

Gestão da Rede de Hidrogénio da Refinaria de Matosinhos

Nome: Sara Filipa de Moreira Pinheiro

Mês e Ano: Outubro de 2012

Orientação: *Gilberto António Pinto (PhD, ISEP)*

Co-Orientação: *Luís Miguel Rodrigues (Eng.º de Processo,
Galp Energia)*

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objectivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis. ”

José de Alencar

Agradecimentos

Esta dissertação de mestrado só foi possível graças ao contributo e colaboração, directo ou indirecto, de algumas pessoas, bem como das instituições envolvidas: Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) e Refinaria de Matosinhos, da Galp Energia.

O meu profundo agradecimento e reconhecimento em particular:

ao professor Doutor Alfredo Crispim, pela confiança na atribuição do tema a desenvolver;

ao professor Doutor Gilberto Pinto, como orientador académico por parte do ISEP, que desde o primeiro instante esteve disponível em ajudar-me a ultrapassar todos obstáculos que iam surgindo bem como a transmitir todos os conhecimentos académicos necessários para a elaboração desta dissertação;

à Eng.^a Teresa Sena Esteves pela ajuda prestada;

ao Eng.^o Luís Miguel Rodrigues, orientador por parte da Galp Energia, pela disponibilidade em fornecer toda a informação necessária e transmissão de conhecimentos práticos, necessários para perceber todos os processos inerentes à indústria do petróleo.

Não poderia deixar de agradecer, ao Eng.^o Carlos Reis pela transmissão dos seus conhecimentos e pela prontidão que sempre teve em ajudar, às Eng.^{as} Ana Rita, Andreia Costa e Cláudia Silva pelo excelente ambiente de trabalho criado e esclarecimento de dúvidas que iam surgindo durante a recolha de dados e ao Eng.^o Fernando Borges nos esclarecimentos e correcções relativas aos dados recolhidos.

Finalmente, e não menos importantes, a todos que me ajudaram a ultrapassar os momentos menos bons que estão por detrás da realização desta dissertação e sempre acreditaram em mim.

Resumo

Até há bem pouco tempo o hidrogénio não era considerado um elemento crucial nas refinarias, sendo por isso queimado juntamente com o fuel gás. Actualmente, o hidrogénio é considerado uma utilidade do processo e como tal deverá ser utilizado de forma eficiente.

A procura crescente está também relacionada com as limitações ambientais exigidas bem como as especificações que os combustíveis devem apresentar, nomeadamente o teor de enxofre. Assim, torna-se necessário um melhor aproveitamento do hidrogénio presente na refinaria e como tal procede-se à gestão da rede de produção/distribuição/consumo do mesmo, dado ser um subproduto dos processos de refinação. Com tudo isto, a integração de processos tem sido a base de inúmeras metodologias sistemáticas que permitem identificar o ponto onde se poderá intervir.

A gestão da rede de hidrogénio é baseada na metodologia pinch, que apresenta um procedimento que permite estabelecer a meta mínima de importação de hidrogénio à rede assim como localizar a corrente onde se pode aproveitá-lo, e com isso reduzir os custos associados e obter novas especificações dos combustíveis.

Esta dissertação de mestrado, teve como objectivo minimizar o hidrogénio presente no fuel gás da Refinaria de Matosinhos de forma a ser aproveitado na UN3700, unidade de hidrodessulfuração do gasóleo. Foi desenvolvida com base no trabalho proposto por Alves (1999), pois as correntes são consideradas em termos de qualidade (pureza em H₂) e quantidade (caudal).

Devido à existência de duas situações distintas nos resultados obtidos, conclui-se que para a situação em que se considera a corrente de reciclo, consegue-se obter uma percentagem de 55,21% de hidrogénio no fuel gás. Para a situação sem a corrente de reciclo é possível obter uma percentagem de 49,90%. Em ambas as situações será benéfico a ligação da UN1500 à UN1700 bem como do acumulador D-4701 à UN1700.

Palavras-chave: *Hidrogénio, Integração de Processos, Tecnologia Pinch, refinaria.*

Abstract

Until recently hydrogen was not considered a crucial element in refineries and consequently it was burned along with the fuel gas. More recently Hydrogen has been become a useful element of the process and as such should be dealt with more efficiently.

The growing demands are equally associated with restricted environmental limitations as well as fuel specifications, in particular the percentage of sulfur. It has thus become necessary to optimize the use of hydrogen existent in refinery. Consequently the whole production, distribution and consumption network requires adequate management and the approach to hydrogen as a byproduct of the refinement processes. This integration process has been the basis of countless systematic methodologies allowing accurate identification of intervention needs.

The management of the hydrogen network is based on the pinch methodology and the procedure enabling management to establish the minimum goal of hydrogen import to the network as well as locate the current where it can be obtained allowing for significant associated cost reductions and obtaining new specifications of fuels.

This master degree dissertation aims to minimize the amount of hydrogen present in fuel gas at the Matosinhos refinery making it available for better use in UN3700, diesel fuel desulfurization unit. This dissertation was based and developed on the work proposed by Alves (1999), as the currents are considered in terms of quality (purity in hydrogen) and in quantity (flow).

Due to existence of two distinct results obtained we have concluded that, for the situation in which recycle stream is considered, it is possible to obtain a percentage of 55,21% of hydrogen in the fuel gas. For the situation that does not have a recycle stream, it is possible to obtain 49, 90%. In the both situations it would be beneficial to connect UN1500 to UN1700, and the accumulator D4701 to UN1700.

Keywords: *Hydrogen, Process Integration, Technology Pinch, refinery.*

Índice Geral

<i>Agradecimentos</i>	I
<i>Resumo</i>	II
<i>Abstract</i>	III
<i>Índice Geral</i>	IV
<i>Índice de Figuras</i>	VI
<i>Índice de Gráficos</i>	VIII
<i>Índice de Tabelas</i>	IX
Capítulo 1	1
1.1. Uso eficiente do Hidrogénio na indústria petroquímica	1
1.2. Objectivos do trabalho	2
1.3. Estrutura do trabalho	2
Capítulo 2	3
2.1. Revisão da Literatura	3
2.2. O Petróleo e o Hidrogénio	6
2.3. Integração de Processos – Método de Pinch	8
2.3.1. Método de <i>Hallale e al.</i> (água)	10
2.3.2. Método de <i>Alves</i> (hidrogénio)	12
Capítulo 3	17
3.1. Produção e Recuperação de Hidrogénio	17
3.2. Hidrodessulfuração do gasóleo (HDS)	20
Capítulo 4	22
4.1. Refinaria de Matosinhos	22
4.2. Fábrica de Óleos Base (FOB)	23
4.3. Fábrica de Combustíveis (FCO)	24
4.4. Fábrica de Aromáticos e Solventes (FAR)	25
4.5. Fábrica de Utilidades (FUT)	26
4.6. Fábrica de Lubrificantes	28
4.7. Unidades intervenientes na rede de hidrogénio da refinaria	28
4.7.1. FOB – UN2400 e UN2550	28
4.7.2. FAR	29
4.7.3. FCO	30
4.7.3.1. <i>Platforming</i> Semi-Regenerativo – UN1300	30
4.7.3.2. <i>Platforming</i> de Regeneração Contínua – UN3300	31
4.7.3.3. Purificação de Hidrogénio, PSA – UN1700	32
4.7.3.4. Dessulfuração de Gasolina Leve e Pesada – UN1200	33
4.7.3.5. Dessulfuração de Gasóleo – UN1400	34
4.7.3.6. Tratamento de Gases – UN1500	34
4.7.3.7. Compressão de Gases – UN1600	34
4.7.3.8. Dessulfuração de Gasóleo – UN3700	35
4.8. Dados recolhidos	35

Capítulo 5	37
5.1. Resultados da rede de hidrogénio	37
5.1.1. Resultados da rede de hidrogénio – (com reciclo)	41
5.1.1.1. Situação actual	41
5.1.1.2. Hipótese 1: Funcionamento a 75% da UN1300 e 100% da UN3300	46
5.1.1.3. Hipótese 2: Funcionamento a 75% da UN3300 e 100% da UN1300	50
5.1.1.4. Hipótese 3: Funcionamento a 75% da UN1300 e 75% da UN3300	53
5.1.2. Resultados da rede de hidrogénio – (sem reciclo)	54
5.1.2.1. Situação actual	54
5.1.2.2. Hipótese 1: Funcionamento a 75% da UN1300 e 100% da UN3300	59
5.1.2.3. Hipótese 2: Funcionamento a 75% da UN3300 e 100% da UN1300	62
5.1.2.4. Hipótese 3: Funcionamento a 75% da UN1300 e 75% da UN3300	64
5.2. Cálculos relativos à UN3700	68
5.3. Dimensionamento técnico para as soluções encontradas	71
5.4. Análise de Investimento	75
Capítulo 6	79
Conclusão	79
Capítulo 7	81
Referências Bibliográficas	81
Anexos	83
Anexo 1: Balanços realizados às unidades	83
Anexo 2: Características do hidrogénio	84
Anexo 3: Cálculos auxiliares para a determinação do ratio	86
Anexo 4: Valores obtidos para optimização matemática	88
Anexo 4.1: Tabela com a distribuição obtida na situação com reciclo - hipótese 4	88
Anexo 4.2: Tabela com a distribuição obtida na situação com reciclo - hipótese 5	89
Anexo 4.3: Tabela com a distribuição obtida na situação sem reciclo - hipótese 4	90
Anexo 4.4: Tabela com a distribuição obtida na situação sem reciclo - hipótese 5	91
Anexo 5: Valores das especificações de acordo com as normas EN 228 (gasolina 95) e EN 590 (diesel)	93

Índice de Figuras

Figura 2.2.1: Modo de classificação dos petróleos	6
Figura 2.3.1: Curvas compostas das fontes e consumidoras	9
Figura 2.3.2: Factores a ter em conta na análise de redes de hidrogénio	9
Figura 2.3.1.1: Representação da operação de transferência de massa de um contaminante existente numa corrente do processo para uma corrente de água fresca	10
Figura 2.3.2.1: Representação das fontes e dos consumidores de hidrogénio nos processos que o consomem	12
Figura 2.3.2.2: Perfil de pureza das correntes	14
Figura 2.3.2.3: Diagrama de perfil de pureza das fontes e consumidoras (a) e diagrama de excesso de hidrogénio (b).	15
Figura 3.1.1: Reacção de desidrogenação de hidrocarbonetos nafténicos	17
Figura 3.1.2: Esquema representativo de um <i>platforming</i> de regeneração contínua (UOP)	18
Figura 3.1.3: Esquema representativo feito com base em informação da UOP	19
Figura 4.1.1: Planta da refinaria de Matosinhos com a localização das fábricas	22
Figura 4.2.1: Esquema representativo das unidades intervenientes na FOB	24
Figura 4.3.1: Esquema representativo das unidades intervenientes na FCO	25
Figura 4.4.1: Esquema representativo da FAR	26
Figura 4.5.1: Esquema representativo da FUT	27
Figura 4.7.2.1: Esquema da forma como o hidrogénio chega ao reaktor da UN0400	30
Figura 4.7.3.1.1: Representação simplificada do <i>platforming</i> SR - UN1300	31
Figura 4.7.3.2.1: Representação esquemática do <i>platforming</i> CCR - UN3300	32
Figura 4.7.3.3.1: Representação da unidade de purificação do Hidrogénio, UN1700	33
Figura 4.7.3.7.1: Circuito do hidrogénio na UN1600	36
Figura 5.1.1: Soluções encontradas face às duas situações.	40
Figura 5.1.1.1.1: Rede de distribuição de hidrogénio – situação actual	45
Figura 5.1.1.2.1: Rede modificada de acordo com a hipótese 1	49
Figura 5.1.2.4.1: Rede modificada face à optimização matemática obtida na hipótese 3	66
Figura 5.3.1: Representação esquemática da tubagem e compressor a instalar entre UN1500 e UN1700	70

Figura 5.3.2: Custo de compressores alternativos

71

Índice de Gráficos

Gráfico 5.1.1.1.1: Perfil de pureza das consumidoras e fontes	42
Gráfico 5.1.1.1.2: Diagrama de excesso de hidrogénio, na situação actual	43
Gráfico 5.1.1.2.1: Perfil de pureza das consumidoras e fontes na situação modificada	46
Gráfico 5.1.1.2.2: Diagrama de excesso de hidrogénio, na hipótese 1	47
Gráfico 5.1.1.3.1: Perfil de pureza das consumidoras e fontes na situação modificada	50
Gráfico 5.1.1.3.2: Diagrama de excesso de hidrogénio, na hipótese 2	51
Gráfico 5.1.1.4.1: Diagrama de excesso de hidrogénio, na hipótese 2	53
Gráfico 5.1.2.1.1: Perfil de pureza das consumidoras e fontes	55
Gráfico 5.1.2.1.2: Diagrama de excesso de hidrogénio, na situação actual sem reciclo	56
Gráfico 5.1.2.2.1: Diagrama de excesso de hidrogénio, na situação sem reciclo, hipótese 1	59
Gráfico 5.1.2.3.1: Diagrama de excesso de hidrogénio, na situação sem reciclo, hipótese 2	62

Índice de Tabelas

Tabela 3.1.1: Diferenças entre a PSA e membranas	19
Tabela 4.1.1: Linhas e correspondentes capacidades de fabrico da RM	23
Tabela 5.1.1: Caudais e valores de pureza em hidrogénio para as diferentes correntes envolvidas.	39
Tabela 5.1.2: Caudais e valores de pureza em hidrogénio para as unidades produtoras de hidrogénio e para a purificadora.	39
Tabela 5.1.3: Caudais e valores de pureza em hidrogénio para a unidade de tratamento de gases (1500) e para a unidade de compressão de gases (1600).	39
Tabela 5.1.1.1: Valores de caudal e percentagem em hidrogénio para as unidades consumidoras e fontes.	41
Tabela 5.1.1.1.1: Valores obtidos através de optimização matemática face à situação actual da RM.	44
Tabela 5.1.1.2.1: Valores obtidos através de optimização matemática face à hipótese 1	48
Tabela 5.1.1.3.1: Valores obtidos através de optimização matemática face à hipótese 2	52
Tabela 5.1.2.1: Valores de caudal e percentagem em hidrogénio para as unidades consumidoras e fontes	54
Tabela 5.1.2.2: Valores obtidos através de optimização matemática face à situação actual	58
Tabela 5.1.2.2.2: Valores obtidos através de optimização matemática face à hipótese 1	61
Tabela 5.1.2.3.1: Valores obtidos através de optimização matemática face à hipótese 2	63
Tabela 5.1.2.4.1: Valores obtidos através de optimização matemática face à hipótese 3	65
Tabela 5.3.1: Condições das correntes nos pontos, P1 e P4	71
Tabela 5.3.2: Condições à saída do D-4701, para a hipótese 1 e 3	74
Tabela 5.3.2: Condições à saída do D-4701, para a hipótese 1 e 3	75
Tabela 5.4.2: Cálculo dos ganhos anuais relativos à hipótese 3	76
Tabela 5.4.3: Investimento necessário para ambas as hipóteses	76
Tabela 5.4.4: Cálculo da TIR e do Payback relativos à hipótese 1	76
Tabela 5.4.5: Cálculo da TIR e do Payback relativos à hipótese 3	76
Tabela 5.4.6: Cálculo teórico da TIR, hipótese 1	77

Tabela 5.4.7: Cálculo teórico da TIR, hipótese 3

77

Capítulo 1

1.1. Uso eficiente do Hidrogénio na indústria petroquímica

O Hidrogénio desempenha um papel bastante importante na produção de combustíveis limpos, tornando-se crucial a sua utilização eficiente nas refinarias. Além disso, a utilização do hidrogénio tem um impacto directo nos custos operacionais da refinaria, bem como nas emissões de dióxido de carbono (CO₂).

A gestão eficaz do hidrogénio permite maximizar os lucros numa refinaria e evitar um custo associado a uma nova unidade de produção de hidrogénio. As operações que usam o hidrogénio, podendo mesmo ser considerado como uma utilidade no processo de refinação do petróleo, são o hidrocraqueamento, hidrotratamento, isomerização e a purificação do mesmo. Por outro lado, a sua produção é possível recorrendo à reforma catalítica das naftas.

Uma gestão eficiente de hidrogénio pode ser conseguida através da optimização das unidades produtoras de hidrogénio em paralelo com as unidades que necessitam de hidrogénio para a produção do produto final, gasóleo e gasolina.

Sendo o petróleo uma mistura complexa é necessário que este sofra as transformações necessárias para que haja o aproveitamento do seu potencial energético. Assim, numa refinaria são inúmeras as unidades, cada uma com a sua importância, para se proceder ao processamento do petróleo e para tal recorre-se ao uso do hidrogénio.

O hidrogénio intervém em três processos cruciais:

- ✓ Hidrotratamento: remoção de impurezas (como por exemplo o enxofre) com o uso de hidrogénio e onde intervêm um catalisador adequado à temperatura e pressão da alimentação;
- ✓ Hidroconversão: o objectivo deste processo é a produção de derivados mais leves;
- ✓ Hidroprocessamento: recorre ao uso do hidrogénio para que ocorra a quebra de ligações C-C.

A produção de hidrogénio numa refinaria pode representar até cerca de 20% do consumo de energia e além disso gera quantidades significativas de dióxido de carbono, a produção de 1 t de hidrogénio gera 8 a 12 t de dióxido de carbono. [1]

1.2. Objectivos do trabalho

A presente dissertação tem como finalidade estudar a rede de hidrogénio da Refinaria de Matosinhos (RM) da Galp Energia e optimizá-la.

Através dos dados recolhidos, nomeadamente caudal e pureza em hidrogénio, aplicou-se o método de *Pinch*, para proceder à optimização da rede com o intuito de minimizar o hidrogénio existente na rede de fuel gás, e assim aproveitá-lo para a dessulfuração do gasóleo.

1.3. Estrutura do trabalho

A presente dissertação divide-se em 6 capítulos, incluindo o presente em que é apresentado o objectivo principal. O segundo capítulo pretende dar a conhecer de que forma surgiu a Integração de Processos e como esta pode ser aplicada à indústria. É também apresentada a metodologia aplicada à presente dissertação de forma a ser possível atingir o objectivo proposto.

No capítulo 3, consta de forma sucinta os processos/tratamentos presentes numa refinaria e que utilizam o hidrogénio, elemento essencial em todo o trabalho.

