

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO: OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Refinaria de Matosinhos da Petrogal – Área: Tecnologia



Departamento de Engenharia Química

Tese de Mestrado

Alternativas Processuais e Valorização de Correntes da Refinaria de Matosinhos.

Maria Inês Martins da Silva Lopes Barreto

Novembro, 2014

Orientador da Empresa: Engenheiro Carlos Reis

Orientador do ISEP: Engenheira Paula Cristina Silva

Co - Orientador do ISEP: Engenheiro Luís Silva

“Para que toda a energia
da alma se desfira, os
rigores da adversidade
são-lhe de proveito.”

François René de Chateaubriand

Agradecimentos

A elaboração desta dissertação não seria possível sem ajuda de diversas pessoas e entidades às quais não poderia deixar de agradecer.

À Refinaria de Matosinhos pela oportunidade de desenvolver um projeto na sua
parceria,

Ao Engenheiro Carlos Reis por todo o auxílio prestado, disponibilidade e informação
disponibilizada,

À Engenheira Paula Cristina Silva e ao Engenheiro Luís Silva pela incansável
dedicação, orientação e pelo tempo despendido no meu trabalho,

A toda a minha família pelo apoio incondicional, pela compreensão e paciência no
desenvolvimento deste estudo,

Ao Renato Assunção por me ajudar a manter um espírito positivo durante todo o
estudo, não me deixando desmotivar mesmo nos momentos mais difíceis estando
sempre do meu lado,

Aos meus amigos, por me alegrarem e motivarem a desenvolver um bom trabalho, em
especial à Cláudia Gonçalves, João Marcelo, João Pereira e Sara Teixeira por me
ajudarem a manter a calma numa reta final muito trabalhosa,

A todos os que não foram referidos anteriormente, mas foram imprescindíveis nesta
jornada.

A Todos Muito Obrigada.

Resumo

Evolução, ato ou efeito de evoluir, sequência de transformações, desenvolvimento progressivo. Se tudo à nossa volta se transforma, a indústria tem de acompanhar esse sistema evolutivo, tornando assim imprescindível alterar ou melhorar processos de produção quando estes não se enquadram com a realidade, ou porque o mercado se altera, ou porque as necessidades mudam, ou por simplesmente ser mais rentável.

Sendo a Galp Energia uma empresa que se encontra sempre na vanguarda da evolução tecnológica, encontra no Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto um aliado na procura do melhor modo de valorizar os seus produtos.

A Refinaria de Matosinhos tem atualmente duas correntes de gasolina leve e uma de refinado que apresentam grande potencialidade de valorização. Parte destas correntes incorporam atualmente a *pool* de nafta química da refinaria que é vendida à Repsol Polímeros. O desafio que é proposto baseia-se em valorizar essas correntes através da sua isomerização aumentando o seu RON podendo então ter como fim a *pool* de gasolinas.

Tirando partido da tecnologia disponível para este efeito são apresentados quatro cenários de possíveis soluções. Sendo os dois primeiros excluídos por violarem restrições impostas, o terceiro e quarto cenários foram analisados de um ponto de vista económico.

O terceiro cenário conduz a gasolina leve da Fábrica de Aromáticos para a *pool* de gasolinas sem qualquer tratamento e a gasolina leve da Fábrica de Combustíveis continua a integrar a *pool* de nafta química. O refinado da Fábrica de Aromáticos será enviado para um *splitter*, sendo a corrente de topo destinada à *pool* de nafta química e a corrente de fundo enviada a um reator de isomerização, Isomalk-4SM, passando previamente por uma torre de argila de forma a assegurar que a restrição em teor de olefinas no reator não é violada. O efluente, com RON maior, integrará igualmente a *pool* de gasolinas.

No quarto cenário a corrente de refinado da Fábrica de Aromáticos não sofre qualquer tratamento, continuando a alimentar a unidade de solventes, a gasolina leve da Fábrica de Aromáticos irá diretamente para a *pool* de gasolinas e a gasolina leve da Fábrica de Combustíveis passará pelo Isomalk-2SM para aumentar o índice de octanos garantido assim ter condições de integrar a *pool* de gasolinas.

O terceiro cenário apresenta um aumento de 4 576 773 € anuais nas receitas e o quarto alcança 11 333 982 € anuais.

O investimento inicial total do terceiro cenário é de 28 821 608 € quando o quarto cenário carece de um investimento inicial de apenas 18 028 349 €.

Quanto aos custos associados à implementação da unidade estes demonstram-se elevados, o terceiro cenário apresenta um custo de 23 133 429 € enquanto o do quarto cenário é de 13 998 797 €.

O quarto cenário apresenta-se assim como a solução mais rentável para o objetivo desta dissertação.

Palavras-chave: Gasolina Leve, Nafta Química, Isomerização.

Abstract

Evolution, act or effect of evolving, sequence of transformations, progressive development. If everything around us is changing and the industry must follow this evolutionary system, is imperative to change or improve production processes when they do not fulfil the reality, or because the market changes, or the needs change, or simply to be more profitable.

Galp Energia, a company that is always at the cutting edge of the technological change, sees in the Department of Chemical Engineering of the Instituto Superior de Engenharia do Porto an ally in the pursuit of the best way to utilize their products and resources.

The Matosinhos Refinery currently has two streams of light straight run and one of raffinate that exhibit great potential for value increase. These streams are incorporated in the pool of light naphtha that is sold to Repsol Polymers. The proposed challenge is to enhance the streams through isomerization processes increasing their RON and thereby allowing the incorporation in the gasoline pool.

Taking advantage of the technology available for this purpose four scenarios of possible solutions are presented. Two of these scenarios were excluded, and an economic viability analysis was performed on the other two, the third and fourth scenarios.

The third scenario leads the LSR of FAR to the gasoline pool without any treatment meanwhile the LSR of FCO continues to integrate the pool of naphtha. The raffinate of FAR is sent to a splitter, the top stream is destined to naphtha pool and the bottoms stream is sent to an isomerization reactor, Isomalk-4SM previously passing through a clay tower to ensure that the restriction of olefin content in the reactor is not violated. The effluent with higher RON also incorporates the gasoline pool.

In the fourth scenario the stream of raffinate from FAR does not undergo any treatment, feeding the production unit of industrial aliphatic solvents, the LSR of FAR will go directly to the gasoline pool and the LSR of FCO is going to the Isomalk-2SM to increase the octane number and thus allowing it to join the gasoline pool.

The third scenario leads to an increase of 4 576 773 € in annual revenue and the fourth scenario raises the annual revenue to 11 333 982 €.

The total initial investment in the third scenario is 28 821 608 € while the fourth scenario requires an initial investment of only 18 028 349 €.

As for the costs associated with implementing the unit, they present high values: the third scenario presents a cost of 23 133 429 € while the fourth scenario has a cost of 13 998 797 €.

The fourth scenario presents itself as the most profitable solution for the purpose of this dissertation.

Keywords: Light Straight Run, Naphtha, Isomerization

Índice Geral

1. Introdução.....	1
1.1. Refinaria de Matosinhos	1
1.2. Objetivo e Enquadramento do Trabalho	3
1.3. Organização da Dissertação.....	6
2. Estado da Arte.....	7
2.1. Isomerização	7
2.2. Unidades de Isomerização	10
2.2.1. Processo isomerização C5/C6.....	10
2.2.2. Processo de isomerização C7.....	13
3. Alternativas Processuais.....	17
3.1. Primeiro Cenário.....	17
3.2. Segundo Cenário.....	20
3.3. Terceiro Cenário	23
3.4. Quarto Cenário	27
4. Análise Económica	29
4.1. Terceiro Cenário	31
4.2. Quarto Cenário	33
4.3. Discussão das Hipóteses Formuladas	35
5. Conclusões.....	37
Bibliografia.....	39
Anexos	41
Anexo A - Especificações da Nafta Química	41
Anexo B – Composição das correntes em estudo.	41
Anexo C – Legislação	43
Anexo D - Dimensionamento do <i>Splitter</i>	44

- Simulação do *splitter* do Segundo Cenário 45
- Simulação do *splitter* do Terceiro Cenário 50
- Anexo E – Análise Económica 52
 - Determinação dos Custos de Implementação - Método de Estimativa de Ordem de Grandeza. 52
 - Determinação do Custo do *Splitter* 54
 - Determinação do Custo das Torres de Argila. 57

Índice de Figuras

Figura 1.1- Vista panorâmica da Refinaria de Matosinhos.	1
Figura 1.2- Esquema global das unidades.	4
Figura 2.1 - Reações de isomerização.	7
Figura 2.2 - Unidade Isomalk-2 SM	11
Figura 2.3 - Unidade Isomalk-4 SM	13
Figura 3.1- Esquema ilustrativo do primeiro cenário.	18
Figura 3.2- Solução genérica fornecida pela <i>GTC Technology</i>	20
Figura 3.3 - Esquema ilustrativo do segundo cenário.	21
Figura 3.4- Esquema ilustrativo do terceiro cenário.	23
Figura 3.5 - Esquema ilustrativo do terceiro cenário com torres de argila.	26
Figura 3.6- Esquema ilustrativo do quarto cenário.	27
Figura D. 1- Algoritmo para determinar pressão na coluna e tipo de condensador.	47
Figura D.2- <i>Flowsheet</i> da simulação do segundo cenário.	49
Figura D.3- <i>Flowsheet</i> da simulação do terceiro cenário.	51
Figura E.1 - Relação peso vs. custo, para colunas.	57

Índice de Tabelas

Tabela 1.1-Produção anual na Refinaria de Matosinhos.	2
Tabela 3.1- Fração máxima de cada corrente a alimentar à Isomalk-2 SM em função da %C7 ⁺ máxima admissível.	19
Tabela 3.2 - Restrições das unidades de isomerização em (m/m) %.	24
Tabela 3.3- Resultados da simulação relativos ao segundo cenário em (m/m) %.	24
Tabela 3.4- Resultados da simulação relativos ao terceiro cenário em (m/m) %.	25
Tabela 4.1- Cenário económico atual.	31
Tabela 4.2- Melhorias económicas do terceiro cenário.	31
Tabela 4.3- Energia consumida anualmente no terceiro cenário.	32
Tabela 4.4 - Discriminação de custos de investimento no terceiro cenário.	32
Tabela 4.5 - Amortização do capital no terceiro cenário.	33
Tabela 4.6- Melhorias económicas do quarto cenário.	33
Tabela 4.7- Energia consumida anualmente no quarto cenário.	34

Tabela 4.8 - Discriminação de custos de investimento no quarto cenário.	34
Tabela 4.9 - Amortização do Capital no quarto cenário.....	34
Tabela A.1- Especificações da composição da nafta química.....	41
Tabela B.1- Caracterização geral das três correntes em estudo.....	41
Tabela B.2- Composição específica de cada corrente em estudo.....	42
Tabela C.1- Especificações da gasolina.	43
Tabela C.2-Especificações da gasolina.	44
Tabela D.1- Especificações da coluna.	46
Tabela D.2- Resultados obtidos na simulação do <i>splitter</i> do segundo cenário.	48
Tabela D. 3- Resultados da simulação relativos à coluna no segundo cenário.	49
Tabela D.4-Resultados obtidos na simulação do <i>splitter</i> do terceiro cenário.....	50
Tabela D.5- Resultados da simulação relativos à coluna no terceiro cenário.....	51

Nomenclatura

FCO - Fábrica de Combustíveis

FAR - Fábrica de Aromáticos

FUT - Fábrica de Utilidades

FOB - Fábrica de Óleos Base

FLU - Fábrica de Lubrificantes

RVP - Reid Vapor Pressure

DIH - Deisohexanizador

DIP - Deisopentanizador

DP - Depentanizador

OSBL - Outside Battery Limits

C_{TBM} - Investimento bruto total (\$)

C_{DPI} - Investimento direto permanente (\$)

C_{TPI} - Investimento total permanente (\$)

C_{TCI} - Investimento total de capital (\$)

C_V - Custo da coluna vazia (\$)

C_{PL} - Custo de plataformas e escadas (\$)

C_P - Custos total da coluna (\$)

C_T - Custo da instalação de pratos (\$)

C_{BT} - Custo base de cada prato (\$)

N_T - Número de pratos

Letras Gregas

ρ – Massa volúmica (kg/m^3)

1. Introdução

A evolução tecnológica é constante e está presente nas mais diversas áreas, é um processo evolutivo e revolucionário, sendo determinada por uma conjugação de fatores económicos, sociais e culturais. Segundo Manuel Damásio [1], a tecnologia pode ser entendida como sendo a soma de um dispositivo, das suas aplicações, contextos sociais de uso e arranjos sociais e organizacionais que se constituem em seu torno. Por outro lado outros autores defendem um conceito que não limita a tecnologia como uma extensão da atividade humana mas sim como sendo uma simbiose entre o homem e a máquina.

Os grandes complexos industriais encontram-se em permanente atualização contrariando a inércia da evolução. Deste modo torna-se frequente a criação de parcerias entre as empresas e as instituições de ensino para que haja uma cooperação rentável para ambas as partes.

No âmbito do Mestrado em Engenharia Química do ramo de Otimização Energética na Indústria Química, será efetuado um estudo sobre a possibilidade de implementar, na Refinaria de Matosinhos, uma unidade de isomerização de gasolina leve.

1.1. Refinaria de Matosinhos

A Refinaria de Matosinhos encontra-se sediada em Leça da Palmeira, concelho de Matosinhos. Abrange uma área de aproximadamente 400 hectares e está ligada ao terminal para petroleiros no porto de Leixões. A figura 1.1 apresenta uma imagem panorâmica da refinaria [2].



Figura 1.1- Vista panorâmica da Refinaria de Matosinhos.

A refinaria tem na sua base de funcionamento cinco fábricas [2]:

- ✓ Fábrica de Aromáticos (FAR),
- ✓ Fábrica de Combustíveis (FCO),
- ✓ Fábrica de Lubrificantes (FLU),
- ✓ Fábrica de Óleos Base (FOB),
- ✓ Fábrica de Utilidades (FUT).

A tabela 1.1 apresenta a capacidade de produção anual em cada área da refinaria [2].

Tabela 1.1-Produção anual na Refinaria de Matosinhos.

Produção Anual (t/ano)	
Combustíveis	3 700 000
Óleos base	150 000
Aromáticos e solventes	440 000
Massa lubrificante	1 500
Parafinas	10 000
Betumes	150 000
Enxofre	10 000

O tipo e qualidade de produtos refinados, que são produzidos numa refinaria dependem do tipo de petróleo bruto usado como matéria-prima e das estruturas instaladas na refinaria.

O crude mais leve gera maiores quantidades de produtos refinados de maior valor, como a gasolina, combustível de aviação e gasóleo. O petróleo bruto mais pesado produz maiores quantidades de produtos de menor valor como o fuelóleo.

A configuração das refinarias na América do Norte está geralmente orientada para a produção de destilados leves como a gasolina, enquanto a configuração no resto do mundo é mais orientada no sentido da produção de produtos destilados médios como o gásóleo e o combustível de aviação. Além disso, existem algumas refinarias que estão configuradas para a produção de óleos base, nafta química e betumes.

As refinarias de *hydroskimming* executam essencialmente o processo de destilação atmosférica, reformação catalítica e tratamento de produtos intermédios, para a obtenção de produtos de maior valor [3].

A Refinaria de Matosinhos é um desses casos, trata-se de uma refinaria de *hydroskimming*, onde está presente uma grande variedade de derivados ou produtos aromáticos, essenciais para a indústria química e petroquímica, de plásticos, de têxteis, adubos, borracha, tintas e solventes [2].

1.2. Objetivo e Enquadramento do Trabalho

Como já foi referido anteriormente, a Refinaria de Matosinhos propôs, como tema de estudo, a implementação de soluções para valorização de gasolinas leves, centrando esse estudo na isomerização.

No foco desta análise estão três correntes, duas provenientes da Fábrica de Aromáticos e outra da Fábrica de Combustíveis. Essas correntes, atualmente, estão a ser incorporadas na nafta química. A produção de nafta química na refinaria tem como fim a venda para a indústria petroquímica mais especificamente a produção de polietileno de baixa e alta densidade.

