

Pela utilização do simulador Hysim foi realizada uma análise da influência das principais variáveis da área fria. Esta simulação foi realizada no Setor de Engenharia da Planta de Craqueamento da REPLAN para a U-220 especificamente.

2.2.3.1 - Simulador de processos Hysim

O Hysim, Hyprotec Simulator é um dos vários simuladores de processos disponíveis no mercado e pertence à Hyprotec Ltda. É especialmente utilizado em indústrias de processamento de gases, refino de petróleo, petroquímicas e combustíveis sintéticos.

O Hysim é totalmente interativo e possui uma interface usuário/simulador bastante amigável e de fácil compreensão. É constituído de módulos ou unidades de operação que representam quase a totalidade dos processos das indústrias químicas. O Hysim, nas suas versões mais recentes, não apresenta restrições quanto ao número de componentes e operações unitárias.

O simulador oferece vários modelos para cálculo de propriedades termodinâmicas, incluindo equações de estado, correlações semi-empíricas e modelos de atividade.

O Hysim é baseado na estrutura modular não sequencial, que permite especificar, por exemplo, uma corrente de saída ou intermediária e encontrar a corrente de entrada.

2.2.3.2 - Eficiência de separação GC/GLP

O gás combustível (GC) é composto basicamente de H₂, C₁ (metano), C₂ (etano e eteno) e outros componentes em menores quantidades como: CO, CO₂, N₂ etc, e o GLP é composto de C₃ (propano e propeno) e C₄ (butanos, butenos e butadienos).

A eficiência da separação entre o GC e o GLP está relacionada com as concentrações de C₂ e C₃ nessas correntes.

Matematicamente, essa medida da eficiência de separação pode ser quantificada pelo Fator de Separação (FS) entre o C₂ e o C₃, definido como (Castro, A. R. et al. 1991):

$$FS_{(C_2/C_3)} = 100 \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{MPC_{2GLP}}{MPC_{2GC}} \right) + \left(1 - \frac{MPC_{3GC}}{MPC_{3GLP}} \right) \right]$$

Onde: $MPC_{2^-}^{GLP}$ - Percentual Molar de C_2^- no GLP
 $MPC_{3^+}^{GC}$ - Percentual Molar de C_3^+ no GC
 $MPC_{2^-}^{GC}$ - Percentual Molar de C_2^- no GC
 $MPC_{3^+}^{GLP}$ - Percentual Molar de C_3^+ no GLP

Analogamente ao FS, pode ser definido um Fator de Recuperação (FR) dos componentes de interesse.

Recuperação do C_2^- :

$$FR_{(C_2^-)} = 100 \frac{WPC_{2GC} W_{GC}}{(WPC_{2GC} W_{GC} + WPC_{2GLP} W_{GLP})}$$

Recuperação do C_3^+ :

$$FR_{(C_3^+)} = 100 \frac{WPC_{3GLP} W_{GLP}}{(WPC_{3GLP} W_{GLP} + WPC_{3GC} W_{GC})}$$

Onde: WP - Percentual Mássico

W - Vazão Mássica

O C_2^- no GLP em baixas concentrações não é problema, pelo contrário, é até desejado, contudo o C_3^+ no GC é indesejado, pois representa perda de produto, uma vez que o GLP tem maior valor que o GC.

O Fator de Separação entre C_2^- e C_3^+ e o Fator de Recuperação do C_2^- , C_3^+ foram medidos em função das seguintes variáveis:

- . Pressão de descarga do compressor;
- . Temperatura de fundo da retificadora;
- . Reciclo de nafta estabilizada para absorvedora primária e
- . Reciclo de óleo leve para absorvedora secundária.

2.2.3.3 - Recuperação de gases - Área Fria

A qualidade do fracionamento C_2^-/C_3^+ e a recuperação do C_2^- e C_3^+ foram medidas para diferentes condições de operação da área fria, variando individualmente a pressão de descarga do compressor, a temperatura de fundo da retificadora, o reciclo de nafta estabilizada para a absorvedora primária e o reciclo de óleo leve para a absorvedora secundária, sendo as condições de referência:

- . Pressão de descarga do compressor = 19.0 Kgf/cm² man.;
- . Temperatura de fundo da retificadora = 112 °C;
- . Reciclo de nafta estabilizada = 400 m³/d e
- . Reciclo de óleo leve de abs. secundária = 800 m³/d.

2.2.3.4 - Pressão de descarga do compressor

O compressor comprime os gases do vaso de topo da fracionadora principal, controlando a pressão neste vaso até a pressão de operação da área fria, controlada no final da unidade (topo da absorvedora secundária).

A figura 2.4 mostra o efeito da pressão de descarga do compressor na qualidade da separação C_2^-/C_3^+ , recuperação de C_2^- e recuperação de C_3^+ .

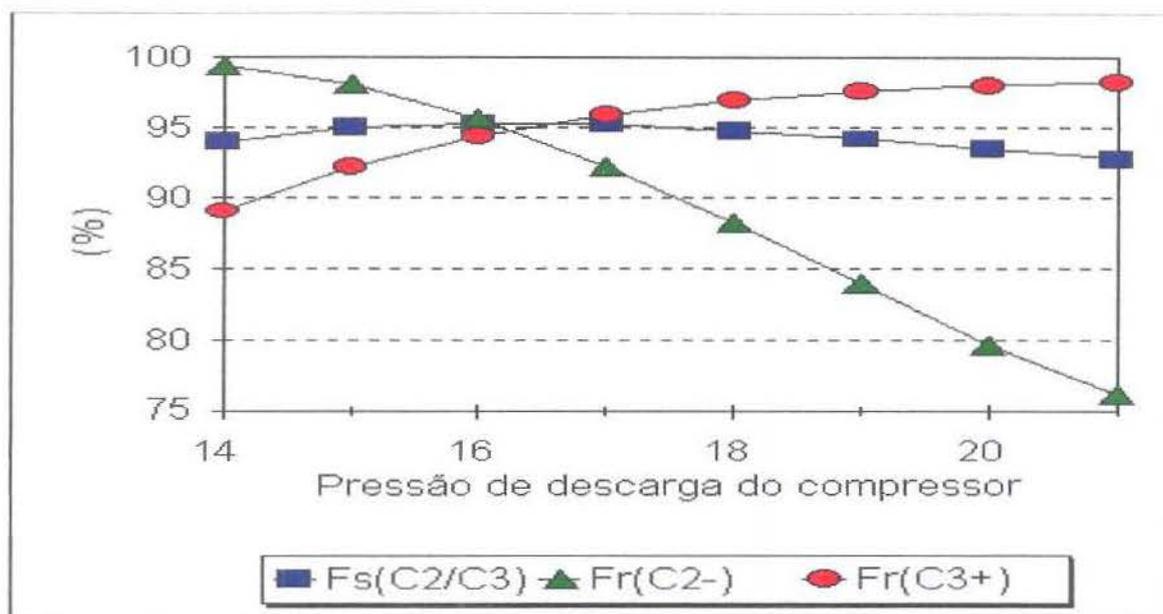


Fig.2.4-Efeito da pressão de descarga do compressor na separação C_2^- e C_3^+

A pressão de operação do compressor, que, por conseguinte, afeta toda área fria, é sem dúvida a variável operacional de maior efeito na recuperação de GLP (recuperação de C_3^+), reduzindo as perdas de C_3^+ em 10% em peso, correspondente a 110 t/d, quando se passa da pressão de 14 para 21 Kgf/cm^2 man.

A qualidade do fracionamento C_2^-/C_3^+ passa por um máximo na pressão de 16 a 17 Kgf/cm^2 man.

2.2.3.5 - Temperatura de fundo da retificadora

A figura 2.5 mostra o efeito da temperatura de fundo da retificadora na qualidade da separação C_2^-/C_3^+ , recuperação de C_2^- e recuperação de C_3^+ .

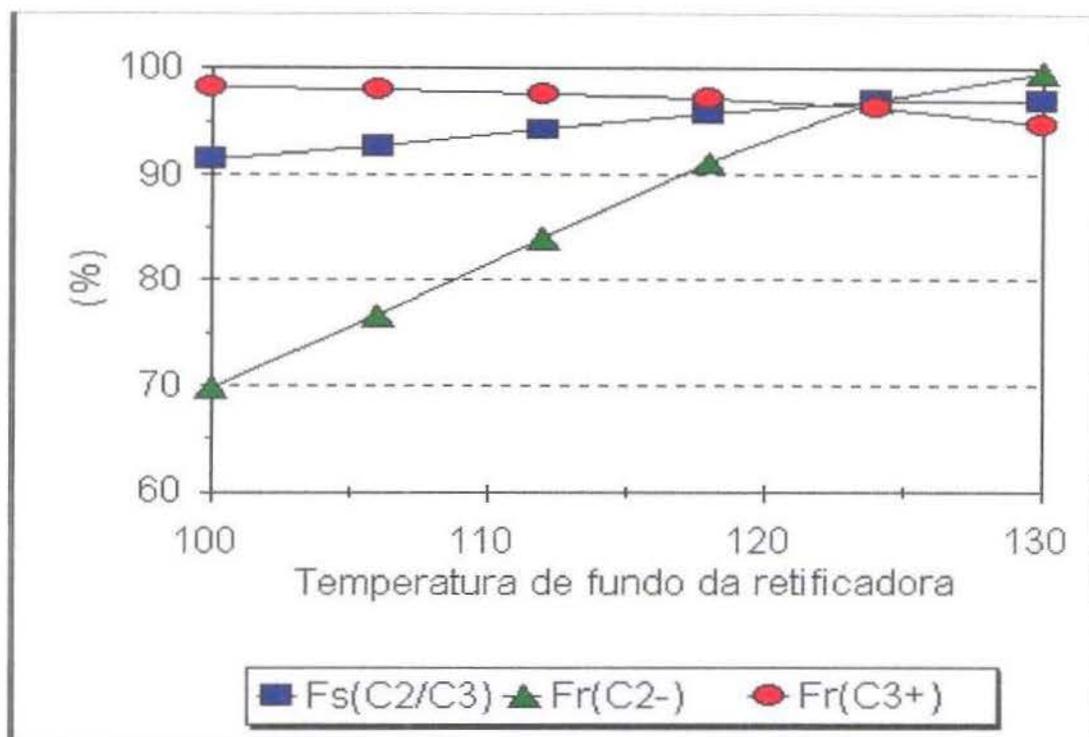


Fig 2.5 - Efeito da temp. de fundo da retif. na separação C_2^-/C_3^+ e recup. de C_2^- e C_3^+

A temperatura de fundo da retificadora tem efeito inverso ao da pressão de descarga do compressor, contudo menos acentuado, com queda de apenas 3% (em peso) da recuperação do C_3^+ , quando a temperatura da retificadora é aumentada de 100 para 130 °C.

Esta é a principal variável de controle do teor de C_2^- no GLP, aumentando a recuperação de C_2^- em 30% (em peso) quando a temperatura de fundo da retificadora é aumentada de 100 para 130 °C.

2.2.3.6 - Reciclo de nafta estabilizada para a absorvedora primária

O topo da absorvedora primária recebe uma mistura de nafta do vaso de topo da fracionadora principal (corrente principal) com nafta estabilizada (corrente de reciclo). Essa mistura é o líquido de absorção cujo objetivo é o de reduzir perdas de GLP para GC.

Dado seu melhor poder de absorção, normalmente se procura maximizar a participação do reciclo na mistura, obedecendo às restrições operacionais.

A figura 2.6 mostra o efeito do reciclo de nafta estabilizada para a absorvedora primária na qualidade da separação C_2^-/C_3^+ , recuperação de C_2^- e recuperação de C_3^+ .

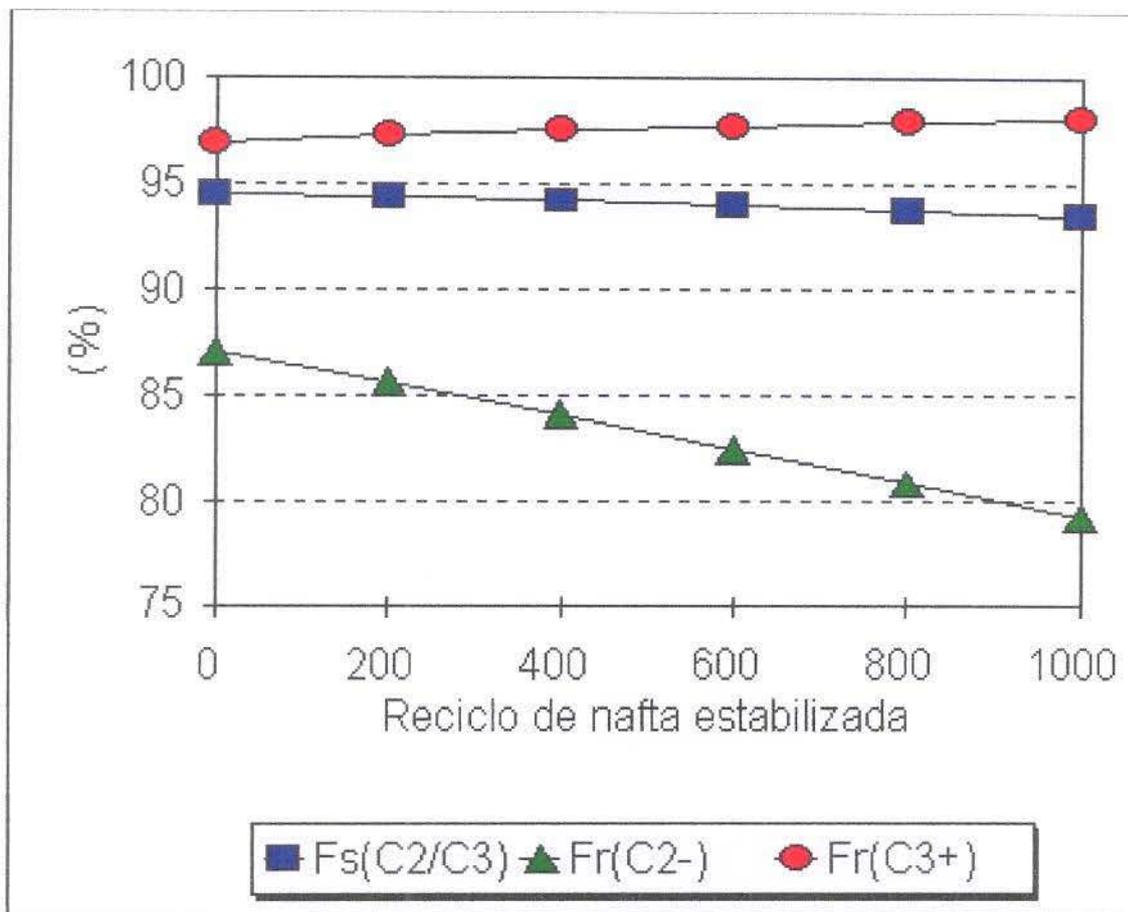


Fig 2.6 - Efeito do reciclo de nafta estab. na separação C_2^-/C_3^+ e recup. de C_2^- e C_3^+

Esta variável é pouco eficaz quando o objetivo é recuperar C_3^+ , aumentando em apenas 1% (em peso) a recuperação do C_3^+ , quando o reciclo é aumentado de 0 para 1000 m^3/d .

2.2.3.7 - Reciclo de óleo leve para a absorvedora secundária

O reciclo de óleo leve para o topo da absorvedora secundária também é feito com o objetivo de reduzir perdas de GLP para GC e, em especial, recuperar compostos na faixa da gasolina, os quais ainda permanecem na corrente de topo da absorvedora primária.

A figura 2.7 mostra o efeito do reciclo de óleo leve para a absorvedora secundária na qualidade da separação C_2^-/C_3^+ , recuperação de C_2^- e recuperação de C_3^+ .

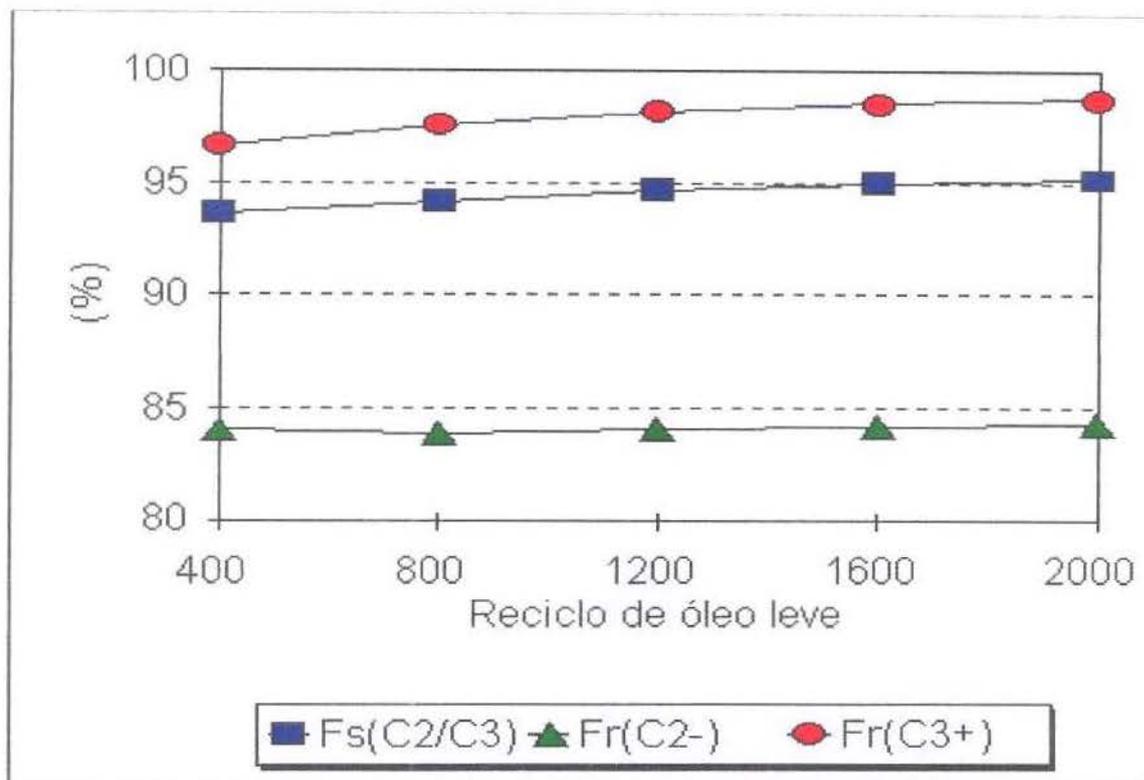


Fig 2.7 - Efeito do reciclo de óleo leve abs. sec. na separação C_2^-/C_3^+ e recuperação de C_2^- e C_3^+

O efeito do reciclo de óleo leve de absorção secundária é considerável na recuperação de C_3^+ , maior que o efeito do reciclo de nafta estabilizada e menor que os efeitos da pressão de descarga do compressor e temperatura de fundo da retificadora. O aumento do reciclo de óleo leve de absorção secundária de 400 para 2000 m^3/d , aumenta a recuperação de C_3^+ em 2% em peso.

2.3 - Corrosão na lâmina de cobre (Laricchia, L., 1986)

Nesta seção verifica-se a influência da alta recuperação do GLP no gás combustível no processo.

A corrosividade em derivados do petróleo (gasolina e GLP) é devido exclusivamente à presença de enxofre elementar (S^0), gás sulfídrico (H_2S), e polisulfetos e é detectada mediante análise laboratorial na qual se usa uma lâmina de cobre. Como origem destes compostos corrosivos tem-se o processo de oxidação do H_2S .

O H_2S é facilmente oxidado em presença do oxigênio, ou compostos de oxigênio, em meio neutro ou ácido (pH de 7 ou menor) para formar um composto de enxofre elementar solúvel em óleo, de acordo com as seguintes reações:



A reação (1) não ocorre no processo MEROX em razão do forte meio alcalino; se o pH é de cerca de 8.0 ou maior de 8.0, o H₂S e seus sulfetos oxidarão para tiosulfatos solúveis em água de acordo com as seguintes reações:



2.3.1 - Unidades de processamento de petróleo

2.3.1.1 - Unidades de destilação de petróleo

A corrosão no ensaio da lâmina de cobre nos produtos das unidades de destilação pode ser atribuída ao H₂S ou à sua oxidação para S^o. Quando se processa petróleo de alto teor de enxofre, a possibilidade de que o H₂S se oxide a S^o na seção superior ou no topo da coluna de fracionamento é grande. O meio ácido necessário para a reação (1) é proveniente dos cloretos e sulfetos sempre presentes na coluna de fracionamento. O outro reagente, oxigênio, está presente dissolvido no petróleo e introduzido por via de vazamentos nas selagens das bombas do processo.

A corrosão na lâmina de cobre não é limitada apenas aos produtos leves do topo da coluna. Produtos pesados como o óleo diesel e querosene, também podem apresentar corrosividade por causa do enxofre elementar do refluxo líquido interno à coluna.

Outra causa comum da corrosão à lâmina de cobre são as colunas de retificação das retiradas laterais e a má operação da deetanizadora. Se estas colunas são operadas incorretamente, a retirada do H₂S poderá ser incompleta. A má remoção do H₂S pode ser atribuída às mudanças repentinas das vazões, grande faixa de operação, etc. Estes produtos são normalmente tratados com soluções de aminas regeneráveis e sistemas cáusticos para remoção dos traços de H₂S.

2.3.1.2 - Unidades de craqueamento catalítico (FCCU)

Há vários casos em FCCU em que a gasolina produzida por estas unidades têm apresentado corrosão à lâmina de cobre. Inicialmente, suspeitou-se de que a oxidação nos tratamentos MEROX fosse o responsável pela corrosão na gasolina. Entretanto, nos casos investigados, determinou-se que o enxofre elementar foi formado a montante do tratamento MEROX, na seção de recuperação de gases. O enxofre não foi detectado no tratamento MEROX graças ao mascaramento com os mercaptans presentes.

O enxofre elementar pode ser formado nas unidades de craqueamento catalítico de acordo com a reação (1) acima, a qual pode ocorrer nas seguintes situações:

Parada da FCCU

Após uma parada para manutenção, durante a qual os vasos do FCCU foram abertos para a atmosfera, a gasolina inicialmente produzida apresenta-se temporariamente corrosiva em razão da presença do S^o formado pela oxidação do filme de sulfeto nos equipamentos. Suspeita-se que exista uma correlação entre a duração do problema da gasolina corrosiva e o tempo de parada. Quanto mais longo é o tempo de parada, mais longo é o tempo necessário para produzir gasolina não corrosiva. Uma possível explicação para este fato é que o oxigênio oxidou o sulfeto de ferro, película das paredes dos vasos, para enxofre elementar. Uma outra possibilidade é que a ferrugem, Fe₂O₃, a qual se acumulou nas paredes dos vasos de aço carbono tenha reagido com o H₂S para formar o sulfeto de ferro, FeS_x. Durante a exposição

ao ar, o sulfeto reage com o oxigênio para formar S° de acordo com a reação:



Alta recuperação de C₃

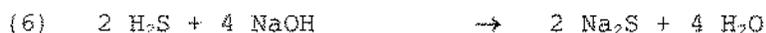
Coincidentemente, em qualquer operação nas unidades de FCC na qual se procurou alta recuperação de C₃ (acima de 95 %), ocorreu corrosividade nas gasolinas de FCC. Isto pode ocorrer graças à baixa pressão parcial do H₂S nos sistemas de alta pressão das absorvedoras e retificação, a qual resulta em baixo pH, favorecendo a reação (1) acima.

Adição de água

A possibilidade de injetar muita ou pouca água resulta num meio ácido o qual pode promover uma oxidação do H₂S para enxofre elementar. A injeção de água, segundo a literatura, no sistema de topo da coluna fracionadora e no sistema de compressão de gás deve ser de cerca de 6 a 7 % em volume da carga da unidade. Se o nitrogênio na carga da unidade for baixo, o pH natural das águas dos vasos tenderá a ser baixo. Neste caso, o baixo pH poderá ser aumentado pela injeção de amônia no topo da coluna fracionadora ou diretamente na água a ser injetada ao sistema de compressão de gás. Baixo pH favorece a reação (1).

A corrosão no ensaio da lâmina de cobre da amostra de gasolina é consequência do H₂S ou S°, ao passo que no GLP (gás de cozinha) quase sempre a corrosão dá-se em razão do H₂S.