O capítulo 4 apresenta a empresa que foi alvo de estudo, nomeadamente a Refinaria de Matosinhos, as fábricas existentes bem como as unidades intervenientes na rede de hidrogénio.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos de acordo com os dados recolhidos e trabalhados de acordo com a metodologia apresentada no capítulo 3. Assim como uma análise do investimento necessário para as hipóteses consideradas viáveis.

Por último, o capítulo 6 onde é referida a conclusão de todo o trabalho desenvolvido.

Capítulo 2

2.1. Revisão da Literatura

A Revolução Industrial proporcionou um conjunto de mudanças tecnológicas com profundo impacto no processo produtivo, quer a nível económico, quer a nível social. Assim, o crescimento populacional bem como a industrialização, originaram um aumento de poluentes atmosféricos causando danos a nível da saúde humana e animal, danos nas florestas, na produção agrícola, em suma provocaram um desequilíbrio ao nível dos ecossistemas. [2]

Contudo, e a pensar na protecção do meio ambiente, bem como na saúde de uma forma geral, foi criada legislação que levou as empresas e as indústrias a repensar o seu método de produção. Actualmente, a preservação do meio ambiente é obrigatória dentro das empresas, dando origem a mudanças nos processos produtivos, usando para isso tecnologias que permitem a minimização de resíduos, combate ao desperdício e conseqüente melhoria na qualidade dos produtos obtidos.

O controlo ambiental não requer obrigatoriamente que os resíduos bem como as emissões geradas, sejam tratados no final do processo produtivo, mas que haja uma minimização dos mesmos.

O aumento da emissão de poluentes atmosféricos é o responsável por danos, quer na saúde humana, devido à degradação da qualidade do ar, bem como nos ecossistemas, como por exemplo a deterioração da camada de ozono e, conseqüentemente, o aquecimento global. [3]

Relativamente aos efeitos na saúde humana, destacam-se os problemas ao nível respiratório e cardiovascular, podendo mesmo agravar doenças crónicas como, doenças respiratórias (a asma e bronquite crónica), doenças do coração e cancro do pulmão. [3]

Quanto aos danos nos ecossistemas destaca-se a oxidação de estruturas da vegetação, originando a queda antecipada de folhas ou mesmo o apodrecimento de alguns frutos.

Os poluentes atmosféricos também provocam danos ao nível do património construído como é o caso dos poluentes acidificantes que atacam quimicamente as estruturas, originando a degradação dos materiais.

A nível nacional, pode-se afirmar que as refinarias, as fábricas de produção de pasta e papel, cimenteiras e a indústria química e de adubos são as que emitem mais emissões de poluentes atmosféricos, sendo assim possível constatar o seu elevado

valor nas zonas de grandes unidades industriais como é o caso de Porto, Sines, Estarreja e Barreiro-Seixal. [4]

Face a todos os problemas inerentes à emissão de poluentes atmosféricos, foram exigidas acções para prevenir, ou mesmo reduzir, os efeitos da degradação da qualidade do ar que se encontra intimamente ligado ao desenvolvimento industrial, recorrendo para isso à implementação de tecnologias menos poluentes.

O funcionamento da indústria pressupõe a existência de um processo em laboração de forma a produzir um produto a baixo custo, havendo no final um rendimento elevado. Com o passar dos anos, houve uma crescente preocupação em melhorar os processos industriais e conseqüentemente desenvolveram-se tecnologias que permitem tornar a indústria mais actual e competitiva.

Assim, surgiu a Integração de Processos, aquando dos estudos de integração energética em meados de 1970 devido ao aumento do custo de energia (crise do petróleo) e em 1980, devido à necessidade do aumento de produção por parte das indústrias com vista na diminuição de custos. Em 1993, foi estabelecida uma definição de Integração de Processos num encontro no âmbito da *International Energy Agency* (IEA):

“ Process Integration – Systematic and General Methods for Designing Integrated Production Systems, ranging from individual Process to total sites, with special emphasis on the efficient use of Energy and reducing Environmental Effects. “

A Integração de Processos, é uma abordagem sistemática usada na concepção e/ou optimização de processos com o objectivo da maximização da eficiência global de um processo. Com o desenvolvimento de estudos de recuperação de calor em processos industriais (integração energética), a integração de processos ganhou notoriedade, podendo mesmo destacar-se as mais recentes aplicações como a síntese de redes de equipamentos de transferência de massa, optimização de sistemas de distribuição de hidrogénio entre outros. [5]

A integração energética foi aperfeiçoada ao longo dos anos com a resolução de problemas anteriormente ignorados, incluindo para isso restrições e regras heurísticas dando origem a resultados mais satisfatórios. Grande parte dos trabalhos que requerem a integração de processos, quer a nível energético ou mássico, recorrem à tecnologia do ponto de estrangulamento ou tecnologia *Pinch*, que foi inicialmente desenvolvida por Linnhoff et all (1982) e posteriormente seria apresentada por Linnhoff e Hindmash (1983). [5]

Durante os anos 80 e 90 o conceito de análise do ponto de estrangulamento foi expandido da Energia para o *Process Design* com bases matemáticas. A abordagem termodinâmica-heurística permite que o projectista ao longo da análise possa influenciar os resultados não garantindo porém um óptimo global. Por outro lado, se recorrer à optimização matemática e considerando todos os tipos de restrições há a possibilidade de obter um óptimo global do processo. [5]

Durante os últimos anos, a integração de processos e a tecnologia desenvolvida, permitiram o uso eficiente de matérias-primas, redução de emissões gasosas e efluentes líquidos, o estudo de sistemas de reactores e de separação e a integração entre sistemas. Assim, a metodologia desenvolvida permite obter benefícios e mais-valias em processos/unidades complexas, como por exemplo:

- Refinarias de Petróleo
- Indústrias Químicas
- Indústria Metalúrgica
- Indústria Farmacêutica

Os métodos desenvolvidos através da Integração de Processos, permitem resolver questões estruturais associadas à produção, identificando flutuações ou perturbações com problemas adjacentes. Nas situações em que a Integração de Processos não apresenta melhorias, há que ter em conta o conhecimento, quer dos equipamentos, quer das unidades de produção.

No presente, há um interesse acrescido em sistemas de transferência de massa, em que as ideias foram obtidas na análise termodinâmica de redes de permutadores de calor. Em 1994, *Wang* e *Smith* propuseram uma metodologia que permite estabelecer o mínimo de consumo de água através de conceitos de **Tecnologia Pinch**. [5]

A grande diferença entre os novos estudos e os já realizados na análise de integração energética, deve-se ao facto de lidar com as dificuldades de múltiplos contaminantes e restrições nos fluxos de correntes.

Muitas pesquisas realizadas utilizam a programação matemática em combinação com conceitos de transferência de massa. De uma forma geral, a integração mássica permite determinar as ligações óptimas entre as fontes e as necessidades permitindo melhorar o caudal e a composição das mesmas.

No que diz respeito à integração energética, esta é hoje a principal estratégia para aumentar a produtividade de uma indústria reduzindo o consumo de utilidades, matérias-primas, emissões gasosas e resíduos.

2.2. O Petróleo e o Hidrogénio

A utilização do petróleo vem de épocas bem remotas e actualmente exerce enorme influência na vida de cada pessoa. Apesar de, num futuro próximo, a dependência dos produtos derivados do petróleo ser substancialmente menor, não se poderá prescindir do mesmo, mas sim aprimorar técnicas que reduzam o seu impacto no meio ambiente.

O petróleo, no estado em que é extraído do solo, tem poucas aplicações. É uma mistura complexa de moléculas compostas principalmente de carbono e hidrogénio, os hidrocarbonetos, além de algumas impurezas. Perante a complexidade da sua composição, não existem dois petróleos iguais. Existem diferentes tipos de petróleo, e estes distinguem-se de acordo com os hidrocarbonetos presentes. Assim, o petróleo pode ser classificado do seguinte modo:

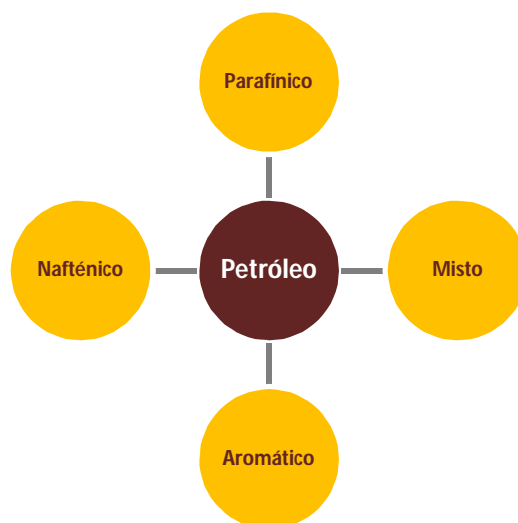


Figura 2.2.1: Modo de classificação dos petróleos.

Para que haja um aproveitamento energético adequado do petróleo, deve-se submetê-lo a processos de separação, conversão e tratamentos.

A indústria do petróleo consome grande quantidade de energia, significativo volume de água, e liberta gases nocivos para atmosfera. Com o desenvolvimento desta indústria, houve a necessidade de implementar novas tecnologias que recorrem ao uso de hidrogénio como utilidade no processo para o tratamento de correntes (redução do teor de enxofre) e assim corresponder às exigências ambientais impostas Directiva - 2003/17/CE, ponto 8 em que “Justifica-se, pois, estabelecer medidas que assegurem a introdução e a disponibilização de combustíveis com um teor máximo de enxofre de 10 mg/kg”.

O hidrogénio é um gás muito útil na indústria petroquímica devido à sua facilidade de reacção com outros elementos químicos. É considerado o “elemento chave” para a remoção do enxofre quer na gasolina quer no gasóleo (cada átomo de enxofre removido consome dois átomos de hidrogénio, dando origem ao sulfureto de hidrogénio, H_2S). Raramente encontramos hidrogénio na sua forma molecular, estando normalmente associado a outros elementos como por exemplo, hidrocarbonetos, ácidos, álcoois e água.

É o mais leve dos elementos químicos e usado em inúmeras indústrias, contudo, cerca de 99% da produção mundial de hidrogénio é utilizada na indústria química e petroquímica. O seu consumo neste tipo de indústria é elevado, sendo que existem unidades produtoras que asseguram o seu fornecimento e reduzem a possibilidade de quebra na produção. Assim, é de extrema importância otimizar o consumo de hidrogénio numa refinaria.

O desenvolvimento da indústria do petróleo provocou a implementação de novas metodologias de forma a utilizar o hidrogénio como uma utilidade nos processos, ou seja, para que haja uma integração de processos.

O enxofre é um elemento indesejável nos combustíveis devido à sua acção corrosiva e à formação de gases tóxicos durante a combustão, como é o caso do dióxido de enxofre (SO_2) e o trióxido de enxofre (SO_3). Devido à formação destes gases tóxicos, o hidrogénio começou a ser amplamente utilizado no tratamento de correntes que visam tanto à redução de teor de enxofre como a uma melhoria da qualidade dos produtos.

Na maioria das refinarias, o hidrogénio existente deriva das seguintes fontes:

- subproduto das reacções catalíticas de produção de aromáticos;
- produção de hidrogénio a partir de gás natural;
- correntes de saídas de processos consumidores de hidrogénio em menor pureza.

Assim, pode-se concluir que é muito importante o aproveitamento de toda a capacidade de produção de hidrogénio numa refinaria e se estiver a operar a uma necessidade mínima de hidrogénio, então está a operar na maior eficiência possível. Caso haja excesso de hidrogénio, este pode ser usado como combustível diminuindo assim as necessidades de outros combustíveis e minimizando as emissões gasosas de CO_2 , podendo mesmo ainda ser comercializado como uma utilidade.

2.3. Integração de Processos – Método de Pinch

A aplicação de integração de processos tem sido realizada através de várias metodologias que abrangem as seguintes áreas como: Termodinâmica, Heurística e Optimização, por exemplo o Ponto de Estrangulamento e a análise de Energia são métodos intimamente associados à área da Termodinâmica. No que diz respeito à Optimização, existem técnicas que se podem considerar determinísticas (Programação Matemática) ou não determinísticas (Métodos de Pesquisa Estocástica).

Assim, a integração de processos pode ser encarada como uma ferramenta que permite otimizar recursos mássicos e energéticos na indústria. Entre as metodologias de Integração de Processos desenvolvidas, o método de Pinch (Pinch Analysis) é talvez o mais usado, devido à simplicidade dos conceitos subjacentes e aplicações reais em todo o mundo.

O método de Pinch deve ser usado aquando de modificações num processo industrial, em fase de projecto ou antes da sua finalização. Um ponto essencial e importante no método é o estabelecimento de metas mínimas de energia (água ou hidrogénio) para um determinado processo. Inerente ao mínimo de energia, é possível identificar o máximo potencial da melhoria a ser realizada no processo. A aplicação permite reduções significativas, por vezes da ordem dos 50%, no consumo de água uma poupança entre 25 a 40% e por último uma poupança no consumo de hidrogénio até 20%. [6]

As modificações realizadas com base no método de Pinch, permitem que ocorram poupanças, quer a nível do custo capital do produto final, quer a nível das reduções das emissões dos poluentes. A aplicação do método permite poupanças que podem ser expressas em função da percentagem total do combustível comprado em cada indústria, por exemplo na indústria da refinação 10 – 25%, petroquímica 15-25%, papel 15-30% entre outras. [6]

Uma das principais ferramentas do método de Pinch é a representação gráfica das curvas compostas, que podem ser as curvas correspondentes às correntes quentes e frias, quando estamos perante uma questão de integração de massa e/ou calor, ou podem representar as unidades consideradas como consumidoras ou fontes, quando estamos a tratar de um projecto na indústria do petróleo. [6]

Com ambas as curvas, pode-se então traçar aquilo a que se designa por *Grande Curva Composta* (GCC), onde se pode identificar o Pinch. Na figura seguinte é possível verificar duas curvas compostas e o intervalo correspondente ao Pinch, aplicado a trocas de calor.

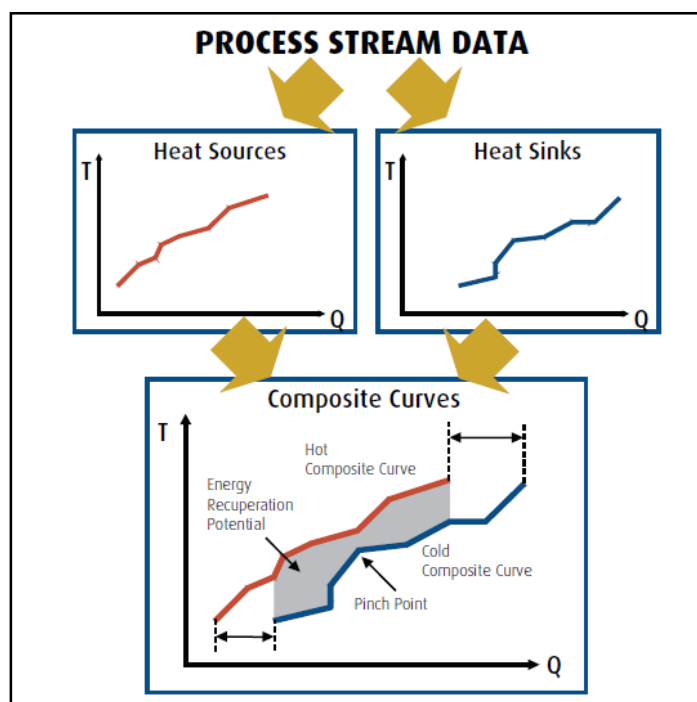


Figura 2.3.1: Curvas compostas das fontes e consumidoras. [6]

Como já foi referido ao longo deste trabalho, a procura do hidrogénio numa indústria, tem vindo a crescer a nível ambiental e económico. Por exemplo, em muitas refinarias a procura do hidrogénio tem vindo a aumentar, uma vez que uma gestão eficiente do mesmo apresenta como benefício a minimização dos custos operacionais como também a redução das emissões de CO₂.

A análise de sistemas de hidrogénio é muito semelhante à análise de redes de água, sendo que ambos podem ser definidos em termos de caudal e pureza. Contudo, existem factores que permitem diferenciar os sistemas de hidrogénio dos da água.

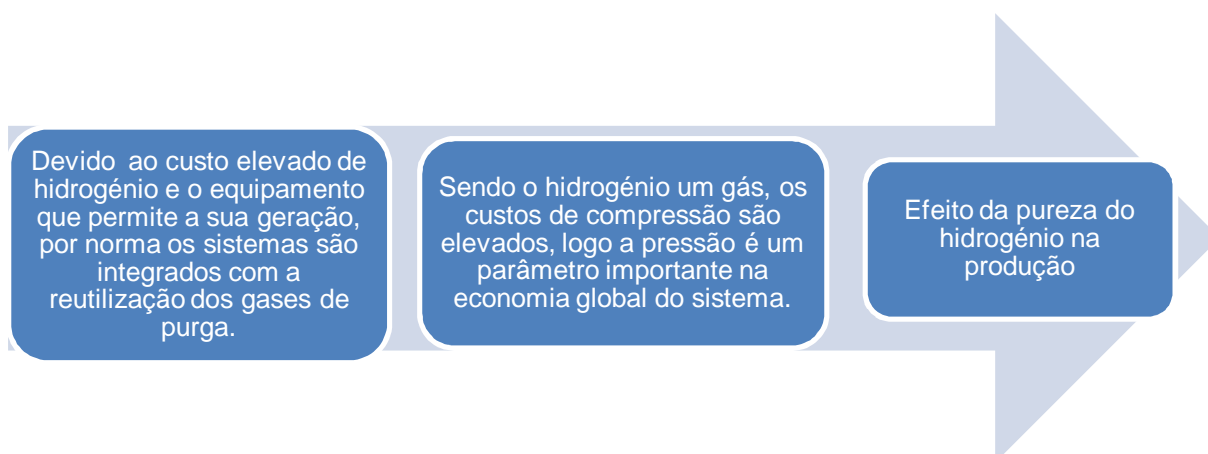


Figura 2.3.2: Factores a ter em conta na análise de redes de hidrogénio.

Os factores anteriormente referidos são difíceis de representar graficamente, por essa razão, usa-se a optimização matemática de forma a maximizar a rentabilidade e minimizar o investimento necessário para obter rentabilidade no processo.

De seguida, são apresentadas duas metodologias, uma desenvolvida para sistemas de água, *Hallale* e outra para os sistemas de hidrogénio, *Alves*. Estas serviram de sustentação para a elaboração desta tese.

2.3.1. Método de *Hallale* e al. (água)

A Integração de Processos desenvolveu-se nos últimos anos, principalmente a partir de 1990, e inclui aplicações a nível de recuperação de recursos naturais, controle de emissões, redução de resíduos e minimização de águas residuais.