Porém estas correntes demonstram grandes potencialidades, podendo ser inseridas num processo de isomerização que lhes iria proporcionar um aumento de octanagem que permite a incorporação na gasolina necessitando apenas de serem aditivadas.

A nafta química apresenta uma gama de índice de octanos entre os 60 e 80, por sua vez a gasolina tem forçosamente um índice de octano superior a 95 como é referido na legislação. Para inserir estas correntes na *pool* de gasolinas elas terão obrigatoriamente pelo menos um número de octanos que ronde os 86 porque os aditivos que são acrescentados à *pool* de gasolina antes de venda para atingir o RON

95 não pode ultrapassar o limites máximo legislado para não correr o risco do produto final perder rendimento.

Torna-se assim importante, para a Refinaria de Matosinhos, averiguar a rentabilidade de uma possível implementação da unidade de isomerização que iria conduzir a um aumento da octanagem das correntes tornando-as adequadas para a incorporação na *pool* de gasolinas. Tendo a gasolina um custo superior, o produto final é valorizado rentabilizando as correntes.

A figura 1.2 apresenta um esquema global das unidades, fornecido pela Refinaria de Matosinhos, que mostra a origem de cada corrente objeto da valorização.

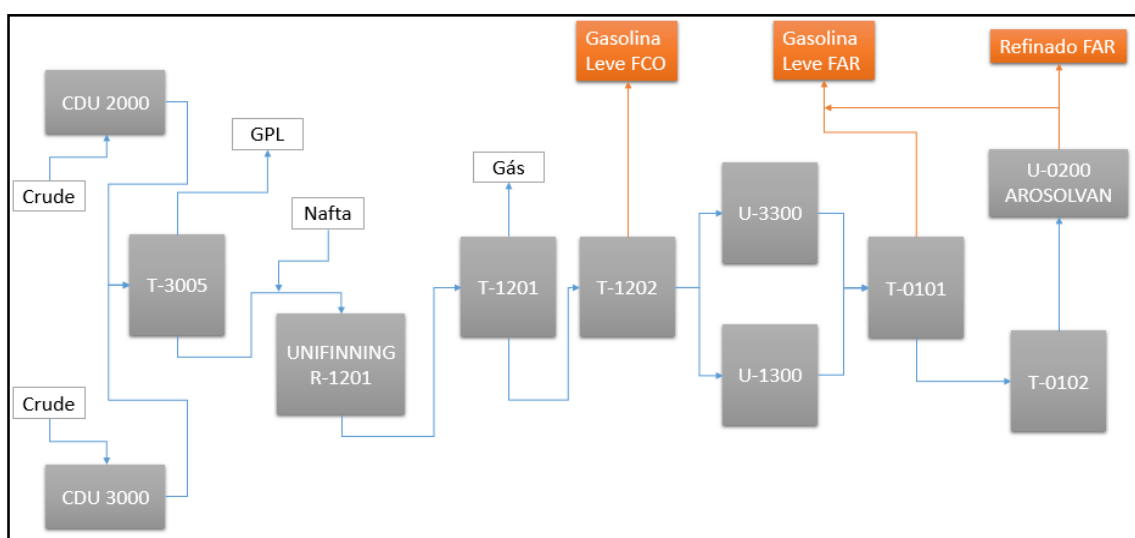


Figura 1.2- Esquema global das unidades.

As correntes avaliadas apresentam características muito distintas, isto deve-se principalmente à origem de cada uma delas.

A gasolina leve da Fábrica de Combustíveis provém da unidade de dessulfuração de gasolina pesada (“Unifinning” - 1200) que é uma unidade que remove, por via catalítica em atmosfera de hidrogénio, os compostos orgânicos de enxofre, oxigénio e azoto da corrente de gasolina pesada alimentada. Estes compostos são venenos para os catalisadores da unidade de reformação catalítica a jusante e daí a necessidade de remoção.

A gasolina leve, proveniente da FCO, é o produto de topo da torre de destilação T-1202 que se encontra entre a unidade de dessulfuração e a unidade de reformação catalítica.

Devido à sua composição rica em compostos mais leves, como C4, C5 e C6, esta corrente tem elevada tensão de vapor (RVP), condição que restringe o *blending* da nafta química, que não pode ultrapassar uma pressão de 15 psi.

Por outro lado tem a seu favor o reduzido teor em olefinas e C7⁺, podendo assim preencher os requisitos exigidos na nafta química e na isomerização de C5/C6.

A gasolina leve da Fábrica de Aromáticos é uma mistura de uma corrente proveniente da unidade de Pré-destilação (U-0100) e de uma pequena quantidade de refinado que é adicionada de modo a diminuir o RVP na corrente.

A U-0100 é alimentada com o reformado da reformação catalítica, produto proveniente da Fábrica de Combustíveis. Esta unidade é constituída por três colunas de destilação, das quais a torre de destilação T-0101 separa a fração de gasolina leve.

A corrente de gasolina leve da FAR tem na sua constituição C4, C5 e alguns C6, e apresenta como desvantagem o elevado teor em olefinas e elevado RVP.

O refinado da Fábrica de Aromáticos vem da unidade Arosolvan (U-0200) que trata o corte C6/C7 vindo da unidade de Pré-destilação (U-0100). Deste tratamento provém uma corrente de refinado alifático, que após lavagem com água, é usada na produção de solventes industriais de alifáticos (hexano, heptano, solvente de borracha, etc.) ou devolvida à refinaria como componente integrante de nafta química.

Das três correntes esta é a que levanta questões mais complexas, tem a si associada uma elevada quantidade de olefinas que prejudicaria qualquer tipo de isomerização porque se tratam de componentes muito reativos que provocam coqueificação no catalisador da reação de isomerização. A questão das olefinas vai de encontro também com a restrição definida nas especificações da nafta química, de 1,5% (v/v).

1.3. Organização da Dissertação

A dissertação está organizada em cinco capítulos.

O capítulo 1 explica o objetivo e enquadramento do trabalho

No capítulo 2 encontra-se o estado da arte que tem como propósito explicar qual a base científica do trabalho e expor as tecnologias a serem utilizadas e em que ponto evolutivo estas se encontram. Para melhor compreensão foi dividido em 2 subcapítulos, um que analisa a reação química de isomerização e outro que vai abordar a evolução do processo de isomerização para diferentes tipos de cargas.

O capítulo 3 torna-se o capítulo chave pois explica, de modo cronológico, os quatros cenários que foram desenhados para atingir os objetivos propostos, e o porquê de serem excluídos ou considerados como hipótese viável.

Após a análise anterior é efetuada a análise económica, capítulo 4, aos cenários possíveis de forma a verificar a praticabilidade da hipótese do ponto de vista de um investidor. São avaliados também os prós e contras de cada um.

No último capítulo, o quinto, são apresentadas as conclusões centrais retiradas de todo o estudo com as escolhas que se demonstraram mais eficazes e rentáveis para a otimização do processo.

2. Estado da Arte

Este capítulo baseia-se numa avaliação das diversas tecnologias disponíveis para definir um novo destino das correntes de modo a valoriza-las.

Diversas unidades de isomerização são aplicadas atualmente na indústria da refinação petrolífera, e existem outras a serem desenvolvidas ou ainda em estudo que podem constituir uma possibilidade fiável de melhoria para o processo.

2.1. Isomerização

A permanente evolução da tecnologia torna essencial, por parte das indústrias, a valorização máxima de todos os produtos. Por parte das refinarias de petróleo torna-se vital. Por esse motivo a isomerização mostra-se uma alternativa viável pois permite aumentar a octanagem de correntes de gasolina leve, aproveitando-as de um modo mais rentável.

Quimicamente, a reação de isomerização de gasolina leve converte parafinas lineares nos seus homólogos de cadeia ramificada cujos componentes são atómicamente os mesmos, mas dispostos numa estrutura geométrica e com propriedades físicas e químicas diferentes.

Na figura 2.1 estão algumas das principais reações de isomerização e o respetivo índice de octanos [4].

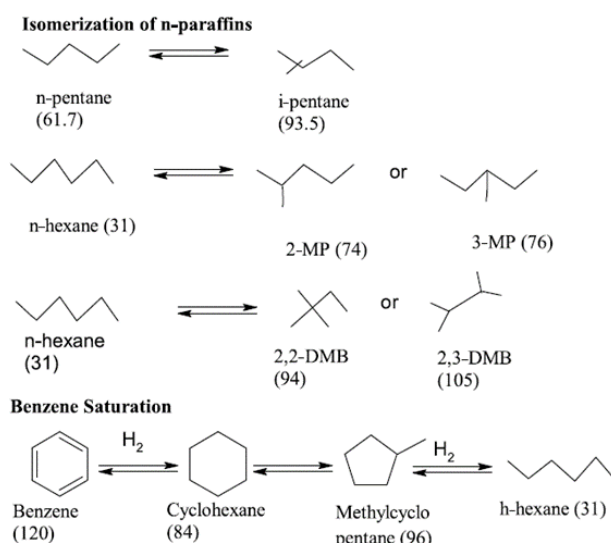


Figura 2.1 - Reações de isomerização.

A isomerização é um processo similar à reformação catalítica em que as moléculas são rearranjadas, mas ao contrário de reformação catalítica, a isomerização apenas converte parafinas normais para isoparafinas.

Existem inúmeros exemplos de reações de isomerização na indústria química de elevada importância.

A isomerização é uma reação reversível e ligeiramente exotérmica, equação 2.1.



Na isomerização as reações são de equilíbrio químico e, portanto reversível. A proporção de equilíbrio de produtos e reagentes depende da temperatura e pressão de reação. Temperaturas mais baixas favorecem a ramificação, logo as reações de isomerização ocorrem a temperaturas que variam entre 95 e 205°C.

Quando as temperaturas são relativamente baixas, torna-se necessária a adição de um catalisador com atividade suficiente para favorecer a reação acelerando processo.

Os catalisadores utilizados nos processos de isomerização têm por base platina. Alguns tipos de catalisadores requerem uma adição contínua de pequenas porções de cloretos orgânicos de forma a manter a atividade catalítica na reação elevada. Ao incluir cloretos orgânicos no processo de isomerização, ocorre a sua conversão em ácido clorídrico, obrigando a que a alimentação da unidade seja isenta de água e outras fontes de oxigênio, evitando desativação catalítica e potenciais problemas associados à corrosão do equipamento. Pode-se recorrer a outro tipo género de catalisadores que contêm platina suportada por um óxido metálico. Estes catalisadores têm uma atividade superior à convencional de zeólitos utilizados na isomerização e podem ser regenerados. O ciclo de vida de um catalisador é normalmente de três anos [5]. Outro género de catalisadores podem ser integrados na reação de isomerização, recorrendo à adsorção por peneiros moleculares, opção indicada quando a alimentação é saturada com água à temperatura ambiente.

Os catalisadores originais para a isomerização de parafinas eram de cloreto de alumínio mas há muito que têm sido progressivamente substituídos. Atualmente existem dois grandes grupos de catalisadores, os que têm por base a alumina clorada e a zircónia sulfatada. Os catalisadores devem conter uma função ácida e outra metálica, por esse motivo todos eles contêm platina.

Os catalisadores que pertencem ao grupo da zircónia sulfatada são menos ativos, porém toleram mais facilmente gases de *makeup* ricos em compostos oxigenados o que elimina a necessidade de secadores. São também totalmente regeneráveis usando um simples processo de oxigenação, apresentando assim uma longa duração.

Os catalisadores de alumina clorada são os catalisadores mais ativos, o que significa que eles podem operar com as baixas temperaturas que favorecem a ramificação. No entanto, estes catalisadores são permanentemente desativados por compostos oxigenados, por isso são necessários secadores de alimentação e gás *makeup* para retirar a água presente nessas correntes. Necessitam de um promotor de halogeneto para manter uma elevada atividade. É também necessário um purificador cáustico para neutralizar o ácido clorídrico, resultando no gás de escape. Estes catalisadores não são regeneráveis.

Antigamente, os zeólitos foram amplamente utilizados como catalisadores, mas não são tão comuns hoje em dia. Apresentam baixa atividade, por isso, devem operar a temperaturas mais elevadas, o que resulta em menor octanagem. No entanto, não são permanentemente desativados pela água ou outros compostos oxigenados e são totalmente regeneráveis. Para determinadas condições específicas, os catalisadores zeolíticos ainda podem ser uma boa escolha.

Em relação ao hidrogénio, este não participa na estequiometria das reações de isomerização, mas é necessário para suprimir reações colaterais indesejáveis, tais como desidrogenações e coqueificação. Há um pequeno mas inevitável consumo de hidrogénio, devido à saturação de todas as ligações das olefinas e aromáticos presentes na alimentação. A relação hidrogénio/hidrocarbonetos está dependente do tipo de catalisador e da composição de alimentação, e determina se é necessário utilizar um compressor de reciclagem de hidrogénio.

A isomerização de nafta química desempenha um papel de elevada relevância nas refinarias de petróleo tanto para aumentar o número de octanos na gasolina como para controlo do teor em benzeno. Com os limites atualmente impostos no teor de olefinas na gasolina e na concentração de benzeno, a composição parafínica do produto da isomerização torna o *blending* dos componentes da gasolina muito apelativo. Este processo promove um elevado aumento da octanagem, por exemplo enquanto o n-pentano apresenta um RON de 61,7 o do isopentano é de 92,3.

2.2. Unidades de Isomerização

As correntes de gasolina leve e refinado, provenientes da refinaria de Matosinhos, são predominantemente constituídas por componentes C5, C6 e C7⁺, estando também presentes alguns C4, mas maioritariamente de cadeia linear no entanto os componentes iso-parafínicos têm uma elevada octanagem e são ideais para constituírem a de alimentação do *blending* de gasolinas.

Para essa mistura ser possível e a refinaria obter uma maior rentabilidade serão aplicados processos de isomerização. Neste caso em concreto os processos que serão explorados são os referentes à isomerização de C5/C6 e de C7.

A isomerização de componentes C5/C6, a mais comum nas refinarias, trata correntes com reduzidos valores de componentes C7⁺, nunca podendo ultrapassar os 2%. Neste processo, de isomerização catalítica, os componentes C7⁺ são na sua maioria craqueados conduzindo a uma diminuição de sítios ativos para a reação ocorrer. Para além disso os C7⁺ aceleram o envelhecimento do catalisador devido à coqueificação que acompanha as reações de craqueamento. O craqueamento afeta o rendimento da isomerização e simultaneamente os componentes C7⁺ que não são craqueados vão diminuir o número de octanos do isomerizado final.

Para casos menos comuns, com correntes ricas em componentes C7⁺, surgiu recentemente um novo processo de isomerização que permite que as correntes de alimentação tenham elevado teor destes componentes.

De seguida serão pormenorizadamente descritos os dois processos.

2.2.1. Processo isomerização C5/C6

Existem uma variedade de tipos de unidades de isomerização de gasolina leve e a sua escolha recai sobre a que melhor abrange o tipo de alimentação da unidade, a octanagem desejada e o investimento necessário por parte da empresa.

O processo de isomerização de C5/C6 é o mais comumente visto nas refinarias para o aumento de octanagem das correntes de gasolina leve. São várias as empresas que apresentam soluções para unidades de isomerização deste género, o exemplo que é apresentado é o Isomalk-2SM da empresa licenciadora GTC Technology.

O Isomalk-2SM mostra-se um grande rival aos processos mais usados pelas indústrias de refinação de petróleo para a mesma finalidade, sendo uma das suas vantagens a gama de temperatura a que opera entre 120 e 180.

Na configuração das refinarias convencionais os C7⁺ estão distribuídos pela isomerização de C5/C6 e pela reforma catalítica, porém estes componentes têm um elevado fator-x, este parâmetro é definido pela seguinte equação:

$$\text{FatorX} = \%(m/m) \text{ benzeno} + \%(m/m) \text{ componentes C6 nafténicos} \\ + \%(m/m) \text{ componentes C7}^+$$

Desta forma é possível quantificar o grau de concentração de C7⁺ na alimentação da unidade de isomerização. Quando maior for o fator-x maior será a redução do rendimento dos produtos desejados e menor será o RON do produto final e formando-se elevadas quantidades de benzeno indesejáveis.