Normalmente, a concentração de H₂S no GLP do FCCU é reduzido para menos de 1 ppm, utilizando um sistema de aminas (DEA) e uma pré-lavagem cáustica. Entretanto, se há algum problema com o sistema de aminas e o H₂S se torna presente no GLP, a corrosão na lâmina de cobre é inevitável. O sistema MEROX pode absorver parte do H₂S à custa de alto consumo de soda cáustica. A soda cáustica será consumida irreversivelmente quando oxidada de acordo com as seguintes equações:



Como a presença de sulfetos no tratamento MEROX reduz a oxidação mercaptídica, e a cinética de oxidação é significativamente mais lenta para os sulfetos que para os mercaptídeos, o teor de enxofre total e possivelmente a corrosividade do GLP podem persistir por um tempo mais longo mesmo quando o H₂S é removido da carga.

2.4 - Conclusão

Como se pode observar nas pesquisas bibliográficas acima, os objetivos dos trabalhos foram identificar os principais fatores de processo em cada sistema (T-2203, T-2204 e T-2205) da área de recuperação de gases. Não há uma preocupação em identificar as interações entre os fatores. Um dos trabalhos (Golden, Scott W., 1997) é empírico, mas os outros dois (Castro, A. R. et al., 1989 e Pedrosa, P. N., 1994) foram obtidos mediante simulações.

Dos trabalhos acima, conclui-se que os principais fatores de processo que influem na recuperação do GLP do gás combustível são:

- Razão Líquido/Vapor na torre absorvedora primária (T-2203).
- Razão Líquido/Vapor na torre absorvedora secundária (T-2205).
- Temperatura de fundo na torre retificadora (T-2204)
- Pressão na área de recuperação de gases.

Um outro ponto é que não houve preocupação com a formação de enxofre elementar nos experimentos, pois, os pH's dos vasos, após a fracionadora principal, apresentam-se acima de 8.0. Neste pH, como já vistos acima, não há formação de enxofre elementar.

3 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO

A primeira Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (FCCU - Fluid Catalytic Cracking Unit), UFCC-I da REPLAN, tem por objetivo transformar uma matéria-prima de baixo valor agregado, normalmente gasóleos de destilação a vácuo e resíduos atmosféricos, em produtos nobres como a Gasolina (GLN) e o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), valendo-se de reações de craqueamento em presença de catalisador, produzindo, ainda, Gás Combustível (GC), Diesel de FCC (LCO - Light Cycle Oil ou Óleo Leve), Óleo Clarificado (OCL), este último usado como diluente de Óleo Combustível (OC) ou como matéria-prima na produção de negro-de-fumo (produção de pneus) e Coque que é queimado no próprio processo, gerando energia. Acresça-se, ainda: Enxofre e Dissulfeto Líquido recuperados nos tratamentos dos produtos.

Deste modo, uma UFCC, além de adequar a produção de derivados à demanda do mercado, aumenta a lucratividade de uma refinaria de petróleo.

3.1 - Subdivisões da planta de craqueamento catalítico

As unidades de craqueamento catalítico fluido são normalmente subdivididas em três seções. A UFCC-I da REPLAN não foge a esta regra, sendo portanto, dividida em:

- . Seção de conversão;
- . Seção de fracionamento e recuperação dos produtos e
- . Seção de tratamentos de produtos.

A seção de conversão é considerada o "coração" da unidade, pois é nela que se processam as reações químicas de ruptura de ligações (cracking) na presença do catalisador, gerando compostos de menor peso molecular, com cadeias carbônicas de diferentes estruturas moleculares, resultado das reações de craqueamento catalítico, craqueamento térmico e reações secundárias.

A conversão (fração da carga efetivamente convertida em produtos) e a qualidade dos produtos obtidos são dependentes de vários fatores, dentre os quais, os mais importantes são:

- . Severidade de reação, quantificada pelos seguintes parâmetros: Temperatura de reação, Tempo de contato entre a carga e o catalisador e Relação catalisador/carga.
- . Qualidade da carga ou craqueabilidade da carga, a qual apresenta uma relação direta com a percentagem de hidrocarbonetos parafínicos (compostos facilmente craqueáveis quando comparados aos demais tipos de hidrocarbonetos) e impurezas presentes.
- . Atividade do leito catalítico.

O catalisador zeolítico à base de sílica-alumina é dotado de um controle rigoroso das propriedades físicas e químicas tanto nas fases de produção quanto durante todo o tempo de uso deste no processo, garantindo sempre boa atividade e seletividade.

A energia necessária às reações de craqueamento provém da queima do coque que fica impregnado no catalisador durante as reações de craqueamento em "risers". Na fase de regeneração, recupera-se a atividade do catalisador que retorna aos "risers", fechando o ciclo, e os gases de combustão, contendo CO, seguem para uma caldeira geradora de vapor (caldeira de CO). Os produtos das reações de craqueamento, após passarem pelos ciclones do vaso separador, seguem para a seção de fracionamento e recuperação de produtos, entrando na região inferior da fracionadora principal.

A seção de fracionamento e recuperação de produtos inclui o resfriamento e fracionamento dos gases superaquecidos efluentes do reator catalítico, compressão em duplo estágio seguida de resfriamento,

absorção, retificação e fracionamento dos produtos que seguem para a seção de tratamentos.

A seção de tratamentos dos produtos tem por objetivo remover impurezas e contaminantes das correntes de GC, GLP e GLN. O tratamento DEA (DiEtanolAmina) remove gás sulfídrico (H_2S) das correntes de GC e GLP (remove também o CO_2 no caso do GC), em torres absorvedora e extratora respectivamente, gerando o Gás Ácido (GA) na fase de regeneração da DEA, a qual retorna às torres absorvedora e extratora fechando o ciclo. O GA gerado na fase de regeneração da DEA, rico em H_2S , é a carga da Unidade de Recuperação de Enxofre (URE).

Os tratamentos Merox (Mercaptans Oxidation) do GLP e da GLN removem os compostos de carbono ligados a enxofre (mercaptans), presentes nestas correntes. Os mercaptans removidos do GLP são transformados em dissulfeto no próprio tratamento e recuperados como sub-produto, ao passo que os mercaptans presentes na gasolina são também transformados em dissulfetos, contudo não são removidos, permanecendo na corrente de gasolina (adoçamento da gasolina).

A figura 3.1 apresenta um diagrama de blocos da UFCC-I da REPLAN, destacando a seção de fracionamento, recuperação de produtos e tratamentos, a qual é descrita a seguir.

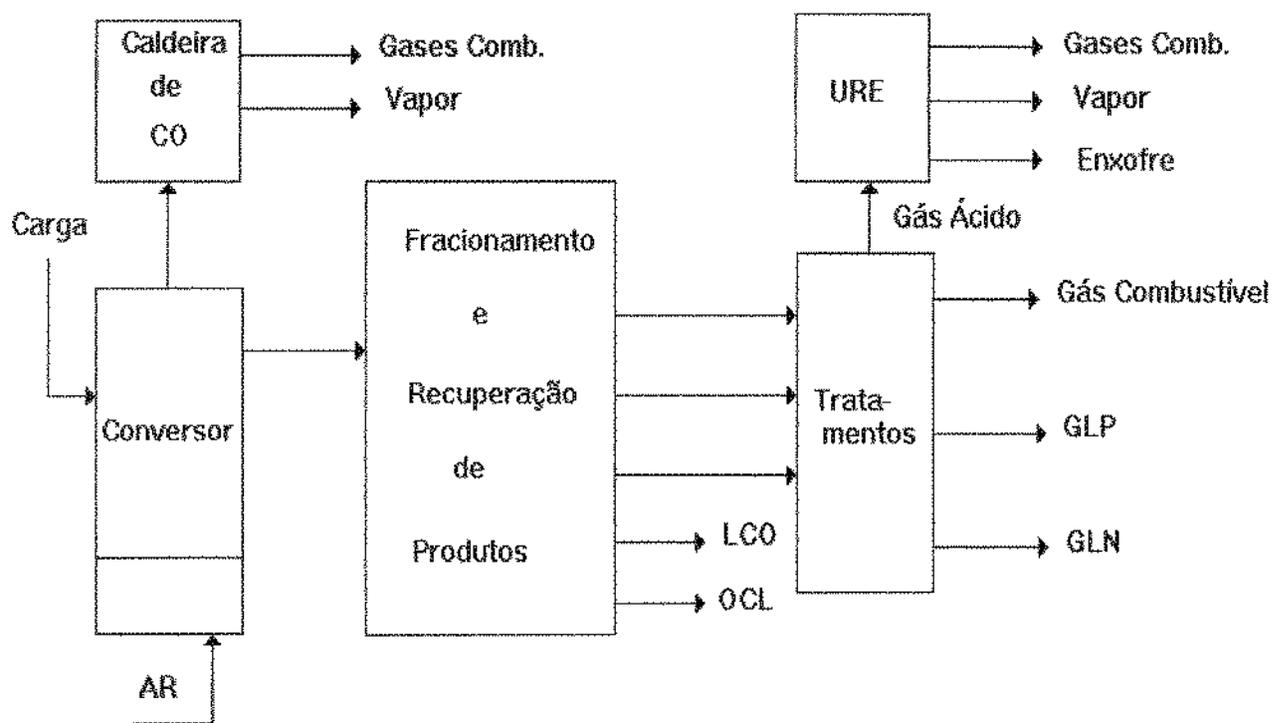


Fig. 3.1 - Diagrama de blocos da UFCC-I da REPLAN

3.2 - Seção de fracionamento e recuperação de produtos

A seção de fracionamento e recuperação dos produtos da unidade de craqueamento catalítico fluido tem por objetivo separar, da melhor maneira possível, a corrente efluente do conversor, recuperando o máximo do produto desejado, sem comprometer a qualidade requerida do produto em questão.

Para efeito de facilidade de entendimento do processo e descrição da unidade, a seção de fracionamento e recuperação de produtos será subdividida em três áreas:

- . Fracionadora Principal;
- . Recuperação de Gases ou Área Fria e
- . Debutanizadora.

3.2.1 - Fracionadora principal

A torre fracionadora principal tem por objetivo resfriar e fracionar o efluente gasoso do conversor da UFCC.

Esta torre apresenta duas regiões bem distintas: a primeira, composta por chicanas, é fundamentalmente uma região de troca térmica que resfria o efluente do conversor em níveis nos quais que possa haver o fracionamento sem grandes riscos de formação de coque na região de fundo da torre; e a segunda região é onde ocorre o fracionamento propriamente dito, composta por pratos valvulados.

Outra característica da fracionadora principal, que a distingue das torres de fracionamento comuns, é o fato de não se ter nenhum controle e caracterização da carga da torre, a qual é dependente das condições operacionais do conversor.

DESCRIÇÃO DOS FLUXOS

Os gases superaquecidos efluentes do reator catalítico, e a temperaturas entre 500/530 °C, entram na região de fundo da fracionadora principal, na qual são resfriados rapidamente a temperaturas inferiores a 370 °C, por meio dos refluxos circulantes. Nesta torre são separadas três correntes:

- . Produto de fundo, o OCL (Óleo Clarificado ou Óleo Decantado), que é enviado para tanques de armazenamento após trocar calor com a carga da unidade e resfriamento final.
- . Produto intermediário, o LCO (Light Cycle Oil ou Óleo Leve), que passa pela retificadora lateral da fracionadora, e segue para tanques de armazenamento após trocar calor com a carga da unidade e resfriamento final.
- . Produto de topo, constituído de gasolina e produtos mais leves, que seguem para a seção de recuperação de gases.

Além desses produtos, a fracionadora principal tem vários refluxos circulantes que trocam calor com a carga da unidade, em trocadores geradores de vapor e refervedores da retificadora e debutanizadora. Possui injeções de vapor d'água no fundo da torre e retificadora lateral, um reciclo que serve de absorção na absorvedora secundária, injeção de água de lavagem dos gases e recebimento de gases externos no vaso de topo.

A fracionadora principal contém 20 pratos e 5 chicanas e a retificadora lateral, 4 pratos e operam a pressões de 1 a 1.5 Kgf/cm² manométrica. As temperaturas de topo e fundo da fracionadora são ajustadas de acordo com a qualidade desejada dos produtos e tipo de campanha. Em condições normais, essas temperaturas ficam na faixa de 120 a 140 e 320 a 350 °C para as temperaturas de topo e fundo, respectivamente.

A fracionadora principal é muito flexível do ponto de vista das condições operacionais, evidenciando a importância de se estabelecer o ponto ótimo para cada tipo de operação.

3.2.2 - Recuperação de gases

A seção de recuperação de gases ou área fria separa a corrente de topo da fracionadora principal em três correntes: uma gasosa ou gás combustível não tratado, uma líquida denominada nafta instabilizada e

uma corrente aquosa que segue para a unidade de tratamento de águas ácidas da refinaria.

DESCRIÇÃO DOS FLUXOS

O líquido do vaso de topo da fracionadora principal é enviado à torre absorvedora primária (sob controle de nível do vaso) e os incondensáveis, nas condições de temperatura e pressão do vaso, são comprimidos em duplo estágio (compressor centrífugo acionado por turbina a vapor) com resfriador inter-estágios, elevando a pressão para 16 a 20 Kgf/cm² man., e controlando a pressão do vaso de topo da fracionadora. Esses gases, juntamente com o líquido do vaso condensador inter-estágios chegam, ao vaso de alta pressão.

Os gases desse vaso de alta pressão são a carga da absorvedora primária em que o líquido de absorção é o líquido do condensador de topo da fracionadora principal mais um reciclo de nafta estabilizada. O produto de fundo dessa torre retorna ao mesmo vaso de alta pressão e o produto de topo segue para a absorvedora secundária na qual o líquido de absorção, desta vez, é uma corrente de reciclo da fracionadora principal. O produto de topo da absorvedora secundária é o gás combustível não tratado que segue, sob controle de pressão, para o tratamento DEA (DiEtanolAmina) para remoção do gás sulfídrico. As absorvedoras têm como objetivo recuperar as frações mais pesadas que o C₂.

O líquido do vaso de alta pressão é a carga da retificadora ou deetanizadora, onde são removidos os componentes mais leves que o C₃ que retornam ao vaso de alta pressão, e o produto de fundo é a nafta instabilizada.

As absorvedoras primária e secundária têm 30 e 24 pratos, respectivamente, e a retificadora contém 20 pratos e operam a pressões de 14 a 20 Kgf/cm² man. A área fria, assim como a fracionadora principal, pode ser operada nas condições as mais diversas, quanto à pressão de descarga do compressor, reciclo de nafta estabilizada, reciclo de óleo de absorção secundária, temperaturas de fundo da retificadora, injeção de água de lavagem de gases, etc.

3.2.3 - Debutanizadora

A debutanizadora é uma torre de fracionamento do tipo convencional com uma carga, produtos de topo e fundo, refulvedor, condensadores e refluxo de topo. Os produtos desta torre, o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) e a GLN (Nafta Craqueada) ou gasolina como é mais conhecida, são os produtos de maior valor comercial da unidade.

DESCRIÇÃO DOS FLUXOS

A nafta instabilizada, sob controle de nível de fundo da retificadora, é enviada por diferença de pressão para a torre debutanizadora, entrando na região intermediária após pré-aquecimento com o produto de fundo da própria torre.

A debutanizadora separa a carga em duas correntes: pelo topo sai o GLP e pelo fundo a GLN. Esses dois produtos seguem para os seus respectivos tratamentos para remoção de impurezas. Parte da gasolina (Nafta Estabilizada), após resfriamento, retorna para a absorvedora primária, como descrito anteriormente, com o objetivo de melhorar a absorção, reduzindo as perdas de GLP para gás combustível.

A debutanizadora contém 31 pratos e opera a pressões de 10 a 12 Kgf/cm² manométrica. As temperaturas de operação da debutanizadora também são dependentes do tipo de campanha, ou seja, qual produto se deseja maximizar: GLP limitado pelo intemperismo (temperatura

correspondente a 95% vaporizado em volume) ou GLN limitada pela PVR (Pressão de Vapor Reid). Em condições normais de operação, essas temperaturas ficam na faixa de 52 a 58 e 175 a 185 °C para as temperaturas de topo e fundo, respectivamente.

A figura 3.2 mostra o fluxograma simplificado da seção de fracionamento e recuperação dos produtos da Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC-I) da REPLAN.

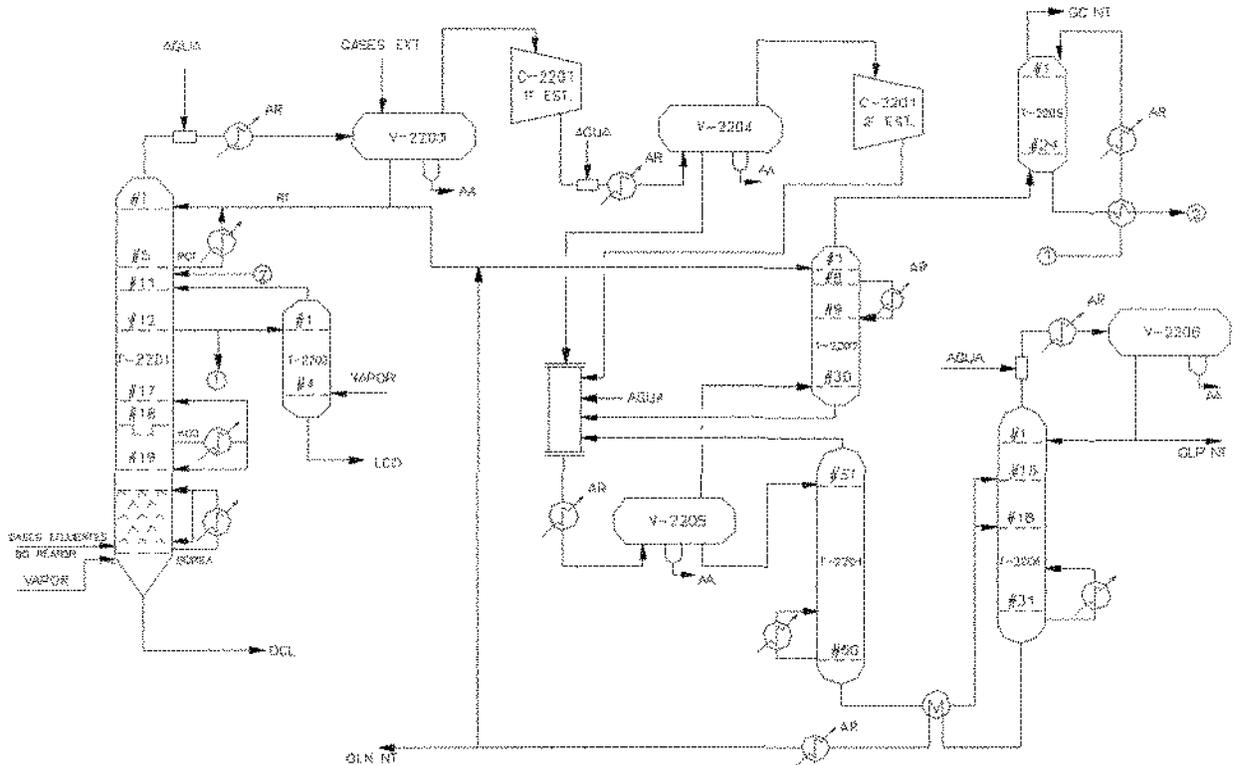


Fig. 3.2 - Seção de fracionamento e recuperação de produtos.

Descrição dos principais equipamentos

- . C-2201 - Compressor de gases
- . T-2201 - Fracionadora principal
- . T-2202 - Retificadora lateral de LCO
- . T-2203 - Absorvedora primária
- . T-2204 - Retificadora
- . T-2205 - Absorvedora secundária
- . T-2206 - Debutanizadora
- . V-2203 - Vaso condensador de topo da fracionadora principal
- . V-2204 - Vaso condensador inter-estágio do compressor
- . V-2205 - Vaso de alta pressão
- . V-2206 - Vaso condensador de topo da debutanizadora

3.2.4 - Tratamentos

Os produtos da torre debutanizadora, GLP e GLN, são tratados nas unidades DEA e MEROX. O GLP é tratado na DEA e MEROX (Mercaptans Oxidation) para remoção do H₂S e mercaptans (R-SH); a GLN, apenas no MEROX para adoçamento dos mercaptans.

Em ambos tratamentos MEROX, os mercaptans são transformados em dissulfetos (RSSR). A diferença está em que, no tratamento MEROX do

GLP, o RSSR é removido do produto. No tratamento MEROX da GLN, os mercaptans são transformados em dissulfetos e permanecem no produto.

3.2.4.1 - Tratamento DEA e MEROX do GLP

O GLP que sai no vaso de topo da debutanizadora (T-2206) vai para o tratamento DEA (Dietanolamina) para remoção do H_2S . Este tratamento consiste em uma torre na qual circula a solução aquosa de DEA em contracorrente com o GLP, promovendo a remoção do H_2S . A DEA rica em H_2S é regenerada em uma torre retificadora em que se libera o gás ácido (GA) rico em CO_2 e H_2S . O gás ácido é enviado para as unidades recuperadoras de enxofre, onde o H_2S é convertido em enxofre elementar. O GLP praticamente isento de H_2S , proveniente do tratamento DEA, é enviado para o MEROX. Neste mesmo tratamento, o gás combustível da T-2205 é também tratado para remoção do H_2S . Após a remoção do H_2S , o GC está pronto para queima nos fornos das unidades de processo.

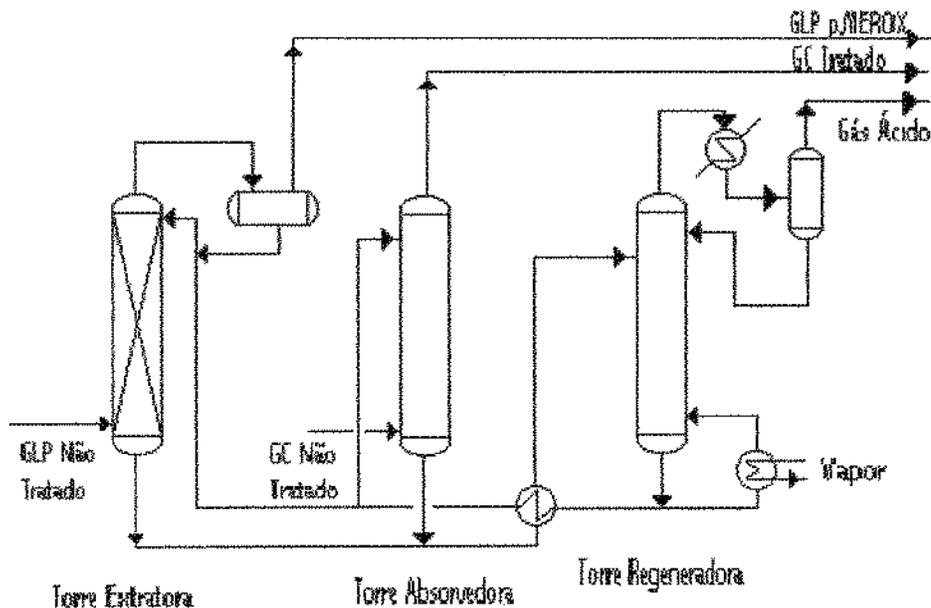


Fig. 3.3 - Tratamento DEA do GLP e GC

O GLP do tratamento DEA enviado para o tratamento MEROX é inicialmente lavado em uma solução cáustica para remoção do H_2S remanescente. Em seguida, o GLP vai para torre extratora, onde ocorre a remoção dos mercaptans, graças à presença de uma solução cáustica (NaOH). A carga penetra pelo fundo da torre, em escoamento contracorrente com a solução cáustica.

Pelo topo sai o produto tratado, que passa por um vaso decantador, em que se dá a retenção de alguma quantidade de soda arrastada. Neste ponto, o GLP já está pronto para ser comercializado.

A solução de soda cáustica, que sai pelo fundo da torre extratora, reúne-se com a corrente do vaso decantador, vai para a torre de oxidação, na qual ocorre a regeneração da soda cáustica. Esta regeneração é conseguida pelo uso de um catalisador dissolvido na solução cáustica. Pelo topo da torre regeneradora sai o dissulfeto, que é insolúvel em água, permitindo, com isto, sua separação.