Em 1994, Wang e Smith publicaram os primeiros artigos relativamente à tecnologia de Pinch, ou ponto de estrangulamento. Os autores aplicaram a tecnologia de integração de processos à minimização de águas residuais e ao projecto de efluentes.

A metodologia desenvolvida por Wang e Smith estuda o problema como uma operação de transferência de massa de um soluto, normalmente designado por contaminante, para uma corrente do processo de água “fresca”, ou seja, descontaminada. A aplicação da análise do Ponto de Estrangulamento permite obter a quantidade mínima de água fresca necessária para satisfazer as necessidades do processo, através de uma alteração no sistema de água.

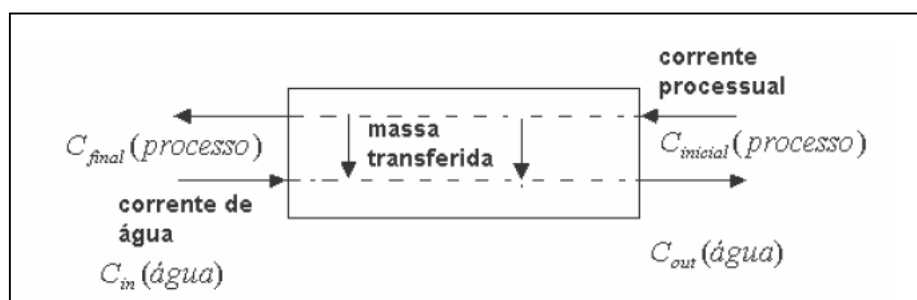


Figura 2.3.1.1: Representação da operação de transferência de massa de um contaminante existente numa corrente do processo para uma corrente de água fresca. [2]

Contudo, em 1996 Dhole e al. assinalou que o método desenvolvido por Wang e Smith apresentava limitações, nomeadamente no ponto de Pinch, sendo que o problema em causa pode ser dividido em duas regiões, a região acima e abaixo do

Pinch. Assim, abaixo do Pinch não deve ser usada água fresca e acima não pode ser usada água residual. Apesar de atractiva, esta metodologia não transmite o que efectivamente se passa no processo pois, a mistura de água pode influenciar a constituição da fonte.

Apesar das inúmeras metodologias desenvolvidas nos últimos anos, todas elas apresentam problemas. Hallale desenvolveu uma nova metodologia e para isso usou uma ferramenta, o diagrama da curva composta da água. Este tipo de diagrama foi desenvolvido também por Alves (1999) para a analisar sistemas de hidrogénio em refinarias, como é possível verificar na secção seguinte (2.3.2). [7]

As principais diferenças apresentadas por Hallale comparativamente com as demais metodologias são:

- o eixo vertical apresenta a pureza da água, em vez da concentração do contaminante;
- é assumido um caudal de água “fresca”.

Após a construção da curva composta, ou diagrama *surplus*, obtêm-se o Pinch. Este é encontrado quando a curva intersecta no eixo vertical, sendo que a partir deste ponto temos o processo dividido em duas regiões, e assim pode-se desenhar a rede óptima manualmente contudo é conveniente usar um programa matemático que permite obter a rede, recorrendo para isso a restrições, que representam os balanços de massa e a imposição da pureza média à entrada de uma unidade sendo esta superior à requerida por ela própria. [7]

Estabelecida a função objectivo, que é minimizar o consumo de água fresca por parte do sistema, aplicam-se as seguintes restrições:

✓ Consumidoras

$$\sum_i F_{i,j} = F_j \quad \text{Equação 1}$$

$$\frac{\sum_i F_{i,j} C_i}{\sum_i F_{i,j}} \leq C_{\max,j} \quad \text{Equação 2}$$

✓ Fontes

$$\sum_i F_{i,j} \leq F_i \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

F_j : caudal necessário pela consumidora j ;

C_i : concentração do contaminante na fonte i ;

$C_{max,j}$: concentração máxima aceitável pela consumidora j ;

F_i : caudal disponível pela fonte i .

2.3.2. Método de Alves (hidrogénio)

Como já foi referido, são inúmeras as metodologias desenvolvidas até à data que permitem a integração de processos contudo, a que será usar é a desenvolvida por João Alves (1999) que analisou a distribuição de hidrogénio numa refinaria recorrendo ao Método de Pinch. [8]

Os primeiros trabalhos que surgiram com a integração de processos são adaptados de trabalhos já desenvolvidos para a integração mássica de redes de água, sendo as principais diferenças a salientar a pureza da corrente e a necessidade em manter constante a pressão parcial à entrada dos equipamentos usados na unidade. Regra geral, nas unidades processuais, há um aproveitamento do caudal de saída para alimentar essa mesma unidade juntamente com gás fresco. Esta corrente que permite a re-alimentação da unidade denomina-se de *corrente de reciclo*, enquanto que a de gás fresco, é designada por “*make-up*”. A corrente que abandona a unidade é denominada por *purga*. [8]

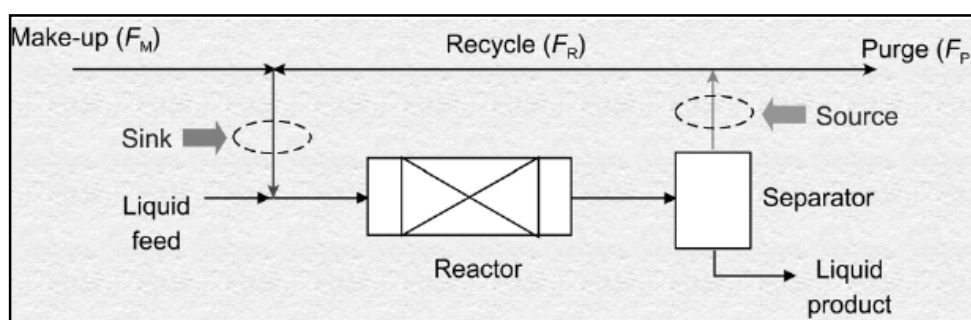


Figura 2.3.2.1: Representação das fontes e dos consumidores de hidrogénio nos processos que o consomem. [2]

João Alves (1999) utilizou a metodologia do ponto de estrangulamento com o intuito de minimizar o consumo de hidrogénio em sistemas de distribuição de hidrogénio.

Usualmente, uma rede de distribuição de hidrogénio numa instalação industrial apresenta uma ou mais unidades, que produzem ou consomem hidrogénio de acordo com as suas necessidades. [8]

Convém realçar que as correntes que entram em unidades, ou seja, são consumidas são denominadas por “consumidoras” e as que são produzidas são as “fontes”.

O primeiro passo da metodologia apresentada é a recolha de dados nas correntes que representam o sistema, como o caudal de gás, pureza em hidrogénio e a pressão de entrada e saída do gás da unidade. Há que ter em conta um problema nesta metodologia: as unidades consumidoras de hidrogénio estão associadas tanto a uma corrente consumidora de hidrogénio como a uma corrente fonte. Contudo, pode-se afirmar que o caudal alimentado a uma unidade (F_{in}) é a soma do caudal de gás fresco (F_M) com o caudal de gás de reciclo (F_R). Usando o mesmo raciocínio, o caudal que sai da unidade (F_{out}) é igual à soma do gás de reciclo (F_R) com o gás de purga (F_P). [8]

A pureza do gás em hidrogénio que entra numa unidade P_e corresponde ao caudal de hidrogénio puro a dividir pela quantidade de gás total. Já a pureza do gás que sai da unidade P_s corresponde à pureza do gás de purga (P_P). Face ao apresentado, segue-se as equações representativas:

$$F_{in} = F_M + F_R \quad \text{Equação 4}$$

$$F_{out} = F_R + F_P \quad \text{Equação 5}$$

$$P_e = \frac{F_M \times P_M + F_R \times P_R}{F_{in}} \quad \text{Equação 6}$$

$$P_s = P_P \quad \text{Equação 7}$$

P_M e P_R representam, respectivamente, os valores de pureza em hidrogénio da corrente de gás fresco e da corrente de reciclo.

De acordo com o método em causa, o perfil de pureza do hidrogénio constrói-se a partir do caudal das fontes e consumidoras. Na representação gráfica seguinte, o eixo horizontal representa o balanço material global de hidrogénio. [8]

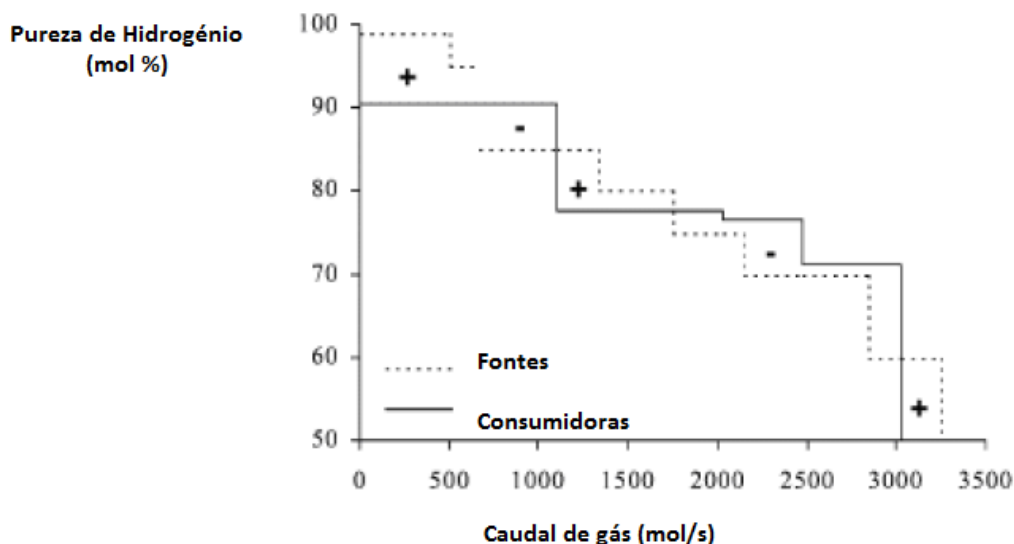


Figura 2.3.2.2: Perfil de pureza das correntes. [2]

Analisando o perfil de pureza acima representado, verifica-se que quando a curva representativa das *fontes* se encontra acima da curva que representa as *consumidoras*, coloca-se um símbolo “+”, ou seja, há um excesso de hidrogénio nessa região, podendo ser determinado pela área correspondente. De forma análoga, caso a curva representativa das *fontes* esteja abaixo das *consumidoras*, coloca-se o símbolo “-“, ou seja, há um défice de hidrogénio. Este método define ainda que o caudal molar total do gás (hidrogénio e impurezas) disponível nas *fontes* (F_{SR}) e o caudal molar total do gás necessário para as *consumidoras* (F_{SK}) são determinados pelas equações (8) e (9), respectivamente. [8]

$$F_{SR} = \sum_{i=1}^{nSR} F_{SR,i} \quad \text{Equação 8}$$

$$F_{SK} = \sum_{j=1}^{nSK} F_{SK,j} \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

nSR : número total de fontes;

nSK : número total de consumidoras;

$F_{SR,i}$: caudal molar da corrente fonte i ;

$F_{SK,j}$: caudal molar da corrente consumidora j .

A partir das equações (8) e (9), Alves, estabeleceu uma equação (12) que permite calcular o excesso de hidrogénio, tendo as seguintes condições:

$$F_{SR} \geq F_{SK} \quad \text{Equação 10}$$

$$\int_0^{F_{SK}} (y_{SR,h} - y_{SK,h}) dF \geq 0 \quad \text{Equação 11}$$

$$H' = \int_0^F (y_{SR,h} - y_{SK,h}) dF \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

y_{SR} : concentração de hidrogénio na fonte;

y_{SK} : concentração de hidrogénio na consumidora;

F : caudal molar das correntes (fontes ou consumidoras).

Com a equação 12, pode-se então construir um diagrama que representa a pureza vs excesso de hidrogénio.

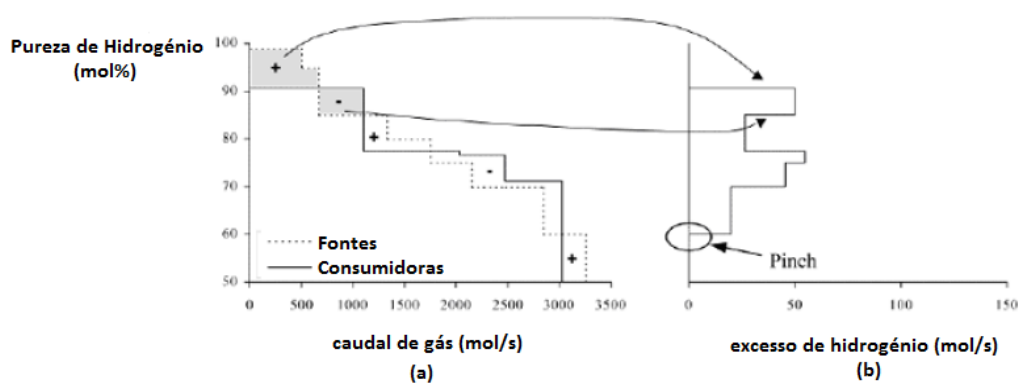


Figura 2.3.2.3: Diagrama de perfil de pureza das fontes e consumidoras (a) e diagrama de excesso de hidrogénio (b). [2]

O ponto representado no diagrama (b), corresponde ao ponto de estrangulamento (*pinch*), ou seja, um ponto onde o excesso de hidrogénio é nulo. Já no diagrama (a), o **pinch** ocorre no final onde o hidrogénio está em défice, ou seja, ocorre uma descontinuidade na linha da fonte. Este ponto é encontrado por um

processo iterativo, em que são estabelecidas metas de consumo e representados diagramas de perfil de pureza e excesso de hidrogénio.

Caso haja um excesso de hidrogénio no sistema, a forma mais prática e lógica de obter o ponto de estrangulamento será diminuir o caudal ou a pureza de uma das utilidades. Para tal constrói-se um diagrama de excesso de hidrogénio, como é possível verificar na figura 3.

De acordo com J. Alves, ao diminuir o caudal de hidrogénio deve-se ter em conta os custos inerentes a cada uma das utilidades que fornece o hidrogénio, pelo que deverão existir restrições, nomeadamente, o caudal fornecido deverá começar pelas utilidades que apresentam maiores custos, reduzindo assim os custos globais de operação.

É de notar que as unidades de purificação que apresentam baixos custos de operação, de acordo com a metodologia de Alves, devem operar na capacidade total, não sendo por isso consideradas como utilidades a reduzir.

No caso de se obter mais do que um ponto de estrangulamento, ocorre a divisão do sistema, sendo que, as subsecções criadas não devem trocar hidrogénio entre si.

Capítulo 3

A gestão da rede de distribuição de hidrogénio implica a necessidade de controle de todos os processos/tratamentos que o utilizem, quer para o seu consumo, quer como produto final da operação. Assim, torna-se importante compreender algumas das operações presentes numa refinaria de forma a tornar esta actividade mais eficiente, tanto a nível económico, como ambiental.

3.1. Produção e Recuperação de Hidrogénio

O hidrogénio é essencial no funcionamento de uma refinaria uma vez que está presente num grande número de tratamentos do petróleo bruto, de forma a remover o azoto, enxofre e outras impurezas.

Numa refinaria, todas as unidades são essenciais para o seu normal funcionamento, sendo necessário que existam unidades que produzam e purifiquem o hidrogénio de forma a que possa ser usado.

Como unidades produtoras de hidrogénio, existem os *platformings*, que podem ser **semi-regenerativos** ou de **regeneração contínua**. Neste tipo de unidade, o objectivo é converter os hidrocarbonetos nafténicos e parafínicos em aromáticos (reformação catalítica das naftas), libertando assim o hidrogénio como subproduto do processo. [9] De seguida é apresentada uma reacção referente à desidrogenação de hidrocarbonetos nafténicos, sendo esta fortemente endotérmica, bastante rápida e onde é possível verificar o hidrogénio como um subproduto de todo o processo.

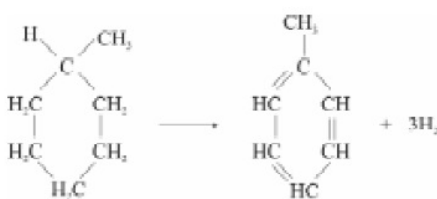


Figura 3.1.1: Reacção de desidrogenação de hidrocarbonetos nafténicos.

A alimentação desta unidade é constituída por nafta pesada dessulfurada com elevado teor em hidrocarbonetos aromáticos e um número de octano muito elevado. O produto resultante designa-se por “reformado”, este é usado como componente de gasolinas ou mesmo como matéria-prima da fábrica de aromáticos.

De seguida, é apresentado um esquema representativo de todas as correntes utilizadas num *platforming* de regeneração contínua, desenvolvido pela UOP.

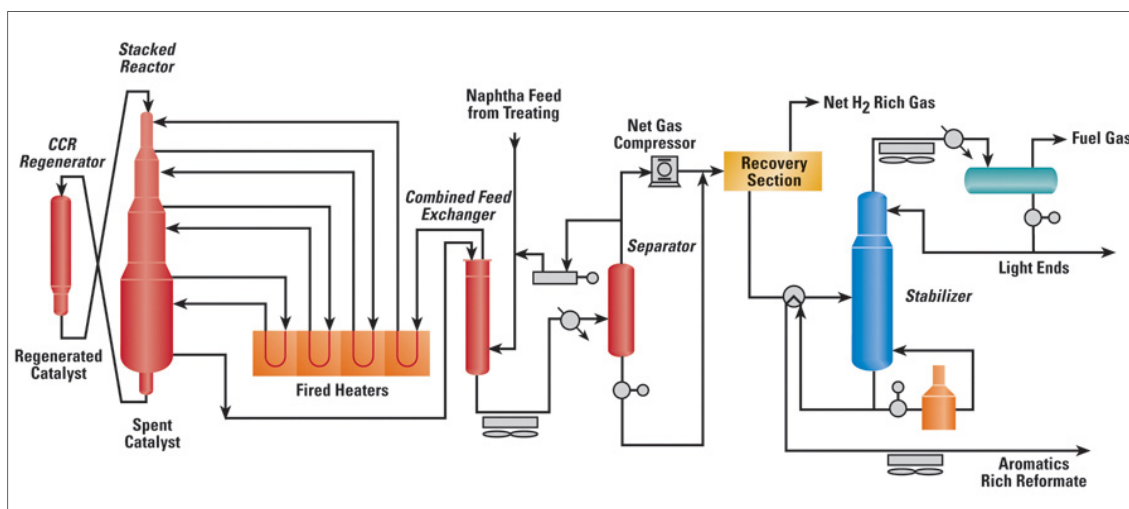


Figura 3.1.2: Esquema representativo de um *platforming* de regeneração contínua (UOP). [9]

Uma outra unidade de grande importância numa refinaria é a que permite purificar correntes que contenham hidrogénio com uma pureza mais baixa, de forma a que possa ser usado noutras unidades.