Na figura 2.2 está apresentada a unidade Isomalk-2SM [6].

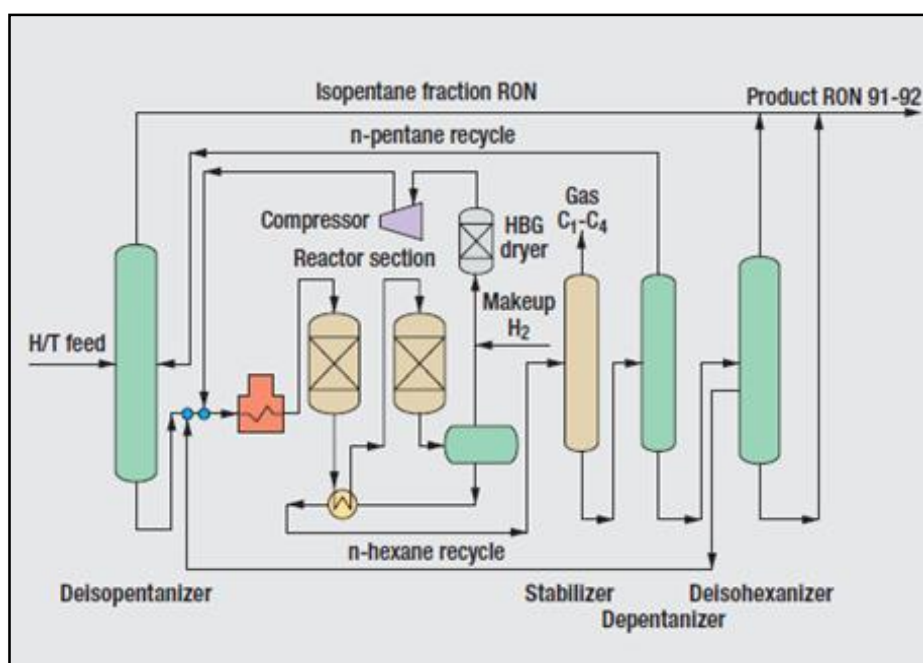


Figura 2.2 - Unidade Isomalk-2SM.

Isomalk-2SM é uma tecnologia de isomerização em fase de vapor. A nafta química primeiramente passa, se necessário, por um processo de dessulfurização para atingir uma composição da corrente de entrada do reator de isomerização mais adequada, reduzindo o teor de enxofre para um valor que não deve ultrapassar os 2 ppm.

A montante do bloco de isomerização encontra-se um deisopentanizador (DIP), uma coluna de destilação que tem como objetivo a remoção do isopentano presente na corrente de carga da unidade. Este componente é já um isómero logo só iria alterar o equilíbrio da reação diminuindo o rendimento da unidade.

O bloco correspondente à isomerização inclui dois reatores de leito fixo, no primeiro reator está presente um catalisador metálico que terá como função hidrogenar o benzeno e as olefinas. No segundo reator ocorre a reação de isomerização onde as parafinas de cadeia comum são isomerizadas.

Entre os dois reatores encontra-se um permutador, presente devido a uma perspetiva de integração energética do processo. A corrente de saída do primeiro reator é arrefecida antes de alimentar o reator a jusante e simultaneamente a corrente que irá alimentar o estabilizador é aquecida, otimizando assim a energia da unidade.

Após isomerizada, extrai-se da corrente o hidrogénio nela presente. De seguida esse hidrogénio é reciclado através de um processo de secagem e compressão, de forma a poder voltar a ser inserido nos reatores. Se necessário por vezes é injetado hidrogénio de compensação no sistema.

O estabilizador tem como função retirar os componentes mais leves, C4-, que estão a aumentar o RVP do produto final. Através da destilação *flash* os gases são retirados pelo topo diminuindo assim a tensão de vapor.

Após o sistema de bloco correspondente ao processo de isomerização da gasolina leve estão instalados um depentanizador (DP), e um deisohexanizador (DIH) respetivamente por esta ordem.

A coluna do depentanizador efetua duas importantes tarefas, reciclar o n-pentano restante no isomerizado para ele ser novamente incluído na alimentação da isomerização e possibilitar a separação da fração de hexano que alimenta a coluna seguinte (DIH).

A coluna do deisohexanizador obtém como produto final iso-hexano que é enviado para o tanque de *blending* de gasolina e reenvia para a corrente de alimentação do processo de isomerização uma corrente rica em n-heptano que não foi isomerizado.

Este processo consegue atingir um rendimento de 98% em que a corrente de saída apresenta um índice de octanos de 92 [7].

2.2.2. Processo de isomerização C7

A isomerização de hidrocarbonetos com cadeia superior a sete carbonos torna-se um problema grave quando aplicado a unidades de isomerização que tratam maioritariamente C5 e C6. A percentagem de C7⁺ que pode estar presente na alimentação da unidade não pode ultrapassar os 2%.

Por este motivo a empresa licenciadora GTC Technology desenvolveu recentemente uma tecnologia que visa superar esta restrição. O novo processo é o Isomalk-4SM e o seu *flowsheet*, fornecido pela empresa licenciadora, é apresentado na figura 2.3.

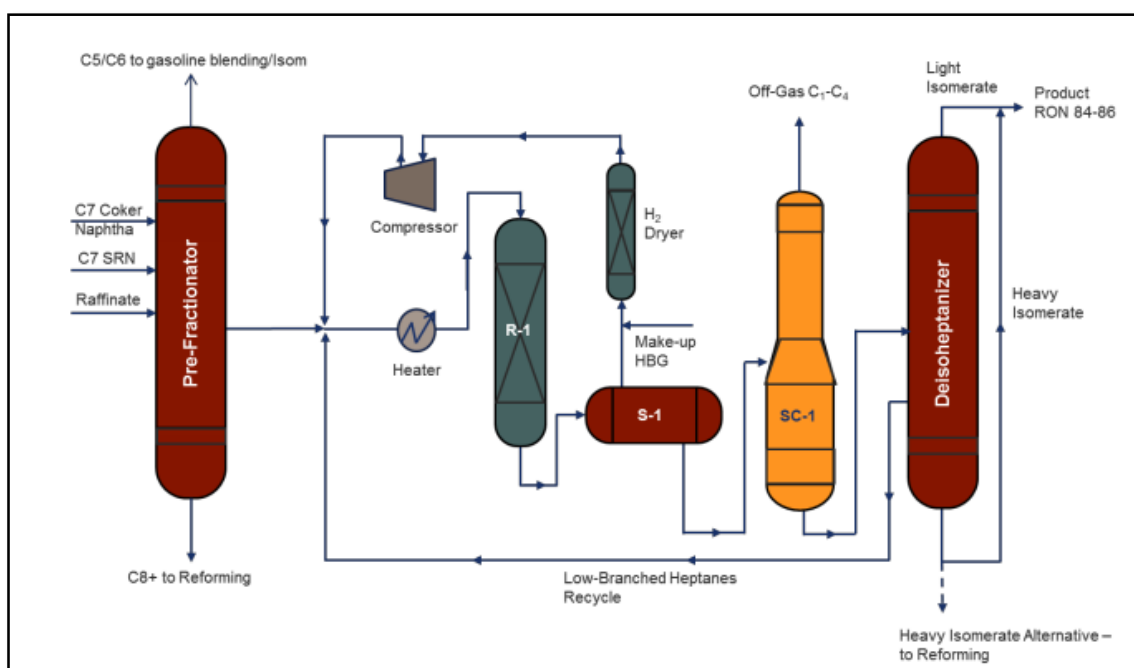


Figura 2.3 - Unidade Isomalk-4SM.

A unidade Isomalk-4SM é uma tecnologia de isomerização de parafinas C7 a baixas temperaturas.

O processo inovador licenciado pela GTC Technology Corporation permite assim contornar a questão da presença de C7⁺ visto que permite a sua isomerização obtendo um produto com baixo RVP e com um RON próximo do 86.

A aplicação do Isomalk-4SM permite às refinarias valorizar ao máximo as correntes de gasolina leve e minimizar o craqueamento e a formação de benzeno.

Ao incorporar a tecnologia do Isomalk-4SM numa refinaria esta beneficia de 2,1% (m/m) de aumento no rendimento geral da gasolina, um aumento superior a 1,5 do valor do RON das correntes finais e em geral diminuição de quantidades de aromáticos e benzenos. Todos estes benefícios ocorrem em comparação com outros processos, isomerização de C5/C6 e reformação catalítica.

O catalisador utilizado para esta unidade é o SI-4TM tem elevadas taxas de conversão e atinge o equilíbrio térmico a baixas temperaturas. O SI-4TM exibe uma atividade superior em conjugação com estabilidade, simplicidade e segurança de operação.

A tecnologia do Isomalk-4SM inclui:

- Capacidade do processo de produzir uma corrente com RON de 86;
- Baixos custos de operação;
- Catalisador regenerável com elevada tolerância a impurezas e água;
- Não necessita de tratamento por adição de cloro ou compostos cáusticos, evitando a produção de subprodutos;
- Rendimento superior a 93%;
- Tempo de vida do catalisador SI-4TM entre os 8 e 10 anos.

Em termos processuais, a corrente de alimentação passa por uma coluna de fracionamento de modo que os C7 sejam maioritariamente enviados para a unidade de isomerização. Tal como na unidade Isomalk-2SM, a corrente é aquecida antes de ser isomerizada. Nesta unidade só existe um reator de isomerização, não sendo necessário o reator correspondente à hidrogenação das olefinas e benzeno pela sua reduzida concentração nas correntes.

A reciclagem de hidrogénio ocorre de modo semelhante à da unidade de isomerização de C5/C6.

Após o estabilizador a unidade Isomalk-4SM possui um deisoheptanizador com o objetivo de retirar os heptanos que não isomerizaram e reciclá-los ao reator de isomerização, sendo a corrente restante incorporada na *pool* de gasolinas.

Apesar de todas as mais-valias que este processo apresenta, a ele estão também ligadas duas incertezas, uma quanto à sua aplicabilidade visto que se trata de uma unidade que ainda não foi instalada em nenhuma refinaria, a outra é relativa ao seu investimento que tem uma incerteza de 50%.

3. Alternativas Processuais

Neste capítulo vai ter lugar a apresentação de diversos cenários que demonstram ser adequados para integrarem a solução para a questão levantada por este estudo. Serão então postos em destaque todas as vantagens e desvantagens de cada um deles.

A proposta colocada pela Refinaria de Matosinhos é a de valorização das três correntes, como já foi referido anteriormente. Na averiguação das hipóteses é necessário ter em atenção as principais restrições visíveis inicialmente, o teor em olefinas na *pool* da nafta química que não pode ser superior a 1,5% (v/v) e o teor de C7⁺ na alimentação do Isomalk-2SM não poder ultrapassar os 2% (m/m). A importância destas ressalvas centram-se no fato dos principais destinos das correntes serem a *pool* de nafta química ou a unidade de isomerização para valorização das correntes antes de serem incorporadas na *pool* de gasolinas.

3.1. Primeiro Cenário

Numa primeira análise das correntes que foram apresentadas pela Refinaria de Matosinhos, foi estudada a possibilidade de trabalhá-las de forma a ser necessário apenas instalar uma unidade de isomerização de C5/C6, tornando todo o estudo mais simplificado e rentável minimizando o investimento.

Posto isto, para averiguar a situação recorreu-se à ferramenta de programação linear existente no aplicativo Excel em que a função objetivo e as suas restrições são equações lineares.

Na sua base estão balanços de massa às três correntes e a introdução de duas restrições. Uma das restrições é a percentagem de C7⁺ na corrente de alimentação da isomerização que não pode ultrapassar os 2% (m/m) sob pena de prejudicar a unidade de isomerização. A outra restrição é referente à quantidade de olefinas que a *pool* de nafta química pode suportar, sendo esse valor 1,5% (v/v), quantidade essa estipulada de modo a cumprir requisitos de venda à indústria. Existe ainda outra restrição não quantificável, a tensão de vapor RVP que, por esse motivo, não pode ser introduzida no processo matemático de otimização.

A corrente de gasolina leve da FCO apresenta quantidades vestigiais de olefinas e componentes $C7^+$ sendo eles 0% (v/v) e 0,38% (m/m) respectivamente não causando assim qualquer condicionamento no processo.

Já a corrente de gasolina leve da FAR apresenta elevadas quantidades de ambos os componentes, cerca de 34% (m/m) de $C7^+$ e 2,6% (v/v) de olefinas. O refinado proveniente da FAR tem uma composição mais crítica para este estudo, 50% (m/m) de $C7^+$ e 3,49% (v/v) de olefinas.

Postas estas limitações, a opção escolhida para solucionar esta questão consiste na diluição das correntes encaminhadas da Fábrica de Aromáticos com a corrente da Fábrica de Combustíveis, visto que esta apresenta todas as condições necessárias para tal efeito.

Na figura 3.1 está apresentado um esquema representativo do exercício de programação linear, demonstrando a divisão das correntes de forma a cumprir as especificações.

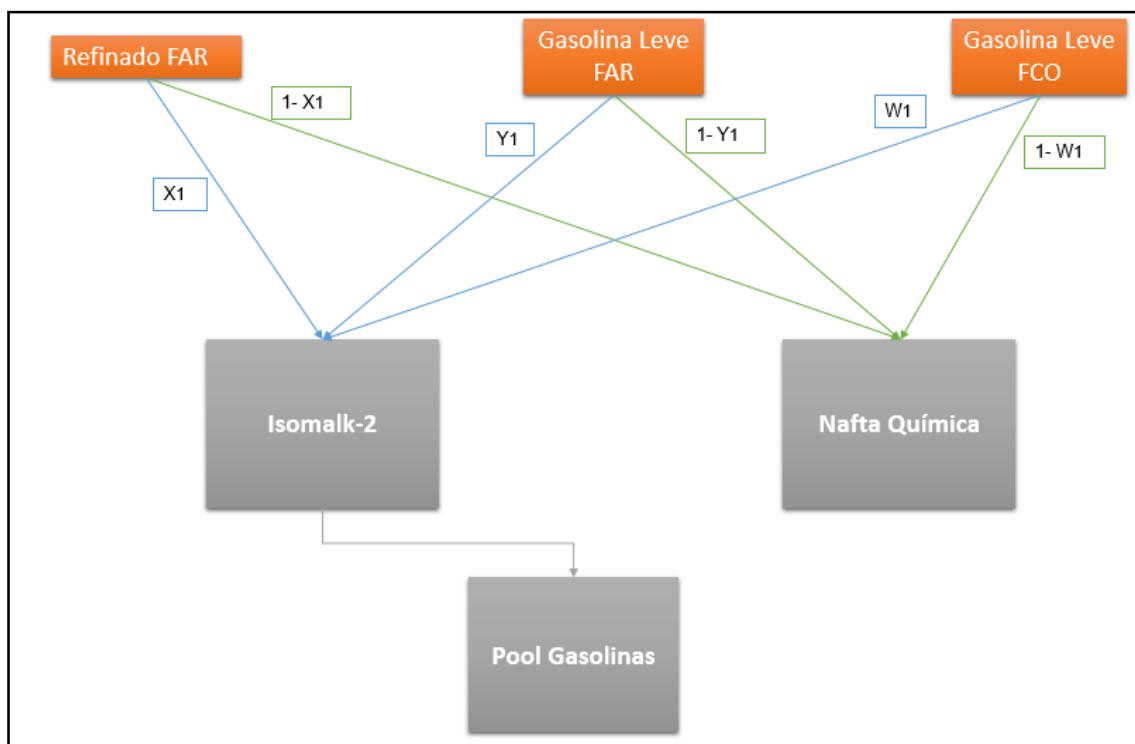


Figura 3.1- Esquema ilustrativo do primeiro cenário.