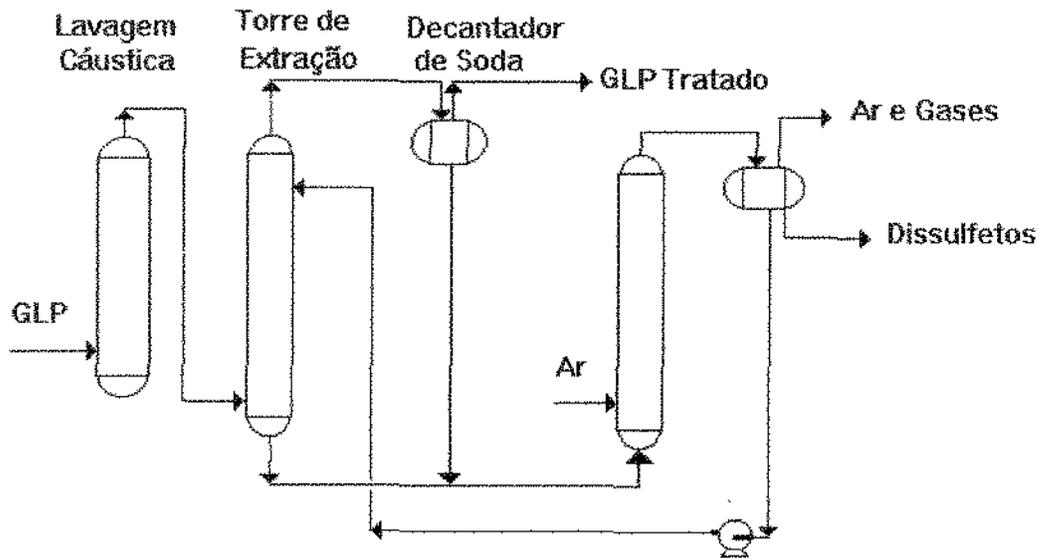


Fig. 3.4 - Tratamento MEROX do GLP

3.2.4.2 - Tratamento MEROX da Gasolina (Nafta Craqueada)

A gasolina que sai do fundo da debutanizadora vai para o tratamento MEROX, pelo qual os mercaptans (RSH) presentes no produto são convertidos para dissulfetos (RSSR). Os dissulfetos, neste caso, permanecem no produto.

A gasolina produzida na UFCC-I da REPLAN é tratada no sistema da UFCC-II, visto que este tratamento é superior em termos de desempenho ao existente na UFCC-I.

A gasolina, fundo da torre debutanizadora, vai para uma torre misturadora, na qual recebe a montante deste equipamento uma corrente de ar e soda cáustica. Nesta torre, ocorre a reação pela qual os mercaptans (RSH) são convertidos em dissulfetos. Posteriormente, a gasolina já tratada vai para um vaso decantador e um filtro de areia que tem por objetivo separar alguma soda porventura arrastada. A solução cáustica utilizada, equivalente ao tratamento MEROX de GLP, têm um catalisador que permite a regeneração da soda no processo.

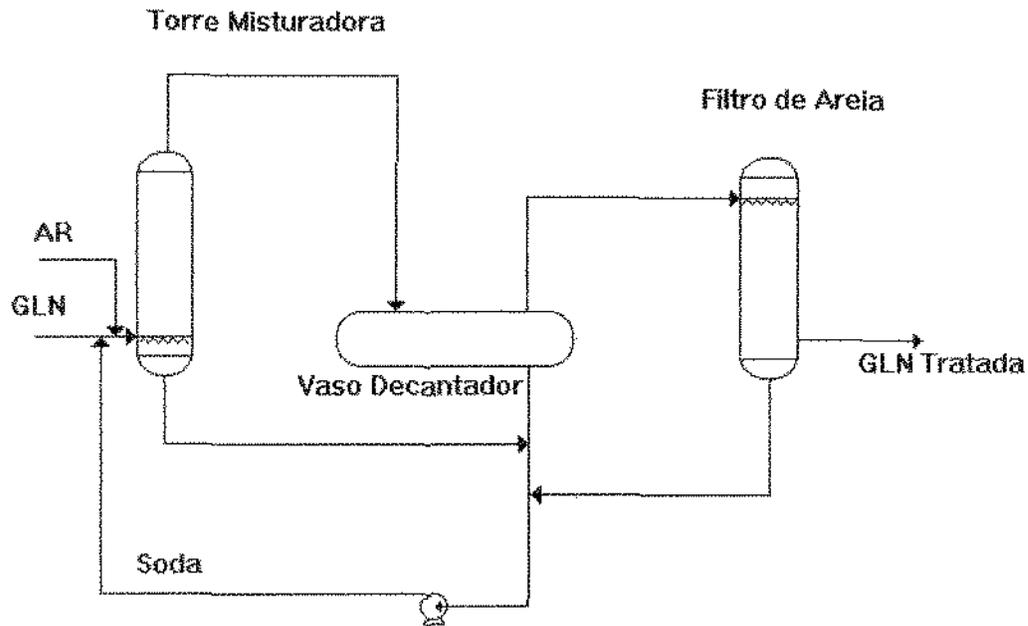


Fig 3.5 - Tratamento MEROX de gasolina

Após os tratamentos MEROX, a gasolina (GLN) e o GLP são enviados para os tanques e esferas de armazenamentos. O GLP já está pronto para ser enviado às distribuidoras. A gasolina será misturada com outra fração de hidrocarbonetos, denominada de nafta leve (NL), e enviada às distribuidoras. Nas distribuidoras, mistura-se a esta fração de hidrocarbonetos o álcool anidro (22 % v). Após esta mistura final, teremos a gasolina "C", que é enviada aos postos de serviços para ser distribuída aos consumidores.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Para análise do problema apresentado utilizou-se o método do EVOP. No item 4.1 tem-se uma rápida descrição do que é EVOP, quando e como se deve utilizá-lo. No item 4.2, há uma discussão sobre o experimento, tais como; quais são os fatores de processo e resposta, dificuldade de realização, equipamentos e programas de computação utilizados, etc.

4.1 - OPERAÇÕES EVOLUTIVAS: UMA RÁPIDA ABORDAGEM

4.1.1 - Introdução

Em certas indústrias, particularmente indústrias de processo tais como química e de fertilizantes e, em particular, na indústria do refino do petróleo, o sucesso da produção é uma questão de manter um conjunto de fatores de processo tais como temperatura, pressão, concentração etc. dentro de uma faixa predeterminada. Operações evolutivas (EVOP) é uma técnica (no campo da experimentação industrial) utilizada para otimizar plantas industriais próxima ou não das condições ótimas de operação.

O EVOP melhora o desempenho dos processos existentes mediante pequenas mudanças intencionais e repetidas nas condições operacionais das plantas em produção. Um sistema de registro contínuo e de avaliação é usado como base das pequenas alterações para os fatores de processo e estas alterações são utilizadas como fontes para as novas alterações.

O primeiro passo na implementação do EVOP é identificar os fatores pertinentes do processo, para então projetar um ciclo de corridas (experimentação) no processo. Uma corrida consiste na experimentação dos fatores em seus valores normais (ou níveis), e conseqüentemente as demais corridas envolvem níveis de fatores que diferem ligeiramente dos valores normais. Estas diferenças são mantidas deliberadamente pequenas para evitar a produção de produto fora de especificação.

4.1.2 - A estratégia de variar um fator no tempo

A técnica de variar um fator de cada vez no tempo (Box, G.E.P. et al., 1978), fixando os demais, apresenta falhas como será demonstrado aqui. Esta técnica é ainda muito utilizada pelos engenheiros. Se um experimentador emprega a estratégia de modificar um fator no tempo, ele pode seguir a técnica ilustrada nas figuras a seguir. Na figura 4.1, a temperatura foi fixada em $T=225^{\circ}\text{C}$, e o tempo de reação t variou entre 60 e 180 minutos. A figura desenhada por meio dos pontos permite concluir que o melhor tempo de reação é 130 minutos, no ponto em que o rendimento é de aproximadamente 75 grâmas.

Seguindo a estratégia de um fator por vez no tempo, o experimentador poderia agora fixar o tempo de reação no valor "ótimo" de 130 minutos e variar a temperatura T como na figura 4.2, concluindo que, no ponto "ótimo" de tempo, o melhor valor de temperatura não está longe de 225°C obtido na primeira corrida; novamente é obtido o rendimento de 75 gramas de produto. A conclusão final é que o máximo rendimento de cerca de 75 gramas é conseguido com as condições de $t=130$ minutos e $T=225^{\circ}\text{C}$.

Certamente as figuras mostram que, se o tempo ou temperatura é individualmente aumentado ou diminuído nestas condições, a redução no rendimento irá ocorrer. O que não estabelece é que pode acontecer de

estes fatores mudarem, não individualmente, mas sim juntos. Para entender a interação que pode existir entre o tempo e a temperatura no rendimento, deve-se pensar em termos da dependência do rendimento no tempo e temperatura. Esta dependência pode ser convenientemente representada pelo diagrama de contorno do rendimento, como na figura 4.3. Nesta figura, observa-se que o máximo rendimento é de 91 gramas e que as condições ótimas são $t=65$ minutos e $T=255$ °C, diferente das obtidas de $t=130$ minutos, $T=225$ °C e rendimento de 75 gramas.

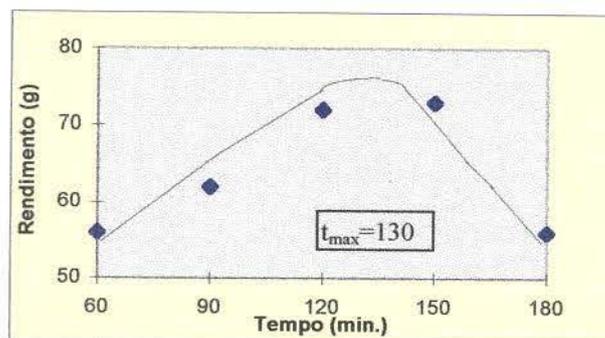


Fig. 4.1 - Primeiro conjunto de experimentos: Rendimento por tempo de reação, temperatura fixa em 225 °C.

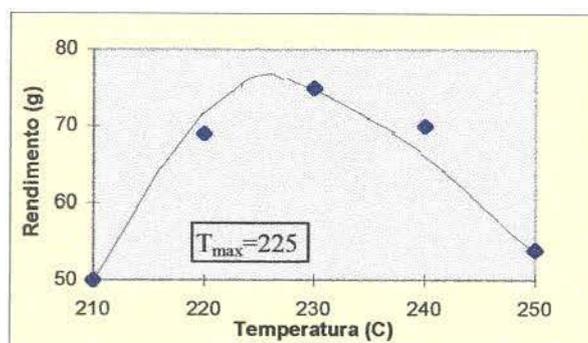


Fig. 4.2 - Segundo conjunto de experimentos: Rendimento por temperatura, tempo de reação fixo em 130 minutos.

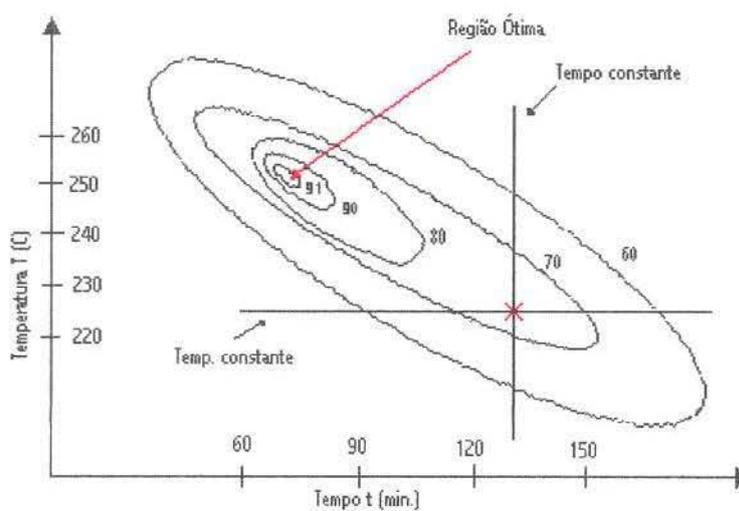


Fig. 4.3 - Superfície de resposta representando rendimento por tempo de reação e temperatura.

A análise das figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram que a estratégia de um fator no tempo falha no exemplo porque assume que maximizando o valor de um fator, este é independente do nível do outro. Normalmente isto não é verdade.

4.1.3 - Princípios do EVOP

4.1.3.1 - O método de projetos de experimentos fatoriais

O método de projeto de experimento é usado em EVOP. Foi desenvolvido inicialmente por Ronald Fisher em 1920. Ele primeiro usou a técnica na investigação dos efeitos de diferentes nutrientes de fertilizantes em uma plantação de trigo. Um exemplo desta técnica em uma situação na indústria é dado a seguir:

Suponha que há três fatores em um processo que afete o rendimento, tais como; temperatura (A), pressão (B) e tempo de reação (C). Cada um destes fatores pode ser mantida em diferentes níveis (por exemplo; A1,A2, B1,B2, C1 e C2).

Realizando 8 experimentos em diferentes combinações destes fatores (2^3), podemos estatisticamente estimar os efeitos destes fatores no rendimento. Os oito experimentos podem ser representados com as seguintes combinações de fatores.

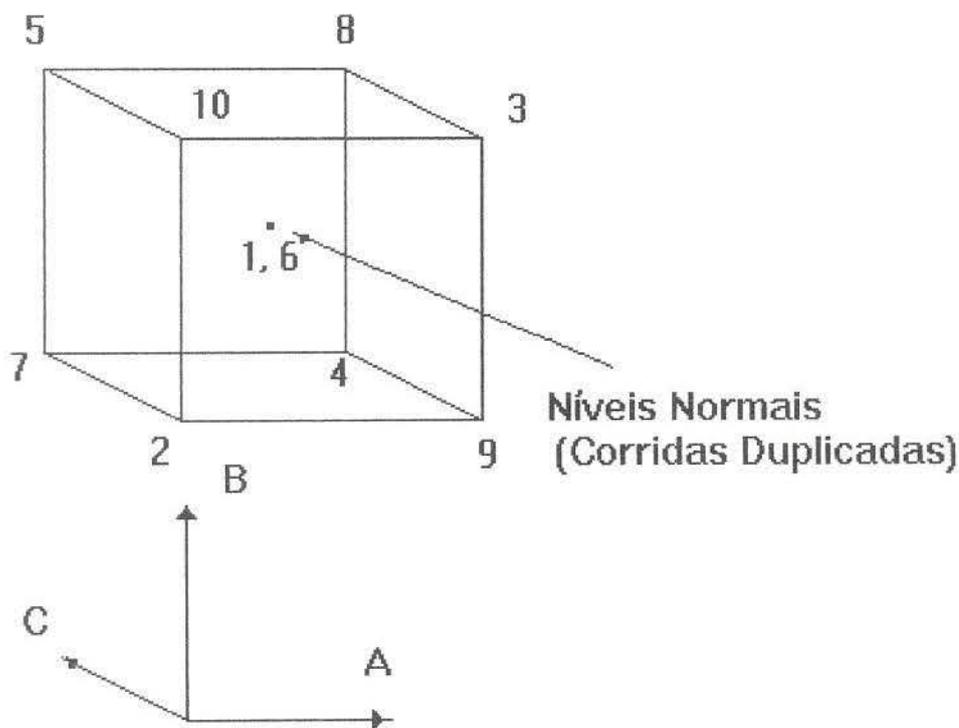


Fig. 4.4 - Projeto de experimento para três fatores de processo.

- (2) A1B1C1, (9) A2B1C1, (10) A1B2C1,
- (3) A2B2C1, (7) A1B1C2, (4) A2B1C2,
- (5) A1B2C2, (8) A2B2C2
- (1,6) Replicação do centro

Usando um procedimento seqüencial, os resultados de cada experimento podem ser usados como base para os experimentos posteriores. Os experimentos fatoriais são usados em EVOP para indicar o melhor caminho para a otimização.

4.1.3.2 - Superfície de resposta

Experimentos fracionados em seqüência podem ser usados como um método de otimização. Com a resposta dos experimentos pode-se construir um "mapa" de contornos das respostas. O topo, ou a região do topo, representa o ótimo e os demais contornos representam as diferentes respostas a diferentes valores dos fatores analisados. Para se atingir o topo, utiliza-se o "Método da Direção de Máximo Crescimento" (Box, G. E. P. et al., 1978).

Em um processo em estudo pelo EVOP, o rendimento/resposta pode ser expresso como uma função dos fatores analisados. O relacionamento funcional dos fatores pode ser linear, quadrático ou de outra ordem. Geometricamente, esta função representa uma superfície (superfície de resposta) cujo formato depende da natureza da função.

Se o contorno é conhecido, então a "subida" para o topo em qualquer ponto na superfície é realizado pelo movimento na direção perpendicular à linha de contorno deste ponto. O método consiste em realizar experimentos em uma região perto do máximo e ajustar uma função linear ou plana para os pontos desta região. Da equação do plano, as linhas de contorno são obtidas e a direção de maior crescimento é estabelecida e experimentos são realizados nessa direção. Quando o ganho na resposta ao longo deste caminho inicial começa a diminuir significativamente, novos experimentos são realizados nesta região. O processo de montagem do plano é repetido. Isto poderá indicar um novo caminho e todo procedimento é repetido. Então o máximo é "escalado" como mostra a figura 4.5.

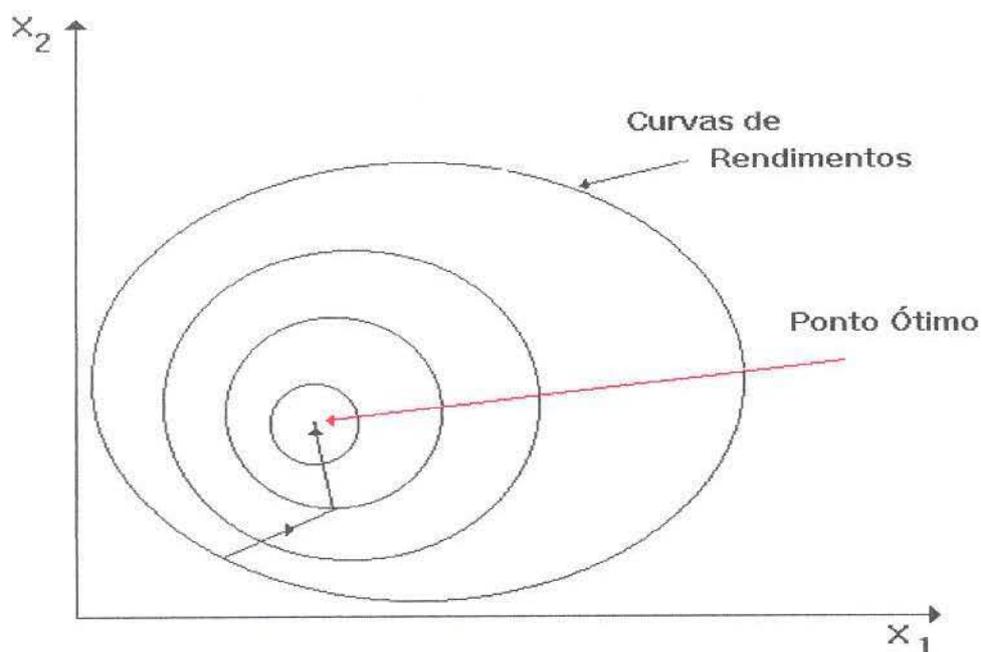


Fig. 4.5 - Trajetória do passo ascendente para o máximo.

4.1.3.3 - Como iniciar um programa EVOP

O primeiro passo (Scarrah, W. P., 1987) é determinar se o processo está adequado para a otimização, usando EVOP. As características que indicam a aplicação potencialmente favoráveis são:

-O processo deve ser repetitivo. Qualquer corrida na produção deve ter um prazo razoavelmente longo ou deve se repetir freqüentemente de modo a justificar os esforços de otimização.

-Os benefícios em potencial do melhoramento do processo devem ser significativos. Isto não é uma séria restrição para qualquer operação de tamanho razoável, pois raramente um processo começa operando nas condições ótimas.

-Em razão da estratégia de repetir os ciclos de corridas com ligeiras modificações nos níveis dos fatores, estes níveis devem ser facilmente mudados entre corridas.

-Para reduzir o tempo necessário para se obterem resultados mensuráveis, o processo deve-se estabilizar rapidamente durante cada corrida do EVOP, e se possível medir-se rapidamente a resposta do processo que está sendo melhorada.

É claro que o êxito de um programa de EVOP pode algumas vezes ser iniciado mesmo por um processo que não satisfaça todos estes critérios. A ligação primária entre os grupos técnicos e operacionais é realizada inicialmente pelo engenheiro de processo que é a pessoa natural para iniciar o programa de EVOP.

Como o EVOP parte dos métodos normais, as necessidades para a preparação adequada não podem ser esquecidas. As atividades de preparação motivarão o engenheiro das vantagens verdadeiras da técnica e desenvolverão a confiança necessária para o novo papel, como especialista local, em EVOP.

Existem três áreas que devem ser direcionadas durante a preparação: conceitos estatísticos, cálculos e estratégias. Não há necessidade de conhecer rigorosamente toda teoria estatística. Como o EVOP foi desenvolvido para ser usado por operadores de processos não técnicos, pode ser aplicado sem nenhum conhecimento estatístico. Entretanto, alguns conceitos devem ser bem entendidos para evitar a desconfiança por parte dos operadores nas decisões baseadas em estatística. Esses conceitos são: a diferença entre uma população e uma amostra; tendência central, variabilidade, teste de hipóteses e as interações para dois e três fatores de processo com seus efeitos. O engenheiro de processo deve estar familiarizado com os cálculos do EVOP. Tabelas de fácil preenchimento pela operação são disponíveis para o EVOP como poderemos observar neste capítulo.

É aconselhável que seja formado um comitê de EVOP, consistindo de um operador, um engenheiro de processo e um especialista em EVOP.

4.1.4 - Aplicando EVOP na prática

É um pré-requisito que os dados da planta sejam extremamente confiáveis. Nesta condição, o EVOP pode ser introduzido e pequenas variações nos fatores selecionados são realizados de acordo com um programa pré-selecionado. Os resultados da primeira série dos experimentos na produção influenciarão a escolha do programa do segundo estágio. O segundo estágio influenciará o terceiro estágio e assim sucessivamente.

As dificuldades de realização dos testes na produção aumentam rapidamente, quando o número de fatores aumenta além de três fatores em qualquer experimento de EVOP e três ou até mesmo quatro fatores são considerados como limite em qualquer série de experimento. Então, conseqüentemente, a seleção dos fatores para qualquer experimento deve ser feita depois de se realizarem estudos preliminares pela equipe do EVOP.

A seleção dos fatores e seus níveis são dependentes, além do conhecimento anterior do processo, do modo como influenciam esta ou aquela resposta ou uma ou mais respostas de interesse. Os níveis não

podem ser nem muito largos ou estreitos. Os fatores, cujos diferentes níveis não têm muito efeitos na resposta devem ser eliminados.

Depois de selecionar os fatores, o experimento fatorial deve ser projetado com dois níveis (2^n). Um ciclo de operação é então planejado para cobrir cada combinação e o ciclo é repetido várias vezes até obter-se uma estimativa confiável do erro padrão da fase. (Em um programa de EVOP, uma única corrida de um conjunto completo de condições operacionais é chamado de ciclo e as corridas repetidas de um ciclo de condições operacionais é chamado de fase). Uma nova fase do EVOP começa quando novas condições são exploradas envolvendo diferentes níveis dos mesmos fatores ou diferentes fatores.

O resultado do experimento é analisado estatisticamente para determinar a significância dos efeitos (análise de variância) e determinar a combinação ótima dos níveis dos fatores.

4.1.4.1 - Planilhas de cálculos do EVOP

Dadas as circunstâncias no qual EVOP é aplicado, é essencial que os métodos de cálculos para as planilhas a serem preenchidas sejam simples (Box, G. E. P., 1959). Conforme citado anteriormente, no EVOP, um conjunto completo das condições operacionais é chamado de *ciclo*, e as repetições destas condições operacionais de *fase*. Convém ter presente ainda que uma nova fase do EVOP começa quando novas condições são exploradas envolvendo níveis diferentes dos mesmos fatores, ou fatores diferentes.

No exemplo que usaremos a seguir, admitimos que uma única batelada (corrida) é realizada para cada conjunto de condições operacionais dentro de um ciclo. Entretanto, se, por alguma razão várias bateladas (corridas) são feitas antes de se modificarem as condições operacionais, o valor médio encontrado das observações para cada conjunto de condições é tratado como uma observação única. O EVOP pode ser utilizado em processos contínuos desde que um período conveniente de tempo decorra para o processo se ajustar às novas condições de operação e assim tomar uma ou mais observações antes de implementar uma nova mudança.

O procedimento de cálculo, o qual usa uma faixa da variação das observações para proporcionar uma estimativa do desvio padrão e que automaticamente remove diferença de blocos e' detalhado aqui para dois e três fatores usando projeto de fatorial com pontos centrais.

Na prática, o desvio padrão é muito similar de uma fase para outra e, mesmo quando começando uma nova fase nas quais novos fatores são introduzidos, é uma boa estimativa utilizar os desvios de fases anteriores. Nos exemplos descritos aqui, uma estimativa preliminar do desvio padrão é utilizado no primeiro ciclo. Depois de dois ou três ciclos, a estimativa do desvio padrão torna-se razoavelmente confiável.