Numa refinaria pode-se reutilizar correntes de saída de determinados processos consumidores de hidrogénio, contudo, esta reutilização só é possível se a pureza necessária e a pressão da corrente forem respeitadas. Caso a pureza seja suficientemente elevada, pode ser usada, caso contrário é enviada para a corrente de fuel gás da refinaria.

As tecnologias de purificação baseiam-se em 4 princípios essenciais, nomeadamente:

- Pureza;
- Grau de recuperação;
- Temperatura;
- Pressão.

Os principais processos de purificação são: membranas permeáveis e o sistema de PSA (*Pressure swing adsorption system*). Na tabela seguinte são apresentadas as principais diferenças entre estas duas tecnologias.

Tabela 3.1.1: Diferenças entre a PSA e membranas.

Factores	PSA	Membranas
Pureza H ₂	99 – 99,9%	Máximo 98%
Remoção de CO ₂ ,H ₂ O,H ₂ S	✓	-
Recuperação de H ₂	70 – 90 %	70 – 97 %
Alimentação H ₂	50 %	15 %
Pressão H ₂ na saída	Igual à alimentação	Inferior à alimentação
Pressão da alimentação (psig)	150 – 1000	200 - 2000
Necessidade de pré-tratamento	-	✓
Flexibilidade	Bastante alta	Alta
Recuperação de subprodutos	✓	-

A tecnologia de membranas é normalmente usada para correntes com baixas taxas de produto, uma vez que se baseia na diferença das taxas de permeação do hidrogénio e das impurezas existentes. O gás mais permeável (hidrogénio) é enriquecido no lado permeado da membrana.

A separação dos gases por membrana requer uma pressão de alimentação elevada, embora a corrente de produto (hidrogénio) seja produzida a uma pressão mais baixa, havendo por isso uma queda de pressão através da membrana. É um processo contínuo, e produz permeado e não-permeado com pressões e purezas constantes.

A PSA (*Pressure swing adsorption system*), é a escolha mais convencional, devido à sua maior flexibilidade e rapidez de resposta. A purificação do hidrogénio é realizada por adsorção de impurezas a elevadas pressões parciais, seguida de dessorção a pressões parciais mais reduzidas. Assim, o hidrogénio recuperado possui uma elevada pressão e pureza na ordem dos 99%. É apresentado na figura seguinte um esquema representativo da PSA.

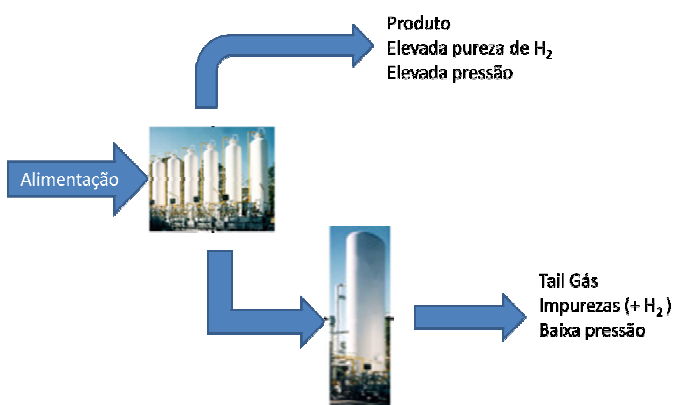


Figura 3.1.3: Esquema representativo feito com base em informação da UOP. [9]

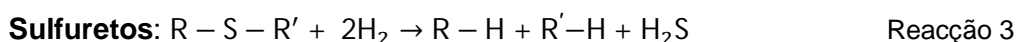
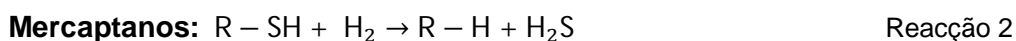
3.2. Hidrodessulfuração do gasóleo (HDS)

A hidrodessulfuração (HDS) é um processo químico catalítico largamente utilizado na indústria da refinação, que permite remover o enxofre recorrendo ao hidrogénio.

É de extrema importância reduzir o teor de enxofre devido a questões ambientais (emissões de dióxido de enxofre (SO₂)), bem como o envenenamento dos catalisadores que são usados para incrementar o índice de octanas, das correntes de nafta. [10]

Assim, neste processo, o gasóleo é tratado numa atmosfera rica em hidrogénio e na presença de um catalisador adequado de forma a diminuir o seu teor de enxofre e obter um produto final com as especificações do mercado. Neste processo, ocorrem inúmeras reacções químicas, umas que correspondem ao que é suposto acontecer em todo o processo, como por exemplo eliminação de enxofre, azoto, oxigénio, metais, olefinas e diolefinas, outras que limitam o rendimento máximo que é possível obter, nomeadamente o hidrocraqueamento e o coqueificação. [10]

As reacções de dessulfuração são exotérmicas, consomem hidrogénio e produzem sulfureto de hidrogénio. Por exemplo, mercaptanos, dissulfuretos e sulfuretos reagem com o hidrogénio dando origem a compostos saturados ou aromáticos. Convém realçar que o enxofre combinado com uma estrutura aromática torna-se mais difícil de eliminar. De seguida, apresentam-se dois tipos de reacções de dessulfuração. [10], [11]



Outro tipo de reacções que estão inerentes ao processo de dessulfuração do gasóleo são as reacções de desnitrificação, que são também exotérmicas e conduzem à formação de amónia. Um exemplo deste tipo de reacções é a reacção da **amina**,



Para além das dessulfurações e desnitrificações existe ainda as hidrogenações, nomeadamente de compostos oxigenados, olefínicos e aromáticos,

sendo que, para uma determinada temperatura, a taxa de hidrogenação aumenta com a pressão. [10], [11]

Capítulo 4

4.1. Refinaria de Matosinhos

A Refinaria de Matosinhos (RM) da Galp Energia, situa-se entre as freguesias de Leça da Palmeira e Perafita. Ocupa cerca de 4 000 000 m² e está interligada ao terminal para petroleiros no porto de Leixões por vários oleodutos com aproximadamente 2 km de extensão. [12]

Apresenta uma capacidade de armazenagem na ordem dos 1 780 000 m³, dos quais 649 000 m³ são para ramos de petróleo e 1 132 000 m³ para produtos intermédios e finais e cerca de 1250 km de pipelines. [12]

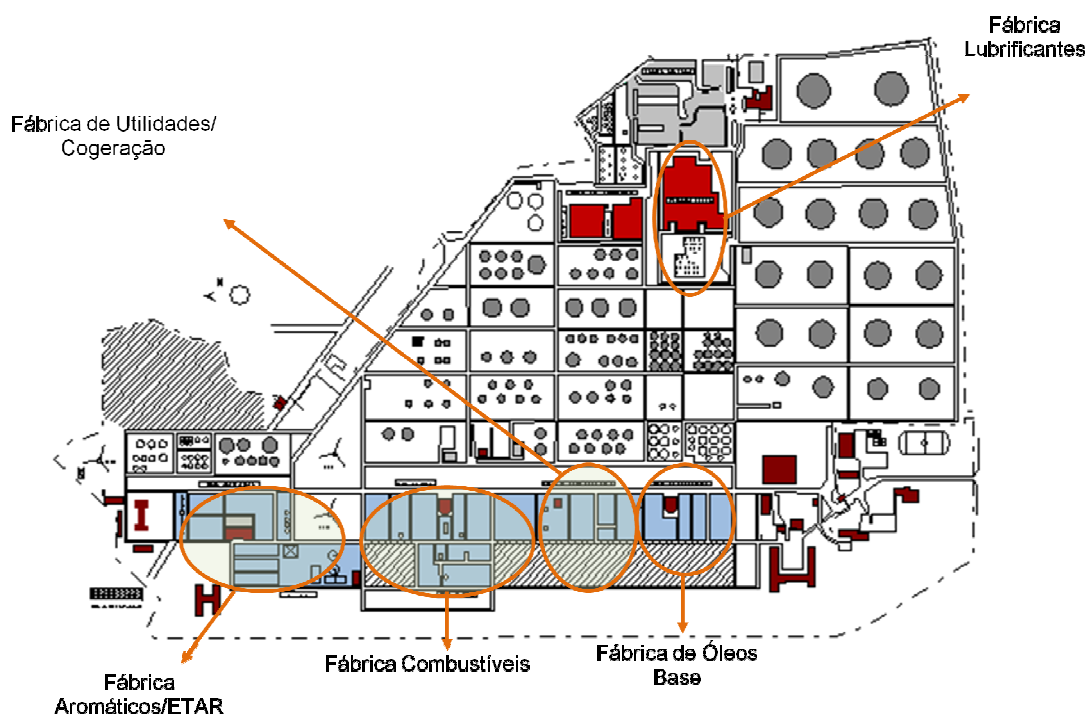


Figura 4.1.1: Planta da refinaria de Matosinhos com a localização das fábricas.

A RM produz uma variedade de derivados de produtos petrolíferos e produtos aromáticos que são importantes matérias-primas para inúmeras indústrias, desde a química e petroquímica, têxteis, tintas, plástico entre outras. Esta capacidade advém das diferentes linhas e capacidades de fabrico da refinaria, como é possível verificar na tabela seguinte. [12]

Tabela 4.1.1: Linhas e correspondentes capacidades de fabrico da RM.

Produção de Combustíveis	3 700 000 t/ano
Produção de Óleos base	150 000 t/ano
Produção de Aromáticos e Solventes	440 000 t/ano
Fabricação de Massas Lubrificantes	1 500 t/ano
Fabricação de Parafinas	10 000 t/ano
Produção de Betumes	150 000 t/ano
Produção de Enxofre	10 000 t/ano

A RM é constituída por cinco fábricas que se encontram interligadas entre si:

- ✓ Fábrica de aromáticos e solventes (FAR)
- ✓ Fábrica de óleos base (FOB)
- ✓ Fábrica de combustíveis (FCO)
- ✓ Fábrica de utilidades (FUT)
- ✓ Fábrica de lubrificantes

De seguida, são apresentadas sucintamente as fábricas anteriormente referidas. Em cada uma delas é referida a ou as unidades que serão alvo de estudo, para a elaboração desta tese.

4.2. Fábrica de Aromáticos e Solventes (FAR)



Esta fábrica situa-se a jusante da fábrica de combustíveis, sendo a última que recebe a carga para depois complementar todo o processo de refinação, produzindo a matéria-prima para a indústria de plásticos, químicos e solventes de uma forma geral. Seguidamente, é apresentado um esquema representativo das unidades envolvidas no funcionamento da FAR. [13]

A FAR trata diariamente 2575 toneladas de matérias prima, reformado proveniente da Fábrica de Combustíveis, e produz cerca de 156 t/dia de benzeno, 422 t/dia de tolueno, 396 t/dia de para-xileno e 521 t/dia de orto-xileno. [13]

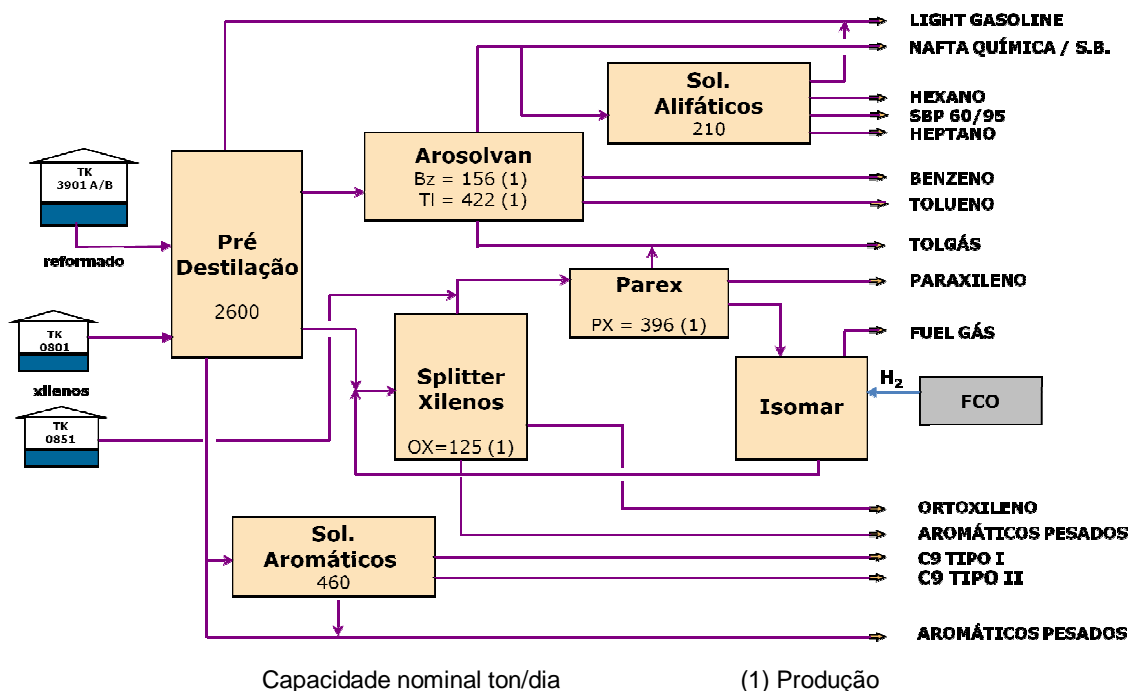


Figura 4.2.1: Esquema representativo da FAR.

Para a elaboração desta tese, a unidade da FAR, alvo de estudo, é a unidade ISOMAR (UN 0400), que permite a produção de *para* e *orto* xileno, e necessita de hidrogénio proveniente da FCO para o seu funcionamento.

4.3. Fábrica de Óleos Base (FOB)



A FOB apresenta uma capacidade de processamento de 1,18 milhões. O principal objectivo desta fábrica é produzir óleos base, utilizando como matéria-prima petróleo parafínico (*Arabian Light*). [14]

Esta fábrica, após uma separação prévia das fracções dos hidrocarbonetos mais leves que envia para a FCO, fracciona o resíduo mais pesado produzindo destilados. Os processos físico-químicos usados nesta fábrica determinam as diferentes propriedades dos destilados para obtenção dos óleos base correspondentes. [14]

Na figura seguinte são apresentadas as unidades que fazem parte da FOB. Contudo, para a optimização da rede de hidrogénio da RM, apenas as unidades 2400

e 2500 é que serão alvo de estudo, dado o envolvimento do hidrogénio nas reacções intervenientes.

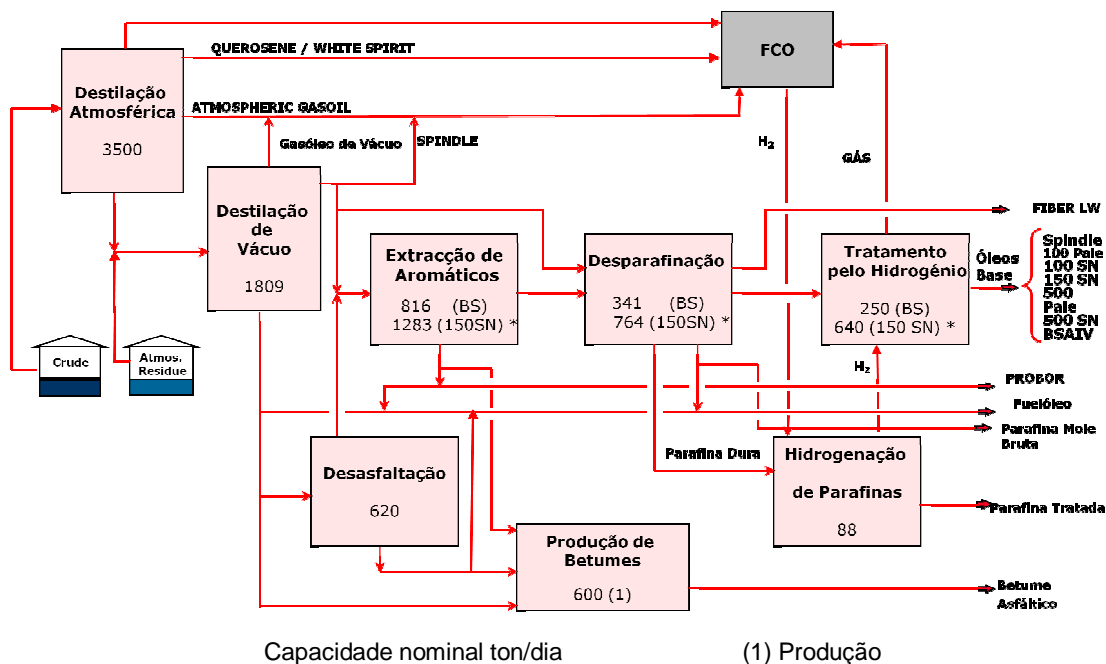


Figura 4.3.1: Esquema representativo das unidades intervenientes na FOB.

4.4. Fábrica de Combustíveis (FCO)



A Fábrica de Combustíveis (FCO) é constituída por um conjunto de unidades processuais, que utilizam como carga principal o Petróleo Bruto, obtendo assim uma vasta gama de produtos combustíveis nos quais se inclui também a matéria-prima da Fábrica de Aromáticos e Solventes. [15]

Os produtos combustíveis são obtidos através de operações de separação física, tratamento químico, ou ainda por processos de conversão da estrutura molecular. [15]

É nesta fábrica que se encontra o maior número de unidades intervenientes no processo de optimização da rede de hidrogénio, que serão sucintamente descritas mais à frente. O processo industrial desta fábrica é constituído por 14 unidades principais, divididos por 2 linhas de fabrico. [15]

A figura seguinte representa esquematicamente as unidades intervenientes na FCO.