Na figura, X_1 , Y_1 e W_1 referem-se à fração de cada uma das correntes que iria ser conduzida para a unidade de isomerização, Isomalk-2SM. Quanto às frações $1-X_1$, $1-Y_1$ e $1-W_1$ trata-se da porção que será enviada para a nafta química.

Através da ferramenta de programação linear pode-se concluir que com as características destas correntes é impossível cumprir ambas as restrições, sendo que uma seria sempre violada. O caudal de gasolina leve da FCO não é suficiente para diluir os componentes indesejados no processo. O refinado da FAR tem um caudal muito elevado e com os elevados teores em C7⁺ e olefinas torna impossível o resultado ambicionado.

Uma análise de sensibilidade aos resultados permitiu aferir essas conclusões. Na tabela 3.1 confirma-se a impossibilidade em maximizar a fração das três correntes a enviar para a isomerização, cumprindo a restrição de C7⁺ da corrente que alimenta a unidade de isomerização de C5/C6 e em simultâneo cumprindo o valor máximo de olefinas que podem ser enviadas para a pool de nafta química.

%C7 ⁺	%Olefinas	Fração de cada corrente enviada para Isomalk-2 SM		
		Gasolina Leve FAR	Refinado FAR	Gasolina Leve FCO
2	3,6	0,34	0	1
5	3,7	0,91	0	1
9	3,8	1,00	0,24	1
10	3,8	1,00	0,31	1
19	1,5	0,975	1	0,975

Tabela 3.1- Fração máxima de cada corrente a alimentar à Isomalk-2SM em função da %C7⁺ máxima admissível.

Se a restrição de C7⁺ for respeitada, 2% (m/m), o conteúdo em olefinas que vai para a pool da nafta química será mais do que o dobro, 3,6% (v/v), do legalmente exigido pelo cliente, Repsol Polímeros, e sendo este componente muito reativo tem de ser cumprido escrupulosamente sob pena de o processo do cliente ficar comprometido.

Se, pelo contrário, se procurar cumprir o teor máximo de olefinas na *pool* da nafta química, a fração de C7⁺ na corrente que alimenta o Isomalk-2SM viola o máximo permitido em 9,5 vezes.

Logo após a avaliação de otimização, o primeiro cenário planeado é assim excluído como possível solução.

3.2. Segundo Cenário

Excluída a primeira opção, foi feita uma investigação mais pormenorizada, sendo encontrada uma hipótese recente e inovadora, um processo de isomerização de hidrocarbonetos com cadeias mais extensas, superiores a sete carbonos, apresentada pela mão da empresa licenciadora *GTC Technology*.

Este processo revelou-se como uma possível alternativa para o aumento de índice de octanos, por numa primeira análise ser compatível com o género de correntes que iriam ser tratadas.

A empresa GTC apresenta uma solução generalista para as refinarias, solução ilustrada na figura 3.2, esquema fornecido pela empresa licenciadora.

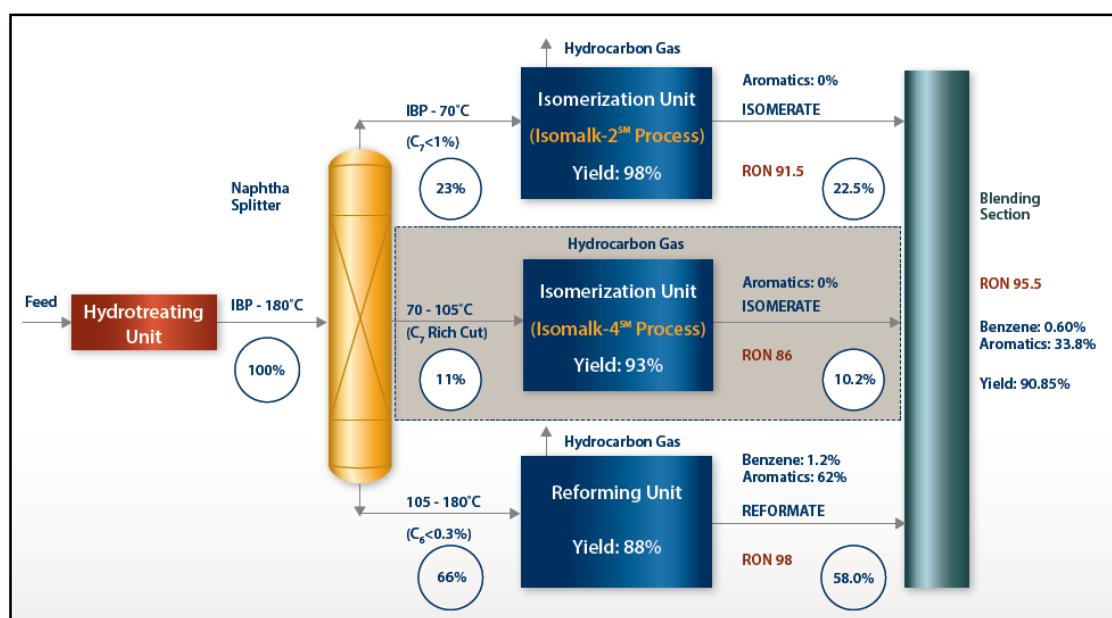


Figura 3.2- Solução genérica fornecida pela *GTC Technology*.

A solução genérica da figura 3.2 consiste em separar uma corrente de gasolina leve em três correntes através de um *splitter*, uma de topo para ser tratada numa unidade de isomerização de C5/C6, um corte a meio que irá constituir a alimentação de uma unidade de isomerização de C7+, e uma de fundo que será enviada para uma unidade de reforma catalítica. As correntes finais de cada unidade serão todas incorporadas na *pool* de gasolinas.

Esta alternativa generalista não se enquadra totalmente na realidade da Refinaria de Matosinhos, visto que as correntes mais pesadas oriundas da fábrica de aromáticos a

serem valorizadas já passaram pela unidade de reformação catalítica, sendo por isso despropositado que uma parte volte a ser inserida nessa unidade, já que iriam deslocar o equilíbrio das reações reversíveis nessa unidade no sentido da formação dos reagentes não apresentando qualquer mais-valia para o processo pois teria como consequência uma diminuição do RON no efluente da reformação.

Desta forma, para as correntes em causa neste estudo, serão apenas relevantes a corrente de topo e o corte de C7⁺.

Deste modo foi formulado um novo cenário, mais enquadrado com a realidade da Refinaria de Matosinhos, como demonstra o diagrama apresentado na figura 3.3.

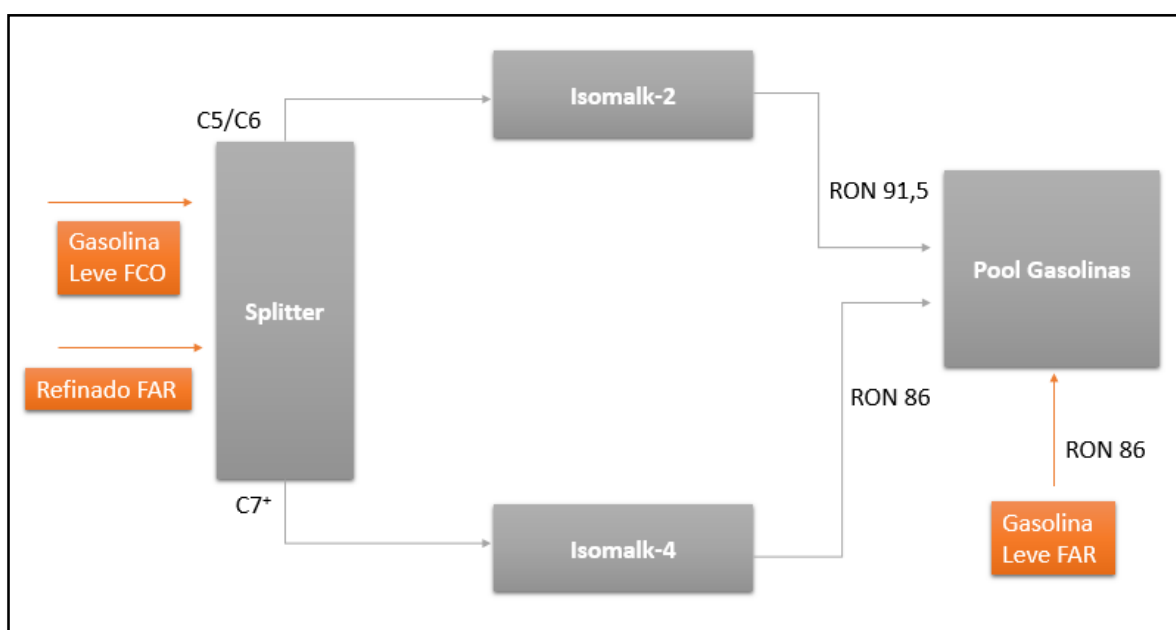


Figura 3.3 - Esquema ilustrativo do segundo cenário.

Para materializar esta hipótese seria necessário a implementação de duas unidades de isomerização e uma coluna prévia para separar os componentes.

A primeira opção tomada neste cenário foi dirigir a corrente de gasolina leve da FAR diretamente para a pool de gasolinas. O principal motivo para tomar esta decisão é o facto do índice de octanos desta corrente ser de 86, valor aceitável para integrar a *pool* de gasolinas visto que depois será aditivada para atingir um RON de 95.

O Decreto-Lei nº 142 / 2010, de 31 de Dezembro de 2010 reúne as especificações dos combustíveis num documento tendo em vista facilitar a consulta por parte de agentes económicos e processuais. Esta legislação discrimina a composição da gasolina Euro Super, ver anexo C.

Considerando os parâmetros mais relevantes, a gasolina leve da FAR tem na sua constituição 2,6% (v/v) de olefinas, e constata-se que na legislação o valor máximo de olefinas na gasolina 95 é de 18% (v/v) logo cumpre a legislação.

Relativamente à quantidade de aromáticos, esta corrente contém cerca de 0,02% (v/v), valor vestigial muito afastado do máximo permitido, 35% (v/v).

Relativamente à tensão de vapor, através de informações fornecidas pela Refinaria de Matosinhos, a corrente de gasolina leve proveniente da Fábrica de Aromáticos não apresenta qualquer risco.

O *splitter* tem a função, como o nome indica, de separar a mistura das outras duas correntes, Gasolina Leve da fábrica de Combustíveis e Refinado da Fábrica de Aromáticos, em dois cortes, o de topo rico em C5/C6 que será a carga do Isomalk-2SM, e a corrente de fundo rica em C7 que será o corte de alimentação ao Isomalk-4SM. No anexo D encontram-se os resultados do dimensionamento da coluna de pratos para este cenário. A corrente de fundo não está sujeita a limite máximo no teor em C7⁺ na corrente de alimentação.

Após a isomerização de ambas as unidades, as correntes resultantes seriam adicionadas à *pool* das gasolinas, juntamente com a corrente de Gasolina Leve da Fábrica de Aromáticos.

Esta hipótese, apesar de se mostrar viável para alcançar os objetivos propostos, é uma possibilidade mais dispendiosa, pois implica a implementação de uma unidade de separação e de duas unidades de isomerização. Posto isto, avançou-se para uma nova possibilidade que se demonstrasse mais rentável para a Refinaria de Matosinhos, sem nunca descartar na totalidade esta opção.

3.3. Terceiro Cenário

Após alguma reflexão, entre as partes interessadas, elaborou-se o terceiro cenário, uma possibilidade que à primeira vista, do ponto de vista económico, se mostra mais apelativa e que é apresentada na figura 3.4.

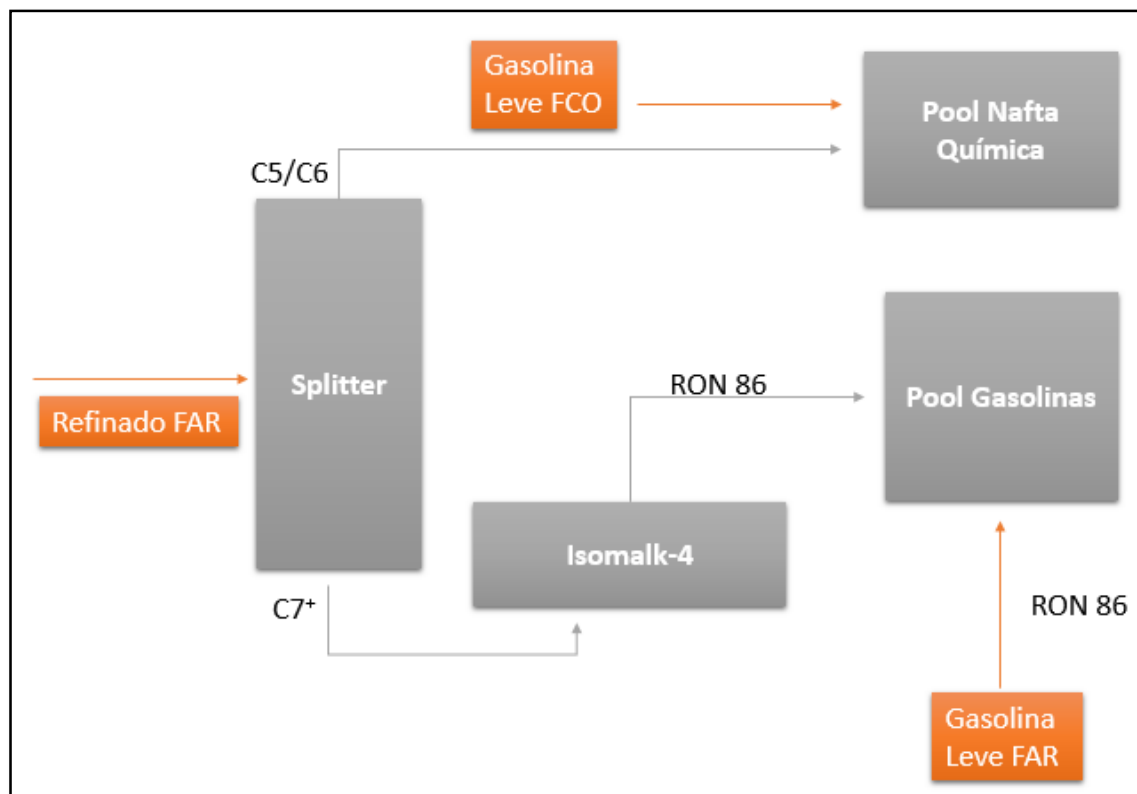


Figura 3.4- Esquema ilustrativo do terceiro cenário.

Nesta hipótese, a gasolina leve da FAR continua, como no cenário anterior, a ser inserida diretamente na *pool* de gasolinas.

A corrente de gasolina leve proveniente da FCO não alteraria o seu curso, continuando assim a ter como fim a nafta química ou a produção de solventes industriais alifáticos. A corrente que resta é proveniente da refinação da FAR e será valorizada através de isomerização, após passar no *splitter*. A unidade de separação terá como função separar os componentes mais leves, ricos em C5/C6, que serão enviados para a nafta química e os componentes mais pesados constituídos principalmente por C7⁺ que serão isomerizados pela unidade Isomalk-4SM, ficando assim a corrente habilitada para ser carga à *pool* de gasolinas. No anexo D é apresentado o dimensionamento do *splitter* a ser implementado para tal propósito.

Após analisada esta hipótese contactou-se a empresa licenciadora *GTC Technology* para obter informações relativas às especificações das unidades que seriam instaladas como também o preço a elas associado tendo em vista o estudo económico para avaliar a viabilidade do projeto.

Feito o contacto com a empresa obtiveram-se as especificações de diversos parâmetros. Na tabela 3.2 apresentam-se as restrições às unidades de isomerização fornecidas pela *GTC Technology*.

Tabela 3.2 - Restrições das unidades de isomerização em (m/m) %.