4.1.4.1.1 - Procedimento de cálculo para dois fatores

Vamos admitir que se está realizando um experimento de EVOP que seja relativo aos efeitos da temperatura e tempo. O conjunto das condições operacionais ($k=5$) que formam um ciclo do programa de EVOP é visto na figura 4.6

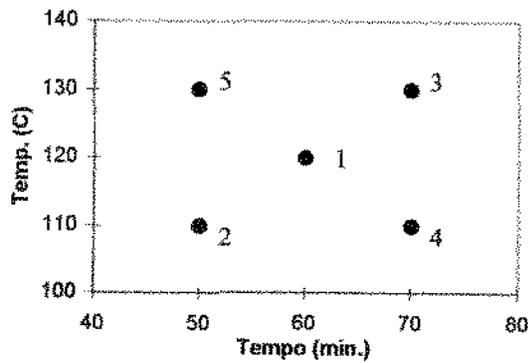


Fig. 4.6 - Sequência de realização dos testes do EVOP

Para as observações da seqüência dos testes da figura 4.6 obtivemos;

Condição	1	2	3	4	5
Ciclo I	63.7	62.8	63.2	67.2	60.5
Ciclo II	62.1	65.8	65.5	67.6	61.3
Ciclo III	59.6	62.1	62.0	65.3	64.1
Ciclo IV	63.5	62.8	67.9	62.6	61.7

Tab. 4.1 - Rendimentos individuais dos ciclos.

As informações vistas no "Quadro de Informações" do EVOP (tabela 4.2) são: o número da fase atual, o número do último ciclo realizado, a resposta média observada para cada conjunto de condições até a conclusão do último ciclo, os limites dos erros para estas médias, os efeitos com seus erros limites associados, o desvio padrão calculado para os dados desta fase, e uma estimativa preliminar do desvio padrão disponível de um trabalho anterior. Os "efeitos" são os efeitos principais e as interações de fatores para o fatorial a dois níveis, junto com o efeito da "mudança na média". Este último item mede a diferença entre o rendimento médio nas condições do centro e o rendimento médio em todas as condições desta fase.

Fase 6		Último ciclo completado 4	
Objetivo		% Rendimento	Outras Respostas
		Maximizar	
		61.9 64.6	
		62.2	
		63.4 65.7	
		Tempo	
Limite do erro	para médias	+/- 2.3	
Efeitos com limite de erro de 95 %	Tempo	+2.5 +/- 2.3	
	Temp.	-1.3 +/- 2.3	
	t*T	0.2 +/- 2.3	
	Mudança na média	1.4 +/- 2.0	
Desvio Padrão		2.3	
Estimativa Preliminar σ		1.8	

Tab. 4.2 - Quadro de Informações do EVOP.

As novas condições do "Quadro de Informações" do EVOP são modificadas no fim de cada ciclo após a disponibilização dos dados. Os cálculos para obter estes dados são realizados em planilhas tais como visto na figura 4.7 até 4.9. A planilha completa após o primeiro

ciclo é vista na figura 4.7. Como não existem observações anteriores disponíveis as linhas (i), (ii), e (iv) estão em branco. As observações para cada novo conjunto de condições (1), (2), (3), (4) e (5) são relatadas na linha (iii) como "observações novas". Nas linhas (v) e (vi), denominadas "Somadas nova" e "Médias nova", são relatadas a soma e média de todas as observações até o ciclo considerado. No caso atual estas somas e médias são simplesmente as observações. O desvio padrão σ não pode ser estimado com base nesses dados, pois somente uma observação está disponível. Neste exemplo, uma estimativa preliminar do desvio padrão está disponível, e pode ser empregado no cálculo do limite do erro como indicado na planilha do EVOP.

No ciclo 2 já há informações relativas aos dados para iniciar uma análise. As etapas para preencher a planilha do EVOP para o ciclo 2, ilustradas na figura 4.8, e todos os ciclos subsequentes são descritos a seguir;

Passo 1: Os dados das linhas (v) e (vi) da planilha do ciclo anterior são copiados nas linhas (i) e (ii) da planilha atual.

Passo 2: As observações conseguidas durante o ciclo atual são relatadas na linha (iii).

Passo 3: As diferenças entre os valores listados nas linhas (ii) e (iii) são escritas na linha (iv). Estas diferenças devem ter os sinais corretos entre as observações novas e as médias dos ciclos anteriores.

Passo 4: A soma nova (iii+i) e a média nova para cada conjunto de condições são relatadas nas linhas (v) e (vi).

Passo 5: Os efeitos são calculados como dados na planilha usando as médias novas computadas em cada conjunto de condições operacionais. O efeito principal para o fator "tempo" no fim do ciclo 2 é dado por:
Efeito do Tempo = $1/2*(y_3 + y_4 - y_2 - y_5) = 1/2*(64.4+67.4-64.3-60.9)=3.3$

Depois do primeiro ciclo é possível obter uma estimativa do desvio padrão (e o limite do erro para as médias e os efeitos) dos dados. Estes cálculos são realizados no lado direito da planilha do EVOP.

Passo 6: A maior e menor diferença relatada na linha (iv) são marcadas. A faixa de variação das diferenças é a diferença entre os valores marcados. É transportado para o lado direito da linha (iv).

Passo 7: A faixa de variação na linha (iv) é multiplicada pelo fator $f_{k,n}$ obtido da tabela 4.3 de modo a obter uma estimativa s de σ . O resultado é relatado depois do "s novo" na linha (iii). Para obter o fator $f_{k,n}$ entre na tabela 4.3 com o número de ciclo n e o valor apropriado de k (o número de conjunto de condições operacionais). No fim do ciclo 2 temos, para $k=5$, $f_{5,2} = 0.30$. A estimativa do desvio padrão para este ciclo é então $s = \text{faixa} * f_{k,n} = 4.6*0.3=1.38$

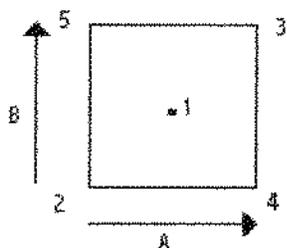
Como no ciclo 2 não há nenhuma estimativa prévia do desvio padrão disponível para estes dados, o item "Soma Anterior s " e "Média Anterior s " estão em branco e os valores para "Soma nova s " e "Média nova s " são idênticos às linhas (iii). A estimativa do desvio padrão depois do segundo ciclo não é muito confiável e a estimativa preliminar de σ poderá ser usada no cálculo do limite do erro para a "Média Nova", etc. Com $k=5$ nos esperamos até o terceiro ciclo ser completado antes que σ obtido desta fase possa ser empregado.

Todos os valores da planilha podem ser preenchidos no terceiro ciclo. Usando os dados da tabela 4.1, os itens restantes são preenchidos para o ciclo 3.

Passo 8: O "Novo s" obtido do passo 7 na linha (iii) é adicionado à "Soma Anterior s" na linha (i) e o resultado anotado na linha (v) como "Soma Nova s". Esta quantidade é então dividida por (n-1) para se obter "Média nova s" na linha (vi).

Passo 9: Os limites dos erros para a média e os efeitos são obtidos por substituição direta da "Média Nova s" para σ na equação do lado direito inferior da planilha.

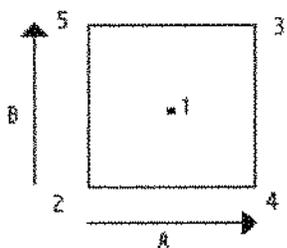
Passo 10: As médias nova, os efeitos estimados e seus limites de erros são relatados no Quadro de Informações do EVOP. O Quadro de Informações no fim do ciclo 4 é visto na tabela 4.2.



EVOP PARA DOIS FATORES
 PLANILHA DE CÁLCULO
 CICLO n=1
 RESPOSTA = Rendimento

Cálculo das Médias					Cálculo do Desvio Padrão	
Condição de Operação	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Estimativa Prel. de $\sigma = 1.8^*$
(i) Soma do Ciclo Anterior						Soma Anterior S =
(ii) Média do Ciclo Anterior						Média Anterior S =
(iii) Observações Novas	63.7	62.8	63.2	67.2	60.5	Novo S=Faixa*F _{k,u} =
(iv) Diferença (ii)-(iii)						Faixa de variação=
(v) Soma Nova	63.7	62.8	63.2	67.2	60.5	Soma Nova S=
(vi) Médias Nova: Y _i	63.7	62.8	63.2	67.2	60.5	Média Nova S= (Soma Nova S)/(n-1)=
Cálculo dos efeitos			Cálculo do erro limite (2 S.E)			
Média da fase= $1/5*(Y_1+Y_2+Y_3+Y_4+Y_5) = 63.5$ Efeito do Tempo= $1/2*(Y_3+Y_4-Y_2-Y_1) = - 3.2$ Efeito da Temp.= $1/2*(Y_3+Y_4-Y_2-Y_1) = - 3.2$ Efeito do TempoXtemp= $1/2*(Y_2+Y_3-Y_4-Y_1) = - 0.9$ Mudança no efeito da média= $1/5*(Y_2+Y_3+Y_4+Y_5-4Y_1) = -0.2$			Para médias novas: $\pm [2/\text{SQRT}(n)] * S = \pm /-3.6^*$ Para efeitos novos: $\pm [2/\text{SQRT}(n)] * S = \pm /-3.6^*$ Para mudança na média: $\pm [1.79/\text{SQRT}(n)] * S = \pm /-3.2^*$			

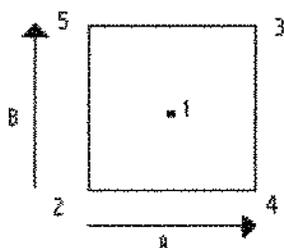
Fig. 4.7 - EVOP para ciclo 1



EVOP PARA DOIS FATORES
 PLANILHA DE CÁLCULO
 CICLO n=2
 RESPOSTA = Rendimento

Cálculo das Médias						Cálculo do Desvio Padrão
Condição de Operação	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Estimativa Prel. de $\sigma = 1.8^*$
(i) Soma do Ciclo Anterior	63.7	62.8	63.2	67.2	60.5	Soma Anterior S =
(ii) Média do Ciclo Anterior	63.7	62.8	63.2	67.2	60.5	Média Anterior S =
(iii) Observações Novas	62.1	65.8	65.5	67.6	61.3	Novo S=Faixa* $F_{k,n}$ =1.38
(iv) Diferença (ii)-(iii)	1.6	-3.0	-2.3	-0.4	-0.8	Faixa de variação=4.6
(v) Soma Nova	125.8	128.6	128.7	134.8	121.8	Soma Nova S= 1.38
(vi) Médias Nova: Y_1	62.9	64.3	64.4	62.4	60.9	Média Nova S= (Soma Nova S)/(n-1)= 1.38
Cálculo dos efeitos			Cálculo do erro limite (2 S.E)			
Média da fase= $1/5*(Y_1+Y_2+Y_3+Y_4+Y_5) = 64.0$			Para médias novas: $\pm/[2/\text{SQRT}(n)]*S = \pm/-2.5^*$			
Efeito do Tempo= $4*(Y_3+Y_4-Y_2-Y_5) = 3.3$			Para efeitos novos: $\pm/[2/\text{SQRT}(n)]*S = \pm/-2.5^*$			
Efeito da Temp.= $4*(Y_3+Y_5-Y_2-Y_4) = -3.2$			Para mudança na média: $\pm/[1.79/\text{SQRT}(n)]*S = \pm/-2.2^*$			
Efeito do TempoXtemp= $1/2*(Y_2+Y_3-Y_4-Y_5) = 0.2$						
Mudança no efeito da média= $1/5*(Y_2+Y_3+Y_4+Y_5-4Y_1) = 1.1$						

Fig. 4.8 - EVOP para ciclo 2



EVOP PARA DOIS FATORES
PLANILHA DE CÁLCULO
CICLO n=3
RESPOSTA = Rendimento

Cálculo das Médias						Cálculo do Desvio Padrão
Condição de Operação	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Estimativa Prel. de $\sigma = 1.8$
(i) Soma do Ciclo Anterior	125.8	128.6	128.7	134.8	121.8	Soma Anterior S =1.38
(ii) Média do Ciclo Anterior	62.9	64.3	64.4	67.4	60.9	Média Anterior S =1.38
(iii) Observações Novas	59.6	62.1	62.0	65.3	64.1	Novo S=Faixa* $F_{k,n}$ =2.28
(iv) Diferença (ii)-(iii)	3.3	2.2	2.4	2.1	-3.2	Faixa de variação=6.5
(v) Soma Nova	185.4	190.7	190.7	200.1	185.9	Soma Nova S= 3.66
(vi) Médias Nova: Y_1	61.8	63.6	63.6	66.7	62.0	Média Nova S= (Soma Nova S)/(n-1)= 1.83
Cálculo dos efeitos			Cálculo do erro limite (2 S.E)			
Média da fase= $1/5*(Y_1+Y_2+Y_3+Y_4+Y_5) = 63.5$			Para médias novas: $\pm/[2/\text{SQRT}(n)]*S = \pm/-2.1$			
Efeito do Tempo= $4*(Y_3+Y_4-Y_2-Y_5) = 2.4$			Para efeitos novos: $\pm/[2/\text{SQRT}(n)]*S = \pm/-2.1$			
Efeito da Temp.= $1/2*(Y_3+Y_5-Y_2-Y_4) = -2.4$			Para mudança na média: $\pm/[1.79/\text{SQRT}(n)]*S = \pm/-1.9$			
Efeito do TempoXtemp= $1/2*(Y_2+Y_3-Y_4-Y_5) = -0.8$						
Mudança no efeito da média= $1/5*(Y_2+Y_3+Y_4+Y_5-4Y_1) = 1.7$						

Fig. 4.9 - EVOP para ciclo 3

4.1.4.1.2 - Procedimento de cálculo para três fatores

Na figura 4.4 tem-se um ciclo para um EVOP para três fatores. Para eliminar variações estranhas durante a realização do experimento do EVOP, este é dividido em dois blocos. O ciclo completo é realizado em dois blocos de cinco corridas cada, onde os pontos 1, 2, 3, 4, 5 representam um bloco (I) e os pontos restantes (6, 7, 8, 9, 10) o segundo bloco (II). O conjunto das condições operacionais do centro

do arranjo é realizado em cada bloco de modo a perfazer 10 corridas para um ciclo completo.

Para facilitar o entendimento vamos supor um experimento com as observações abaixo;

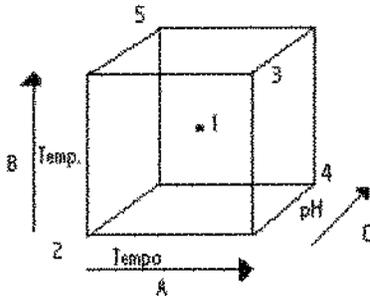
Condição	Bloco I					Bloco II				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ciclo 1	78	82	63	81	88	85	79	75	78	67
Ciclo 2	82	76	79	95	76	69	77	81	70	83
Ciclo 3	65	82	68	85	79	86	96	66	83	72

O cálculos são realizados em duas etapas:

- (i) O cálculo dos efeitos principais, interações de dois fatores e a "mudança da média" no fim de cada ciclo, e
- (ii) O cálculo da estimativa do desvio padrão no fim de cada bloco (duas vezes por ciclo).

Deve-se observar que há duas planilhas, uma para cada bloco. Na figura 4.10 tem-se a situação no fim do primeiro bloco, no primeiro ciclo. Não é possível neste fatorial fracionado determinar os efeitos principais e as interações separadamente. As quantidades E_1, E_2, E_3 e E_4 definidas na planilha podem ser calculadas, mas E_1, E_2 e E_3 são uma estimativa das combinações indicadas dos efeitos principais e suas interações. E_4 é uma estimativa da mudança no efeito da média. A próxima planilha é correspondente ao bloco II. Das informações em ambos os blocos é possível determinar os efeitos principais e as interações separadamente. O limite do erro neste primeiro ciclo também utiliza uma estimativa preliminar do desvio padrão.

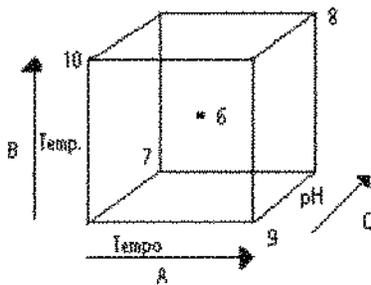
No ciclo 2, começa-se a obter um desvio padrão mais confiável. Os passos incluídos nas planilhas são quase iguais ao EVOP para dois fatores. As planilhas são auto-explicativas.



EVOP PARA TRÊS FATORES
PLANILHA DE CÁLCULO
BLOCO I
CICLO n=1
RESPOSTA = Rendimento

Cálculo das Médias					Cálculo do Desvio Padrão
Condição de Operação	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
(i) Soma do Ciclo Anterior p/Bloco I					Soma Anterior S (todos blocos) =
(ii) Média do Ciclo Anterior p/Bloco I					Média Anterior S (todos blocos) =
(iii) Observações Novas p/Bloco I	78	82	63	81	88
(iv) Diferença (ii)-(iii)					Novo S=Faixa* $E_{2,n}$ =
(v) Soma Nova p/Bloco I	78	82	63	81	88
(vi) Médias Nova: Y_i	78	82	63	81	88
					Faixa de variação= Soma Nova S= Média Nova S= (Soma Nova S)/(2n-3)=
Cálculo dos efeitos					
E_1 =EFEITO (A-BC)= $1/2*(Y_3+Y_4-Y_2-Y_5)$ = -13					
E_2 =EFEITO (B-AC)= $1/2*(Y_3+Y_5-Y_2-Y_4)$ = - 6					
E_3 =EFEITO (-C+AB)= $1/2*(Y_2+Y_3-Y_4-Y_5)$ =- 12					
E_4 =Mudança no efeito da média= $1/5*(Y_2+Y_3+Y_4+Y_5-4*Y_1)$ =0.4					

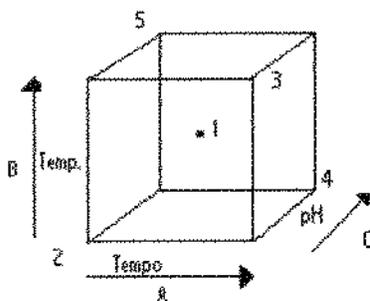
Fig. 4.10 - EVOP para ciclo 1, Bloco I



EVOP PARA TRÊS FATORES
 PLANILHA DE CÁLCULO
 BLOCO II
 CICLO n=1
 RESPOSTA = Rendimento

Condição de Operação	Cálculo das Médias					Cálculo do Desvio Padrão
	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	Estimativa Preliminar $\sigma=8$
(i) Soma do Ciclo Anterior p/Bloco II						Soma Anterior S (todos blocos) =
(ii) Média do Ciclo Anterior p/Bloco II						Média Anterior S (todos blocos) =
(iii) Observações Novas p/Bloco II	85	79	75	78	67	Novo S=Faixa* $F_{k,n}$ =
(iv) Diferença (ii)-(iii)						Faixa de variação=
(v) Soma Nova p/Bloco II	85	79	75	78	67	Soma Nova S=
(vi) Médias Nova: Y_i	85	79	75	78	67	Média Nova S= (Soma Nova S)/(2n-3)=
Cálculo dos efeitos						
E_1 =EFEITO (A+BC)= $1/2*(Y_6+Y_7-Y_8-Y_{10})=3.5$				Para médias novas: +/- $[2/\text{SQRT}(n)]*S=+/-16*$		
E_2 =EFEITO (B+AC)= $1/2*(Y_6+Y_{10}-Y_7-Y_9)=-7.5$				Para efeitos novos: +/- $[1.41/\text{SQRT}(n)]*S=+/-11.4*$		
E_3 =EFEITO (C+AB)= $1/2*(Y_7+Y_9-Y_8-Y_{10})=-4.5$				Para mudança na média: +/- $[1.26/\text{SQRT}(n)]*S=+/-1.9*$		
E_4 =Mudança no efeito da média= $1/5*(Y_7+Y_8+Y_9+Y_{10}-4*Y_6)=-8.2$						
TEMPO A= $1/2*(E_1+E_2)=-4.75$	Tempo*Temp. AB= $1/2*(E_1+E_3)=-3.75$	Tempo*pH AC= $1/2*(E_2-E_3)=-0.75$		Mudança no Efeito da Média= $1/2*(E_2+E_3)=-3.9$		
TEMP. B= $1/2*(E_1+E_2)=-6.75$	Temp.*pH BC= $1/2*(E_2-E_1)=8.25$					
pH C= $1/2*(E_3-E_1)=8.25$						

Fig. 4.11 - EVOP para ciclo 1, Bloco II

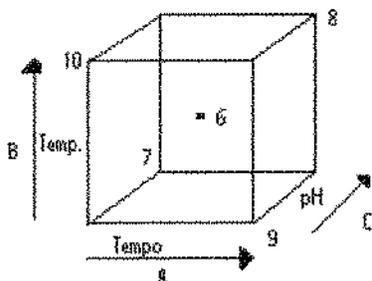


EVOP PARA TRÊS FATORES
 PLANILHA DE CÁLCULO
 BLOCO I
 CICLO n=2
 RESPOSTA = Rendimento

Condição de Operação	Cálculo das Médias					Cálculo do Desvio Padrão
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Soma Anterior S (todos blocos) =
(i) Soma do Ciclo Anterior p/Bloco I	78	82	63	81	88	Média Anterior S (todos blocos) =
(ii) Média do Ciclo Anterior p/Bloco I	78	82	63	81	88	Novo S=Faixa* $F_{k,n}=8.4$
(iii) Observações Novas p/Bloco I	82	76	79	95	76	Faixa de variação=28
(iv) Diferença (ii)-(iii)	-4	6	-16	-14	12	Soma Nova S= 8.4
(v) Soma Nova p/Bloco I	160	158	142	176	164	Média Nova S= (Soma Nova S)/(2n-3)= 8.4
(vi) Médias Nova: Y_i	80	79	71	88	82	

Cálculo dos efeitos	
$E_1 = \text{EFEITO (A-BC)} = 1/2 * (Y_3 + Y_4 - Y_2 - Y_5) = -1.0$	
$E_2 = \text{EFEITO (B-AC)} = 1/2 * (Y_3 + Y_5 - Y_2 - Y_4) = -7.0$	
$E_3 = \text{EFEITO (-C+AB)} = 1/2 * (Y_2 + Y_3 - Y_4 - Y_5) = -10.0$	
$E_4 = \text{Mudança no efeito da média} = 1/5 * (Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 - 4 * Y_1) = 0$	

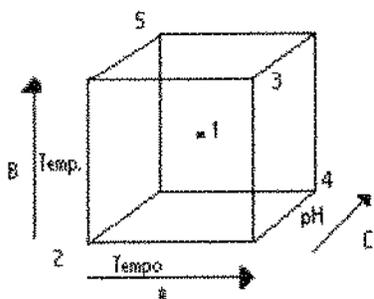
Fig. 4.12 - EVOP para ciclo 2, Bloco I



EVOP PARA TRÊS FATORES
 PLANILHA DE CÁLCULO
 BLOCO II
 CICLO n=2
 RESPOSTA = 'Rendimento'

Cálculo das Médias						Cálculo do Desvio Padrão
Condição de Operação	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	Estimativa Preliminar $\sigma=8$
(i) Soma do Ciclo Anterior p/Bloco II	85	79	75	78	67	Soma Anterior S (todos blocos) = 8.4
(ii) Média do Ciclo Anterior p/Bloco II	85	79	75	75	67	Média Anterior S (todos blocos) = 8.4
(iii) Observações Novas p/Bloco II	69	77	81	81	83	Novo S=Faixa*F _{2,8} =9.6
(iv) Diferença (ii)-(iii)	16	2	-6	8	-16	Faixa de variação=32
(v) Soma Nova p/Bloco II	154	156	156	148	150	Soma Nova S= 18.0
(vi) Médias Nova: Y_1	77	78	78	74	75	Média Nova S= (Soma Nova S)/(2n-3)= 9.0
Cálculo dos efeitos						
$E_5 = \text{EFEITO (A+BC)} = 1/2 * (Y_6 + Y_9 - Y_7 - Y_{10}) = -0.5$						Para médias novas: +/- [2/SQRT(n)]*S= +/-12.7*
$E_6 = \text{EFEITO (B+AC)} = 1/2 * (Y_6 + Y_{10} - Y_7 - Y_9) = 0.5$						Para efeitos novos: +/- [1.41/SQRT(n)]*S= +/-8.0*
$E_7 = \text{EFEITO (C+AB)} = 1/2 * (Y_7 + Y_6 - Y_9 - Y_{10}) = 3.5$						Para mudança na média: +/- [1.26/SQRT(n)]*S= +/-8.0*
$E_8 = \text{Mudança no efeito da média} = 1/5 * (Y_7 + Y_6 + Y_9 + Y_{10} - 4 * Y_5) = -0.6$						
TEMPO A=1/2*(E ₅ +E ₇)=-0.75	Tempo*Temp. AB=1/2*(E ₇ +E ₈)=-3.25					Mudança no Efeito da Média=1/2*(E ₅ +E ₈)=-0.3
TEMP. B=1/2*(E ₆ +E ₈)=-3.25	Tempo*pH AC=1/2*(E ₆ -E ₂)=-3.75					
pH C=1/2*(E ₇ -E ₂)=6.75	Temp.*pH BC=1/2*(E ₅ -E ₁)=0.25					