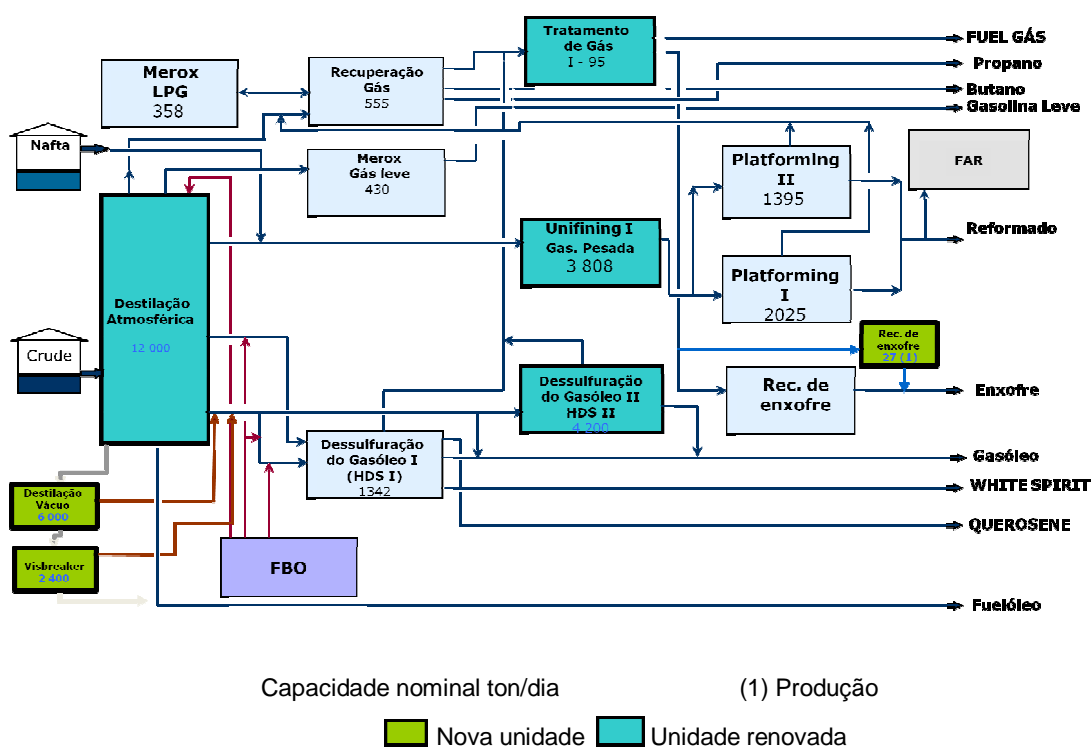


Figura 4.4.1: Esquema representativo das unidades intervenientes na FCO.

4.5. Fábrica de Utilidades (FUT)



A Fábrica de Utilidades (FUT) está geograficamente localizada entre a FOB e a FCO. Esta produz e/ou distribui as utilidades necessárias para o normal funcionamento da refinaria.

Ainda este ano entrará em funcionamento a Central de Cogeração na refinaria de Matosinhos e que se encontra integrada na FUT. O objectivo da mesma será a produção de vapor de alta pressão e energia eléctrica, de forma a satisfazer as necessidades da refinaria. [16]

A cogeração é composta por duas turbinas a gás com uma potência eléctrica nominal unitária de 41 MW_e e duas caldeiras de recuperação. Em funcionamento normal, as duas turbinas e as caldeiras operam em paralelo e tem a capacidade de produzir cerca de 70% da energia eléctrica consumida pelo conselho de Matosinhos e apresentam um rendimento eléctrico equivalente de 75%, traduzindo-se numa

poupança de energia primária superior a 15% e uma diminuição nas emissões de CO₂, a nível nacional, de 400 000 ton/ano. [17]

O esquema seguinte pretende dar a entender de que forma é que a FUT é indispensável para o funcionamento da RM. Como nas restantes fábricas, esta também está dividida por unidades. [18]

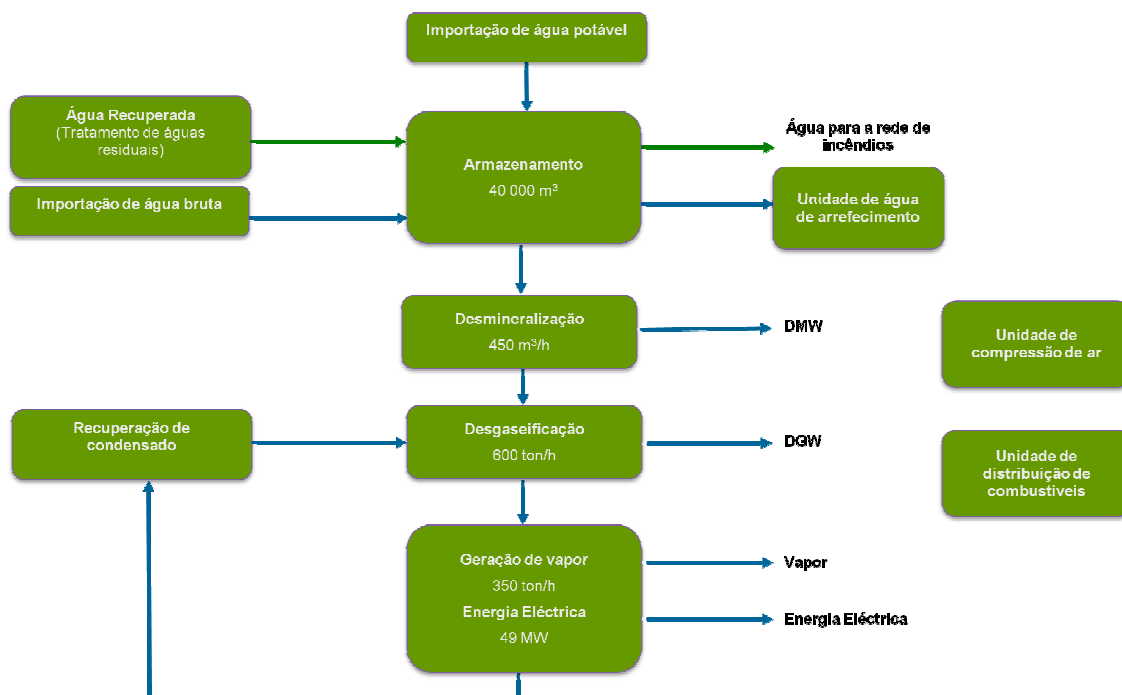


Figura 4.5.1: Esquema representativo da FUT.

Para o processo de optimização da rede de hidrogénio, pode-se constatar que nesta fábrica, o hidrogénio não “entra” nem “sai”; contudo, é nela que percebemos quanto hidrogénio se encontra na mistura de fuel gás.

A UN4700 realiza o tratamento e distribuição de combustíveis de queima, nomeadamente o fuel óleo, gasóleo e fuel gás. Como combustíveis líquidos, apresenta o fuel óleo e o gasóleo, que são usados em operações de arranque e paragem, sendo também o fuel óleo usado como combustível em fornalhas e caldeiras.

O fuel gás (FG), é produzido nos *platformings*, e não é mais do que uma mistura variável de hidrogénio (70%) e HC's (30%), sendo encaminhado para o acumulador de FG da refinaria, D4701, onde é mantido a pressão constante, ou distribuído para as caldeiras e fornalhas da RM. [18]



4.6. Fábrica de Lubrificantes

As matérias-primas desta fábrica são os óleos base parafínicos provenientes da FOB e apresenta uma capacidade de produção de óleos lubrificantes de 80 000 t/ano.

A produção desta fábrica abrange dois grupos de produtos os óleos lubrificantes e as massas lubrificantes.

4.7. Unidades intervenientes na rede de hidrogénio da refinaria

Pode-se afirmar que na RM existem duas redes que estão intimamente ligadas entre si: a rede de hidrogénio que é o alvo de estudo desta tese e a rede de fuel gás.

Na rede de hidrogénio, intervêm unidades da FAR, FCO e FOB, que serão abordadas neste capítulo.

4.7.1. FOB – UN2400 e UN2550

Quanto à FOB, as unidades intervenientes na rede de hidrogénio são a UN2400 e UN2550.

A UN 2400 designa-se por tratamento pelo hidrogénio, e a sua função é melhorar a cor dos óleos desparafinados bem como a remoção de vestígios de contaminantes (enxofre e azoto), traduzindo numa melhoria na estabilidade à oxidação. Esta é constituída por um reactor, um rectificador, um desidratador por vácuo, separadores de gases, permutadores de calor entre outros equipamentos. [19]

O gás rico em hidrogénio que é usado nesta unidade provém do *platforming* e de projecto, apresentando a seguinte composição:

Componentes	% Vol
H2	64.0
C1	17.0
C2	9.5
C3	5.6
iC4	1.1
nC4	1.3
iC5	0.5
C5	0.3
c6+	<u>0.7</u>
	100.0

Os separadores de gases desta unidade dividem-se em baixa e alta pressão e apresentam os seguintes valores no que diz respeito ao hidrogénio. [19]

Componente	Gás de Alta Pressão % Vol	Gás de Baixa Pressão % Vol
H ₂	64.15	53.50

Na UN2500, ocorre o hidrotreatamento de parafinas que usa hidrogénio proveniente da UN1700, PSA, com uma pureza de 99,5%. O *tail* gás produzido na UN2500 é utilizado na UN 2400 ou enviado para gás combustível.

De acordo com o projecto, o hidrogénio consumido na reacção química de hidrogenação das parafinas é muito baixo, sendo assumido um caudal de 8,5 Nm³H₂/m³ carga . [19]

4.7.2. FAR

Como já foi referido no ponto 3.1, a unidade alvo de estudo desta fábrica foi a ISOMAR, também designada por UN0400. Esta unidade recebe uma mistura pobre em *para* e *orto* xileno proveniente da unidade PAREX (UN0300). Esta corrente é essencialmente constituída pelos isómeros meta-xileno e por etilbenzeno, que seguem para um rector onde, numa atmosfera hidrogenante e na presença de um catalisador específico, ocorre a isomerização dos C8's, restabelecendo o equilíbrio em xilenos. De seguida, por destilação, é retirado o orto-xileno como produto final, e a restante corrente de C8's (rica em paraxileno).

Esta unidade recebe hidrogénio proveniente dos *platformings* e da PSA (UN1700), conforme é possível verificar na figura seguinte. [18]

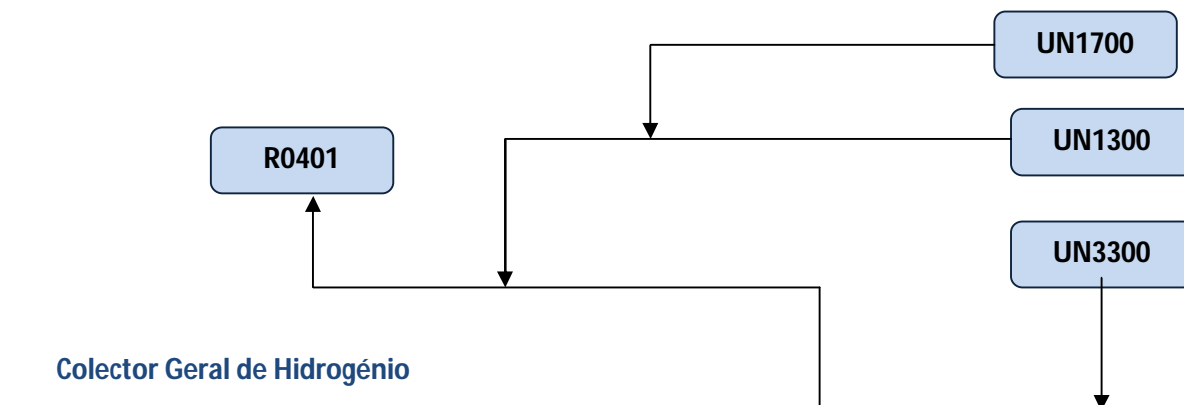


Figura 4.7.2.1: Esquema da forma como o hidrogénio chega ao reactor da UN0400.

4.7.3. FCO

No que diz respeito à FCO, esta é a que apresenta o maior número de unidades intervenientes na rede de hidrogénio da RM. Apresentam-se, em seguida, de forma sucinta, as unidades intervenientes.

4.7.3.1. Platforming Semi-Regenerativo – UN1300

A finalidade desta unidade é o aumento do índice octano da gasolina pesada através da reestruturação molecular da carga. Permite melhorar a qualidade da nafta estabilizada e tratada, para ser usada como combustível para motores e como carga para a FAR. A melhoria referida é conseguida nos reactores onde ocorrem alterações na estrutura molecular das parafinas e dos nafténicos presentes na carga que provêm da UN1200 e/ou da armazenagem.

De seguida, é apresentado um esquema simplificado desta unidade, onde é possível verificar as entradas e saídas da mesma.

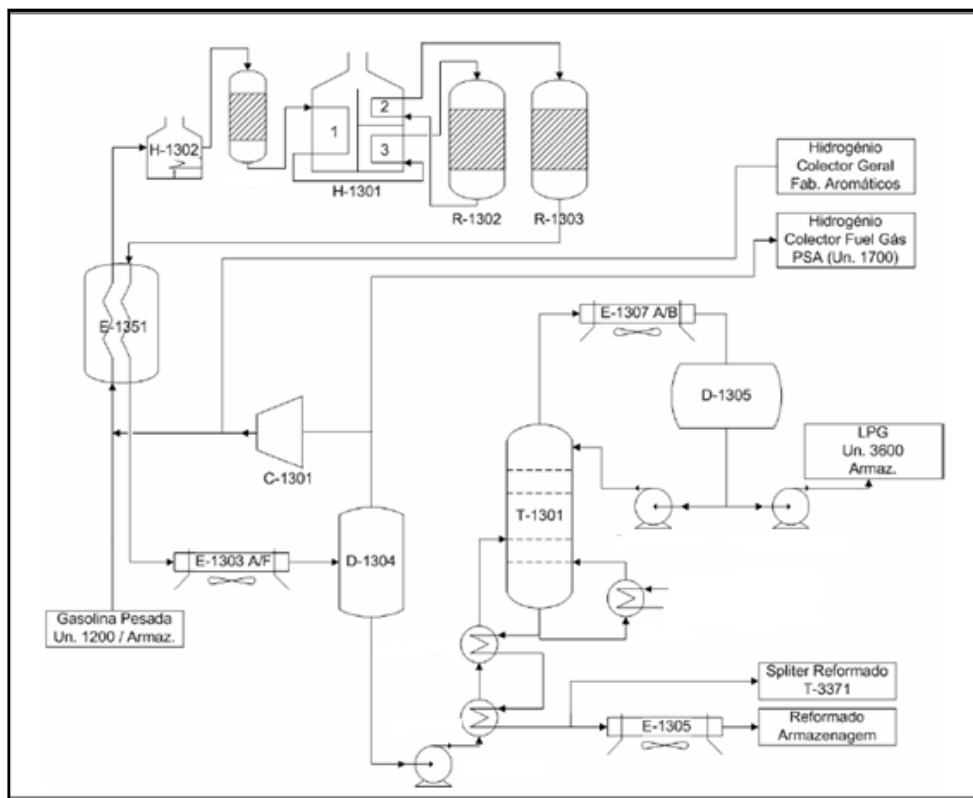


Figura 4.7.3.1.1: Representação simplificada do platforming SR - UN1300.

Esta unidade apresenta a capacidade de tratamento de 2015 t/dia, sendo que esta pode ser afectada pela severidade reaccional, bem como do catalisador utilizado.

4.7.3.2. Platforming de Regeneração Contínua – UN3300

Esta unidade tem, como a anterior, o objectivo de aumento o índice de octano da gasolina pesada, recorrendo a uma reestruturação molecular de carga. Contudo, esta opera a uma pressão mais baixa e apresenta uma secção de Regeneração Contínua do Catalisador (CCR), e a sua capacidade de tratamento é cerca de 1399 t/dia.

A alimentação desta unidade provém da UN1200 (e/ou armazenagem intermédia), sendo adicionado hidrogénio de reciclo (como no caso da UN1300).

O efluente gasoso obtido é um gás rico em hidrogénio e este é enviado para o colector geral de hidrogénio, PSA e ainda para o gás combustível - UN4700. Na representação esquemática seguinte é possível verificar os principais equipamentos processuais, existentes nesta unidade bem como as suas entradas e saídas.

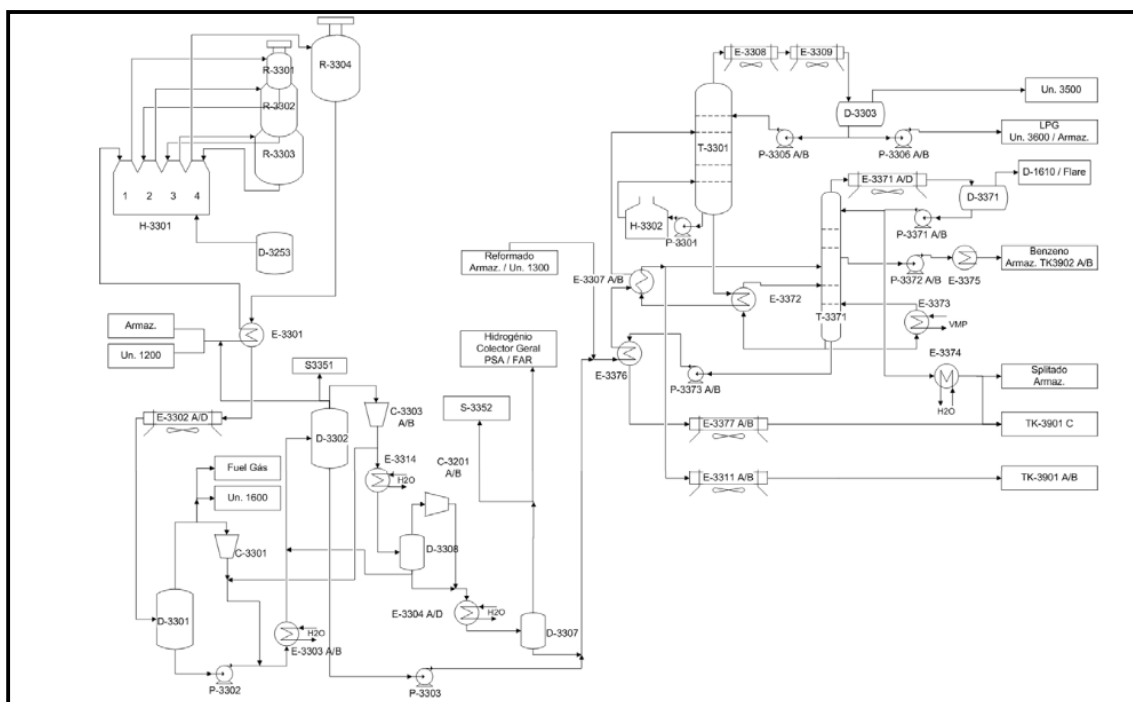


Figura 4.7.3.2.1: Representação esquemática do platforming CCR - UN3300.