Componentes	Unidades <i>GTC Technology</i>	
	Isomalk – 2 SM	Isomalk – 4 SM
%C4 ⁺	Recomendado entre 1 -2%	-
%C7 ⁺	Recomendado entre 1 -2%	-
%C1 - C6	-	Recomendado até 2%
%C8 ⁺	-	Recomendado até 2%
Olefinas	Não mais de 0,5%	Não mais de 0,5%

O valor máximo de olefinas não pode ser ultrapassado. Este componente é muito reativo e introduzi-lo nas unidades de isomerização levaria à desativação do catalisador através da coqueificação que provocaria.

Quanto às restantes restrições dos componentes a empresa *GTC Technology* recomenda estes valores para se obter um RON otimizado na corrente de saída das unidades de isomerização, mas valores superiores não deverão ter impacto no tempo de vida do catalisador.

Para ser possível uma análise coerente, a partir dos resultados obtidos na simulação do *splitter*, calcularam-se os parâmetros restritivos das correntes de saída. As tabelas 3.3 e 3.4 apresentam esses resultados.

Tabela 3.3- Resultados da simulação relativos ao segundo cenário em (m/m) %.

Composições das correntes de alimentação às isomerizações					
Corrente de Topo (Isomalk-2 SM)			Corrente de Fundo (Isomalk-4 SM)		
C4-%	C7+-%	Olefinas	C1-C6%	C8+-%	Olefinas
1,4%	0,2%	0,5%	10,7%	18,5%	5,1%

Tabela 3.4- Resultados da simulação relativos ao terceiro cenário em (m/m) %.

Composições das correntes de alimentação à isomerização		
Corrente de Fundo (Isomalk-4SM)		
C1-C6%	C8+%	Olefinas
2%	20,6%	5,7%

A unidade de separação, no segundo cenário, obtém como produto de fundo uma corrente rica em C1/C6, rica em C8⁺ e em olefinas violando os valores máximos recomendados pela *GTC Technology* à entrada do Isomalk-4SM. O parâmetro referente às olefinas poderia ser solucionado com a opção adotada de seguida para o terceiro cenário, porém as outras restrições eram infringidas. A corrente de topo não apresenta qualquer impedimento ao processo.

No caso do terceiro cenário existem duas restrições que não estão a ser cumpridas, as olefinas que têm um valor de 5,7% quando o máximo obrigatório é 0,5% e os C8⁺ que apresentam um valor muito superior ao requerido. A única restrição imposta para a inserção da corrente de topo na pool da nafta química é a percentagem de olefinas, que como se averiguou na simulação é de 1,5% (v/v) valor que ainda está dentro dos limites exigidos pela Repsol Polímeros.

Ao contrário do caso anterior não é necessário excluir este cenário. Quanto ao teor de C8⁺ na corrente de fundo 15,4% são isoparafinas que apresentam um elevado índice de octanos, e como a restrição aos C8⁺ se prende com a diminuição do RON não existiria qualquer entrave à sua introdução na unidade de isomerização.

Relativamente às olefinas foi estudada a possibilidade de instalar um sistema para proceder à sua remoção. Para tal propõe-se a instalação de duas torres de argila, gémeas, após a coluna de separação, *splitter* e antes da unidade de isomerização, como mostra a figura 3.5.

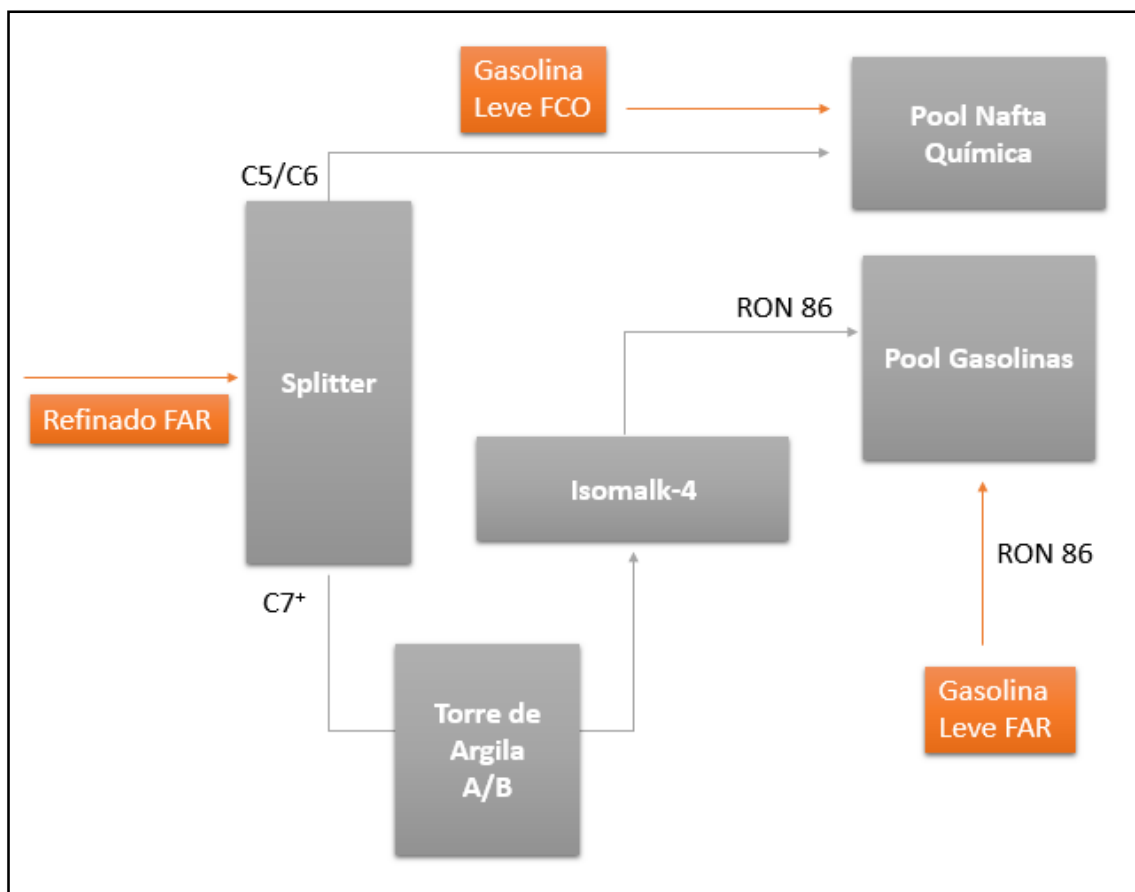


Figura 3.5 - Esquema ilustrativo do terceiro cenário com torres de argila.

Através desta opção estaria ultrapassado o principal obstáculo deste cenário, o excesso em olefinas na alimentação à Isomalk-4SM. A torre de argila é um reator que irá permitir que as olefinas reajam e fiquem retidas nesta etapa. Como a saturação da argila se dá com uma rapidez elevada quando comparado com a regeneração do catalisador, é necessária a colocação de duas colunas gêmeas para quando a argila de uma estiver a ser substituída a outra se encontrar em operação, nunca pondo em risco o normal funcionamento do processo.

De forma a existir uma alternativa processual como termo de comparação na análise financeira do projeto foi estudado um quarto cenário apresentado de seguida.

3.4. Quarto Cenário

Depois de todas as condições impostas no processo foi elaborada esta hipótese final que tem como objetivo apresentar uma proposta que apesar de não tratar todas as correntes tem à partida um custo de investimento menos elevado.

Tendo em conta as características favoráveis da corrente de gasolina leve da Fábrica de Combustíveis para ser inserida numa unidade de isomerização foi estruturado o último cenário que está representado na figura 3.6.

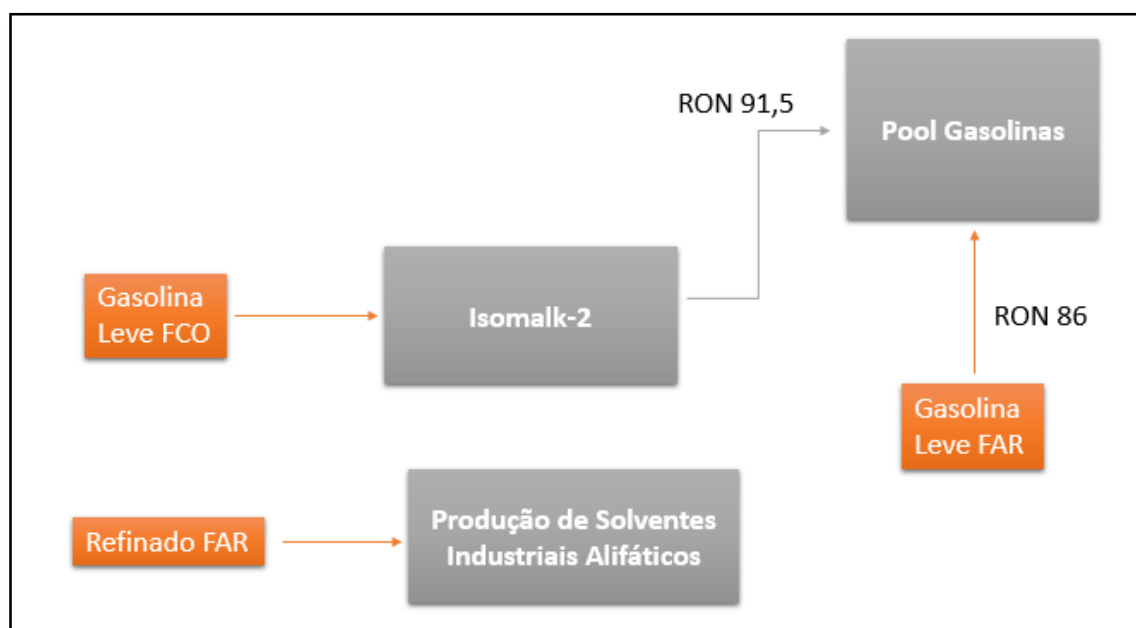


Figura 3.6- Esquema ilustrativo do quarto cenário.

A opção de enviar a gasolina leve da FAR diretamente para a pool de gasolinas manter-se-ia como foi justificado no terceiro cenário.

Entre as duas correntes restantes constata-se que o que inviabiliza a isomerização é a composição do refinado da FAR, que viola as restrições das unidades de isomerização. Mesmo efetuando a pré separação, as olefinas iriam ficar concentradas na corrente de fundo não sendo possível enviá-la nem para o Isomalk-4SM nem para a *pool* de nafta química. Por estes motivos esta corrente continuaria a ter o mesmo destino que atualmente, ou seja usar na produção de solventes alifáticos ou a incorporação na *pool* de nafta química não fazendo qualquer alteração nesse setor.

Sendo assim só resta a corrente de gasolina leve da FCO que irá ser a carga à unidade de isomerização, Isomalk-2SM.

Esta corrente cumpre todas as especificações fornecidas pela empresa licenciadora, as percentagens de C4⁻ e C7⁺ são inferiores à gama recomendada, 1 a 2%, e não tem olefinas na sua constituição.

Apesar de não ser a opção ideal, visto que não abrange a valorização de todas as correntes, constata-se que é a opção que necessita de um investimento inicial menos elevado.

No seguinte capítulo são abordados os dois cenários de uma perspetiva económica para averiguar se estes investimentos serão ou não rentáveis para a Refinaria de Matosinhos.

4. Análise Económica

O processo de decisão sobre um investimento está na base do desenvolvimento de uma empresa. Trata-se de uma decisão essencial à empresa pois orienta a sua atividade durante um período temporal e determinante para o lucro futuro. Logo, qualquer decisão precipitada colocará diretamente em risco a rentabilidade futura. Deve, por isso, a decisão ser efetuada com o máximo rigor e usar toda a informação que estiver disponível, podendo um pequeno erro levar a uma situação irreversível.

O objetivo desta análise é verificar se a proposta atravessa ou não o filtro da rentabilidade certificando o investidor da viabilidade do projeto.

Ao contactar a empresa licenciadora GTC *Technology*, para além da informação processual que era necessária, foi requisitada informação relativa aos custos das unidades que estariam envolvidas no *upgrade* a ser estudado.

Como nota de aviso, a empresa informou que todos os valores que foram apresentados não incluíam as taxas básicas de engenharia relativas à implementação *in loco* e respetivas licenças. Também não é mencionado o custo associado ao catalisador do reator de isomerização devido a condições de confidencialidade. Existe outro parâmetro não abrangido nos valores fornecidos que são os custos referentes à ligação da unidade que está a se instalada ao restante processo, OSBL (Outside Battery Limits). Os projetos de investimento são normalmente divididos em dois grupos, ISBL (Inside Battery Limits) que corresponde às unidades do processo sendo o foco principal do projeto, os custos referentes às conexões necessárias para o processo poder funcionar como os fluxos de alimentação e produtos, fluxos de resíduos, serviços entre outros. Maioritariamente os custos OSBL são preteridos em relação aos custos do processo central podendo ficar esquecidos, em alguns casos, um terço dos custos totais do projeto.

Apesar de não serem fornecidos, existem formas de quantificar de modo genérico os possíveis custos associados a alguns desses parâmetros diminuindo o erro associado à análise económica do projeto. As heurísticas foram criadas para em situações como esta existirem aproximações através de modelos matemáticos que ajudem a enquadrar os valores que são inacessíveis.

Numa análise preliminar, o desejado nesta situação, vai ser então estimar os custos de capital associados à instalação da nova unidade, ficando por considerar os custos

de operação. Existem diversos métodos de determinação e a maior distinção entre eles baseia-se na precisão, o quão se deseja tornar a aproximação mais real.

Na bibliografia consultada encontraram-se quatro métodos distintos com diferentes níveis de precisão [8]:

1. Estimativa por ordem de grandeza, baseada em escalas laboratoriais que permitem determinar o tipo de equipamento e a sua organização para converter a alimentação nos produtos.
2. Estimativa de estudo, baseada no projeto preliminar do processo.
3. Estimativa preliminar, baseada num projeto de processo detalhado conduzindo a um projeto de processo otimizado.
4. Estimativa definitiva, baseado num projeto detalhado de todo o processo suficiente para contabilizar todos os custos.

A exatidão destes métodos aumenta de forma crescente nos parâmetros acima apresentados.

Estando aqui a ser tratado um projeto inicial e tendo em conta que não é possível quantificar diversas variáveis, recorreu-se ao primeiro método. Trata-se de um modo de fácil aplicação que permite determinar se valerá ou não a pena prosseguir com o novo processo, especialmente se existirem cenários competitivos.

É um método muito útil em processo integrados na indústria petroquímica que operem a baixas pressões e tem uma precisão de aproximadamente +/- 50% [8].

Para se conseguir a estimativa através deste processo são necessários dois parâmetros, a produção mássica anual e o diagrama geral mostrando os compressores de gás, reatores e equipamentos de separação. Outro aspeto importante neste método é a pressão de operação dos equipamentos. De uma forma prática este método baseia-se em cinco passos, anexo E, e será efetuado para o terceiro e quarto cenários.

Atualmente a Refinaria de Matosinhos está a comercializar as três correntes em estudo como nafta química, que em conjunto perfazem um caudal mássico diário de 785 toneladas. Isto perfaz um rendimento anual de 192 666 605 €, visto que o valor da nafta química é de 672 € por tonelada produzida como demonstra a tabela seguinte.

Tabela 4.1- Cenário económico atual.

	Caudal mássico (t/d)	Preço Produto (€/t)	Rendimento diário (€/dia)	Rendimento Anual (€/ano)	Rendimento Total (€/ano)
Refinado FAR	297		199 710	72 894 244	
LSR FCO	365	672	245 435	89 583 835	192 666 605 €
LSR FAR	123		82 708	30 188 525	

4.1. Terceiro Cenário

O objetivo deste estudo é a valorização das três correntes propostas pela Refinaria de Matosinhos. Com a alteração apresentada neste cenário estão previstas as seguintes melhorias, tabela 4.2.

Tabela 4.2- Melhorias económicas do terceiro cenário.