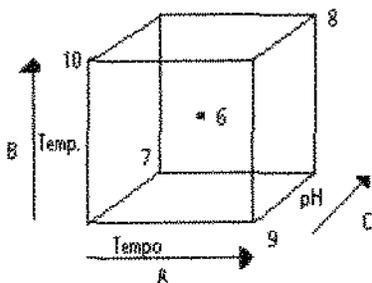
Fig. 4.13 - EVOP para ciclo 2, Bloco II



EVOP PARA TRÊS FATORES
 PLANILHA DE CÁLCULO
 BLOCO I
 CICLO n=3
 RESPOSTA = Rendimento

Cálculo das Médias						Cálculo do Desvio Padrão
Condição de Operação	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
(i) Soma do Ciclo Anterior p/Bloco I	160	158	142	176	164	Soma Anterior S (todos blocos) = 18.0
(ii) Média do Ciclo Anterior p/Bloco I	80	79	71	88	82	Média Anterior S (todos blocos) = 9.0
(iii) Observações Novas p/Bloco I	65	82	68	85	79	Novo S=Faixa*F _{k,n} = 6.3
(iv) Diferença (ii)-(iii)	15	-3	3	3	3	Faixa de variação=18
(v) Soma Nova p/Bloco I	225	240	210	261	243	Soma Nova S= 24.3
(vi) Médias Nova: Y _i	75	80	70	87	81	Média Nova S= (Soma Nova S)/(2n-3)= 8.1
Cálculo dos efeitos						
E ₁ =EFEITO (A-BC)=1/2*(Y ₃ +Y ₄ -Y ₂ -Y ₅)= -2.0						
E ₂ =EFEITO (B-AC)=1/2*(Y ₃ +Y ₅ -Y ₂ -Y ₄)= - 8.0						
E ₃ =EFEITO (-C+AB)=1/2*(Y ₂ +Y ₃ -Y ₁ -Y ₅)=- 9.0						
E ₄ =Mudança no efeito da média=1/5*(Y ₂ +Y ₃ +Y ₄ +Y ₅ -4*Y ₁)=3.6						

Fig. 4.14 - EVOP para ciclo 3, Bloco I



EVOP PARA TRÊS FATORES
 PLANILHA DE CÁLCULO
 BLOCO II
 CICLO n=3
 RESPOSTA = Rendimento

Cálculo das Médias						Cálculo do Desvio Padrão
Condição de Operação	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	
(i) Soma do Ciclo Anterior p/Bloco II	154	156	156	148	150	Estimativa Preliminar $\sigma=8$
(ii) Média do Ciclo Anterior p/Bloco II	77	78	78	74	75	Soma Anterior S (todos blocos) =24.3
(iii) Observações Novas p/Bloco II	86	96	66	83	72	Média Anterior S (todos blocos) =8.1
(iv) Diferença (ii)-(iii)	-9	-18	12	-9	3	Novo S=Faixa*F _{k,n} =10.5
(v) Soma Nova p/Bloco II	240	252	222	231	222	Faixa de variação=30
(vi) Médias Nova: Y _i	80	84	74	77	74	Soma Nova S= 34.8
						Média Nova S= (Soma Nova S)/(2n-3)= 8.7

Cálculo dos efeitos			
$E_1 = \text{EFEITO (A+BC)} = 1/2 * (Y_2 + Y_9 - Y_7 - Y_{10}) = -3.5$	Para médias novas: $\pm [2/\text{SQRT}(n)] * S = \pm 10.7$		
$E_2 = \text{EFEITO (B+AC)} = 1/2 * (Y_2 + Y_{10} - Y_7 - Y_9) = -6.5$	Para efeitos novos: $\pm [1.41/\text{SQRT}(n)] * S = \pm 7.1$		
$E_3 = \text{EFEITO (C+AB)} = 1/2 * (Y_7 + Y_9 - Y_2 - Y_{10}) = 3.5$	Para mudança na média: $\pm [1.26/\text{SQRT}(n)] * S = \pm 6.3$		
$E_4 = \text{Mudança no efeito da média} = 1/5 * (Y_7 + Y_2 + Y_9 + Y_{10} - 4 * Y_5) = -2.2$			
TEMPO A = $1/2 * (E_1 + E_2) = -2.75$	Tempo*Temp. AB = $1/2 * (E_7 + E_3) = -2.75$	Mudança no Efeito da Média = $1/2 * (E_3 + E_1) = 0.7$	
TEMP. B = $1/2 * (E_2 + E_3) = -7.25$	Tempo*pH AC = $1/2 * (E_9 - E_2) = 0.75$		
pH C = $1/2 * (E_7 - E_3) = 6.75$	Temp.*pH BC = $1/2 * (E_9 - E_1) = -0.75$		

Fig. 4.15 - EVOP para ciclo 3, Bloco II

Número de ciclo=n	k= 2	Número de 3	de 4	condições 5	operacionais 6	no 7	bloco 8	9	10
2	0.63	0.42	0.34	0.30	0.28	0.26	0.25	0.24	0.23
3	0.72	0.48	0.40	0.35	0.32	0.30	0.29	0.27	0.26
4	0.77	0.51	0.42	0.37	0.34	0.32	0.30	0.29	0.28
5	0.79	0.53	0.43	0.38	0.35	0.33	0.31	0.30	0.29
6	0.81	0.54	0.44	0.39	0.36	0.34	0.32	0.31	0.30
7	0.82	0.55	0.45	0.40	0.37	0.34	0.33	0.31	0.30
8	0.83	0.55	0.45	0.40	0.37	0.35	0.33	0.31	0.30
9	0.84	0.56	0.46	0.40	0.37	0.35	0.33	0.32	0.31
10	0.84	0.56	0.46	0.41	0.37	0.35	0.33	0.32	0.31

Tab. 4.3 - Valores da constante $f_{k,n}$

Pelo procedimento acima, é possível determinar o ponto ótimo de resposta e operar a planta nos correspondentes níveis dos fatores.

4.1.5 - Outras referências bibliográficas relacionadas

"Isn't My Process Too Variable for EVOP" (Box, G. E. P. et al., 1968). Nesta referência, o autor analisa as implicações da variabilidade do processo no EVOP. O efeito do ruído no dimensionamento do experimento. Por meio de tabelas, o autor demonstra que para um EVOP de três fatores, um aumento de 20% a 30% no desvio padrão nestes fatores (se o processo tolerar), 2 a 3 ciclos já são suficiente para detectar o efeito (resposta).

"Evolutionary Operation: A Review" (Hunter, W. G. et al., 1966). O autor descreve o que é EVOP e suas aplicações na indústria química. Apresenta exemplos de aplicações do EVOP, bem como o retorno financeiro proporcionado em diversas indústria químicas (Monsanto, Dow Química, etc). Há uma extensa lista de referências bibliográficas sobre o assunto.

"EVOP technique improves operations at Amoco's gas-processing plants" (Kelly, P. E., 1973). O autor descreve a aplicação do EVOP na Amoco. Ressalta que há cinco pontos fundamentais para a aplicação desta técnica na indústria:

- Apoio da gerência.
 - Apoio técnico.
 - Organização e motivação de todos os envolvidos.
 - Um amplo e contínuo programa da companhia.
 - Persistência de esforço pelo gerente direto da produção.
- O programa proporcionou uma economia de USD 800.000,00 por ano na Amoco.

"A Statistically Designed Experiment to Determine Optimum Additive Concentrations" (Sung, R. L. et al., 1991). O autor aplica o planejamento de projeto em um experimento para determinar a concentração ótima de um aditivo para limpeza de motor de modo a reduzir a necessidade de octanagem deste motor do combustível.

4.2 - MATERIAIS

A sequência para realização desta etapa foi baseada no anexo 6 (passos na experimentação).

4.2.1- Os fatores de processo e a resposta do experimento

4.2.1.1- Os fatores de processo

Da experiência prática e da literatura verifica-se que os principais fatores de processo para minimização de C_3^+ (resposta) no gás combustível são:

- Pressão na área fria - PIC-22025 - Topo da T-2205.
- Temperatura do fundo da torre retificadora - TI-22142 - Fundo da T-2204.
- Vazão de reciclo da gasolina estabilizada (de absorção) - FIC-22061 - GLN para T-2203.
- Vazão de reciclo de óleo leve para torre absorvedora secundária - FFIC-22054 - LCO para T-2205.

Na realidade, o objetivo é maximizar a relação L/V (Líquido/Vapor) das torres T-2203 e T-2205. Como não se pode atuar na vazão de hidrocarboneto líquido e gasoso do V-2203 e V-2205 respectivamente para a T-2203, e a vazão de gases da T-2203 para T-2205, por serem função da carga da unidade, atua-se na vazão de gasolina de absorção para a T-2203 e vazão de LCO para T-2205.

Da experiência tem-se que as faixas dos fatores acima são:

	Descrição	Faixa de variação
TI-22142	Fundo da T-2204	100 a 135 °C
PIC-22025	Pressão topo da T-2205	14.5 a 16.6 Kgf/cm ²
FFIC-22054	LCO para T-2205	400 a 1100 m ³ /d
FIC-22061	Reciclo GLN p/ T-2203	300 a 1100 m ³ /d

Tab. 4.4 - Faixa de variação dos fatores

Outrossim, segundo a literatura específica e a experiência da engenharia/operação, sabe-se que, quanto maior a pressão da área fria, maior será a absorção. Consequentemente, será mantida a pressão (PIC-22025) constante e no máximo possível durante todos os testes. Além disso, durante os testes realizados, a carga da unidade e a temperatura de reação, etc foram mantidas o mais constante possível de modo a não acarretarem variações (ruídos) nas torres T-2203, T-2204 e T-2205.

4.2.1.1.1 - Precisão de medição dos fatores de processo

Para os fatores de processo acima, tem-se que a precisão de medição para vazão é de +/- 1 a 2 % da faixa de medição do instrumento. Consequentemente, as precisões são:

Instrumento		Faixa de medição	Unidade	Precisão (2%)
FIC-22061	GLN Trat. P/T-2203	1030	m ³ /d	20.6
FFIC-22054	LCO p/T-2205	1500	m ³ /d	30.0

Tab. 4.5 - Precisão dos instrumentos de vazão

Para temperatura (termopar tipo K), a precisão é de +/- 2 °C da faixa utilizada,

Instrumento		Faixa Util.	Unidade	Precisão
TI-22142	Fundo T-2204	556	° C	2

Tab. 4.6 - Precisão do instrumento de temperatura

Para a pressão (transmissor de pressão manométrico), a precisão é de +/- 0,25 % da faixa de medição.

Instrumento		Faixa	Unidade	Precisão 0,25%)
PIC-22025	Pressão na T-2205	21	Kgf/cm ²	0.05

Tab. 4.7 - Precisão do instrumento de pressão

4.2.1.2 - A resposta do experimento e sua precisão

Para otimização da recuperação de GLP no gás combustível a resposta desejada é a quantificação do C₃/C₃⁺ no gás combustível não tratado. Esta quantificação é realizada por meio da análise de cromatografia gasosa. Utiliza-se o método Petrobrás N-2479. Uma estimativa para a precisão da análise por cromatografia gasosa é de 0.027 % para o C₃/C₃⁺.

A perda de GLP para gás combustível é quantificado pela análise dos gases C₃ e C₃⁺. No exemplo abaixo temos mais detalhes.

COMPOSIÇÃO	PORCENTAGEM MOLAR	PORCENTAGEM MÁSSICA	PESOS MOLECULARES
1,3-BUTADIENO	0.01	0.03	54
BUTENO-1	0.35	0.94	56
C ₅ ⁺	<0.01	0.03	70
CIS-BUTENO	0.27	0.72	56
CO	1.60	2.15	28
CO ₂	0.65	1.37	44
ETANO	17.27	24.82	30
ETENO	18.03	24.18	28
H ₂ S	0.34	0.55	34
H ₂	13.27	1.27	2
ISO-BUTANO	0.63	1.75	58
ISO-BUTENO	0.43	1.15	56
ISO-PENTANO	0.30	1.03	72
METANO	39.22	30.06	16
N-BUTANO	0.32	0.89	58
N-PENTANO	0.01	0.03	72
NITROGÉNIO	4.57	3.06	14
O ₂ +ARGÓNIO	0.05	0.17	72
PROPANO	0.64	1.35	44
PROPENO	1.69	3.40	42
TRANS-BUTANO	0.37	1.03	58
C₃/C₃⁺	5.03 (% vol.)	12.45 (% peso)	-

Tab. 4.8 - Exemplo do cálculo de C₃/C₃⁺ no gás combustível não tratado.

No exemplo acima, todos os compostos de composição com três ou mais carbonos são quantificados como GLP, ou seja para o caso acima;

$C_3/C_3^+ = 1,3 \text{ BUTADIENO} + \text{BUTENO-1} + C_5^+ + \text{CIS-BUTENO} + \text{ISO-BUTANO} + \text{ISO-BUTENO} + \text{ISO-PENTANO} + \text{N-BUTANO} + \text{N-PENTANO} + \text{PROPANO} + \text{PROPENO} + \text{TRANS-BUTANO}$.

Em composição molar tem-se;

$$C_3/C_3^+ = 0.01 + 0.35 + 0.01 + 0.27 + 0.63 + 0.43 + 0.30 + 0.32 + 0.01 + 0.64 + 1.69 + 0.37 = 5.03$$

$$C_3/C_3^+ = 5.03 \text{ (\% Vol.)}$$

Em composição mássica tem-se;

$$C_3/C_3^+ = 0.03 + 0.94 + 0.03 + 0.72 + 1.75 + 1.15 + 1.03 + 0.89 + 0.03 + 1.45 + 3.40 + 1.03 = 12.45$$

$$C_3/C_3^+ = 12.45 \text{ (\% peso)}$$

A perda diária de GLP é calculada admitindo-se as seguintes hipóteses;

- Carga da unidade = 7500 m³/d
- Produção de gás combustível = 6 % em relação a carga
- Densidade da carga = 0.9346
- Preço do GLP = USD 230/t
- Preço do GC = USD 95/t

$$\text{GC produzido} = 7500 * 0.9346 * 6 / 100 = 421 \text{ t/d}$$

$$\text{Perda de GLP para GC} = 421 * 12.45 / 100 = 52.4 \text{ t/d}$$

$$\text{Custo diário} = 52.4 * (230 - 95) = \text{USD } 7100$$

$$\text{Custo diário} = \text{USD } 7100$$

4.2.2 - Condições de contorno do processo

Na tabela 4.4 acima tem-se a faixa de operação dos fatores de processo. Esses limites não são fixos, pois dependem de uma série de fatores, tais como;

- Limite de pressão ditado pelas pressões de descarga de várias bombas, tais como; B-2210, B-2214 e B-2217. Essas bombas estão com eficiência abaixo dos valores de projeto. Isto limita a pressão de operação na área fria.

- Arraste de líquido pelos gases da T-2203 e/ou T-2205.

- Níveis da T-2203 (LC-22016) e T-2205 (LC-22019). A LC-22016 está totalmente aberta em função da alta vazão de líquido na T-2203.

- Capacidade térmica dos permutadores P-2214, P-2202 e P-2203.

4.2.3 - Planejamento do experimento

Para o planejamento do experimento, consideramos os fatores em dois níveis. Os fatores a serem analisados, como já comentados são:

- Temperatura do fundo da torre retificadora (T-2204).

- Vazão de reciclo da gasolina estabilizada (de absorção na T-2203).

- Vazão de reciclo de óleo leve para torre absorvedora secundária (T-2205).

A resposta do experimento é:

- Quantificação do C_3/C_3^+ no gás combustível (GC) não tratado.

Resultados empíricos e testes realizados na unidade indicam que uma alteração em algum dos fatores acima demanda cerca de 1.5 a 2.0 horas para estabilizar o processo e permitir uma amostragem confiável. No anexo 1, tem-se um exemplo do planejamento do experimento entregue ao SECRA (Setor de Craqueamento) para realização do mesmo.

4.2.3.1 - Fatores que serão mantidos constantes

Serão mantidas constantes as vazões de carga da unidade (FIC-22001 ou FIC-22131/132) e pressão na área fria (PIC-22025).

A vazão de carga será mantida constante mediante a programação do experimento em paralelo com a COPROD (Coordenação da Produção). Na verdade o que se procura é manter constante a vazão de líquido (FIC-22043) e gás (FI-22050) para a T-2203.

Para a realização dos experimentos houve necessidade da participação dos setores: COPROD (Coordenação da Produção), SEQUAL (Laboratório), SECRA (Setor de Craqueamento) e SEPRO (Setor de Engenharia de Processo).

4.2.3.2 - Fatores de ruído

Os fatores de ruído do experimento são:

- Vazão de hidrocarboneto líquido para T-2203 (FIC-22043).

- Vazão de gás para T-2203 (FI-22050).

- Pressão da área fria - PIC22025.

Para os fatores de ruído acima a precisão de medição é:

Instrumento	Fundo de Escala	Unidade	Precisão
PIC-22025	21.0	Kgf/cm ²	0.05
FIC-22043	4800	m ³ /d	96.0
FI-22050	41000	Kg/h	820

Para minimizar os efeitos do ruído, foi solicitada à programação de produção da REPLAN a manutenção de uma carga com vazão e características constantes. Isto foi conseguido por meio do processamento de petróleos com características parecidas durante o teste. Com isto, o gásóleo, carga do UFCC, permaneceu constante. A pressão na área fria (PIC-22025) permaneceu, também constante pelo ajuste do controlador.

4.2.3.3 - Interações entre os fatores de processo

A redução das perdas de GLP para GC conduz a um aumento do teor de H₂S no GLP. Por conseguinte, pode haver a formação de enxofre elementar que conduz à corrosão na gasolina.

Há um sinergia entre o RSH (mercaptans) e corrosão ao cobre na gasolina. Um aumento no RSH reduz a corrosão ao cobre na gasolina. O RSH inibe a ação do enxofre elementar na gasolina. Este efeito não ocorreu, pois processou-se petróleo BTE com médio teor de nitrogênio básico, o que impede a formação de enxofre elementar pela manutenção de um pH alto nos vasos da área fria.

Um outro ponto é que o aumento de gasolina de absorção para a T-2203 pode provocar arraste de líquido para a T-2205, prejudicando a absorção. Fenômeno idêntico ocorre na T-2205 para a DEA. Na figura abaixo têm-se mais detalhes.

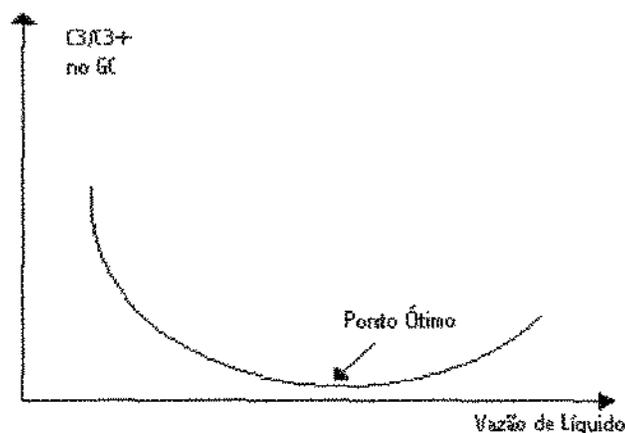


Fig. 4.16 - Efeito da vazão de líquido de absorção nas perdas de GLP para GC.

Um outro ponto é que o aumento da temperatura de fundo da T-2204 provoca um aumento da vazão de gás para a T-2203, que para a mesma vazão de líquido de absorção na T-2203 irá provocar uma relação L/V menor, prejudicando a absorção.

4.2.3.4 - Restrições a realização do experimento

Dentre os fatores citados acima o de maior dificuldade de mudança é o relativo à temperatura de fundo da T-2204. Esta mudança

afeta o desempenho da T-2206 (Torre Debutanizadora) e consequentemente deve ser modificada com mais cuidado.

4.2.3.5 - Método de aquisição dos dados

Os dados de processo (vazão, temperatura e pressão) foram obtidos por intermédio do software PI (Plant Information) da Oil System. Este software recebe os dados do processo em tempo real e os armazena por um determinado período de tempo previamente estabelecido. A sua leitura pode ser realizada a cada 15 segundos, caso haja necessidade.

Em relação a análises de laboratório é utilizado o software SAB que armazena os dados em um banco de dados corporativo BDO. Os dados são armazenados por dois meses e após esse prazo, é gravado em fitas.

4.2.3.6 - Recursos utilizados para a realização do experimento

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- 1 microcomputador 486 DX2 16 meg de memória.
- 1 microcomputador Pentium 133 MHz, 32 meg de memória.
- Aplicativos instalados: Ambiente Windows/DOS com interface de rede, Microsoft Office, SAS, Plant Information da Oil System, SAB, etc.
- Recursos Laboratoriais: Cromatógrafo a gás
- Recursos Humanos: Operadores do SECRA (Setor de Craqueamento), analistas do SEQUAL (laboratório), instrumentistas do SEILET (Setor de Instrumentação e Elétrica).

4.2.3.7 - Dificuldades de realização do experimento

A análise cromatográfica do gás combustível foi realizada na amostra não tratada (antes da DEA). Em decorrência disso, para a amostragem, o operador teve que utilizar uma "máscara de ar mandado". Este equipamento (EPI) supre o operador com o ar de um cilindro, pois durante a amostragem há descarte de gás combustível, rico em H₂S, para a atmosfera, o que pode acarretar, se inalado e dependendo da exposição, desmaio ou mesmo a morte.

Uma outra dificuldade inicial para realização do experimento foi o treinamento de todos os operadores da unidade em amostragem de gases. Verificou-se, em alguns testes iniciais, que havia necessidade de um treinamento em amostragem de gases para os operadores, pois os mesmos não estavam amostrando adequadamente. Este treinamento foi realizado pelos técnicos do laboratório da REPLAN, consistindo em uma parte prática (3,5 h) e teórica (3,5 h). O treinamento foi realizado com pequenas turmas, pois a liberação de todos os operadores é impossível e por isso demandou aproximadamente 4 meses. Ao todo, foram treinados aproximadamente 94 operadores, totalizando 650 Hh em treinamento. Amostragens posteriores demonstraram o sucesso do treinamento.

Além disso, em decorrência do treinamento dos operadores e das amostragem do gás combustível não tratado para realização do experimento, promoveram-se manutenções nos amostradores de gases. Esta operação, feita, em conjunto com os técnicos do laboratório da REPLAN, operação do SECRA e SEMAP (manutenção), consistiu em simular uma amostragem de gases para determinar a eficácia e eficiência das manutenções e/ou melhoramentos realizados nos amostradores. Nesse ponto é bom salientar que isto foi realizado em todos os amostradores de gases das unidades e não apenas no amostrador de gás combustível não tratado da unidade em que se realizou o experimento (U-220).

Paralelamente a isto, revisaram-se os procedimentos de amostragem de gases da unidade.

Um outro ponto analisado foi o relativo a instrumentação. Os instrumentos de vazão foram aferidos pelo SEILET (Setor de Instrumentação e Elétrica) da REPLAN antes da realização dos experimentos, sendo que alguns tiveram de ser recalculados de modo a garantir sua confiabilidade.

5 - ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1 - Resultados preliminares

Na tabela 5.1 abaixo tem-se os resultados típicos da perda de GLP para o gás combustível (GC) em um período de tempo de cinco dias.

INSTRUMENTO	Descrição	DIA →	1	2	3	4	5
		Unidade					
TI22142	Fundo da T-2204	°C	118	116	117	115	117
PIC22025	Pressão na área fria	Kgf/cm ²	16.50	16.50	16.49	16.49	16.49
FIC22061	GLN da B-2217	m ³ /d	751	498	500	699	600
FFIC22054	LCO para T-2205	m ³ /d	752	798	797	797	803
FIC22001	Carga da U-220	m ³ /d	7349	7055	7050	7004	7008
		GLP no GC → (% Vol.)	5.3	4.89	5.11	4.16	4.4

Tab. 5.1 - Perda de GLP para GC - Período típico

Na tabela acima percebe-se que a pressão na área fria permanece praticamente constante e em seu valor máximo. As vazões de líquido para a T-2203 e T-2205 variam entre 500 a 800 m³/d. A temperatura de fundo da T-2204 varia entre 115 a 118 °C.