4.7.3.3. Purificação de Hidrogénio, PSA – UN1700

Esta unidade usa um processo de adsorção para purificar uma corrente de hidrogénio com impurezas, de forma a produzir uma outra com elevado teor de hidrogénio e um gás residual contendo essas mesmas impurezas a que se chama de *tail gás*.

A PSA instalada na RM foi licenciada pela UOP (A *Honeywell Company*) e separa os gases provenientes das operações efectuadas na refinaria em hidrogénio puro e gás residual que é enviado para o colector de gás combustível. Está equipada com 6 adsorvedores e um acumulador de gás residual, tendo sido projectada para trabalhar em 2 modos:

- Modo de gás residual (*tail gás*) de baixa pressão;
- Modo de gás residual de alta pressão (apenas se encontra activo quando o compressor de gás residual está parado).

A alimentação desta unidade consiste em gás rico em hidrogénio proveniente dos *platformings* (UN1300 e UN3300). A carga prevista para esta unidade é de 36000 Nm³/h e o produto obtido apresenta uma pureza próxima de 99,5%.

De seguida é apresentado um esquema representativo da unidade.

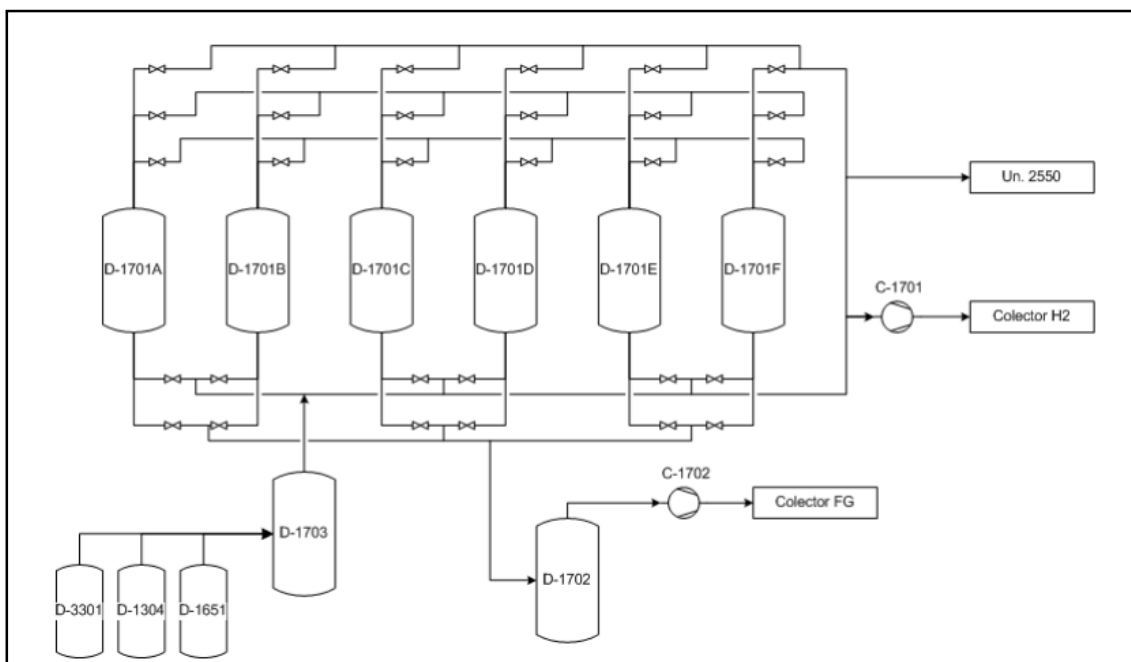


Figura 4.7.3.3.1: Representação da unidade de purificação do Hidrogénio, UN1700.

4.7.3.4. Dessulfuração de Gasolina Leve e Pesada – UN1200

Esta unidade tem como principal objectivo a conversão catalítica e a remoção dos compostos de enxofre, oxigénio, azoto e outros contaminantes, sob atmosfera de hidrogénio e na presença de catalisador apropriado, de forma a preparar a carga para os *platformings*, UN1300 e UN3300, impedindo o envenenamento dos catalisadores destes últimos. A capacidade de tratamento da mesma é de cerca de 3800 T/dia.

Obtém-se gasolina pesada dessulfurada que é enviada para as UN1300 e UN3300, gasolina leve que é enviada para a UN3400 e correntes gasosas enviadas para a unidade de tratamento, UN 1500.

4.7.3.5. Dessulfuração de Gasóleo – UN1400

O principal objectivo desta unidade é a dessulfuração do petróleo bem como o tratamento do *White-Spirit* proveniente da FOB.

A alimentação é uma mistura de gasóleo e petróleo atmosférico proveniente das unidades de destilação atmosférica (UN3000 e UN2000) bem como da armazenagem. A sua capacidade de tratamento diária é de 1342 toneladas.

O hidrogénio usado na dessulfuração provém das unidades de *platforming* e PSA.

Os produtos obtidos nesta unidade são o gasóleo dessulfurado, que é enviado para armazenagem, efluentes gasosos, que são enviados para a unidade de recuperação/tratamento de gases (UN1500) e ainda a gasolina selvagem (*wild naphta*) que é incorporada na carga da unidade 1200.

4.7.3.6. Tratamento de Gases – UN1500

É nesta unidade que ocorre o tratamento de gases, essencialmente a remoção do H₂S, provenientes da UN 1200, UN 1400 e da UN 3700, por absorção com MDEA (metilditanolamina, CH₃N(C₂H₄OH)₂). Previamente, sofrem uma compressão na UN1600, dada a pressão reduzida de alguns.

Os produtos obtidos nesta unidade são o gás combustível da refinaria, que é enviado para a FUT e um efluente gasoso que é enviado para a unidade de produção de enxofre (UN3800).

4.7.3.7. Compressão de Gases – UN1600

A reacção de compressão da UN1600 apresenta dois circuitos independentes:

- Circuito de hidrogénio: pressuriza o hidrogénio a baixa pressão proveniente dos *platformings*;
- Recupera purgas com diferentes pressões (média e baixa) da UN 1200, UN 1400 e UN 3700 contendo ácido sulfídrico (H₂S) para serem comprimidas e tratadas na UN1500.

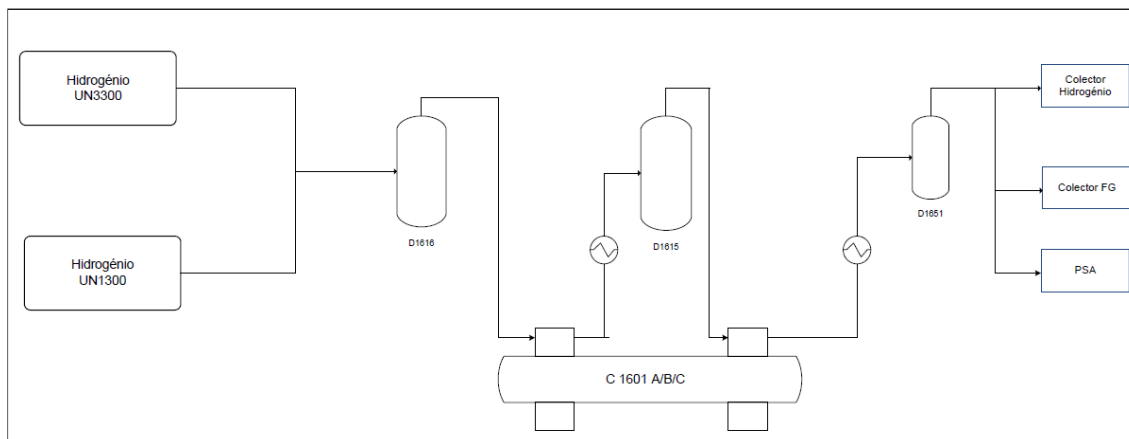


Figura 4.7.3.7.1: Circuito do hidrogénio na UN1600.

4.7.3.8. Dessulfuração de Gasóleo – UN3700

O objectivo da UN3700 é a redução do teor de enxofre no gasóleo, de forma a respeitar as condições exigidas a nível ambiental, ou seja, um teor em enxofre inferior a 10 ppm. O gasóleo é tratado em atmosfera de hidrogénio (proveniente dos *platformings* e da PSA) e na presença de um catalisador adequado.

O produto final desta unidade é o gasóleo dessulfurado, que é enviado para a armazenagem. Apresenta uma capacidade de 4200 T/dia de gasóleo sulfurado.

4.8. Dados recolhidos

A análise *Pinch* é uma aproximação rigorosa, estruturada e sistemática que determina o consumo mínimo de hidrogénio de uma unidade de processo ou de um sistema global. Para que se possa aplicar a metodologia, descrita no capítulo 2.3.2 da presente tese, é necessário identificar as unidades consideradas como consumidoras (correntes que entram nas unidades) e as fontes (correntes que são produzidas).

Assim, após o conhecimento das unidades intervenientes na rede de hidrogénio da RM, pode-se afirmar que:

- Fontes e Consumidoras: UN 1200, UN 1400, UN 3700, UN 2400, UN 0400, UN 1500/1600, UN 2550 e UN10800;
- As unidades produtoras de hidrogénio (e consideradas como fontes) são: UN 3300, UN 1300;

- Purificadora de hidrogénio (também considerada como fonte): UN 1700 (PSA).

Para realizar a optimização da rede de hidrogénio, foi necessário recorrer ao software *Aspen Plus*, de forma a recolher os dados referentes aos caudais e pressões e ao *LabLims*, que funciona como uma base de dados das propriedades físico-químicas (analíticas) das correntes permitindo assim, a recolha da pureza de hidrogénio presente em determinada corrente. Foi estabelecido um período de tempo de recolha de dados operacionais, de 6 meses (1 de Setembro de 2011 a 29 de Fevereiro de 2012).

Capítulo 5

5.1. Resultados da rede de hidrogénio

O desenvolvimento desta dissertação teve por base o método desenvolvido por **Alves** e que foi abordado no capítulo 2.3.2.. Resumidamente, este método baseia-se na recolha de informação das correntes de make-up, reciclo e purgas (alta e baixa pressão), ou seja, caudal e pureza da mesma. Aplicando as equações,

$$\text{> } F_{in} = F_M + F_R$$

$$\text{> } F_{OUT} = F_R + F_P$$

$$\text{> } P_e = \frac{F_M \times P_M + F_R \times P_R}{F_{in}}$$

F_{in} : caudal alimentado à unidade

F_M : caudal de gás fresco (make-up)

F_R : caudal de gás de reciclo

F_P : caudal de gás de purga

P_R : pureza em hidrogénio na purga

P_M : pureza em hidrogénio no gás de make-up

P_e : pureza do gás de entrada

presentes no capítulo acima referido obtemos os caudais para as unidades consideradas como consumidoras (necessitam de hidrogénio para que ocorra o processo) e as fontes (produzem hidrogénio que é aproveitado noutras unidades). Com os valores obtidos é possível construir um gráfico que relaciona a pureza com o caudal respectivo das unidades. A partir do gráfico referido anteriormente, pode-se verificar onde existe hidrogénio em excesso ou em défice. O excesso de hidrogénio pode ser representado por uma curva que relaciona o perfil de purezas para um dado caudal de gás, a que se designa por *excesso de hidrogénio* ou *surplus*.

Se o *surplus* apresentar um valor negativo para qualquer que seja o valor de caudal entre o eixo (0) e a fonte, então o sistema em causa não recebe hidrogénio suficiente à pureza adequada, sendo necessário adicionar hidrogénio à mais alta pureza de forma a tomar o sistema viável.

Todavia, a partir deste método não é possível obter a rede otimizada. Assim, recorreu-se à optimização multivariável, **método do gradiente reduzido generalizado**. Do ponto de vista prático, a optimização como um método de procura dos valores das variáveis de um processo que resultam no melhor valor da função objectivo que o representa, obedecendo a determinadas restrições de igualdade e desigualdade.

No caso em análise, a função objectivo consiste em minimizar o caudal de hidrogénio enviado para a rede de fuel gás. Para obtenção deste mínimo, ocorre uma procura da solução óptima das células intervenientes, de forma a que as restrições

apresentadas a seguir sejam todas satisfeitas e assim o problema convirja. Convém realçar que, dado o elevado número de variáveis envolvido, o processo de optimização é, por norma, extremamente moroso, devido à forte dependência da estimativa inicial das variáveis manipuladas. O algoritmo que exemplifica o problema em causa é definido da seguinte forma:

$$\min F = \sum(F_i - \sum F_{i,j}) \text{ em que } i: \text{fonte } j: \text{consumidora}$$

s.a.:

$$h = F_j - \sum F_{i,j} = 0 \text{ (a diferença entre o caudal requerido pelo somatório dos caudais que provem das fontes, } F_{i,j} \text{ e o requerido pela consumidora, } F_j \text{ tem de ser igual a zero)}$$

$$g = \frac{\sum F_{i,j} \times P_i}{\sum F_{i,j}} \leq P_{máxj} \text{ (a pureza à entrada tem de ser igual, ou superior, à pureza requerida pela consumidora)}$$

$$z = F_i - \sum F_{i,j} \geq 0 \text{ (a diferença entre a capacidade da fonte e a soma dos caudais que a fonte distribui deve ser maior ou igual a zero)}$$

Com o mínimo de caudal de hidrogénio enviado para a rede de fuel gás, é possível determinar a pureza do mesmo, considerando:

$$\%H_2 \text{ (na rede de fuel gás)} = \frac{\sum(\text{caudal das fontes} \times \%H_2)}{\text{caudal de } H_2 \text{ optimizado}}$$

Assim, os valores recolhidos foram trabalhados de acordo com os métodos referidos anteriormente. Contudo, a recolha dos valores reais para determinadas correntes foi impossível, devido a problemas associados aos medidores (falta de fiabilidade na medição, por exemplo), tendo sido dada a indicação por parte da empresa para considerar os valores obtidos (aquando da falha de algum deles) pela FLUOR, que se encontram em anexo.

Seguidamente, são apresentados os valores encontrados de acordo com os métodos, *Alves* e *Gradiente Reduzido*.

Seguidamente, é apresentada uma tabela onde se encontram os caudais e as purezas para as correntes envolvidas, make-up, reciclo e purgas (alta e baixa pressão).

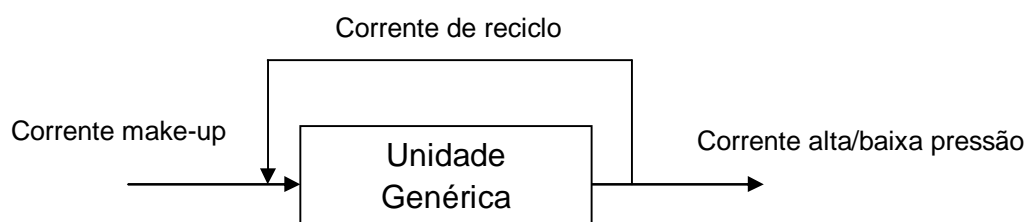


Tabela 5.1.1: Caudais e valores de pureza em hidrogénio para as diferentes correntes envolvidas.

Unidade	Corrente make-up		Corrente de reciclo		Corrente purga alta pressão		Corrente purga baixa pressão	
	Caudal (Nm ³ /h)	%H ₂	Caudal (Nm ³ /h)	%H ₂	Caudal (Nm ³ /h)	%H ₂	Caudal (Nm ³ /h)	%H ₂
3700	14319	85,90	36306	82,80	1200	83,82	584	29,45
2550	818	96,50	-	-	529	91,80	-	-
2400	1250	96,50	-	-	350	64,15	168	53,50
1200	2341	73,70	11762	88,90	52	39,65	1960	54,68
1400	2521	84,40	8188	87,70	666	83,00	533	21,10
1700	18097	71,50	-	-	-	-	-	-
FAR	3535	85,42	47663	82,60	1595	85,70	991	36,20
10800	54	96,50	-	-	-	-	-	-

Tabela 5.1.2: Caudais e valores de pureza em hidrogénio para as unidades produtoras de hidrogénio e para a purificadora.

Unidade	Produtoras de Hidrogénio		Purificadora de Hidrogénio	
	Caudal (Nm ³ /h)	%H ₂	Caudal (Nm ³ /h)	%H ₂
1300	18977	73,20	-	-
3300	20312	82,32	-	-
1700	-	-	16198	96,50

Tabela 5.1.3: Caudais e valores de pureza em hidrogénio para a unidade de tratamento de gases (1500) e para a unidade de compressão de gases (1600).

Unidade	Caudal de entrada		Caudal de saída	
	Caudal (Nm ³ /h)	%H ₂	Caudal (Nm ³ /h)	%H ₂
1500	3450	39,67	3130	43,73
1600	7256	84,4	7256	84,4

De acordo com as situações estabelecidas com e sem reciclo, foram tidas em consideração determinadas hipóteses, em que o, objectivo principal foi a diminuição do hidrogénio existente na corrente de fuel gás. Assim sendo no diagrama seguinte é possível verificar as mesmas, bem como de forma sucinta os valores obtidos.