	Caudal mássico (t/d)	Preço Produto (€/t)	Rendimento diário (€/dia)	Rendimento Anual (€/ano)	Rendimento Total (€/ano)
Corrente de Topo	149	672	99 976	36 491 300	
Corrente de Fundo	148	747	103 072	37 621 165	197 243 378 €
LSR FAR	123	747	91 910	33 547 077	
LSR FCO	365	672	245 435	89 583 835	

As correntes que têm como destino a pool de gasolinas passam a valer 747€ por tonelada.

Na implementação desta hipótese 261 toneladas por dia serão enviadas para a *pool* de gasolinas passando de um rendimento total anual de 192 666 605 € para 197 243 378€ obtendo assim um aumento de 4 576 773 € anuais.

Foi também possível prever através de informação fornecida pela empresa licenciadora a energia elétrica consumida anualmente para o funcionamento e manutenção na unidade de isomerização, Isomalk-4SM.

Desse modo foi possível calcular o gasto anual de energia elétrica deste cenário, considerando que o Isomalk-4SM funciona intermitentemente e que, conforme referido pela GTC *Technology*, a regeneração do adsorvente é feita de 2 em 2 meses durante 48 horas. Os valores podem ser conferidos na tabela 4.3.

Os preços da eletricidade para utilizadores industriais é de 0,1416 €/kWh [9].

Tabela 4.3- Energia consumida anualmente no terceiro cenário.

	Energia Consumida (MWh)	Custo Energia Elétrica (€/kWh)	Gasto anual de Energia Elétrica (€/ano)
Isomalk-4	742		
Regeneração do adsorvente	130	0,1416 €	123 429 €

Os custos associados a este empreendimento estão descritos na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Discriminação de custos de investimento no terceiro cenário.

Investimento	
Isomalk-4SM	4 450 082 €
Custos associados à implementação	23 133 429 €
Splitter	764 097 €
Torres de Argila	474 000 €
Total	28 821 608 €

O valor da unidade Isomalk-4SM foi fornecido pela empresa licenciadora, tendo a si associado uma incerteza de +/- 50% por se tratar de uma unidade ainda em estudo e que não foi instalada em nenhuma refinaria. Desse modo partiu-se do pior cenário, um valor 50% superior ao inicialmente proposto pela empresa.

Os custos de implementação, do *splitter*, e das torres de argilas foram calculados através de heurísticas que podem ser conferidas no anexo E.

Os custos energéticos da unidade de isomerização, Isomalk-4SM, fornecidos pela empresa são de 123 429€.

Após encontradas as variáveis, foi efetuada uma análise económica simplista de modo a determinar o *payback* do investimento previsto para esta alteração no processo produtivo. A tabela 4.5 apresenta um mapa de amortização do investimento.

Tabela 4.5 - Amortização do capital no terceiro cenário.

ANO	1	2	3	4	5	6	7
Valor Inicial em Dívida (€)	28 821 608	24 368 264	19 914 919	15 461 575	11 008 230	6 554 886	2 101 542
Amortização Anual (€)	4 453 344	4 453 344	4 453 344	4 453 344	4 453 344	4 453 344	4 453 344
Valor Contabilístico (€)	24 368 264	19 914 919	15 461 575	11 008 230	6 554 886	2 101 542	-2 351 802

Ao valor em dívida é retirada a amortização anual obtendo o valor contabilístico de ano que será o valor em dívida no ano seguinte. É relevante referir que ao valor de amortização anual já foram retirados os custos energéticos do Isomalk-4SM.

A partir da informação fornecida na tabela anterior é possível constatar que se trata de um investimento com um *payback* superior a 6 anos, mais precisamente 6 anos e 6 meses, esta é a data prevista para a Refinaria de Matosinhos começar a obter lucro a partir desta mudança.

4.2. Quarto Cenário

À semelhança do terceiro cenário também para o quarto foi calculado o rendimento que as alterações propostas neste caso particular iriam fornecer à Refinaria de Matosinhos.

A tabela 4.6 tem como função demonstrar as mais-valias anuais refletidas após implementação deste cenário.

Tabela 4.6-Melhorias económicas do quarto cenário.

	Caudal mássico (t/d)	Preço Produto (€/t)	Rendimento diário (€/dia)	Rendimento Anual (€/ano)	Rendimento Total (€/ano)
Refinado FAR	297	672	199 710	72 894 244	204 000 586 €
LSR FCO	357,7	747	267 286	97 559 265	
LSR FAR	123	747	91 910	33 547 077	

A implementação desta opção resulta no envio de 480,7 toneladas por dia para a *pool* de gasolinas passando de um rendimento total anual de 192 666 605 € para 204 000 586 € obtendo um aumento de 11 333 982 € anuais. Admitiu-se que o preço unitário do refinado da FAR era o mesmo do preço da nafta química.

A determinação da energia consumida pela unidade e pela regeneração do adsorvente foi também obtida a partir de informação cedida pela empresa licenciadora e encontra-se na tabela seguinte.

Tabela 4.7- Energia consumida anualmente no quarto cenário.

	Energia Consumida (MWh)	Custo Energia Elétrica (€/kwh)	Gasto anual de Energia Elétrica (€/ano)
Isomalk-2SM	1806		
Regeneração do adsorvente	130	0,1416 €	274 134 €

Esta última hipótese formulada consiste apenas na instalação da unidade de isomerização, o Isomalk-2SM. O custo desta unidade está presente na tabela 4.8 juntamente com os custos associados à sua implementação que à semelhança do cenário anterior foram calculados por heurísticas, anexo E.

Tabela 4.8 - Discriminação de custos de investimento no quarto cenário.

Investimento	
Isomalk-2SM	4 029 552 €
Custos associados à implementação	13 998 797 €
Total	18 028 349 €

A amortização de capital apresentado na tabela 4.9 determina qual o *payback* obtido para a implementação desta alternativa da mesma forma como foi calculado para o cenário número três.

Tabela 4.9 - Amortização do Capital no quarto cenário.

ANO	1	2
Valor em Dívida (€)	18 028 349	6 968 501
Amortização Anual (€)	11 059 848	11 059 848
Valor Contabilístico (€)	6 968 501	-4 091 346

Neste caso o investimento é totalmente abatido antes do segundo ano, o *payback* é de 1 ano e 8 meses.

4.3. Discussão das Hipóteses Formuladas

Avaliando os dois cenários anteriores e tendo em consideração apenas o *payback* de cada um deles, o quarto cenário é notoriamente mais rentável, apresentando aproximadamente um tempo de retorno do investimento quatro vezes inferior.

Mas uma análise não pode ter por base apenas um fator, mesmo sendo ele um dos mais importantes na altura da decisão pela parte que irá investir.

Os custos associados ao terceiro cenário estão possivelmente sobreavaliados visto que ao custo inicial fornecido pela GTC *Technology* para o Isomalk-4SM existiu um acréscimo de 50% desse mesmo valor devido à incerteza ligada à instalação e resposta da unidade *in loco*. Isto deve-se ao facto de a unidade de isomerização de C7 ainda não ter sido instalada em nenhum processo de refinação de petróleo comprometendo muito as informações associadas a ele e por consequência este estudo.

Outra questão a levantar, ainda neste cenário, é o facto dos custos do *splitter* e das torres de argila terem sido determinados através de heurísticas que apesar de terem fatores de atualização para o ano vigente apresentam sempre uma percentagem de erro relativo como já referido anteriormente.

Não foi também considerado por falta de informação o custo e tempo de duração da argila.

O quarto cenário tem a si associada a mais-valia de só ser necessário implementar a unidade de isomerização de C5/C6, Isomalk-2SM que é uma tecnologia já estabelecida com o arranque de uma primeira unidade na refinaria de Omsk na Rússia em Novembro de 2010 para tratar correntes LSR.

O parâmetro de maior grau de incerteza deste último cenário é o valor de venda do Refinado da Fábrica de Aromáticos que é enviado para a produção de solventes industriais alifáticos estar a ser considerado igual ao da nafta química, podendo esta aproximação ser um pouco grosseira.

Existem ainda duas considerações, comum a ambos os cenários. A primeira é referente ao cálculo dos custos associados à implementação dos equipamentos. Pela heurística seguida, esses custos são superiores aos custos dos equipamentos, isto deve-se a vários fatores que poderão estar a ser tomados em conta quando já o foram

por parte da empresa licenciadora ou que não são aplicáveis no caso da Refinaria de Matosinhos. Porém como não existem dados suficientes para a utilização de heurísticas mais específicas foi empregue a que tem a si associada 50% de incertezas. Estes custos englobam, desde tubagem, instrumentação e controlo automatizado, custos indiretos, preparação do local para a implementação referente à engenharia civil e licenças e taxas.

A outra consideração é referente ao preço do catalisador, que por questões de direitos de propriedade a empresa licenciadora só pode divulgar após um contrato que garanta a confidencialidade. Este custo poderá ser significativo, principalmente no caso do Isomalk-4SM, já que se trata de um método novo que se baseia no uso de um catalisador inovador.

5. Conclusões

Como foi referido ao longo do documento o objetivo principal deste projeto era valorizar três correntes da Refinaria de Matosinhos para que com o aumento do número de octanos estivessem aptas para integrar a *pool* de gasolinas.

Com o aprofundar do estudo constatou-se que valorizar três correntes com características tão distintas iria ser uma incumbência complicada.

As duas opções que foram analisadas mediante o ponto de vista processual e económico foram o terceiro e quarto cenário.

O terceiro cenário consiste em enviar diretamente a gasolina leve da FAR para a *pool* de gasolinas enquanto a gasolina leve da FCO continua a ser enviada para a *pool* de nafta química. O refinado da FAR seria enviado para um *splitter*, em que a corrente de topo tem como destino a incorporação na nafta química e a corrente de fundo seria isomerizada pela Isomalk-4SM, mas passando previamente por uma torre de argila assegurando que o valor máximo de olefinas na entrada da unidade de isomerização não ficaria comprometido. Sendo que o produto final, isomerizado, integraria igualmente a *pool* de gasolinas.

O quarto cenário é menos complexo, a corrente de refinado da FAR não teria qualquer tratamento, a gasolina leve da FAR iria diretamente para a *pool* de gasolinas, como no terceiro cenário, e a gasolina leve da FCO passaria pelo Isomalk-2SM para aumentar o índice de octanos antes de se agregar à *pool* de gasolinas.

O terceiro consiste num processo de valorização que levará a um aumento anual de 4 576 773 € nas receitas, valor muito inferior aos 11 333 982 € anuais obtidos no quarto cenário.

O investimento inicial total do terceiro cenário é de 30 945 795€ devido ao elevado número de equipamentos que necessita, Isomalk-4SM, *splitter* e torres de argila enquanto o quarto cenário por apenas necessitar da unidade de isomerização, Isomalk-2SM, carece de um investimento inicial de apenas 18 028 349 €.

Os custos associados à implementação da unidade mostram-se bastante elevados, mais ainda que os montantes referentes ao equipamento. O terceiro cenário apresenta um custo de 24 467 616 € e o quarto cenário de 13 998 797 €.

A partir deste dados conclui-se que apesar do quarto e último cenário apresentar alguma incerteza nos parâmetros de rentabilidade mostra-se o mais adequado para valorizar as correntes e aumentar o rendimento económico da Refinaria de Matosinhos.

Bibliografia

- [1] M. Damásio, *Tecnologia e Educação - As tecnologias da Informação e da Comunicação e o processo Educativo.*, Lisboa: Nova Vega, 2007.
- [2] “Galp Energia,” 8 Julho 2013. [Online]. Available: <http://www.galpenergia.com>. [Acedido em 26 Fevereiro 2014].
- [3] R. Group, “Reliance Industries Limited,” [Online]. Available: http://www.ril.com/html/business/types_refinery.html. [Acedido em Abril 2014].
- [4] J. Ross e S. Graeme, “Advanced Solutions for Paraffins Isomerization,” *National Petrochemical and Refiners Association*, 2004.
- [5] J. H. Gary e G. E. Handwerk, *Petroleum Refining - Technology and Economics*, 4^o ed., Colorado: Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [6] *Hydrocarbon Processing, Refining Processes Handbook*, Gulf Publishing Company, 2011.
- [7] I. Aranovich, E. Reis e A. Shakun, “Lighten Up,” *Hydrocarbon Engineering*, 2012.
- [8] W. D. Seider, J. D. Seader e D. R. Lewin, *Product and Process Design Principles*, 2^o ed., Wiley, 2004.
- [9] F. F. M. d. Santos, “PORDATA,” [Online]. Available: www.pordata.pt. [Acedido em Julho 2014].
- [10] “Chemical Engineering Resources,” [Online]. Available: <http://www.cheresources.com/content/articles/calculation-tips/experienced-based-rules-of-chemical-engineering>. [Acedido em Setembro 2014].
- [11] R. A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 3^o ed., McGraw-Hill Handbooks, 2001.

Anexos

Anexo A - Especificações da Nafta Química

A tabela A.1 corresponde às especificações da nafta química para venda à Repsol Polímeros, estes dados foram fornecidos pela Refinaria de Matosinhos. Referem-se apenas as especificações relevantes para o trabalho.

Tabela A.1- Especificações da composição da nafta química.

Características	Unidade	Limite Interno
Massa Volúmica a 15°	kg/m ³	720
Parafinas	%(v/v)	68
N- Parafinas	%(v/v)	A relatar
I-Parafinas	%(v/v)	A relatar
Nafténicos	%(v/v)	A relatar
Aromáticos	%(v/v)	5
Olefinas	%(v/v)	1,5
Tensão de vapor (Reid)	psi	15

Anexo B – Composição das correntes em estudo.

Este capítulo expõe as composições das três correntes, Refinado da FAR, Gasolina leve da FAR e dos FCO. Na tabela B.1 encontra-se uma composição geral enquanto na tabela B.2 a composição é mais específica não sendo por grupo mas por componente.

Tabela B.1- Caracterização geral das três correntes em estudo.

Correntes	Composição Geral (%)					Total
	Isoparafinas	N-Parafinas	Olefinas	Nafténicos	Aromáticos	
Gasolina Leve FAR	64,86	27,40	2,83	4,88	0,02	100
Refinado FAR	66,23	24,69	3,75	5,31	0,03	100
Gasolina Leve FCO	43,05	45,62	0,00	9,94	1,39	100
Total	55,23	34,85	1,86	7,40	0,66	100

Tabela B.2- Composição específica de cada corrente em estudo.

Componentes	Composição Específica (%)			Total
	Gasolina Leve FAR	Refinado FAR	Gasolina Leve FCO	
C5 Naftênicos	0,72	0,88	3,47	2,06
C6 Naftênicos	2,19	1,88	6,30	3,99
C7 Naftênicos	1,50	1,91	0,17	1,03
C8 Naftênicos	0,43	0,64	0,00	0,31
C9 Naftênicos	0,04	0,00	0,00	0,01
C4 Isoparafinas	1,75	0,00	0,04	0,29
C5 Isoparafinas	19,29	3,64	22,92	15,05
C6 Isoparafinas	20,06	27,85	19,88	22,92
C7 Isoparafinas	18,67	27,11	0,22	13,28
C8 Isoparafinas	5,04	7,42	0,00	3,60
C9 Isoparafinas	0,05	0,18	0,00	0,08
C10 Isoparafinas	0,00	0,02	0,00	0,01
C11 Isoparafinas	0,00	0,01	0,00	0,00
C4 n-Parafinas	3,26	0,00	1,92	1,40
C5 n-Parafinas	10,27	4,89	32,27	18,47
C6 n-Parafinas	7,62	10,88	11,43	10,63
C7 n-Parafinas	5,22	7,48	0,00	3,65
C8 n-Parafinas	1,00	1,44	0,00	0,70
C9 n-Parafinas	0,04	0,00	0,00	0,01
C5 i-Olefinas	0,03	0,00	0,00	0,00
C6 i-Olefinas	0,40	0,30	0,00	0,18
C7 i-Olefinas	1,17	1,75	0,00	0,85
C8 i-Olefinas	0,30	0,47	0,00	0,22
C9 i-Olefinas	0,00	0,00	0,00	0,00
C5 n-Olefinas	0,12	0,05	0,00	0,04
C6 n-Olefinas	0,28	0,40	0,00	0,19
C7 n-Olefinas	0,25	0,35	0,00	0,17
C8 n-Olefinas	0,05	0,07	0,00	0,03
C5 c-Olefinas	0,03	0,03	0,00	0,02
C6 c-Olefinas	0,10	0,15	0,00	0,07
C7 c-Olefinas	0,10	0,16	0,00	0,08
C8 c-Olefinas	0,00	0,02	0,00	0,01
C6 Aromáticos	0,00	0,00	1,39	0,65
C7 Aromáticos	0,02	0,03	0,00	0,02
TOTAL	100	100	100	100

Anexo C – Legislação

O Decreto-Lei n.º 142/2010 de 31 de Dezembro refere-se às especificações da gasolina e do gasóleo rodoviário e não rodoviário e à introdução de um mecanismo de monitorização e de redução das emissões de gases com efeito de estufa destes produtos. Atualiza também as especificações do butano, propano, GPL carburante, petróleos, gasóleo de aquecimento e fuelóleos.