5.2 - Resultados do experimento

Para otimização da área fria o objetivo desejado é a perda mínima de GLP para o gás combustível (GC). Será analisado o gás combustível não tratado por cromatografia gasosa e analisado o seu teor de C₃/C₃⁺.

Realizaram-se estes três experimentos:

- EVOP 2³ para três fatores; temperatura de fundo da T-2204, vazão de gasolina estabilizada para T-2203 e de LCO para T-2205.

- EVOP para dois fatores; vazão de nafta estabilizada e LCO para T-2203 e T-2205 respectivamente. A temperatura de fundo da T-2204 permaneceu constante em 118 °C. A vazão de carga permaneceu em aproximadamente 7300 m³/d.

- EVOP para dois fatores; vazão de nafta estabilizada e LCO para T-2203 e T-2205 respectivamente. A temperatura de fundo da T-2204 permaneceu constante em 112 °C. A vazão de carga permaneceu em aproximadamente 5800 m³/d.

5.2.1 - EVOP 2³ com condições de referência incluídas

Pretendia-se realizar um EVOP 2³ em dois blocos, um bloco por semana, mas em dois experimentos ocorreram problemas na unidade. Em ambas as vezes a unidade parou em emergência por problemas de equipamentos. Consequentemente, obtiveram-se apenas os dados para uma condição (um bloco).

Para análise destes dados considerou-se um experimento fracionado 2_{III}³⁻¹ (I=123). Para este experimento não há condições de avaliar as interações entre fatores, pois os mesmos estão

confundidos. As amostragens do gás combustível para um mesmo ponto foram realizadas em intervalos de quatro horas. Considerando a temperatura do fundo da T-2204 (TI-22142), a vazão de GLN de absorção para T-2203 (FIC-22061) e a vazão de LCO para T-2205 (FFIC-22054) como fatores de processo e C_3/C_3^+ no gás combustível como resposta, planejamos o seguinte intervalo para o experimento (tab. 5.2):

Fator de processo	-	0	+
1 - T-2203 - Vazão de GLN (m ³ /d)	600.00	800.00	1000.00
2 - T-2204 - Temp. de Fundo (°C)	108.00	113.00	118.00
3 - T-2205 - Vazão de LCO (m ³ /d)	600.00	800.00	1000.00

Tab. 5.2 - Intervalo planejado dos fatores de processo para o experimento.

Com a realização do experimento, obteve-se a tabela 5.3 na qual se têm os fatores de processo e as respostas. Como já comentado, as respostas Y_1 e Y_2 foram obtidas em um intervalo de 4 horas entre a primeira e a segunda amostragem do gás combustível. As condições do processo foram mantidas constantes.

Fator de Processo			Resposta (C_3/C_3^+)		
T-2203 (m ³ /d)	T-2204 (°C)	T-2205 (m ³ /d)	Y_1	Y_2	$Y_{\text{médio}}$
802.5	114.2	799.3	4.61	N.D. (1)	4.61
1001.0	107.8	598.2	4.14	3.53	3.84
599.5	108.8	898.3	3.43	6.12	3.43
797.1	113.3	800.1	4.25	4.69	4.47
602.0	118.5	599.3	7.52	7.44	7.48
946.9	114.3	999.3	3.14	3.33	3.24

Tab. 5.3 - Resultados do experimento. Dados não codificados.

Codificando os níveis dos fatores de processo de acordo com Box (1978) tem-se:

Fator de Processo			Resposta (C_3/C_3^+)		
1	2	3	Y_1	Y_2	$Y_{\text{médio}}$
0	0	0	4.61	N.D(1)	4.61
+	-	-	4.14	3.53	3.84
-	-	+	3.43	6.12(2)	3.43
0	0	0	4.25	4.69	4.47
-	+	-	7.52	7.44	7.48
+	0(3)	+	3.14	3.33	3.24

Tab. 5.4 - Resultados do experimento obtidos do fatorial 2_{III}^{3-1} (I=123). Dados codificados.

Neste ponto deve-se comentar as seguintes notas da tabela 5.4;

(1)- Resultado não disponível (ND). Análise não realizada. Será considerado o valor de 4.61 como médio.

(2)- Amostra contaminada por ar. O resultado será descartado. Ver anexo 2 para mais detalhes. Será considerado o valor de 3.43 como médio.

(3)- A T-2204 não conseguiu atingir a temperatura pretendida de 118 °C por limitação de equipamento (permutador de calor), atingindo o máximo operacional de 114 °C.

No anexo 2, têm-se os resultados acima mais detalhados e no anexo 3 a análise dos resultados obtidos utilizando o SAS (Unicamp). Esta análise foi realizada considerando-se um modelo linear do tipo $Y=A+B*T2203+C*T2204+D*T2205$, uma vez que não foi possível determinar as interações. Deste modelo obtiveram-se os parâmetros da tabela 5.5.

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for HO Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	-15.535114	1.75984252	-8.828	0.0126
T2203	1	-0.002725	0.00033701	-8.087	0.0149
T2204	1	0.236981	0.01436328	16.499	0.0037
T2205	1	-0.005796	0.00033333	-17.387	0.0033

Tab. 5.5 - Resultados obtidos pela análise do SAS.

Conseqüentemente, da tabela acima temos a equação abaixo para a resposta C_3/C_3^+ no GC.

$$C_3/C_3^+ = -15.535114 - 0.002725 * T2203 + 0.236981 * T2204 - 0.005796 * T2205$$

Para avaliar qual parâmetro tem maior significância na resposta, normaliza-se com o erro padrão (tabela 5.6). Desta normalização, verificou-se que os fatores T-2204 e T-2205 são mais significativos quando comparados com o fator T-2203.

Fator de processo	Estimativa do parâmetro	Erro Padrão	Relação = (Estimativa do Parâmetro)/(Erro Padrão)
INTERCEPTO	-15.535114	1.75984252	-8.8276
T2203	-0.002725	0.00033701	-8.0858
T2204	0.236981	0.01436328	16.4991
T2205	-0.005796	0.00033333	-17.3882

Tab. 5.6 - Parâmetros da correlação normalizados.

Do resultado acima tem-se que os principais fatores que afetam as perdas de GLP para GC são a temperatura de fundo da T-2204 e a vazão de LCO para T-2205. A T-2203, apesar de influenciar estas perdas, apresenta um efeito menor. Um outro ponto importante que se deve salientar é relativa aos sinais dos fatores de processo que estão coerentes com os resultados empíricos.

Para avaliar melhor os fatores T-2203 e T-2205, bem como a interação entre eles, realizou-se um EVOP.

5.2.2 - EVOP para dois fatores, vazão de nafta estabilizada para T-2203 e LCO para T-2205 para carga da unidade alta

Para realização deste EVOP, a temperatura de fundo da T-2204 permaneceu constante em 118°C e a vazão de carga permaneceu em aproximadamente $7300\text{ m}^3/\text{d}$. No anexo 4 têm-se os resultados da amostragem mais detalhados.

Preliminarmente ao teste, foi calculado o desvio padrão do experimento analisando três dias consecutivos de operação.

5.2.2.1 - Cálculo da estimativa preliminar S_3 do C_3/C_3^+

DIA →	1	2	3
FI22156	18063	16814	16462
FI22157	14212	14041	13901
FIC22043	3107	3131	3120
PIC22025	16.43	16.45	16.45
FIC22001	6302	6306.8	6295.8
FI22050	35157.5	34843.2	34078.6
TI22142 - (T2204)	115.8	114.3	113.9
FIC22061 - (T2203)	850.7	851.0	854.0
FFIC22054 - (T2205)	800.8	800.3	799.4
$C_3/C_3^+ \rightarrow$	3.21	3.2	3.17

$$S = W_3 * R_3$$

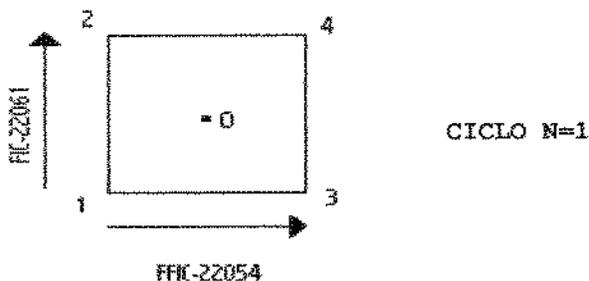
Onde: R_3 = Faixa de Variação = $3.21 - 3.17 = 0.04$

W_3 = Fator de ajuste (distribuição normal) = 0.591 (Box, G. E. P. et al., 1969)

$$S = W_3 * R_3 = 0.02$$

$$s_3 = 0.02$$

5.2.2.2 - Resultados Obtidos



COND. OPER.	1	2	3	4	0
TI22142	118.24	117.99	118.92	117.07	118.10
FIC22061	600.03	906.10	600.70	900.33	750.80
FFIC22054	603.21	595.82	897.15	897.67	752.07
C_3/C_3^+	5.02	4.65	4.12	3.37	5.3

CICLO N=2

COND. OPER.	1	2	3	4	0
TI22142	118.40	118.15	118.67	118.19	119.14
FIC22061	599.01	906.28	599.99	895.97	751.93
FFIC22054	596.72	592.92	898.22	871.09	755.84
C_3/C_3^+	7.21	6.24	4.16	4.21	4.89

CICLO N=3

COND. OPER.	1	2	3	4	0
TI22142	117.71	119.97	120.34	120.15	118.56
FIC22061	603.32	900.34	629.65	902.83	759.40
FFIC22054	599.01	608.33	902.67	899.81	754.71
C_3/C_3^+	10.31	6.0	4.16	3.48	4.4

Resumindo tem-se;

CONDIÇÕES:	1	2	3	4	0
Ciclo 1	5.02	4.65	4.12	3.37	5.3
Ciclo 2	7.21	6.24	4.16	4.21	4.89
Ciclo 3	10.31	6.0	4.16	3.48	4.4

Tab. 5.7 - C_3/C_3^+ para três ciclos de EVOP.

5.2.2.3 - Análise dos Resultados

Fatorial 2^2 com condição de referência adicionada

Ciclo N=1

Resposta C_3/C_3^+

Condição de Operação	Cálculo das Médias					Cálculo do Desvio Padrão
	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	Estimativa Prel. de $\sigma = 0.02$
(i) Soma do Ciclo Anterior						Soma Anterior S =
(ii) Média do Ciclo Anterior						Média Anterior \bar{S} =
(iii) Observações Novas	5.30	5.02	4.65	4.12	3.37	Novo $S = \text{Faixa} \cdot F_{0,2}$
(iv) Diferença (ii)-(iii)						Faixa de Variação =
(v) Soma Nova	5.30	5.02	4.65	4.12	3.37	Soma Nova S =
(vi) Médias Nova: Y_i	5.30	5.02	4.65	4.12	3.37	Média Nova $\bar{S} = (Soma Nova S) / (n-1) =$

Cálculo dos efeitos	Cálculo do limite 2 S.E
Média da fase= $1/5*(Y_0+Y_1+Y_2+Y_3+Y_4)= 4.49$	Para médias novas: $\pm/[2/\text{SQRT}(n)]*S=0.04$
Efeito da T-2205= $1/2*(Y_4+Y_3-Y_1-Y_2)= - 1.09$	Para efeitos novos: $\pm/[2/\text{SQRT}(n)]*S=0.04$
Efeito da T-2203= $1/2*(Y_4+Y_2-Y_1-Y_3)= - 0.56$	Para mudança na média: $\pm/[1.79/\text{SQRT}(n)]*S=0.036$
Efeito da T-2205*T-2203= $1/2*(Y_1+Y_4-Y_2-Y_3)= - 0.19$	
Mudança no efeito da média=Média da fase- $Y_0= - 0.81$	

Ciclo N=2

Resposta C_3 / C_3^+

Condição de Operação	Cálculo das Médias					Cálculo do Desvio Padrão
	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	
(i) Soma do Ciclo Anterior	5.30	5.02	4.65	4.12	3.37	Estimativa Prel. de $\sigma =0.02$
(ii) Média do Ciclo Anterior	5.30	5.02	4.65	4.12	3.37	Soma Anterior S =
(iii) Observações Novas	4.89	7.21	6.24	4.16	4.21	Média Anterior S = Novo S = Faixa* $F_{3,n}=0.78$
(iv) Diferença (ii)- (iii)	0.41	-2.19	-1.59	-0.04	-0.84	Faixa=0.41-(-2.19)=2.60
(v) Soma Nova	10.19	12.23	10.89	8.28	7.58	Soma Nova S=0.78
(vi) Médias Nova: Y_i	5.10	6.12	5.45	4.14	3.79	Média Nova S= (Soma Nova S)/(n-1)=0.78

Cálculo dos efeitos	Cálculo do limite 2 S.E
Média da fase= $1/5*(Y_0+Y_1+Y_2+Y_3+Y_4)=+4.92$	Para médias novas: $\pm/[2/\text{SQRT}(n)]*S= 0.028$
Efeito da T-2205= $1/2*(Y_4+Y_3-Y_1-Y_2)= -1.82$	Para efeitos novos: $\pm/[2/\text{SQRT}(n)]*S= 0.028$
Efeito da T-2203= $1/2*(Y_4+Y_2-Y_1-Y_3)= - 0.51$	Para mudança na média: $\pm/[1.79/\text{SQRT}(n)]*S= 0.025$
Efeito da T-2205*T-2203= $1/2*(Y_1+Y_4-Y_2-Y_3)= +0.16$	
Mudança no efeito da média=Média da fase- $Y_0= - 0.18$	

Ciclo N=3

Resposta C_3 / C_3^+

Condição de Operação	Cálculo das Médias					Cálculo do Desvio Padrão
	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	
(i) Soma do Ciclo Anterior	10.19	12.23	10.89	8.28	7.58	Soma Anterior S = 0.78
(ii) Média do Ciclo Anterior	5.10	6.12	5.45	4.14	3.79	Média Anterior S = 0.78
(iii) Observações Novas	4.40	6.12*	6.0	4.16	3.48	Novo S=Faixa* $F_{3,n}= 0.44$
(iv) Diferença (ii)- (iii)	0.70	0.00	-0.55	-0.02	0.31	Faixa=0.70-(-0.55)=1.25
(v) Soma Nova	14.59	18.35	16.89	12.44	11.06	Soma Nova S= 1.22
(vi) Médias Nova: Y_i	4.86	6.12	5.63	4.15	3.69	Média Nova S=(Soma Nova S)/(n-1)=0.41

Nota: * Repetido valor anterior. Amostra possivelmente errada.

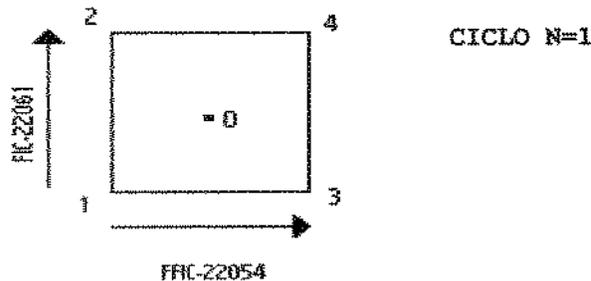
Cálculo dos efeitos	Cálculo do limite 2 S.E
Média da fase= $1/5*(Y_0+Y_1+Y_2+Y_3+Y_4)=+ 4.89$	Para médias novas: $\pm [2/\text{SQRT}(n)]*S= 0.47$
Efeito da T-2205= $1/2*(Y_0+Y_3-Y_1-Y_2)= - 1.96$	Para efeitos novos: $\pm [2/\text{SQRT}(n)]*S= 0.47$
Efeito da T-2203= $1/2*(Y_1+Y_2-Y_0-Y_3)= - 0.48$	Para mudança na média: $\pm [1.79/\text{SQRT}(n)]*S= 0.42$
Efeito da T-2205*T-2203= $1/2*(Y_1+Y_4-Y_2-Y_3)= + 0.02$	
Mudança no efeito da média=Média da fase- $Y_0= + 0.03$	

O efeito da T-2205 é muito mais sensível na recuperação do GLP para GC que a T-2203. Não há interação entre os efeitos.

5.2.3 - EVOP para dois fatores, vazão de nafta estabilizada para T-2203 e LCO para T-2205 para carga da unidade baixa

Para este EVOP, a temperatura de fundo da T-2204 permaneceu constante em 112 °C e a vazão de carga em aproximadamente 5800 m³/d. No anexo 5, têm-se os dados obtidos mais detalhados.

5.2.3.1 - Resultados Obtidos



COND. OPER.	0	1	2	3	4
TI22142	111.44	112.29	111.77	111.85	110.94
FIC22061	800.42	600.20	999.30	600.81	997.55
FFIC22054	799.92	597.59	596.96	901.58	901.91
C ₂ /C ₃ +	2.05	3.83	3.20	3.16	1.71

CICLO N=2

COND. OPER.	0	1	2	3	4
TI22142	112.11	116.86	111.89	110.54	111.53
FIC22061	798.68	598.16	1000.58	600.02	1001.14
FFIC22054	800.96	595.71	597.28	901.48	900.41
C ₂ /C ₃ +	3.37	7.27	3.77	21.35	17.65

Resumindo tem-se;

CONDIÇÃO	0	1	2	3	4
Ciclo 1	2.05	3.83	3.20	3.16	1.71
Ciclo 2	3.37	7.27	3.77	21.35	17.65

Tab. 5.8 - C_3/C_3^+ para dois ciclos de EVOP.

5.2.3.2 - Análise dos Resultados

Fatorial 2^2 com condição de referência adicionada

Ciclo N=1

Resposta C_3 / C_3^+

Condição de Operação	Cálculo das Médias					Cálculo do Desvio Padrão
	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	Estimativa Prel. de $\sigma = 0.02$
(i) Soma do Ciclo Anterior						Soma Anterior S =
(ii) Média do Ciclo Anterior	2.05	3.83	3.20	3.16	1.71	Média Anterior S =
Observações Novas						Novo S=Faixa* $F_{5,0.02}$ =
(iv) Diferença (ii)- (iii)	2.05	3.83	3.20	3.16	1.71	Faixa de Variação=
(v) Soma Nova	2.05	3.83	3.20	3.16	1.71	Soma Nova S=
(vi) Médias Nova: Y_i						Média Nova S={Soma Nova S}/(n-1)=

Cálculo dos efeitos	Cálculo do limite 2 S.E
Média da fase= $1/5*(Y_0+Y_1+Y_2+Y_3+Y_4) = 2.79$	Para médias novas: $\pm [2/\text{SQRT}(n)] * S = 0.04$
Efeito da T-2205= $1/2*(Y_4+Y_3-Y_1-Y_2) = 1.08$	Para efeitos novos: $\pm [2/\text{SQRT}(n)] * S = 0.04$
Efeito da T-2203= $1/2*(Y_4+Y_2-Y_1-Y_3) = 1.04$	Para mudança na média: $\pm [1.79/\text{SQRT}(n)] * S = 0.04$
Efeito da T-2205*T-2203= $1/2*(Y_1+Y_4-Y_2-Y_3) = -0.41$	
Mudança no efeito da média=Média da fase- $Y_0 = 0.74$	

Ciclo N=2

Resposta C_3 / C_3^+

Condição de Operação	Cálculo das Médias					Cálculo do Desvio Padrão
	(0)	(1)	(2)	(3)	(4)	Estimativa Prel. de $\sigma = 0.02$
(i) Soma do Ciclo Anterior	2.05	3.83	3.20	3.16	1.71	Soma Anterior S =
(ii) Média do ciclo Anterior	2.05	3.83	3.20	3.16	1.71	Média Anterior S =
(iii) Observações Novas	3.37	7.27	3.77	21.35	17.65	Novo S=Faixa* $F_{5,0.02}$ = 5.63
(iv) Diferença (ii)- (iii)	-1.32	-3.44	-0.57	-18.19	-15.94	Faixa=-0.57-(-18.19) = -18.76
(v) Soma Nova	5.42	11.10	6.97	24.51	19.36	Soma Nova S= 5.63
(vi) Médias Nova: Y_i						Média Nova S={Soma Nova S}/(n-1)= 5.63

Cálculo dos efeitos	Cálculo do limite 2 S.E
Média da fase= $1/5*(Y_0+Y_1+Y_2+Y_3+Y_4)=+10.68$	Para médias novas: $\pm-[2/\text{SQRT}(n)]*S= 0.03$
Efeito da T-2205= $1/2*(Y_4+Y_3-Y_1-Y_2)= +13.98$	Para efeitos novos: $\pm-[2/\text{SQRT}(n)]*S= 0.03$
Efeito da T-2203= $1/2*(Y_4+Y_2-Y_1-Y_3)= -3.60$	Para mudança na média: $\pm-[1.79/\text{SQRT}(n)]*S= 0.03$
Efeito da T-2205*T-2203= $1/2*(Y_4+Y_3-Y_2-Y_1)= -0.10$	
Mudança no efeito da média=Média da fase- $Y_0= +7.31$	

Para este experimento não foi possível avaliar os efeitos, pois para o ciclo 2 ocorreu um arraste de LCO evidenciado pelos altos valores obtidos da resposta C_3/C_3^+ . Este arraste (LCO) foi decorrente da alta vazão aplicada no experimento (aproximadamente 900 m³/d). Um outro experimento realizado com alta vazão de LCO na T-2205 (1000 m³/d) provocou um arraste de líquido (LCO) (figura 5.1) para a DEA que contaminou o GLP produzido. Esta contaminação afetou a produção de duas esferas de GLP (5000 m³). Houve necessidade de reprocessar estas duas esferas de GLP. Isto acarretou um custo adicional de energia (vapor) para o reprocessamento.

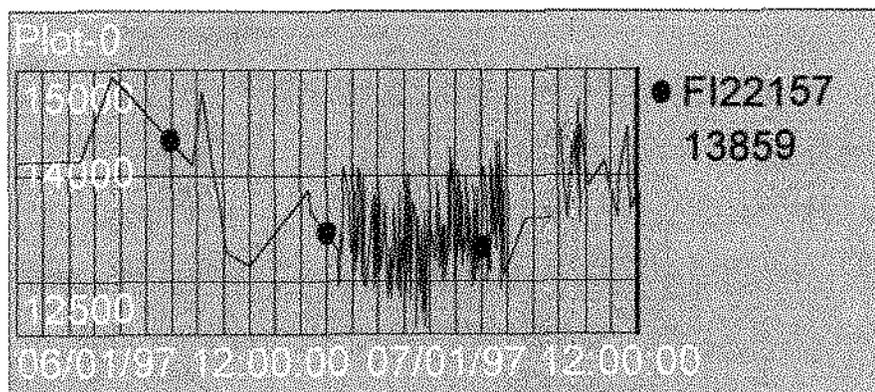


Fig. 5.1 - Perturbação na vazão de gás do topo da T-2205 em razão de arraste.

6 - CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Os experimentos realizados foram coerentes com os resultados empíricos e a literatura do processo, ou seja, em ordem de importância dos fatores na recuperação de GLP para gás combustível tem-se o seguinte; o efeito da T-2204 é equivalente a T-2205 e a T-2203 tem uma menor influência na recuperação do GLP. É claro que estas conclusões são válidas apenas para o intervalo dos fatores de processo analisados.

$$T-2204 \text{ (TI22142)} = T-2205 \text{ (FFIC-22054)} > T-2203 \text{ (FIC22061)}$$

Do experimento utilizando fatorial fracionado 2_{III}^{3-2} obtive-se a equação;

$$C_3/C_3^+ = -15.535114 - 0.002725 * T2203 + 0.236981 * T2204 - 0.005796 * T2205$$

A equação acima não contempla a interação entre fatores, pois não houve condições operacionais de realizar o teste, conforme descrito no capítulo anterior.

Para maximizar a recuperação de GLP do gás combustível, há necessidade de se operar nas seguintes condições;

T-2204 - Mínima temperatura de fundo da torre. Do experimento a temperatura do TI22142 deve ser 108 °C. A faixa de temperatura do projeto da torre T-2205 é 110-120 °C

T-2205 - Máxima vazão de líquido para torre. No FIC22061 a vazão deve ser entre 950-1000 m³/d de gasolina.

T-2203 - Máxima vazão de líquido para torre. No FFIC22054 a vazão deve ser entre 950-1000 m³/d de LCO.

Os limites acima são ditados por problemas operacionais e de equipamentos, tais como: temperatura muito baixa na T-2204 prejudica o desempenho da torre a jusante da mesma, T-2206, pois a carga desta última chega muito fria. Vazões de líquidos acima dos limites acima propiciam o arraste nos gases de topo das torres. Além disto, como já comentado, a pressão na área fria deverá ser a máxima possível, pois isso facilita a absorção de GC no GLP.

Na tabela abaixo, na qual têm-se alguns dados coletados, pode-se observar o efeito da temperatura da T-2204 na recuperação do GLP no gás combustível. Estes dados são de junho/97.