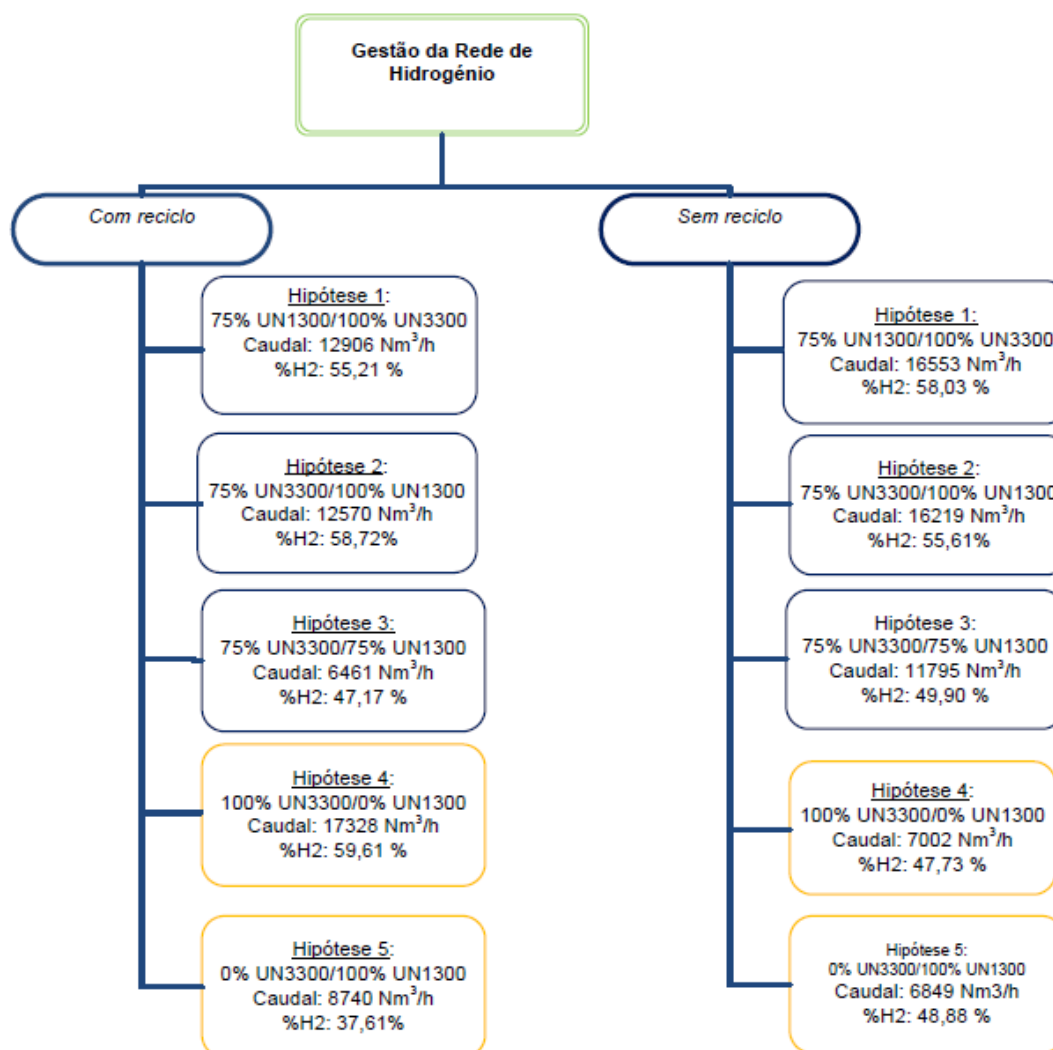


Figura 5.1.1: Soluções encontradas face às duas situações.

5.1.1. Resultados da rede de hidrogénio – (com reciclo)

De acordo com as tabelas 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3 e com as equações referidas anteriormente, divide-se as unidades em consumidoras e fontes, no que diz respeito ao caudal e pureza.

Tabela 5.1.1.1: Valores de caudal e percentagem em hidrogénio para as unidades consumidoras e fontes.

Unidades	Consumidoras		Fontes	
	Caudal (Nm ³ /h)	% H ₂	Caudal (Nm ³ /h)	% H ₂
3700	50625	83,68	36890	81,96
2550	818	96,50	529	91,80
2400	1250	96,50	518	60,70
1200	14102	86,38	13774	83,84
1400	10709	86,92	9387	83,58
1500	3450	39,67	3130	43,73
1600	7256	84,40	7256	84,40
1700	18097	71,50	16198	96,50
FAR	51198	82,79	50249	81,78
10800	54	96,50	-	-
1300	-	-	18977	73,20
3300	-	-	20311,73	82,32

5.1.1.1. Situação actual

Na situação actual, as unidades produtoras de hidrogénio, UN1300 e UN3300, estão a introduzir no sistema um caudal total de 39288,73 Nm³/h. Ao analisar os dados, recorrendo ao método de Alves, o gráfico obtido relativo às unidades consumidoras e fontes é o que se segue.

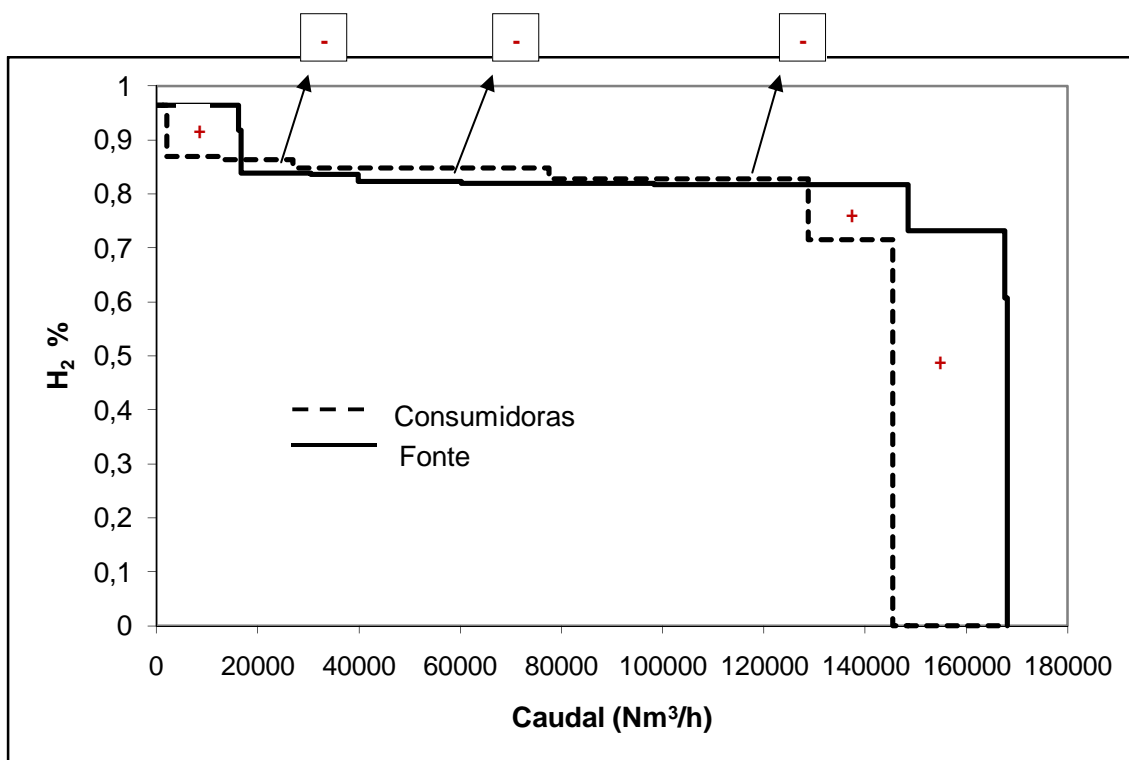


Gráfico 5.1.1.1.1: Perfil de pureza das consumidoras e fontes.

É possível verificar por análise do gráfico anterior as zonas onde há excesso e défice de hidrogénio. Com base nisto foi construído, o gráfico que representa o excesso de hidrogénio, *surplus*.

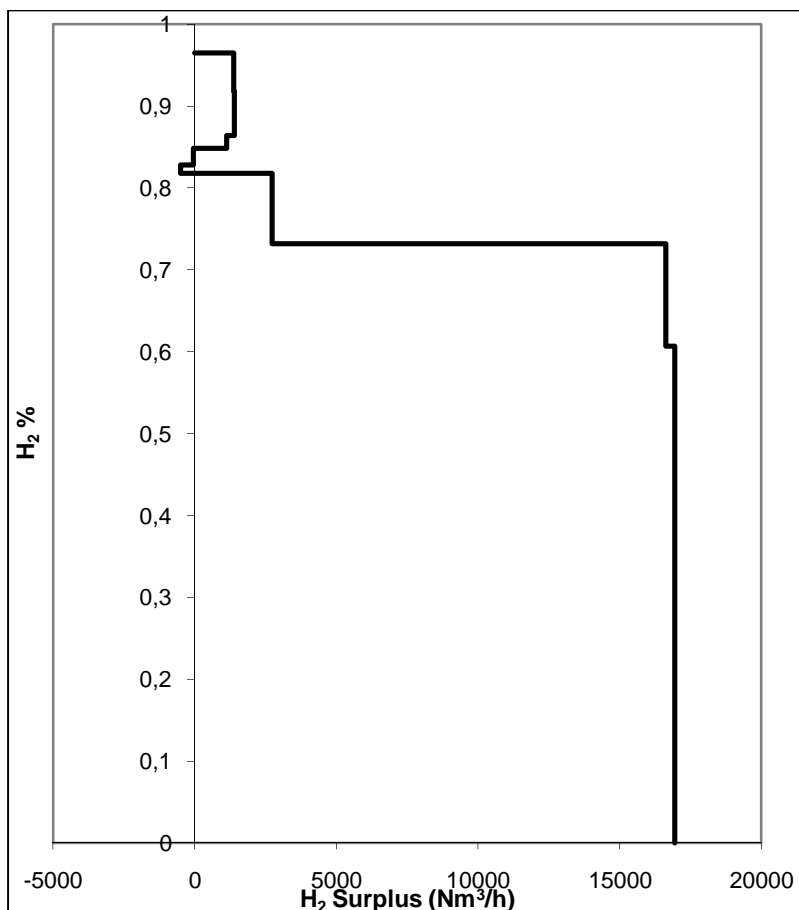


Gráfico 5.1.1.1.2: Diagrama de excesso de hidrogénio, na situação actual.

De acordo com o gráfico acima é possível não só constatar a existência de um largo excesso de hidrogénio, como um défice do mesmo. Convém realçar que neste método não foram consideradas as unidades 1500 e 1600, uma vez que são, respectivamente, tratamento de gases, e compressão dos mesmos.

Com base nisto, e utilizando a optimização multivariável de forma a ser possível “desenhar” a rede, obteve-se um caudal mínimo de hidrogénio enviado para o fuel gás de 17648 Nm³/h com uma pureza em hidrogénio de 61,78%. Na tabela que se segue, é possível visualizar a distribuição do gás bem como quanto de hidrogénio está a ser introduzido no sistema, ou seja, 29225 Nm³/h. Nas colunas verticais são apresentadas as unidades consideradas como fontes e nas horizontais temos as unidades consumidoras. Na linha denominada FG/Flare é apresentada a quantidade de hidrogénio dispensada para este sistema.

Convém salientar que o método convergiu, ou seja, todas as restrições foram satisfeitas.

Tabela 5.1.1.1.1: Valores obtidos através de optimização matemática face à situação actual da RM.

		Fontes											FAR
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)		
											tail gás	produto	
Consumidoras	3700	0,00	14844,71	0,00	13,61	0,00	10704,53	9368,21	0,00	0,00	0,00	0,00	15693,89
	2550	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	213,22	0,00	0,00	0,00	0,00	604,92	0,00
	2400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	332,53	0,00	0,00	0,00	0,00	917,47	0,00
	1200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	444,28	0,00	0,00	0,00	0,00	3480,14	10178,02
	1400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	67,22	0,00	0,00	0,00	0,00	3081,31	7560,96
	1500	3449,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1600	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1072,88	6183,38
	1700	5463,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10633,15
	FAR	0,00	5467,02	36890,19	513,79	0,00	0,00	19,03	0,00	7256,26	0,00	1052,11	0,00
	10800	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	54,00	0,00	
	FG/Flare	10063,51	0,00	0,00	1,90	518,00	0,00	0,00	1129,63	0,00	5934,82	0,00	0,00
	%pureza	0,73	0,82	0,82	0,92	0,61	0,89	0,84	0,44	0,84	0,46	0,99	0,82
	Σfonte	8913,49	20311,73	36890,19	527,40	0,00	11761,78	9387,24	2000,00	7256,26	0,00	10262,82	50249,40

Caudal de hidrogénio introduzido no sistema

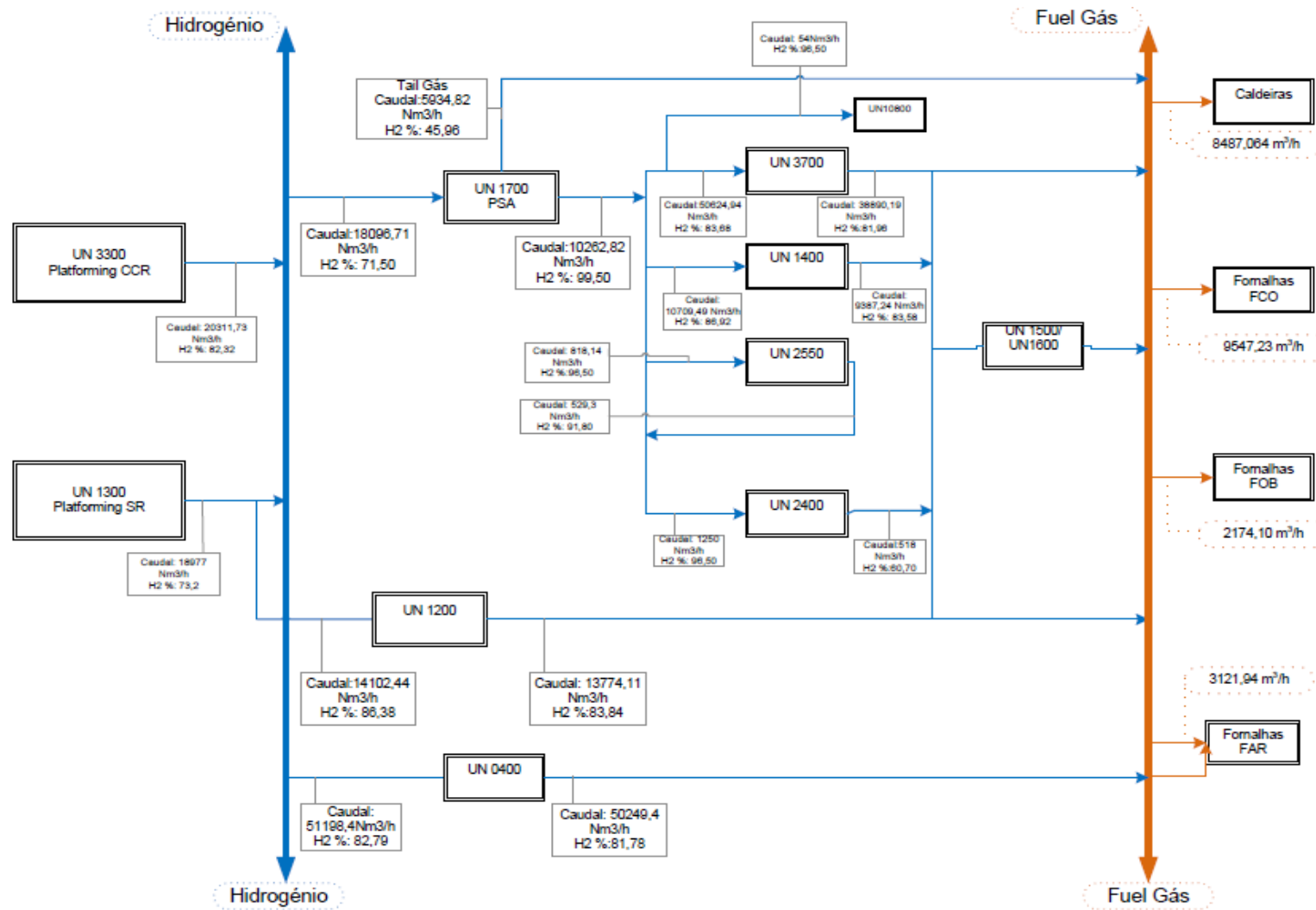


Figura 5.1.1.1.1: Rede de distribuição de hidrogénio – situação actual.

De seguida são apresentadas as várias hipóteses estudadas de forma a minimizar o hidrogénio presente no fuel gás.

5.1.1.2. Hipótese 1: Funcionamento a 75% da UN1300 e 100% da UN3300

A primeira hipótese estudada foi reduzir o caudal da UN1300 para 75% do seu valor, mantendo a UN3300 a funcionar a 100%. Respeitando as restrições já anteriormente referidas neste capítulo, e com a alteração referida, é possível minimizar o caudal de hidrogénio sobran-te para a rede de fuel gás e, conseqüentemente, a sua percentagem em pureza. O valor encontrado para o caudal foi 12904 Nm³/h e 55,21% em hidrogénio.

De seguida, é apresentado o gráfico correspondente à alteração efectuada no caudal da UN1300. Pelo gráfico que relaciona o caudal e a percentagem em hidrogénio, das consumidoras com as fontes, poderá afirmar-se que vai existir *ponto de estrangulamento* uma vez que existe uma zona (assinalada a laranja) em que ambas as linhas quase se tocam, e noutra zona em que chegam mesmo a encostar (assinalado a amarelo). Todavia, a alteração efectuada não é suficiente, uma vez que pelo gráfico de excesso de hidrogénio tal não se verifica.

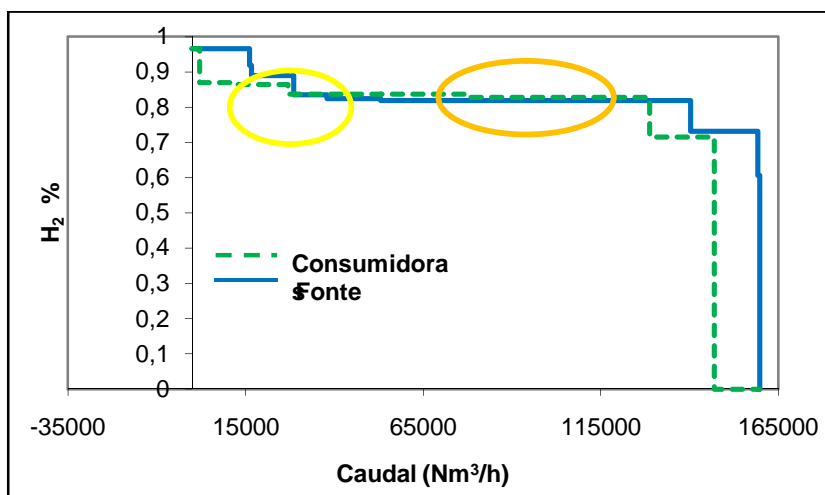
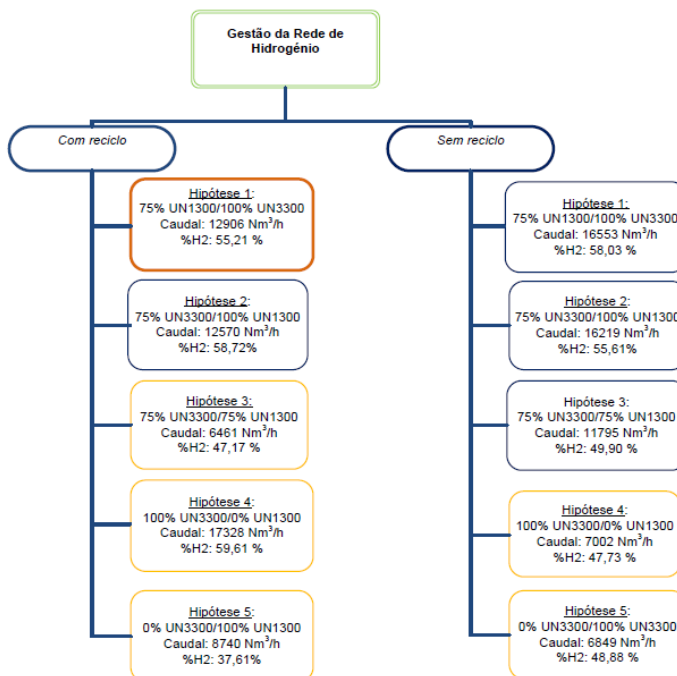


Gráfico 5.1.1.2.1: Perfil de pureza das consumidoras e fontes na situação modificada.