Para este trabalho eram necessários os valores estipulados para caracterizar a gasolina Euro Super, RON 95.

Nas tabelas C.1 e C.2 encontram-se essas especificações presentes no Decreto-Lei n.º 142/2010 de 31 de Dezembro.

Tabela C.1- Especificações da gasolina.

Especificações das gasolinas						
Característica	Unidade	Euro super		Super plus		Métodos de ensaio (°)
		Limites (°)		Limites (°)		
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
Aspecto		Claro e límpido		Claro e límpido		Inspecção visual
Cor	-	Violeta		Azul		Inspecção visual
Massa volúmica a 15°C (°)	kg/m ³	720	775	720	775	EN ISO 3675 EN ISO 12185
RON, mín.		95	-	98	-	EN ISO 5164 (°)
MON, mín.		85	-	87	-	EN ISO 5163 (°)
Tensão de vapor						EN 13016-1 (DVPE) (°)
- de 1 de Maio a 30 de Setembro	kPa	45,0	60,0 (°)	45,0	60,0 (°)	
- meses de Outubro e Abril	"	45,0 (°)	90,0 (°)	45,0 (°)	90,0 (°)	
- de 1 de Novembro a 31 de Março	"	60,0	90,0	60,0	90,0	
Destilação:						EN ISO 3405
- Evaporado a 70°C						
- de 1 de Maio a 30 de Setembro	% v/v	20,0	48,0	20,0	48,0	
- meses de Outubro e Abril	% v/v	20,0	50,0	20,0	50,0	
- de 1 de Novembro a 31 de Março	% v/v	22,0	50,0	22,0	50,0	
- Evaporado a 100°C	% v/v	46,0	71,0	46,0	71,0	

Tabela C.2-Especificações da gasolina.

Característica	Unidade	Euro super		Super plus		Métodos de ensaio (7)
		Limites (1)		Limites (1)		
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
- Evaporado a 150°C	% v/v	75,0	-	75,0	-	
- Ponto final	°C	-	210	-	210	
- Resíduo	% v/v	-	2	-	2	
Análise de hidrocarbonetos: (6)						EN ISO 22854 EN 15553 EN 14517
- Olefinas	% v/v	-	18,0	-	18,0	
- Aromáticos	% v/v	-	35,0	-	35,0	
- Benzeno (6)	% v/v	-	1,0	-	1,0	EN 12177 EN 238 EN 14517 EN ISO 22854
Teor de oxigénio (10)	% m/m	-	2,7	-	3,7	EN 1601 EN 13132 EN 14517 EN ISO 22854
Compostos oxigenados: (11)						EN 1601 EN 13132 EN 14517 EN ISO 22854
- Metanol, devem ser adicionados agentes estabilizadores	% v/v	-	3,0	-	3,0	
- Etanol, podem ser necessários agentes estabilizadores (12)	% v/v	-	5,0	-	10,0	
- Álcool isopropílico	% v/v	-	12,0	-	12,0	
- Álcool terbutílico	% v/v	-	15,0	-	15,0	
- Álcool isobutílico	% v/v	-	15,0	-	15,0	
- Éteres com 5 ou mais átomos de Carbono por molécula	% v/v	-	22,0	-	22,0	
Outros compostos oxigenados (13)	% v/v	-	15,0	-	15,0	
Teor de enxofre	mg/kg	-	10,0	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Teor de chumbo	g/l	-	0,005	-	0,005	EN 237
Estabilidade à oxidação	min	360	-	360	-	EN ISO 7536
Gomas existentes (lavadas com solvente)	mg/100ml	-	5	-	5	EN ISO 6246
Corrosão da lâmina de cobre (3 h a 50°C)	Classificação	Classe 1		Classe 1		EN ISO 2160
Aditivos		(14) (15)		(14) (15)		

Anexo D - Dimensionamento do *Splitter*

O *Aspen PlusTM* é um *software* de simulação com utilização intensiva na indústria atualmente. Trata-se de uma ferramenta que permite a previsão do desempenho do processo. Para tal ser possível recorre-se a relações básicas de engenharia, como os balanços de massa e energia, equilíbrio de fases, equilíbrio químico e a cinética da reação. Ao recorrer a modelos matemáticos este simulador possibilita prever o

desempenho do processo que está a ser avaliado. Ao compilar todas as suas mais-valias é exequível, de uma forma iterativa, otimizar o projeto do processo.

Este *software* é um dos maiores recursos de informação de componentes puros e dados de equilíbrio de fase para produtos químicos convencionais, eletrólitos, sólidos e polímeros.

Ao efetuar a avaliação do segundo e terceiro cenário tornou-se notória a necessidade da utilização do simulador *Aspen Plus* de modo a perceber como seria feita a separação das correntes no *splitter* e conseqüentemente qual seria a composição das correntes encaminhadas para as unidades de isomerização.

Com a informação que foi fornecida foi inicialmente feita uma simulação através do método DSTWU para obter alguns parâmetros fundamentais para uma análise mais cuidada. A razão de refluxo mínima, o número de pratos mínimo e o andar de alimentação ótimo estão entre esses princípios.

O método DSTWU, Winn-Underwood-Gilliland Design, é um método “*shortcut*” que através de um número limitado de informação sobre o processo de separação permite determinar algumas características da coluna de destilação. A situação aqui apresentada enquadra-se nesse padrão.

Foram efetuadas duas simulações pelo método DSTWU, uma para a carga do segundo cenário, o Refinado da Fábrica de Aromáticos e outra que abrange o terceiro cenário que tem como alimentação uma mistura da corrente de Refinado da Fábrica de Aromáticos e da Gasolina Leve da Fábrica de Combustíveis. São então apresentadas as duas situações de seguida.

- **Simulação do *splitter* do Segundo Cenário**

No segundo cenário posto em estudo a carga do *splitter* corresponde à mistura de duas das três correntes, o Refinado da FAR e a Gasolina Leve da FCO perfazendo um total de 662 toneladas por dia.

Para iniciar a simulação foi necessário definir as correntes de acordo com a informação fornecida pela Refinaria de Matosinhos que se encontra no anexo A. Foi considerado que a corrente de alimentação referente a esta mistura tem um temperatura de 20°C e uma pressão de 4,5 bar.

Após definidas as correntes são impostas as condições da coluna de destilação para a simulação ser possível, como mostra a tabela D.1.

Tabela D.1- Especificações da coluna.

Pressão (bar)	
Condensador	2
Reebulidor	2,2
Recuperação	
Light Key (C6 n-parafina)	0,98
Heavy Key (C7 Isoparafina)	0,01

Para determinar a pressão do condensador foi utilizada uma heurística disponível na bibliografia que torna possível estimar qual a pressão do condensador, visto que a pressão do reebulidor terá apenas o acréscimo associado à queda de pressão da coluna, que neste caso foi considerada 0,2 bar valor indicado na bibliografia [10].

A heurística utilizada permite, através de um algoritmo, calcular qual a pressão adequada e o tipo de condensador a utilizar a partir do subcapítulo que aborda pressões de colunas e tipos de condensador [8]. O algoritmo está apresentado na figura D.1.

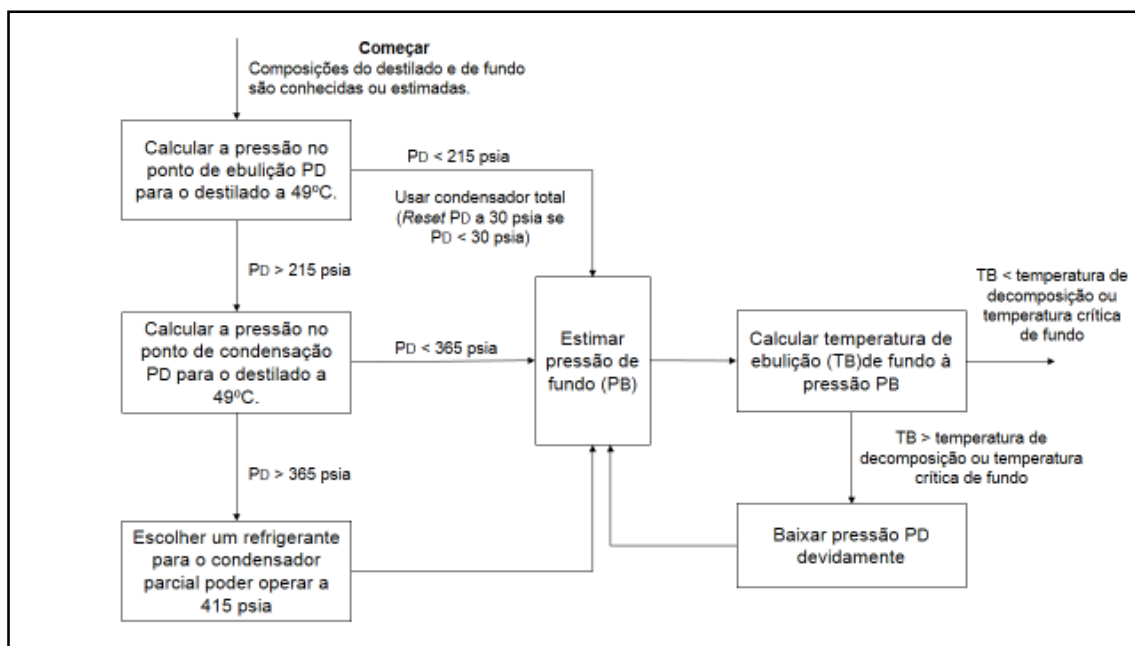


Figura D. 1- Algoritmo para determinar pressão na coluna e tipo de condensador.

Fazendo a consideração que se trata de um condensador total e que a pressão é inferior a 30 psia efetuaram-se as simulações da coluna de pratos perante essas condições. Posto isto é feito um *reset* da pressão do condensador para 30 psia (2 bar) de modo a evitar que a coluna esteja a operar em vácuo e é utilizado um condensador total. Ambas as simulações provam que estas considerações são válidas visto que nos dois casos a temperatura do destilado é superior a 49°C.

Quanto à recuperação que foi imposta esta teve o intuito de cumprir de forma mais eficiente as restrições que existem no seguimento da produção e ao mesmo tempo diminuir a dimensão da coluna, não levando a separação a um extremo. Por esse motivo escolheu-se o componente C6 n-parafina como a *light key* não sendo ele o mais volátil entre os demais da sua gama. A *heavy key* é o componente menos volátil em comparação com as outras cadeias de sete carbonos, garantindo assim que o máximo de C7 saísse na corrente de fundo da coluna.

A tabela D.2 apresenta as composições das correntes de topo e de fundo após a separação e a sua análise permitiu averiguar se as restrições eram ou não cumpridas.

Tabela D.2- Resultados obtidos na simulação do *splitter* do segundo cenário.

	Corrente de Topo	Corrente de Fundo
Temperatura (°C)	64,8	122,1
Pressão (bar)	2	2,2
Caudal mássico (kg/h)	20739	6844
Fração Mássica		
C5 Nafténicos	0,031	302 PPB
C6 Nafténicos	0,03	0,084
C7 Nafténicos	0	0,038
C8 Nafténicos	0	0,012
C9 Nafténicos	0	0
C4 Isoparafinas	266 PPM	TRACE
C5 Isoparafinas	0,19	2 PPB
C6 Isoparafinas	0,312	682 PPM
C7 Isoparafinas	0,002	0,49
C8 Isoparafinas	9 PPM	0,134
C9 Isoparafinas	0	0,003
C10 Isoparafinas	0	403 PPM
C4 n-Parafinas	0,014	TRACE
C5 n-Parafinas	0,266	43PPB
C6 n-Parafinas	0,146	0,009
C7 n-Parafinas	13PPM	0,135
C8 n-Parafinas	0	0,026
C9 n-Parafinas	0	0
C5 i-Olefinas	0	0
C6 i-Olefinas	0,002	7 PPM
C7 i-Olefinas	43 PPM	0,031
C8 i-Olefinas	0	0,008
C5 n-Olefinas	266 PPM	TRACE
C6 n-Olefinas	0,002	145 PPM
C7 n-Olefinas	604 PPB	0,006
C8 n-Olefinas	0	0,001
C5 c-Olefinas	266PPM	TRACE
C6 c-Olefinas	524 PPM	0,001
C7 c-Olefinas	TRACE	0,003
C8 c-Olefinas	0	403PPM
C6 Aromáticos	0,005	0,012
C7 Aromáticos	0	403 PPM

Na figura D.2 está apresentado o *flowsheet* referente a esta simulação com as características das correntes de alimentação e de saída da coluna de destilação.

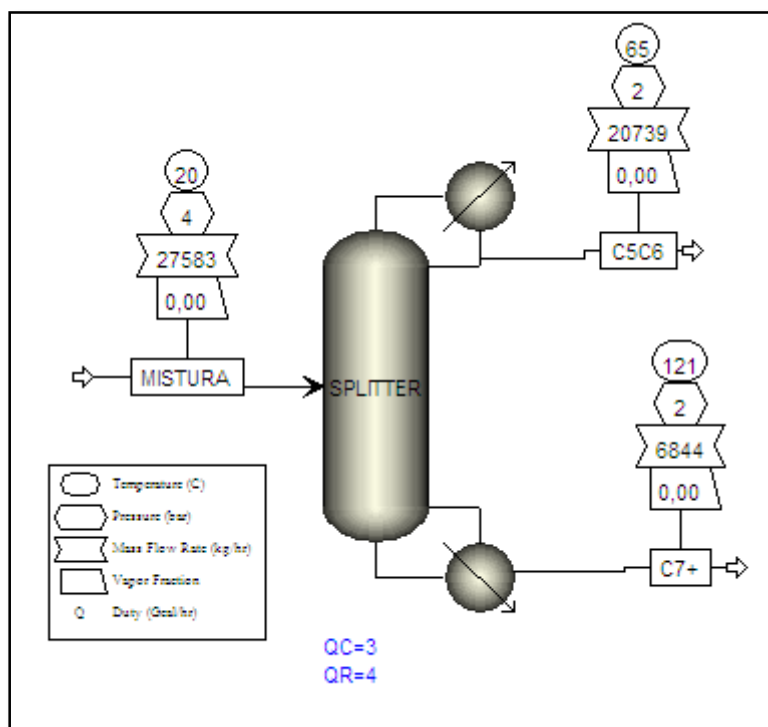


Figura D.2- *Flowsheet* da simulação do segundo cenário.

A tabela D.3 apresenta resultados referentes a diferentes parâmetros que a coluna de destilação necessita ter para efetuar a separação.

Tabela D. 3- Resultados da simulação relativos à coluna no segundo cenário.

Razão de refluxo mínima	0,74
Razão de refluxo atual	0,96
Número mínimo de andares	16
Número de andares reais	32
Andar de alimentação	18
Número de andares acima da alimentação	17
Calor requerido pelo reebulidor (kW)	4772
Calor requerido pelo condensador (kW)	3748
Temperatura do destilado (°C)	64,8
Temperatura de fundo (°C)	121
Fração de destilado na alimentação	0,80

- **Simulação do *splitter* do Terceiro Cenário**

No terceiro cenário o *splitter* tem como objetivo separar a corrente de alimentação composta pelo Refinado da FAR em duas correntes, a de topo rico em C5/C6 e a de fundo rica em C7.