DIA →	1	2	3	4
T-2204 (°C)	107.5	108.0	109.2	108.6
T-2205 (m ³ /d)	800.5	800.2	799.7	800.0
T-2203 (m ³ /d)	849.9	850.4	851.0	851.2
Carga da unidade (m ³ /d)	7992.5	8036.7	7991.0	7357.3
GLP no GC (% vol.)	2.47	2.58	2.34	2.10

Tab. 6.1 - Condições atuais (junho/97) da área de recuperação de gases

Como se observa, apesar de a temperatura do fundo da T-2204 estar otimizada, as vazões de líquidos ainda permitem um acréscimo. Apesar disto, as perdas de GLP no gás combustível são baixas.

Comparando os resultados da tabela 5.1 (média de GLP no GC de 4.77 % vol.) com a 6.1 (média de GLP no GC de 2.37 % vol.), esta

última posterior aos experimentos, verifica-se uma redução média de 2 % vol. no GLP recuperado. Sendo conservativo, estima-se uma economia anual mínima de USD 300.000,00 com as modificações operacionais implementadas.

Em um outro experimento, utilizando EVOP para dois fatores, T-2205 e T-2203, e carga alta na unidade de craqueamento catalítico, verificou-se que este último fator não tem influência. Uma repetição deste experimento, para carga da unidade baixa, indicou a ocorrência de arraste de líquido, invalidando o experimento.

Um outro ponto que se observou durante os experimentos foi a não ocorrência de corrosão na gasolina (nafta craqueada) em função da formação de enxofre elementar. Como já comentado no capítulo 2, o enxofre elementar forma-se em pH inferior a 8 nos vasos da área fria, principalmente nos vasos, de alta pressão e interestágio do compressor de gases. Por se estar processando cargas ricas em nitrogênio básico, o pH das águas destes vasos tem-se mantido acima de 8, inibindo a formação de enxofre elementar. Como resultado da pesquisa acima, formação de enxofre elementar, elaborou-se um relatório sobre o assunto pelo qual se divulgou a operação e aos engenheiros de acompanhamento de processo.

Um outro resultado deste trabalho foi o retreinamento (reciclagem) dos operadores em amostragem de gases. Verificou-se no início dos experimentos, que a amostragem de gases apresentava falhas, como já comentado, por causa de problemas nos amostradores e por erros de procedimentos. Em função disto, ocorreu o retreinamento dos operadores na técnica de amostragem de gases e mudanças nos procedimentos operacionais. Além disso, fruto da constatação destes problemas, está ocorrendo a padronização dos amostradores de gases, no que tange aos equipamentos (mangotes, conexões, etc). Como resultado final, verificou-se pelas análises de rotina que o treinamento alcançou razoável êxito, apesar de ainda existirem algumas falhas.

Neste ponto, salienta-se que durante a realização dos experimentos verificou-se um interesse dos operadores quanto a técnica do EVOP. Antes da realização do curso de "Planejamento de Experimento" no Mestrado em Qualidade da Unicamp era comum a realização de testes nas unidades da REPLAN utilizando a "técnica de fixar um fator por vez", o que atualmente vem sendo modificado por meio da divulgação do EVOP e projetos de experimentos. Em função deste interesse, elaborou-se uma apostila sobre EVOP com exemplos e pretende-se divulgar melhor a técnica por intermédio de cursos para a operação e a realização de novos experimentos de modo a fomentar o "comitê do EVOP".

Em relação aos equipamentos (torres de destilação, bombas, vasos, etc) do sistema analisado, verificou-se que os experimentos indicaram a necessidade de se avaliar os seguintes pontos:

- Linha de fundo e LV-22016 da T-2203. Como se pode observar na figura 6.1, o sistema de controle de nível de fundo da T-2203 apresenta grandes oscilações, indicando o não controle da variável nível. Para contornar este problema, a operação trabalha com baixa vazão de líquido na torre de modo a não "atolar" o fundo da mesma, o que poderia causar danos ao equipamento. Uma análise preliminar verificou que o problema está no subdimensionamento da linha e não na válvula de controle.

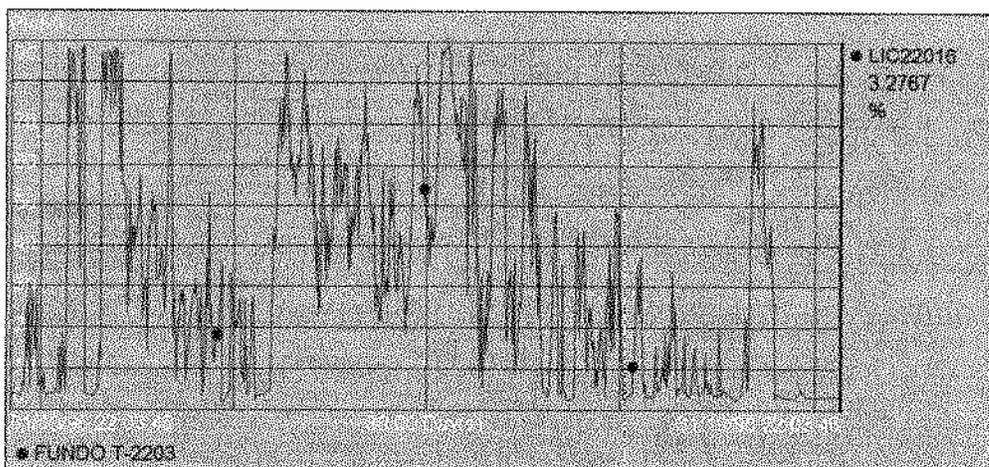


Figura 6.1 - Perturbação no nível de fundo da T-2203

- Eliminação do primeiro prato da T-2205. Isto permitirá um maior volume de gases no topo da torre de modo a aumentar o tempo de residência das gotículas arrastadas e permitir a sua decantação. Na figura 5.1, tem-se um exemplo da perturbação na vazão de gás do topo da T-2205 em razão do arraste.

Os dois pontos acima minimizarão o "atolamento" do fundo da T-2203 e arraste de líquido da T-2205 para a DEA. Ambos os problemas acima ocorreram durante a realização dos experimentos. A eliminação do primeiro prato da T-2205 é uma recomendação da SEDE da Petrobrás, pois já foi implementado em outras refinarias.

Um dos subprodutos importantes deste trabalho é a crescente divulgação do EVOP (e planejamento de experimento) na refinaria. Em relação aos experimentos, apesar de existirem falhas, tais como a não possibilidade de se avaliarem as interações entre os três fatores, o mesmo permitiu avaliar todo o processo de um EVOP em que se verificou que o mais difícil é a realização do experimento e o mais importante é a elaboração do experimento.

Finalizando, realizou-se uma análise de custo/benefício do trabalho realizado para a experimentação. O custo global para realização dos experimentos, considerando as análises cromatográficas do GC, treinamento dos operadores, aferições das instrumentação, reprocessamento do GLP contaminado, etc, foi de aproximadamente USD 22.000,00. Este valor, em relação ao benefício conseguido de no mínimo USD 300.000,00/ano com a economia da degradação de GLP para GC, representa um retorno de USD 13,6 para cada 1 USD investido no experimento. Em função do potencial de ganho do EVOP, recomenda-se a continuidade na divulgação desta técnica (e planejamento de experimento) à refinaria, como uma nova metodologia de otimização a ser aplicada pelos próprios operadores da unidade.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BOX, G. E. P., HUNTER, J.S. Condensed Calculation for Evolutionary Operation Programs. *Technometrics*, v. 1, n. 1, p. 77-95, Feb. 1959.
- [2] _____, DRAPER, N. R. Isn't My Process Too Variable for EVOP. *Technometrics*, v. 10, n. 3, p. 439-444, Aug. 1968.
- [3] _____, _____. *Evolutionary Operation. A Statistics Method for Process Improvement*. John Wiley&Sons, 1969.
- [4] _____, HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. *Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. John Wiley&Sons, 1978.
- [5] CASTRO, A. R., BERNARDO, L. F. *Recuperações de gases*. In: III CURSO FUNCIONAL DE CRAQUEAMENTO, 3, 1989, São Paulo. III Curso funcional de craqueamento. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, 1989.
- [6] _____, _____. *Fracionadora e recuperação de gases*. In: CURSO FUNCIONAL DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO, 4, 1991. IV Curso funcional de craqueamento catalítico fluidizado. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, 1991.
- [7] GOLDEN, Scott W. Simple Engineering Changes Fix Product Recovery Problems. *Oil&Gas Journal*, p. 47-53, Apr. 14, 1997.
- [8] HUNTER, W.G, KITTRELL, J. R. Evolutionary Operation: A Review. *Technometrics*, v. 8, n 3, p. 389-397, Aug. 1966.
- [9] KELLY, P. E. EVOP technique improves operations AMOCO'S gas-processing plants. *The Oil and Gas Journal*, p. 94-96, Oct. 29, 1973.
- [10] LARICCHIA, L. COPPER STRIP CORROSION "Causes and Cures". UOP Inc. In: *TECHNICAL SERVICE DEPARTMENT MEROX SYMPOSIUM 1986*.
- [11] MATHEW, K. C. Industrial Experimentation and Increased Productivity Through E.V.O.P. in Chemical Industries. *Chemical Engineering World*, v. 12, n. 4, p. 57-62, Apr. 1977.
- [12] PEDROSA, P. N. *Simulação e otimização da seção de fracionamento e recuperação de produtos da unidade de craqueamento catalítico fluido, 1994*. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1994.
- [13] SCARRAH, W. P. Improve Production Efficiency via EVOLUTIONARY OPERATION. *Chemical Engineering*, p. 131-133, Dec. 7, 1987.

- [14] SUNG, R. L., CRAWFORD, N. R., BEHRENS, M. D. *A Statistically Designed Experiment to Determine Optimum Additive Concentrations*. In: SYMPOSIUM ON FUEL COMPOSITION/DEPOSIT FORMATION TENDENCIES, Atlanta, 1991. Meeting. Symposium on Fuel Composition/Deposit Formation Tendencies, Atlanta, 1991, p. 101-104, Apr. 14-19.

8 - ANEXOS

ANEXO 1 - RECUPERAÇÃO DE GLP DO GÁS COMBUSTÍVEL - PROCEDIMENTO PARA REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO PELA OPERAÇÃO

1 - Objetivo

Minimizar as perdas de GLP no gás combustível na U-220.

2 - Introdução

A U-220 teve as seguintes perdas de C_3^+ para gás combustível:

	1996	1996	1996
Mês	Maio	Junho	Julho
C_3^+ % Vol	3.91	3.68	4.16
t GLP p/GC - dia	29.25	27.53	31.12
USD/mês	92709	86654	101206

Isto corresponde a uma perda anual mínima de USD 1100.000,00 Para determinar a perda de GLP para o GC há necessidade de se acompanhar a eficiência de separação GC/GLP.

O GC é composto basicamente de H_2 , C_1 (metano), C_2 (etano e eteno) e outros componentes em menores quantidades como: CO, CO_2 , N_2 etc. O GLP é composto principalmente de C_3 (propano e propeno) e C_4 (butanos, butenos e butadienos).

A eficiência da separação entre o GC e o GLP está relacionada com as concentrações de C_2 e C_3 nessas correntes. O C_2^- no GLP em baixas concentrações não é problema, pelo contrário, é até desejado, contudo o C_3^+ no GC é indesejado, pois representa perda de produto, uma vez que o GLP tem maior valor que o GC.

Os principais fatores do processo para minimização de C_3^+ no gás combustível são:

- Pressão na área fria - PIC-22025 Topo da T-2205.
- Temperatura do fundo da torre retificadora - TI-22142 Fundo da T-2204.
- Vazão de reciclo da gasolina estabilizada (de absorção) - FIC-22061 GLN para T-2203.
- Vazão de reciclo de óleo leve para torre absorvedora secundária - FFIC-22054 LCO para T-2205.

Na realidade, o que procuramos é maximizar a relação L/V (Líquido/Vapor) das torres T-2203 e T-2205. Para a T-2203, a relação L/V calculada é:

$$(L/V)_{T-2203} = (FIC-22043 * 742 + FIC-22061 * 735) / (FI-22050 * 24)$$

Para a T-2205, a relação L/V é:

$$(L/V)_{T-2205} = (FFIC-22054 * 918) / (FI-22156 * 24)$$

Como não podemos atuar nos FIC-22043, FI-22050 e FI-22156 por serem função da carga da unidade, atuaremos nos FIC-22061 e FFIC-22054.

Da experiência da operação temos que as faixas dos fatores acima são:

	Descrição	Faixa de variação
TI-22142	Fundo da T-2204	100 a 135 °C
PIC-22025	Pressão topo da T-2205	14.5 a 16.6 Kgf/cm ²
FFIC-22054	LCO para T-2205	400 a 1100 m ³ /d
FIC-22061	Reciclo GLN p/ T-2203	300 a 1100 m ³ /d

Tabela I - Faixa de operação dos fatores de processo.

Da literatura e experiência da operação, temos que quanto maior a pressão da área fria maior será a absorção. Consequentemente, manteremos a pressão (PIC-22025) constante durante o teste. Além disso, durante o teste a carga da unidade dever ser mantido o mais constante possível de modo a não acarretar variações nas relações L/V (líquido/vapor) das torres.

3 - Experimento

Para realização do teste aplicaremos a técnica do planejamento de experimento. Esta técnica consiste em variar os fatores da tabela acima de modo a permitir determinar as interações entre si e a influência dos mesmos.

Estima-se um intervalo de no mínimo 1,5 horas entre uma modificação no processo e a estabilização das variáveis de modo a permitir a amostragem do GC. Desse modo, será realizado apenas uma modificação no processo durante o dia. Todo o teste será realizado durante o horário administrativo.

DIA	PONTO	Vazão de GLN p/T-2203 FIC-22061	Vazão de LCO p/T-2205 FFIC-22054	Temp. no fundo da T-2204 TI-22142	Resultados (Teor de C ₂ no GC não tratado)
1	0	0	0	0	
2	1	+1	-1	-1	
3	2	-1	+1	-1	
4	3	-1	-1	+1	
5	4	+1	+1	+1	

TABELA II - Níveis dos fatores do teste

Onde -1, 0 e +1 representam os níveis dos fatores do teste (ver tabela no item 3.3 abaixo).

3.1 - Precisão dos instrumentos relacionados acima

Para a vazão, a precisão é de +/- 1 a 2 % do fundo de escala.

Instrumento	Fundo de Escala	Unidade	Precisão (2%)
FIC-22061	1030	m ³ /d	20.6
FFIC-22054	1500	m ³ /d	30.0

Para temperatura (termopar tipo K), a precisão é de +/- 2 ° C da faixa utilizada,

Instrumento	Faixa Utilizada	Unidade	Precisão
TI-22142	556	° C	2

Para a pressão (transmissor de pressão manométrico), a precisão é de +/- 0,25 % do fundo de escala.

Instrumento	Fundo de escala	Unidade	Precisão (0,25%)
PIC-22025	21	Kgf/cm ²	0.05

3.2 - Níveis atuais dos fatores do teste

Para as condições atuais os níveis dos fatores acima são;

Instrumento	Descrição	Condição atual
TI-22142	Fundo da T-2204	118 °C
PIC-22025	Pressão topo da T-2205	16.5 Kgf/cm ²
FFIC-22054	LCO para T-2205	800 m ³ /d
FIC-22061	Reciclo GLN p/ T-2203	800 m ³ /d

3.3 - Níveis dos fatores para as condições de teste

Considerando os valores dos fatores (item 3.2), erros de instrumentos (item 3.1), podemos considerar os seguintes níveis para realização do teste;

Instrumento	Descrição	Nível -1	Nível +1
TI-22142	Fundo da T-2204	108 °C	118 °C
FFIC-22054	LCO para T-2205	600 m ³ /d	1000 m ³ /d
FIC-22061	Reciclo GLN p/ T-2203	600 m ³ /d	1000 m ³ /d

3.4 - Níveis dos fatores para o ponto central do teste

Para o ponto central do teste (nível 0), a unidade deverá ser ajustada para as seguintes condições:

Instrumento	Descrição	Condição nível 0
TI-22142	Fundo da T-2204	113 °C
PIC-22025	Pressão topo da T-2205	16.5 Kgf/cm ²
FFIC-22054	LCO para T-2205	800 m ³ /d
FIC-22061	Reciclo GLN p/ T-2203	800 m ³ /d

3.5 - Amostragem

Para todos os níveis, deverá ser amostrado o gás combustível não tratado duas vezes para cromatografia gasosa em intervalos de 4 horas.

3.6 - Cuidados especiais

Durante todo o teste procurar manter constante as vazões de líquido, gás e temperaturas das T-2203/04/05. A pressão no topo da T-2205 (PIC-22025) deverá ser mantida constante durante o teste e no máximo possível (+/- 16.5 Kgf/cm²).

4 - Resumo Operacional

Ajustar a unidade para as condições abaixo no turno da 16x24 horas do dia anterior a amostragem do GC. Por exemplo, para o dia 1 (ponto 0), ajustar a unidade para as condições do ponto 0 no turno das 16x24 do dia anterior e assim sucessivamente.

A amostra de gás combustível devera' ser identificada para SA n^o 296/96 e enviada para o SEQUAL. Toda a amostragem do teste deverá ser realizado no horário administrativo de segunda a sexta-feira. O teste deverá iniciar no domingo para ajuste da unidade para as condições do dia 1 e ponto 0 (zero).

Na tabela abaixo podemos observar melhor como será o teste:

Semana	DIA	PONTO	Vazão de GLN p/ T-2203 FIC-22061 (m ³ /d)	Temp. no fundo da T-2204 TI-22142 (°C)	Pressão no topo da T-2205 PIC-22025 (Kgf/cm ²)	Vazão de LCO p/ T-2205 FFIC-22054 (m ³ /d)	Amostragem do GC não tratado p/cromatografia
Seg.	1	0	800	113	16,5	800	9:00 h 13:00 h
Terça	2	1	1000	108	16,5	600	9:00 h 13:00 h
Quarta	3	2	600	108	16,5	1000	9:00 h 13:00 h
Quinta	4	3	600	118	16,5	600	9:00 h 13:00 h
Sexta	5	4	1000	118	16,5	1000	9:00 h 13:00 h

5 - Comentários e ou sugestão

Qualquer comentário ou sugestão para execução deste teste, por favor, entrar em contacto com Hedewandro. Agradeço antecipadamente o apoio do pessoal da U-220 e SEQUAL para execução deste teste.

Obrigado
Hedewandro
DIPRO/SEPRO

ANEXO 2 - RESULTADOS DO GÁS COMBUSTÍVEL NÃO TRATADO -
FATORIAL FRACIONADO 2³ PARA TRÊS FATORES DE PROCESSO

2.1 - PRIMEIRA AMOSTRAGEM

RESPOSTA=C₃/C₃⁺

COND. OPER.	0	1	2	0	3	4
		COMPOSIÇÃO	GÁS	COMBUSTÍVEL	(% VOL)	
H2	15.16	14.58	15.37	15.45	14.44	16.83
C5+	0.08	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
CO2	1.69	1.74	1.75	1.49	1.45	1.03
C3	0.53	0.43	0.47	0.52	0.68	0.47
C3=	1.80	1.46	1.56	1.91	2.28	1.34
IC4	0.50	0.45	0.38	0.39	0.82	0.32
NC4	0.17	0.17	0.11	0.14	1.03	0.17
H2S	0.48	0.27	0.41	0.47	0.49	0.28
C4=1	0.34	0.32	0.23	0.27	0.53	0.19
IC4=	0.47	0.44	0.32	0.37	0.74	0.28
C4=2T	0.30	0.27	0.15	0.23	0.49	0.15
IC5	0.05	0.25	0.04	0.13	0.27	0.03
C4=2C	0.36	0.34	0.16	0.28	0.66	0.18
NC5	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01
C4=1,3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	< 0.01
C2=	9.71	9.93	9.61	9.79	9.92	11.47
C2	16.45	16.76	16.35	16.40	17.14	16.11
O2	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.06
N2	5.63	5.98	6.17	5.17	5.16	5.76
CH4	44.39	44.75	44.95	45.28	42.30	43.67
CO	1.83	1.83	1.93	1.66	1.56	1.65
C3/C3+	4.61	4.14	3.43	4.25	7.52	3.14

Do PI (Plant Information) tem-se:

FIC22025	16.49	16.50	16.48	16.52	16.51	16.50
TI22142	114.23	107.04	108.36	113.16	118.01	113.69
FIC22061	802.48	1002.09	597.62	797.55	600.86	997.42
FFIC22054	799.33	596.75	897.86	800.51	598.30	998.49
FIC22043	3434.94	3348.38	3571.31	3387.01	3532.49	4081.74
FI22050	31994.48	31637.96	32189.78	33676.02	34088.75	34088.49
FI22156	15082.85	14636.26	15341.93	16613.14	16995.75	17138.42
FIC22001	6734.77	7000.24	7333.46	7322.97	7490.26	7524.90
TI22142	0.00	-1.00	-1.00	0.00	1.00	0.00
FIC22061	0.00	1.00	-1.00	0.00	-1.00	1.00
FFIC22054	0.00	-1.00	1.00	0.00	-1.00	1.00
L/V T-2203	4.09	4.24	4.00	3.83	3.74	4.60
L/V T-2205	2.03	1.56	2.24	1.84	1.35	2.23
C3/C3+	4.61	4.14	3.43	4.25	7.52	3.14

Os fatores de processo são: TI22142, FIC22061 e FFIC22054.

2.2 - SEGUNDA AMOSTRAGEM

RESPOSTA= C_3/C_3^+

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	1	2	0	3	4
	COMPOSIÇÃO	GÁS	COMBUSTÍVEL	(% VOL)	
H2	15.10	9.19	15.32	14.16	16.10
C5+	0.09	0.10	< 0.01	< 0.01	< 0.01
CO2	1.90	1.04	1.54	1.53	1.01
C3	0.41	0.66	0.68	1.01	0.52
C3=	1.46	2.22	1.92	3.56	1.21
IC4	0.39	0.57	0.40	0.47	0.41
NC4	0.12	0.23	0.16	0.27	0.15
H2S	0.13	0.11	0.63	1.03	0.35
C4=1	0.23	0.44	0.31	0.39	0.26
IC4=	0.33	0.65	0.43	0.54	0.38
C4=2T	0.17	0.35	0.27	0.35	0.17
IC5	0.13	0.23	0.18	0.37	0.04
C4=2C	0.20	0.65	0.33	0.46	0.18
NCS	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01
C4=1,3	< 0.01	0.02	0.01	0.02	< 0.01
C2=	9.05	6.01	9.50	9.50	11.86
C2	16.75	10.41	17.10	18.94	16.32
O2	0.09	2.61	0.04	0.04	0.04
N2	6.83	33.62	5.54	5.17	5.64
CH4	44.73	29.84	44.00	40.82	43.58
CO	1.89	1.08	1.66	1.41	1.68
C3/C3+	3.53	6.12	4.69	7.44	3.33

Nota: Amostra da condição 2 possivelmente foi contaminada por ar (elevado teor de N_2).

Do PI (Plant Information) tem-se:

FIC22025		16.50	16.49	16.52	16.51	16.50
TI22142		108.51	109.32	113.50	119.03	114.94
FIC22061		999.80	601.33	796.71	603.13	896.25
FFIC22054		599.60	898.70	799.71	600.19	1000.03
FIC22043		3297.34	3555.61	3360.07	3494.08	4045.97
FI22050		32351.56	32581.23	35187.58	35773.94	35011.77
FI22156		15044.39	15545.33	17279.12	17839.88	17508.98
FIC22001		7001.18	7398.46	7319.65	7507.39	7531.03
TI22142		-1.00	-1.00	0.00	1.00	0.00
FIC22061		1.00	-1.00	0.00	-1.00	1.00
FFIC22054		-1.00	1.00	0.00	-1.00	1.00
L/V T-2203		4.10	3.94	3.65	3.54	4.36
L/V T-2205		1.53	2.21	1.79	1.29	2.18
C3/C3+		3.53	6.12	4.69	7.44	3.33

Os fatores de processo são: TI22142, FIC22061 e FFIC22054.