Os dados de especificação da coluna são os mesmos dos apresentados na tabela D.1.

As considerações tomadas para a simulação deste cenário são equivalentes às atribuídas no segundo cenário como também a razão pela qual foi construída a tabela D.4.

Tabela D.4-Resultados obtidos na simulação do *splitter* do terceiro cenário.

	Corrente de Topo	Corrente de Fundo
Temperatura (°C)	77,4	123,1
Pressão (bar)	2	2,2
Caudal mássico (kg/h)	6195	6180
Fração Mássica		
C5 Nafténicos	0,018	55PPB
C6 Nafténicos	0,02	0,017
C7 Nafténicos	68PPB	0,038
C8 Nafténicos	16PPB	0,013
C9 Nafténicos	0	0
C4 Isoparafinas	0	0
C5 Isoparafinas	0,073	TRACE
C6 Isoparafinas	0,556	437PPM
C7 Isoparafinas	0,005	0,537
C8 Isoparafinas	31PPM	0,149
C9 Isoparafinas	8PPB	0,004
C10 Isoparafinas	TRACE	401 PPM
C4 n-Parafinas	0	0
C5 n-Parafinas	0,098	6PPB
C6 n-Parafinas	0,213	0,004
C7 n-Parafinas	40PPM	0,15
C8 n-Parafinas	35PPB	0,029
C9 n-Parafinas	0	0
C5 i-Olefinas	0	0
C6 i-Olefinas	0,006	9 PPM
C7 i-Olefinas	149PPM	0,035
C8 i-Olefinas	12PPB	0,009
C5 n-Olefinas	999PPM	TRACE
C6 n-Olefinas	0,008	160PPM
C7 n-Olefinas	2PPM	0,007
C8 n-Olefinas	2PPB	0,001
C5 c-Olefinas	599PPM	TRACE
C6 c-Olefinas	0,002	0,001
C7 c-Olefinas	22PPB	0,003
C8 c-Olefinas	TRACE	401PPM
C6 Aromáticos	0	0

Na figura D.3 está apresentado o *flowsheet* referente a esta simulação com as características das correntes de alimentação e de saída da coluna de destilação.

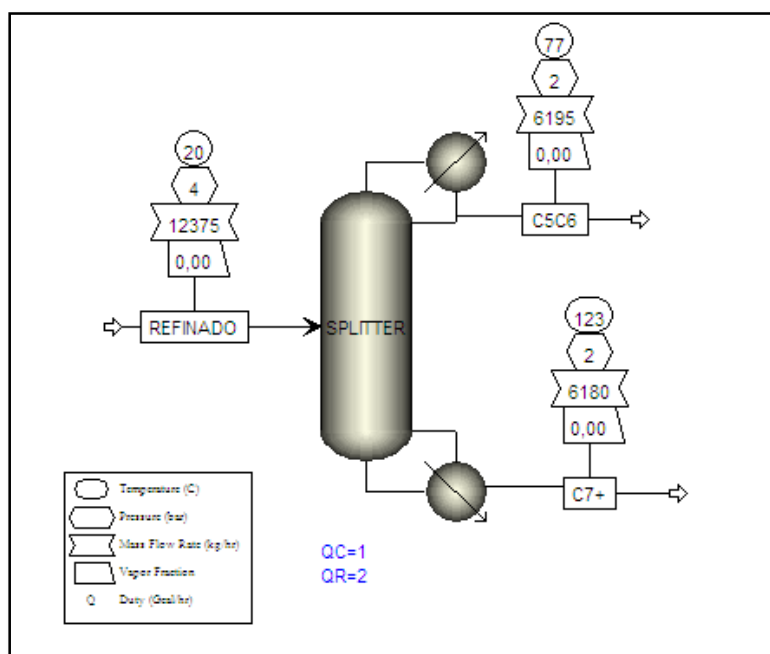


Figura D.3- *Flowsheet* da simulação do terceiro cenário.

A tabela D.5 apresenta resultados referentes à estrutura que a coluna de separação irá ter tornando possível uma análise mais cuidada dos custos que a instalação do *splitter* irá exigir.

Tabela D.5- Resultados da simulação relativos à coluna no terceiro cenário.

Razão de refluxo mínima	1,3
Razão de refluxo atual	1,6
Número mínimo de andares	17
Número de andares reais	33
Andar de alimentação	18
Número de andares acima da alimentação	17
Calor requerido pelo reebulidor (kW)	2068
Calor requerido pelo condensador (kW)	1431
Temperatura do destilado (°C)	77,4
Temperatura de fundo (°C)	123
Fração de destilado na alimentação	0,55

Anexo E – Análise Económica

Todos os métodos heurísticos utilizados na análise económica foram retirados da mesma referência bibliográfica [8].

- **Determinação dos Custos de Implementação - Método de Estimativa de Ordem de Grandeza.**

De seguida são apresentados os passos que foram seguidos para estimar os possíveis custos de implementação referentes a diversas áreas, económica, de construção e de processo.

Primeiro passo - Estabelece-se a fração de produção do produto em lb/ano:

$$F_{PR} = \left(\frac{\text{Caudal mássico do produto (lb/ano)}}{10000000} \right)^{0,6}$$

Segundo passo – Usar o diagrama do processo para calcular a partir da seguinte equação, o módulo de custo C_M para compra, entrega e colocação da maioria dos equipamentos.

$$C_M = F_{PR} F_M \left(\frac{\text{Pressão de operação, psia, se } > 100 \text{ psi}}{100} \right)^{0,25} (\$130,000)$$

Onde F_M corresponde ao fator do material utilizado:

Material	F_M
Aço	1,0
Cobre	1,2
Aço inoxidável	2,0
Liga de níquel	2,5
Revestimento de titânio	3,0

Os dois primeiros passos não foram considerados vistos que a empresa licenciadora forneceu os custos de equipamento das unidades de isomerização, Isomalk-2 e Isomalk-4 e quanto ao *splitter* e às torres de argila esses custos foram obtidos através de heurísticas apresentadas posteriormente.

Terceiro passo – Somar os valores de C_M de cada equipamento, multiplicar essa soma pelo fator, F_{PI} , responsável pela inclusão dos custos relativos à tubagem, instrumentação e controlo por automação e custos indiretos. Para atualizar os custos ao longo dos anos é inserida a variável MS index dando assim maior assertividade ao C_{TBM} , investimento total bruto. Neste caso como os custos de equipamento fornecidos pela GTC *Technology* são referentes ao ano vigente não há necessidade de atualização, e os custos do *splitter* e das torres de argila calculados por heurísticas já foram atualizados.

$$C_{TBM} = F_{PI} \left(\frac{MS \text{ index}}{1,103} \right) \Sigma C_M$$

Em que o F_{PI} depende do estado da corrente, que neste caso é líquida:

Estado	F_{PI}
Sólido	1,85
Sólido - Líquido	2,00
<u>Líquido</u>	<u>2,15</u>

$$C_{TBM} = 2,15 * (6\ 784\ 152) = 14\ 585\ 926 \$ = 11\ 522\ 882 €$$

Quarto passo – Para obter o investimento total permanente, C_{DPI} , basta multiplicar o C_{TBM} pelos seguintes fatores que contabilizam a preparação no local, serviços da instalação, planta de utilidades.

$$C_{DPI} = (1 + F_1 + F_2)C_{TBM}$$

Em os fatores F_1 e F_2 são:

	F₁
<u>Construção Exterior</u>	<u>0,15</u>
Construção Exterior e Interior	0,40
Construção Interior	0,80
	F₂
<u>Alterações ligeiras às instalações já existentes</u>	<u>0,10</u>
Alterações significativas às instalações já existentes	0,30
Construção de Raiz	0,80

A sublinhado encontram-se os fatores que se adequam ao tipo de alteração que se irá proceder.

$$C_{DPI} = (1 + 0,15 + 0,1) * 14\ 585\ 926 = 21\ 149\ 593 \$ = 16\ 708\ 179 €$$

Quinto passo – Obtém-se o investimento permanente total e investimento capital total. Estes incrementos dividem-se em 40% da natureza aproximada da estimativa, utilizada nos custos de capital, custos de terreno e *royalties*, e 15% de capital circulante.

$$C_{TPI} = 1,50(C_{DPI}) = 1,50 * 21\ 149\ 593 = 31\ 724\ 390 \$ = 25\ 062\ 268 €$$

$$C_{TCI} = 1,15(C_{TPI}) = 1,15 * 31\ 724\ 390 = 36\ 483\ 048 \$ = 28\ 821\ 608 €$$

- **Determinação do Custo do *Splitter***

Para determinar o custo do *splitter* foi necessário dividi-lo em duas partes, o custo da coluna de destilação e os custos dos pratos.

Como não existia forma de determinar o peso da carcaça exterior da coluna recorreu-se a uma heurística auxiliar determinando assim o diâmetro interno e o comprimento da coluna [10].

Com esta ferramenta foi possível determinar o comprimento da coluna e o seu diâmetro através da seguinte relação:

$$\frac{L}{D} < 20$$

O número de pratos foi determinado pelo dimensionamento do splitter no *Aspen Plus* e o espaçamento ótimo entre pratos e a espessura dos pratos é conhecido recorrendo a uma heurística da mesma bibliografia, esses valores são portanto: 33 pratos, 0,6 metros de espaçamento entre pratos e 0,05m de espessura dos pratos.

Estão reunidas as condições para calcular o comprimento da coluna e o diâmetro da coluna, tomando como consideração que L/D ser igual a 20 visto que é a heurística indica ser preferível que esta razão seja no máximo 20.

$$\frac{L}{D} < 20 \leftrightarrow \frac{33 * (0,6 + 0,05)}{D} = 20 \leftrightarrow D \approx 1m = 39,6 \text{ in}$$

O peso é então calculado pela seguinte expressão:

$$W = \Pi(D + t_s)(L + 0,8D)t_s\rho$$

Em que o D e o L são conhecidos, o ρ é a massa volúmica do material, aço carbono, e corresponde a 0,284 lb/in³.

O t_s é a espessura na coluna em que sabendo que o diâmetro interno da coluna é inferior a 4 ft, a espessura mínima será de 0,25 in. Em termos de cálculos há um incremento de 0,5 a 3 in no caso de o mínimo ser de 0,25. Foi então acrescido 1in à espessura ficando com um t_s final de 1,25 in.

$$W = \Pi(39,6 + 1,25)(854 + 0,8 * 39,6) * 1,25 * 0,284 = 40\ 350 \text{ lb}$$

Com todas os parâmetros determinados chegou-se a um valor de 40 350 lb para o peso da coluna de destilação.

Estão agora reunidas as condições que possibilitam o cálculo do custo da coluna. Em primeiro lugar é determinado o custo de plataformas e escadas do seguinte modo:

$$\begin{aligned} C_{PL} &= 237,1(D)^{0,63316}(L)^{0,80161} = 237,1(39,6)^{0,63316}(854)^{0,80161} = 545\ 022\$ \\ &= 430\ 568\text{€} \end{aligned}$$

O custo da coluna vazia, sem enchimento e/ou pratos é obtido a partir da seguinte correlação:

$$\begin{aligned}
 C_V &= \exp[7,0374 + 0,18255 [\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)^2]] \\
 &= \exp[7,0374 + 0,18255 [\ln(40350)] + 0,02297[\ln(40350)^2]] = 104\,498\$ \\
 &= 82\,553\text{€}
 \end{aligned}$$

Com todos os parâmetros recolhidos é então calculado o custo total da coluna sem os pratos, sendo que o tipo de material utilizado, F_M , é o aço carbono que como já foi referido anteriormente apresenta um fator corretivo de 1. A correlação matemática utilizada está de seguida referida.

$$C_P = F_M C_V + C_{PL} = 104\,498 * 1 + 430\,568 = 945\,596\$ = 747\,021\text{€}$$

Quanto aos custos associados aos pratos, estes são calculados a partir da seguinte equação:

$$C_T = N_T F_{NT} F_{TT} F_{TM} C_{BT}$$

O N_T refere-se ao número de pratos necessário, 33 neste caso.

O F_{TM} por se tratar de aço carbono é referenciado como sendo 1.

Foi considerado que o tipo de pratos utilizados seriam do tipo perfurados, logo o F_{TT} é igual a 1.

O fator relacionado com o número de pratos será 1 visto que o número de pratos é superior a 20.

Posto isto, o único fator que resta é o custo por prato perfurado calculados tendo como variável o diâmetro interno, a sua correlação é apresentada de seguida.

$$C_{BT} = 369 \exp(0,1739 * D) = 369 \exp(0,1739 * 3,3) = 655\$$$

$$C_T = 33 * 1 * 1 * 1 * 1 * 655 = 21616\$ = 17\,076\text{€}$$

O custo total associado à instalação da coluna de destilação com os respetivos pratos é de 764 097 €.

- **Determinação do Custo das Torres de Argila.**

Através de uma especificação dada pela Refinaria de Matosinhos sobre duas torres de argila gêmeas da Fábrica de Aromáticos, R-0251 A/B, foi possível averiguar o peso que a carcaça da coluna teria, cerca de 151457 lb. A partir do gráfico apresentado na figura E.1, [8], para esse peso e para a opção torre vertical determinou-se o custo do equipamento que é aproximadamente 280 000\$ correspondendo a 237 000 €. Como são necessárias duas colunas o investimento será de 474 000 €.

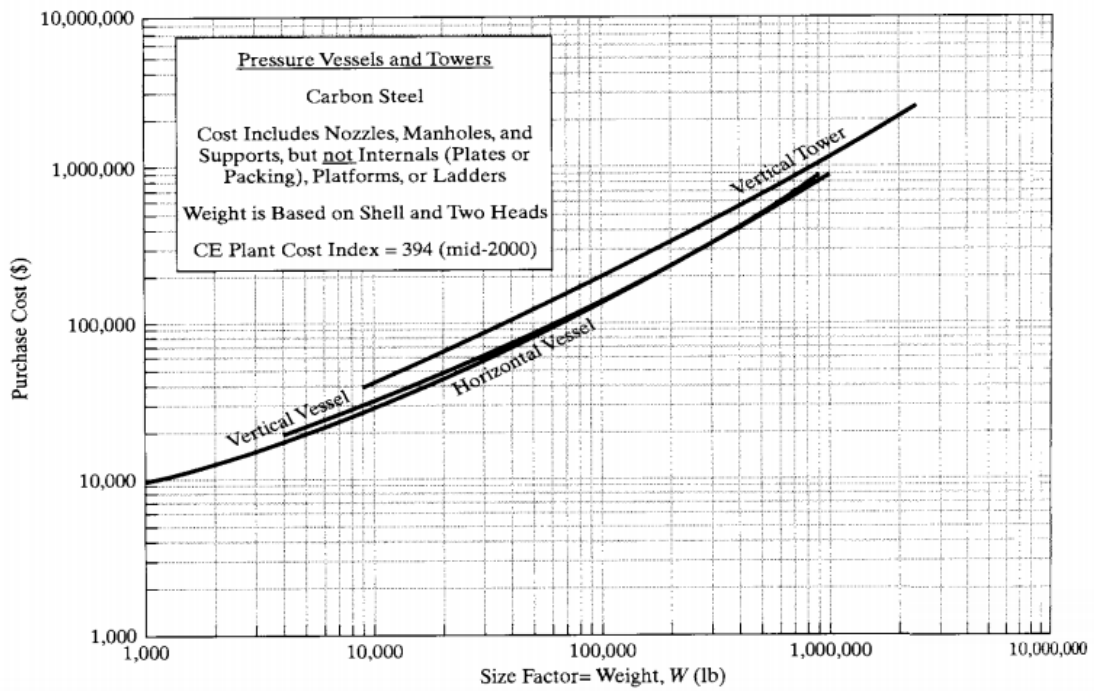


Figura E.1 - Relação peso vs. custo, para colunas.