ANEXO 3 - ANÁLISE DOS RESULTADOS - EXPERIMENTO COM TRÊS FATORES DE PROCESSO

Utilizamos o SAS para analisar os dados do anexo 2. Abaixo tem-se o programa utilizado, bem como os resultados obtidos.

```
options ps=60;
/* PETROBRAS/REPLAN/SEPRO
HEDEWANDRO */

data testel;
input T2203    T2204    T2205;
cards;
    1001.0    107.8    598.2
    599.5    108.8    898.3
    602.0    118.5    599.3
    946.9    114.3    999.3
proc print;

/* Adicionamos dois pontos centrais ao experimento e a variável
CASELA para calcular o erro puro. */

data testel;
set testel;
y=.;
if _n_=1 then do;
casela=0;
T2204=113.8;
T2203=800;
T2205=800;
do i=1 to 2;
output;
end;end;
set testel;
casela+1;
output;run;
data testel;
set testel;
input y;
cards;
4.61
4.47
3.84
3.43
7.48
3.24

/* Colocamos as perdas de C3/C3+ para GC no arquivo e ajustamos
um modelo de primeira ordem. Fizemos uma análise de variância
para "lack of fit", por meio da diferença do residuo do modelo de
primeira ordem menos o erro puro. O erro puro foi calculado com
o PROC GLM e CLASSES CASELA. */

proc print data=testel;
var casela T2204 T2203 T2205 y;
proc reg data=testel;
model y=T2204 T2203 T2205;

/* Analisando os resultados concluímos que as três variáveis são
significativas T2204, T2203 e T2205 */

output out=stat
residual=ry
predicted=py;
proc glm data=testel;
```

```

classes casela;
model y=casela;
proc print;

/* O erro puro e pequeno comparado com a falta de ajuste, mas
   não significativo. */

proc plot data=stat;
plot ry*py/vref=0;
run;

```

Do programa acima obtivemos;

	OBS	T2203	T2204	T2205	
	1	1001.0	107.8	598.2	
	2	599.5	108.8	898.3	
	3	602.0	118.5	599.3	
	4	946.9	114.3	999.3	

	OBS	CASELA	T2204	T2203	T2205	Y
	1	0	113.8	800.0	800.0	4.61
	2	0	113.8	800.0	800.0	4.47
	3	1	107.8	1001.0	598.2	3.84
	4	2	108.8	599.5	898.3	3.43
	5	3	118.5	602.0	599.3	7.48
	6	4	114.3	946.9	999.3	3.24

Model: MODEL1
Dependent Variable: Y

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	12.03230	4.01077	282.616	0.0035
Error	2	0.02838	0.01419		
C Total	5	12.06068			

Root MSE	0.11913	R-square	0.9976
Dep Mean	4.51167	Adj R-sq	0.9941
C.V.	2.64045		

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob >
T					
INTERCEP	1	-15.535114	1.75984252	-8.828	0.0126
T2204	1	0.236981	0.01436328	16.499	0.0037
T2203	1	-0.002725	0.00033701	-8.087	0.0149
T2205	1	-0.005796	0.00033333	-17.387	0.0033

General Linear Models Procedure
Class Level Information

Class	Levels	Values
CASELA	5	0 1 2 3 4

Number of observations in data set = 6

General Linear Models Procedure

Dependent Variable: Y

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	4	12.05088333	3.01272083	307.42	0.0427
Error	1	0.00980000	0.00980000		
Corrected Total	5	12.06068333			

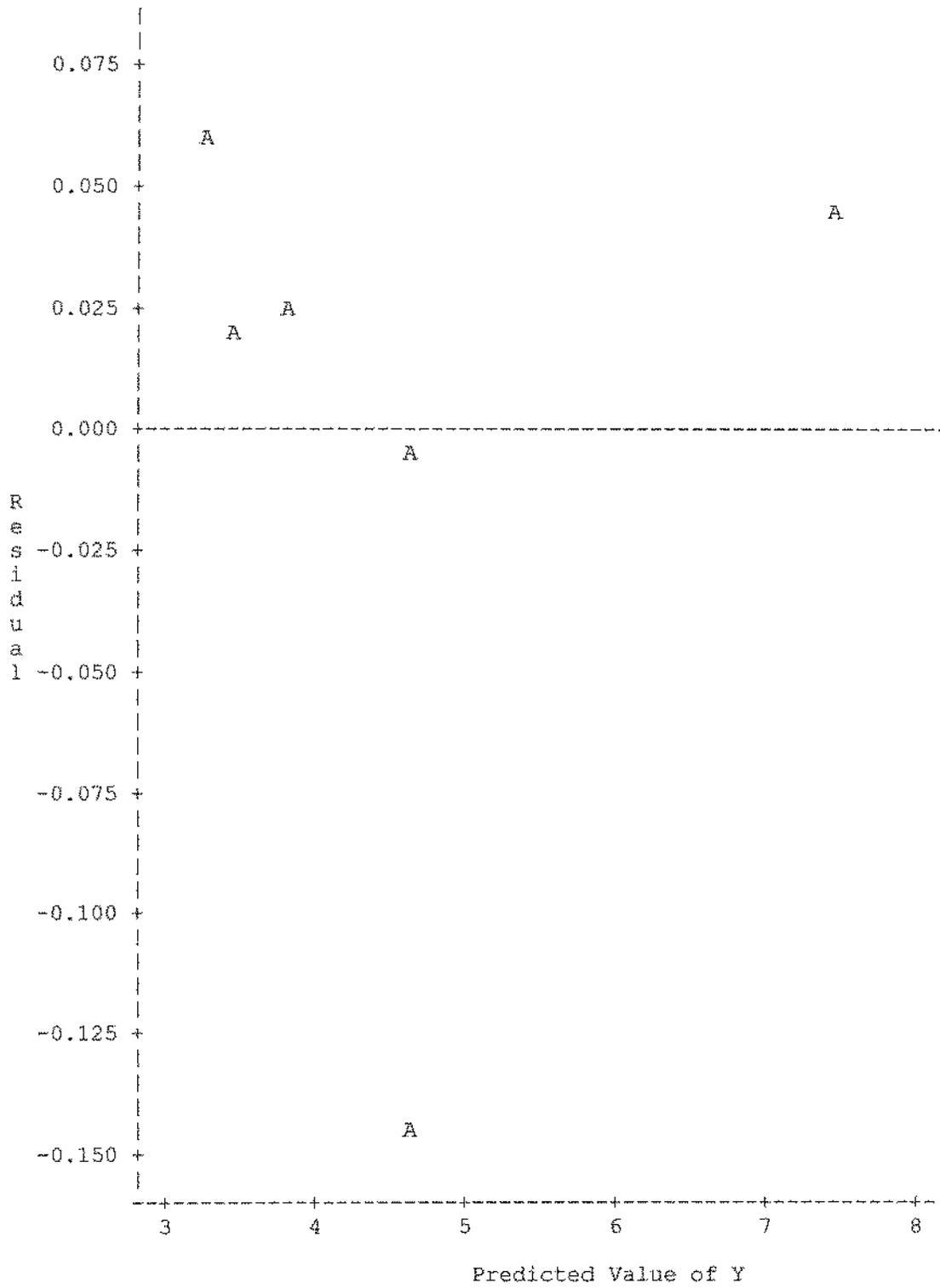
R-Square	C.V.	Root MSE	Y Mean
0.999187	2.194199	0.098995	4.51166667

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
CASELA	4	12.05088333	3.01272083	307.42	0.0427

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
CASELA	4	12.05088333	3.01272083	307.42	0.0427

OBS	T2203	T2204	T2205	Y	CASELA	I	PY	RY
1	800.0	113.8	800.0	4.61	0	1	4.61644	-0.00644
2	800.0	113.8	800.0	4.47	0	2	4.61644	-0.14644
3	1001.0	107.8	598.2	3.84	1	3	3.81631	0.02369
4	599.5	108.8	898.3	3.43	2	.	3.40826	0.02174
5	602.0	118.5	599.3	7.48	3	.	7.43307	0.04693
6	946.9	114.3	999.3	3.24	4	.	3.17948	0.06052

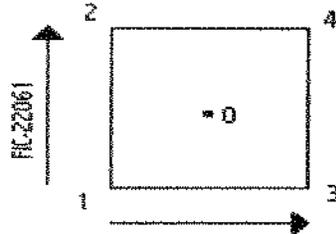
Plot of $RY*PY$. Legend: A = 1 obs, B = 2 obs, etc.



ANEXO 4 - RESULTADOS DO GÁS COMBUSTÍVEL NÃO TRATADO -
EVOP COM DOIS FATORES DE PROCESSO - CARGA DA UNIDADE ALTA

Fatorial 2² com condições de referência incluídas

CICLO N=1



RESPOSTA=C₃/C₃⁺

FIC-22054

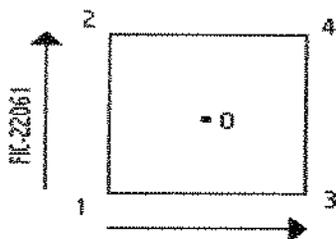
CONDIÇÕES OPERACIONAIS	1	2	3	4	0
COMPOSIÇÃO DO GÁS COMBUSTÍVEL (% VOL)					
1,3-BUTADIENO	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BUTENO-1	0.35	0.33	0.29	0.21	0.39
C5+	<0.01	0.39	0.24	0.22	0.42
CIS-BUTENO-2	0.27	0.25	0.17	0.1	0.28
CO	1.6	1.69	1.5	1.67	1.63
CO2	0.65	1.38	1.08	1.09	0.86
ETANO	17.27	16.12	16.74	14.64	14.44
ETENO	18.03	17.25	17.53	17.71	18.15
H2S	0.34	1.66	2.29	<0.01	0.45
HIDROGENIO	13.27	13.45	12.6	14.88	14.09
ISO-BUTANO	0.63	0.5	0.46	0.43	0.73
ISO-BUTENO	0.43	0.42	0.37	0.28	0.55
ISO-PENTANO	0.3	0.26	0.07	0.04	0.14
METANO	39.22	39.45	40.13	41.84	40.34
N-BUTANO	0.32	0.22	0.21	0.14	0.21
N-PENTANO	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
NITROGENIO	4.57	4.29	3.98	4.76	4.7
O2 + ARGONIO	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04
PROPANO	0.64	0.52	0.52	0.49	0.53
PROPENO	1.69	1.41	1.53	1.29	1.63
TRANS-BUTENO-2	0.37	0.34	0.26	0.17	0.41

Do PI (Plant Information) tem-se:

COND. OPER.	1	2	3	4	0
PIC22025	16.49	16.47	16.49	16.50	16.50
FI22142	118.24	117.99	118.92	117.07	118.10
FIC22061	600.03	906.10	600.70	900.33	750.80
FFIC22054	603.21	595.82	897.15	897.67	752.07
FIC22043	3479.08	3569.48	3624.61	3756.68	3839.95
FI22050	30461.59	31835.74	31107.59	30461.10	29586.41
FI22156	16122.96	16571.63	17051.38	16237.71	15628.79
CARGA (FIC22131+132)	7348.33	7293.05	7298.27	7307.54	7300.71
L/V T-2203	4.13	4.34	4.19	4.72	4.79
L/V T-2205	1.43	1.38	2.01	2.11	1.84
C3/C3+	5.02	4.65	4.12	3.37	5.3

Fatorial 2² com condições de referência incluídas

CICLO N=2



RESPOSTA=C₃/C₃⁺

FIC-22054

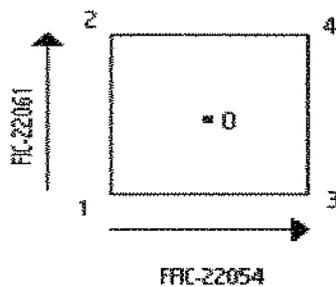
CONDIÇÕES OPERACIONAIS	1	2	3	4	0
COMPOSIÇÃO	DO	GÁS	COMBUSTIVEL	(% VOL)	
1,3-BUTADIENO	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BUTENO-1	0.52	0.55	0.28	0.27	0.31
C5+	<0.01	0.39	0.21	0.16	0.29
CIS-BUTENO-2	0.42	0.54	0.18	0.22	0.19
CO	1.55	1.64	1.5	1.64	1.50
CO2	1.37	1.18	1.12	1.06	0.26
ETANO	16.55	16.33	16.8	14.76	16.86
ETENO	17.23	16.57	17.72	17.65	16.86
H2S	1.42	2.78	1.8	0.08	0.01
HIDROGENIO	12.93	12.85	12.54	14.86	15.22
ISO-BUTANO	1	0.68	0.46	0.53	0.58
ISO-BUTENO	0.67	0.71	0.36	0.44	0.42
ISO-PENTANO	0.32	0.29	0.08	0.05	0.08
METANO	36.94	38.31	40.17	40.83	39.23
N-BUTANO	1.32	0.37	0.21	0.3	0.21
N-PENTANO	0.02	0.02	<0.01	0.01	0.01
NITROGENIO	4.72	4.06	4.13	4.82	5.13
O2 + ARGONIO	0.1	0.04	0.05	0.1	0.7
PROPANO	0.68	0.51	0.55	0.52	0.68
PROPENO	1.66	1.47	1.56	1.4	1.84
TRANS-BUTENO-2	0.58	0.71	0.27	0.31	0.28

Do PI (Plant Information) tem-se:

COND. OPER.	1	2	3	4	0
PIC22025	16.50	16.48	16.49	16.49	16.50
FI22142	118.40	118.15	118.67	118.19	119.14
FIC22061	599.01	906.28	599.99	895.97	751.93
FFIC22054	596.72	592.92	898.22	871.09	755.84
FIC22043	3467.74	3477.74	3627.03	3795.30	3790.05
FI22050	32423.56	32876.04	30886.52	30448.36	30309.02
FI22156	16561.13	16913.28	17028.51	16460.46	16474.02
CARGA (FIC22131+132)	7348.56	7269.90	7299.82	7309.37	7286.55
L/V T-2203	3.87	4.11	4.23	4.75	4.63
L/V T-2205	1.38	1.34	2.02	2.02	1.75
C3/C3+	7.21	6.24	4.16	4.21	4.89

Fatorial 2² com condições de referência incluídas

CICLO N=3



RESPOSTA=C₃/C₃⁺

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	1	2	3	4	0
COMPOSIÇÃO	DO	GÁS	COMBUSTÍVEL	(% VOL)	
1,3-BUTADIENO	< 0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BUTENO-1	0.31	0.46	0.27	0.23	0.29
C5+	0.35	0.28	0.25	0.12	0.22
CIS-BUTENO-2	0.17	0.4	0.14	0.12	0.15
CO	1.44	1.56	1.46	1.59	1.4
CO2	1.16	1.06	1.04	0.50	1.17
ETANO	14.73	15.72	14.81	16.21	15.31
ETENO	17.96	17.67	17.58	18.27	17.56
H2S	0.2	0.23	0.17	0.21	0.93
HIDROGENIO	14.77	13.95	15.14	14.29	14.51
ISO-BUTANO	0.66	0.73	0.53	0.43	0.6
ISO-BUTENO	0.4	0.69	0.37	0.31	0.36
ISO-PENTANO	0.05	0.15	0.04	0.04	0.05
METANO	39.89	39.34	40.97	41.02	39.66
N-BUTANO	0.2	0.51	0.17	0.16	0.18
N-PENTANO	0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
NITROGENIO	5.04	4.46	4.66	4.40	5.03
O2 + ARGONIO	< 0.01	0.04	0.04	0.04	0.05
PROPANO	6.1	0.55	0.56	0.51	0.61
PROPENO	1.79	1.66	1.61	1.36	1.71
TRANS-BUTENO-2	0.27	0.55	0.22	0.2	0.23

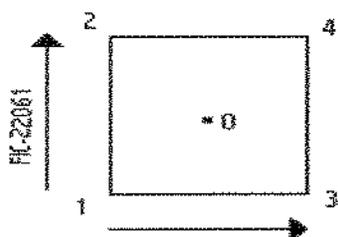
Do PI (Plant Information) tem-se:

COND. OPER.	1	2	3	4	5
FIC22025	16.49	16.50	16.50	16.49	16.50
TI22142	117.71	119.97	120.34	120.15	118.56
FIC22061	603.32	900.34	629.65	902.83	759.40
FFIC22054	599.01	608.33	902.67	899.81	754.71
FIC22043	3755.6	3947.55	3971.59	3796.54	3684.01
FI22050	31985.67	30554.89	31008.62	30558.44	30539.56
FI22156	16324.30	16732.99	16492.14	16267.92	16178.24
CARGA (FIC22131+13 2)	7383.90	7415.43	7436.9	7350.4	7359.5
L/V T-2203	4.21	4.90	4.58	4.75	4.49
L/V T-2205	1.40	1.39	2.09	2.12	1.78
C3/C3+	10.31	6.0	4.16	3.48	4.4

**ANEXO 5 - RESULTADOS DO GÁS COMBUSTÍVEL NÃO TRATADO -
EVOP COM DOIS FATORES DE PROCESSO - CARGA DA UNIDADE
BAIXA**

Fatorial 2² com condições de referência incluídas

CICLO N=1



RESPOSTA=C₂/C₃[†]

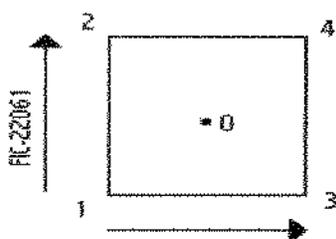
FFIC-22054

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	0	1	2	3	4
	COMPOSIÇÃO	GÁS	COMBUSTÍVEL	(% VOL)	
H2	15.4	16.85	17.07	17.95	17.94
C5+	0.05	0.04	< 0.01	< 0.01	< 0.01
C02	0.97	1.2	1.29	1.17	1.29
C3	0.32	0.6	0.39	0.47	0.3
C3=	0.97	2.06	1.29	1.8	0.86
IC4	0.25	0.33	0.4	0.32	0.22
NC4	0.07	0.11	0.16	0.09	0.06
H2S	< 0.01	0.07	0.04	< 0.01	< 0.01
C4=1	0.1	0.16	0.2	0.14	0.07
IC4=	0.14	0.25	0.28	0.22	0.11
C4=2T	0.08	0.13	0.2	0.06	0.05
IC5	0.02	0.06	0.13	< 0.01	< 0.01
C4=2C	0.05	0.09	0.15	0.06	0.04
NC5	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
C4==1, 3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
C2=	14.51	15.6	15.76	16.65	14.12
C2	10.59	12.62	12.14	12.75	9.19
O2	1.31	0.15	0.14	0.04	0.71
N2	13.01	5.08	5.87	4.67	9.85
CH4	40.76	43.14	42.85	43.13	43.51
CO	1.4	1.46	1.65	0.49	1.69

Do PI (Plant Information) tem-se:

TAG/VARIAVEL	0	1	2	3	4
FIC22025	16.49	16.49	16.51	16.49	16.50
TI22142	111.44	112.29	111.77	111.85	110.94
FIC22061	800.42	600.20	999.30	600.81	997.55
FFIC22054	799.92	597.59	596.96	901.58	901.91
FIC22043	2775.95	2716.57	2765.86	2813.34	3016.95
FI22050	29182.73	31046.92	29051.80	28228.73	26501.03
FI22156	15355.93	17314.89	15010.20	14843.33	13666.31
FIC22131	4286.66	4339.05	4254.26	4263.78	4403.88
FIC22132	1457.99	1480.18	1403.18	1400.21	1430.34
CARGA (FIC22131+132)	5744.65	5819.24	5657.44	5663.98	5834.22
L/V T-2203	3.78	3.30	4.00	3.73	4.67
L/V T-2205	1.99	1.32	1.52	2.32	2.52
C3/C3+	2.05	3.83	3.20	3.16	1.71

CICLO N=2



RESPOSTA=C₃/C₃⁺

FR-22054

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	0	1	2	3	4
	COMPOSIÇÃO	DO	GÁS	COMBUSTÍVEL	(% VOL)
H2	17.03	16.23	16.98	13.26	15.57
C5+	0.05	< 0.01	0.06	< 0.01	0.02
CO2	1.45	1.07	1.28	0.66	0.95
C3	0.43	1.26	0.4	0.55	0.7
C3=	1.42	4.05	1.5	1.07	1.35
IC4	0.42	0.4	0.46	3.18	3.1
NC4	0.16	0.29	0.19	8.79	2.6
H2S	0.13	0.32	0.16	< 0.01	< 0.01
C4=1	0.21	0.25	0.25	1.59	2.23
IC4=	0.29	0.38	0.36	2.35	2.93
C4=2T	0.2	0.27	0.25	1.9	2.55
IC5	0.05	0.17	0.11	0.24	< 0.01
C4=2C	0.14	0.2	0.19	1.68	1.97
NC5	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.06
C4=1, 3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
C2=	15.76	16.45	16.01	9.39	11.92
C2	11.78	13.76	12.36	7.09	8.61
O2	0.07	0.09	0.13	1.89	0.55
N2	5.69	4.25	5.6	13.72	7.28
CH4	43.01	39.23	42.15	31.38	36
CO	1.69	1.32	1.58	1.25	1.42

Do PI (Plant Information) tem-se:

TAG/VARIÁVEL	0	1	2	3	4
PIC22025	16.49	16.49	16.50	16.49	16.49
TI22142	112.11	116.86	111.89	110.54	111.53
FIC22061	798.68	598.16	1000.58	600.02	1001.14
FFIC22054	800.96	595.71	597.28	901.48	900.41
FIC22043	2768.34	2584.64	2725.68	2824.15	2860.53
FI22050	29026.73	32122.71	30107.32	28884.67	28108.23
FI22156	15435.70	17880.83	15551.78	15041.93	14788.36
FIC22131	4296.91	4315.94	4253.52	4336.09	4400.93
FIC22132	1464.08	1443.72	1403.76	1403.48	1430.87
CARGA (FIC22131+132)	5760.99	5759.66	5657.28	5739.57	5831.81
L/V T-2203	3.79	3.06	3.82	3.66	4.24
L/V T-2205	1.98	1.27	1.47	2.29	2.33
C3/C3+	3.37	7.27	3.77	21.35	17.65

Nota: Amostra 3 e 4 possivelmente com problemas pois apresentam alto teores de C_4 .

ANEXO 6 - PASSOS NA EXPERIMENTAÇÃO

Neste anexo, temos os passos a serem seguidos para realização de um planejamento de experimento/EVOP.

PASSOS NA EXPERIMENTAÇÃO

1. Reconhecimento e enunciado do problema.
2. Escolha dos fatores e níveis.
3. Seleção das variáveis resposta.
4. Escolha do plano experimental.
5. Condução do experimento.
6. Análise dos dados.
7. Conclusões e recomendações.

GUIA PARA O PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO

1. Nome do responsável e da organização e título do experimento.
2. Objetivo do experimento (ser específico, mensurável e que tenha consequência prática).
3. Conhecimento relevante disponível sobre as respostas e os fatores.
 - a) relações teóricas.
 - b) experiência prévia/conhecimento de especialistas.
 - c) onde que o experimento se encaixa no estudo do processo ou sistema.
4. Listar.
 - a) cada variável resposta.
 - b) o valor médio da resposta nas condições atuais.
 - c) a distribuição da resposta nas condições atuais.
 - d) o mecanismo e a precisão com que se pode medir a variável resposta.
5. Listar.
 - a) cada fator de controle.
 - b) os níveis atuais do fator de controle e sua distribuição.
 - c) a precisão com que ele pode ser fixada e a precisão com que pode ser medido.
 - d) os níveis propostos dos fatores para o experimento
 - e) o efeito predito em cada resposta de forma tentativa, nem que seja apenas qualitativamente.
6. Listar.
 - a) cada fator que será mantido constante durante o experimento.
 - b) os níveis fixados e a precisão com que pode fixá-los.
 - c) como eles podem ser controlados.
 - d) o impacto esperado em cada resposta.
7. Listar.
 - a) fatores de ruído.
 - b) precisão com que são medidos.
 - c) estratégia para lidar com os mesmos.
8. Listar possíveis interações entre os fatores de controle, conhecidas ou suspeitas.
9. Listar restrições na realização do experimento, tais como:
 - a) facilidade de mudar os níveis dos fatores de controle.
 - b) métodos de aquisição dos dados.
 - c) disponibilidade de material.

- d) número de experimento.
 - e) tipo de unidade experimental.
 - f) regiões experimentais irrelevantes ou restritas.
 - g) limites na aleatorização.
 - h) etc.
10. Listar plano experimental preferido, se houver, e justificar.
 11. Escolher o plano experimental e justificar.
 12. Se possível, esboçar a análise dos dados em função do plano escolhidos (gráficos, estimativas, testes estatísticos, etc.) e verificar se ele atende aos propósitos do experimento. Esboçar a apresentação dos resultados.
 13. Listar os recursos necessários para a realização do experimento tais como recursos financeiros, tempo, equipamentos, material, recursos computacionais (hardware, software), etc.
 14. Estabelecer a significância prática dos resultados.
 15. Decidir sobre a necessidade de realização de algum experimento piloto para complementar alguma informação importante.
 16. Determinar quem será o responsável pela coordenação do experimento, a equipe envolvida e as tarefas de cada um.
 17. Em função de tudo isso, o experimento deve ser realizado ?

ANOTAÇÕES