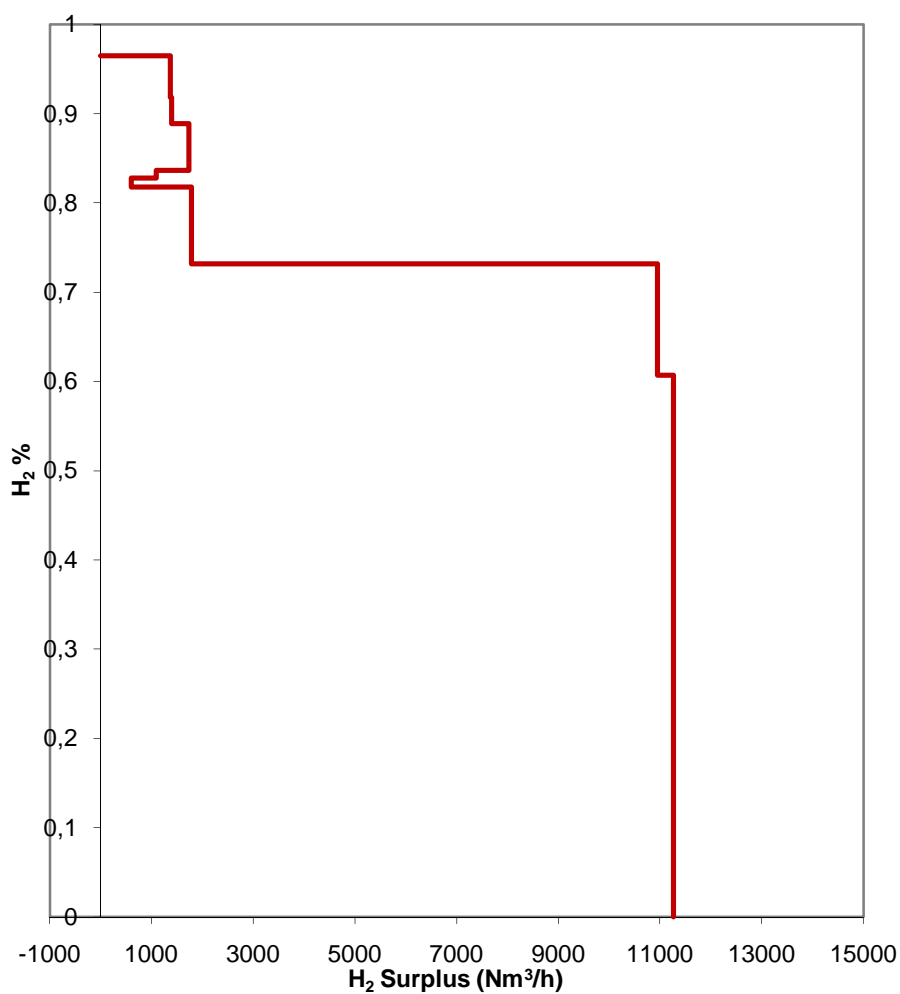
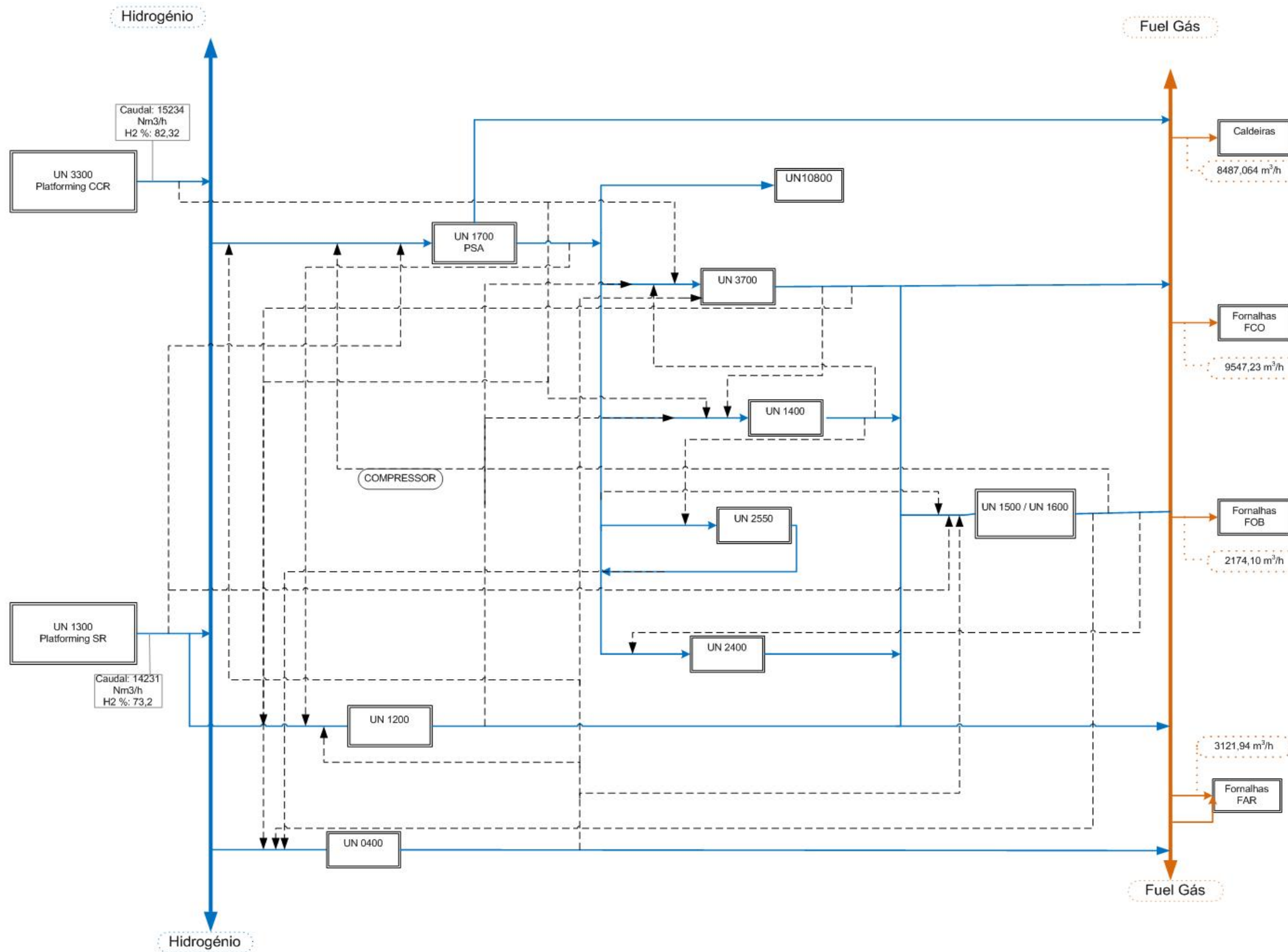


Gráfico 5.1.1.2.2: Diagrama de excesso de hidrogénio, na hipótese 1.

Na tabela seguinte, encontra-se a rede de distribuição de hidrogénio. Há que referir que o método de optimização encontrou a solução já referida, respeitando todas as restrições impostas. É também apresentada a rede modificada de acordo com os valores obtidos pela optimização matemática.

Tabela 5.1.1.2.1: Valores obtidos através de optimização matemática face à hipótese 1.

		Fontes											FAR
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)		
											tail gás	produto	
Consumidoras	3700	0,00	7000,91	0,00	0,00	0,00	10664,14	9232,35	0,00	0,00	0,00	0,00	23727,53
	2550	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	154,17	0,00	0,00	0,00	663,97	0,00
	2400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	248,34	0,00	1001,66	0,00
	1200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3658,65	10443,78
	1400	0,00	295,49	7170,95	0,00	0,00	354,73	0,00	0,00	0,00	0,00	2888,32	0,00
	1500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1600	3450,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1072,88	6183,38
	1700	9180,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	217,08	0,00	0,00	0,00	8698,85
	FAR	0,00	13014,56	29718,44	528,01	0,00	0,00	0,00	0,00	7007,24	0,00	930,14	0,00
	10800	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	47,21	0,80	
	FG/Flare	1601,26	0,78	0,79	1,29	518,00	742,90	0,00	2912,08	0,00	5934,34	0,00	1195,05
	%pureza	0,73	0,82	0,82	0,92	0,61	0,89	0,84	0,44	0,84	0,46	0,99	0,82
	Σfonte	12631,49	20310,95	36889,40	528,01	0,00	11018,88	9387,24	217,55	7256,26	0,48	10262,82	49054,35



A cor azul permanece a rede actual e a tracejado a solução obtida por otimização matemática.

Figura 5.1.1.2.1: Rede modificada de acordo com a hipótese 1.

5.1.1.3. Hipótese 2: Funcionamento a 75% da UN3300 e 100% da UN1300

Uma vez que se reduziu o caudal da UN1300 para 75% do seu valor, fez-se o mesmo para a UN330, mantendo agora a UN1300 a funcionar a 100%. Neste caso, o caudal de hidrogénio enviado para a rede de fuel gás é menor, comparativamente à situação anterior (menos 333,68 Nm³/h), mas a percentagem em hidrogénio é ligeiramente superior, 58,73%. Seguidamente, são apresentados os gráficos referentes às unidades consumidoras e fontes, a relação do caudal com a percentagem em hidrogénio, bem como o gráfico correspondente ao excesso de hidrogénio.

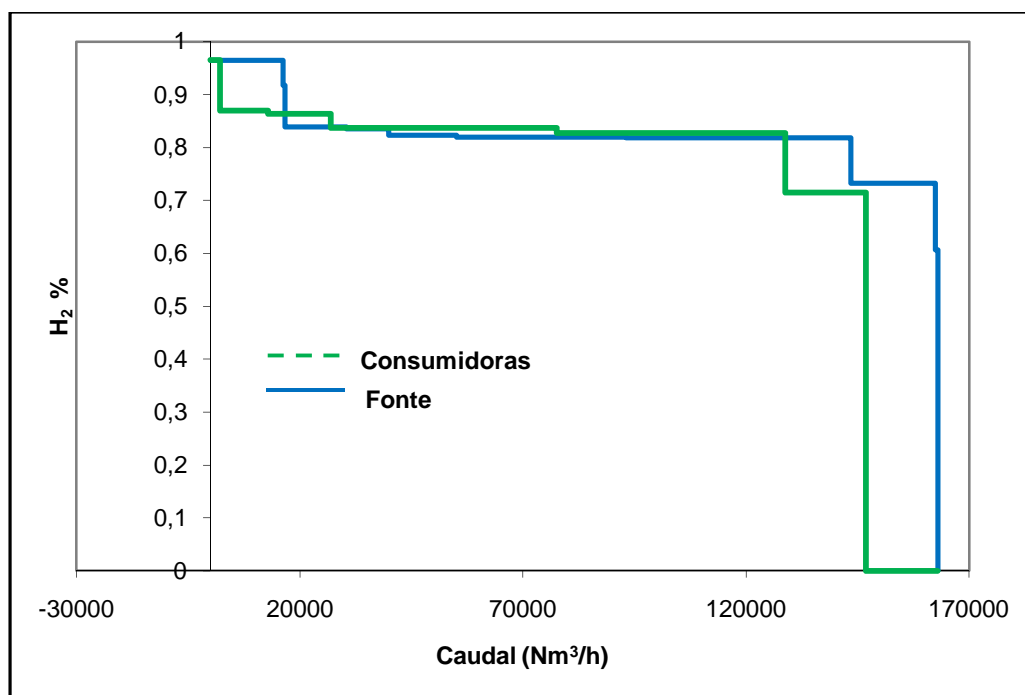
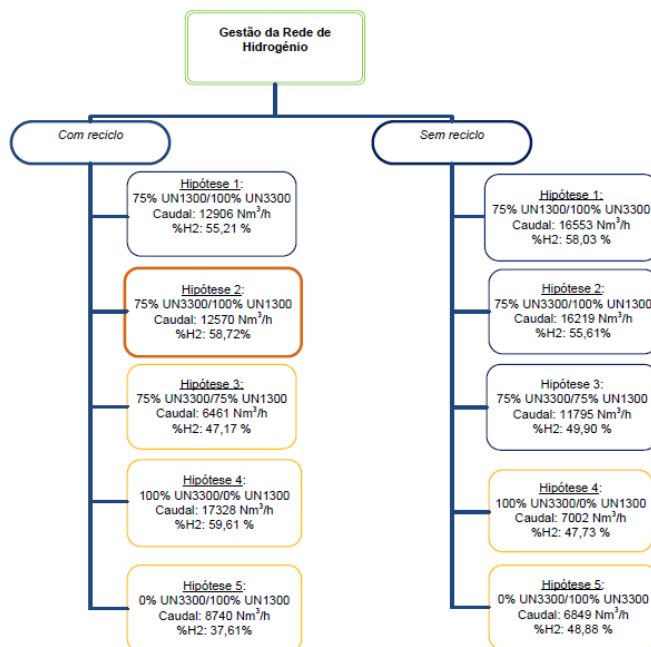


Gráfico 5.1.1.3.1: Perfil de pureza das consumidoras e fontes na situação modificada.

Este gráfico é muito semelhante à situação anterior, porém o representativo do excesso de hidrogénio já se aproxima mais do eixo dos y's.

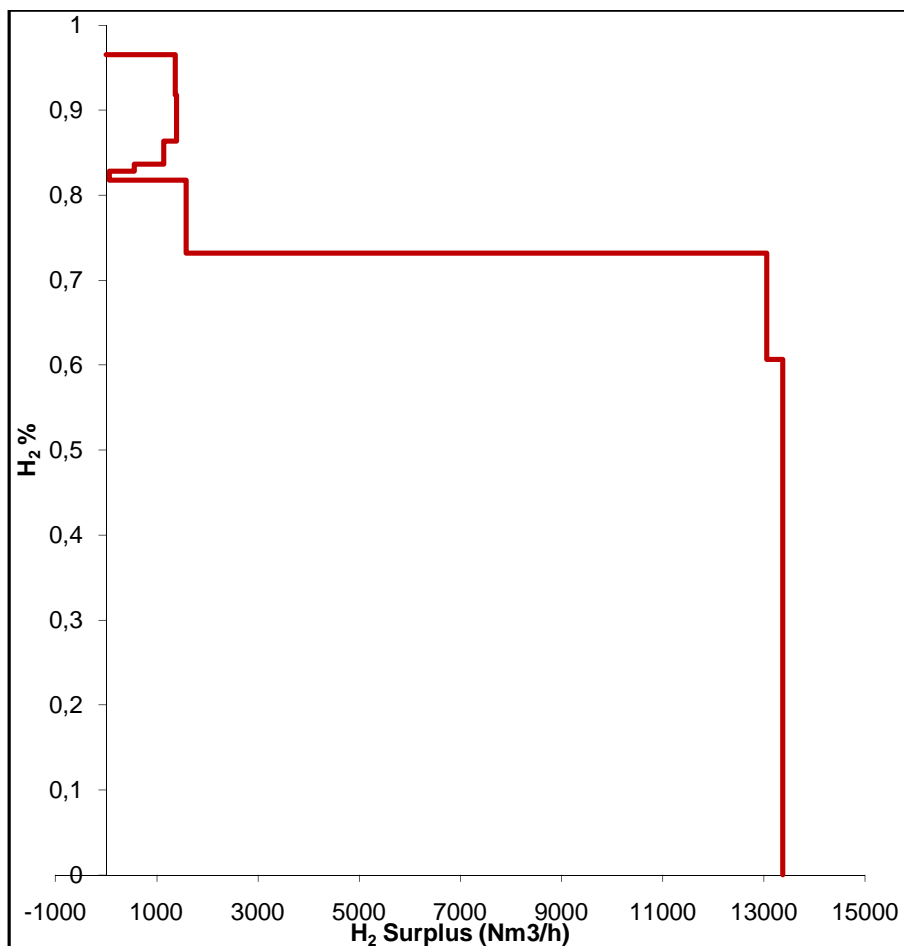


Gráfico 5.1.1.3.2: Diagrama de excesso de hidrogénio, na hipótese 2.

Tabela 5.1.1.3.1: Valores obtidos através de optimização matemática face à hipótese 2.

		Fontes											
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)		FAR
											tail gás	produto	
Consumidoras	3700	0,00	9756,11	0,00	0,00	0,00	10781,23	9377,23	0,00	0,00	0,00	0,00	20710,37
	2550	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	231,55	0,00	0,00	0,00	0,00	586,59	0,00
	2400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	353,78	0,00	0,00	0,00	0,00	896,22	0,00
	1200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3658,65	10443,79
	1400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	395,23	0,00	0,00	0,00	0,00	2949,51	7364,75
	1500	3449,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1600	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1072,88	6183,38
	1700	15030,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1500,00	0,00	0,00	0,00	1566,50
	FAR	0,00	5477,69	36890,19	529,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7256,26	0,00	1044,96
	10800	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	54,00	0,00
	FG/Flare	496,86	0,00	0,00	0,00	518,00	0,00	10,01	1629,63	0,00	5934,82	0,00	3980,60
	%pureza	0,73	0,82	0,82	0,92	0,61	0,89	0,84	0,44	0,84	0,46	0,99	0,82
	Σfonte	18480,14	15233,80	36890,19	529,30	0,00	11761,78	9377,23	1500,00	7256,26	0,00	10262,82	46268,80

5.1.1.4. Hipótese 3: Funcionamento a 75% da UN1300 e 75% da UN3300

Uma vez que à medida que se ia diminuindo o caudal das UN1300 e UN3300, a quantidade de hidrogénio enviado para a rede de fuel gás era cada vez menor, estudou-se a viabilidade de reduzir em ambas para os 75% do seu caudal, ou seja, 14233 Nm³/h e 15234 Nm³/h, respectivamente. Através do gráfico de excesso de hidrogénio verifica-se que o hidrogénio sobranante reduz quando comparado com as situações anteriores, contudo não se conseguiu convergência no problema de optimização matemática.

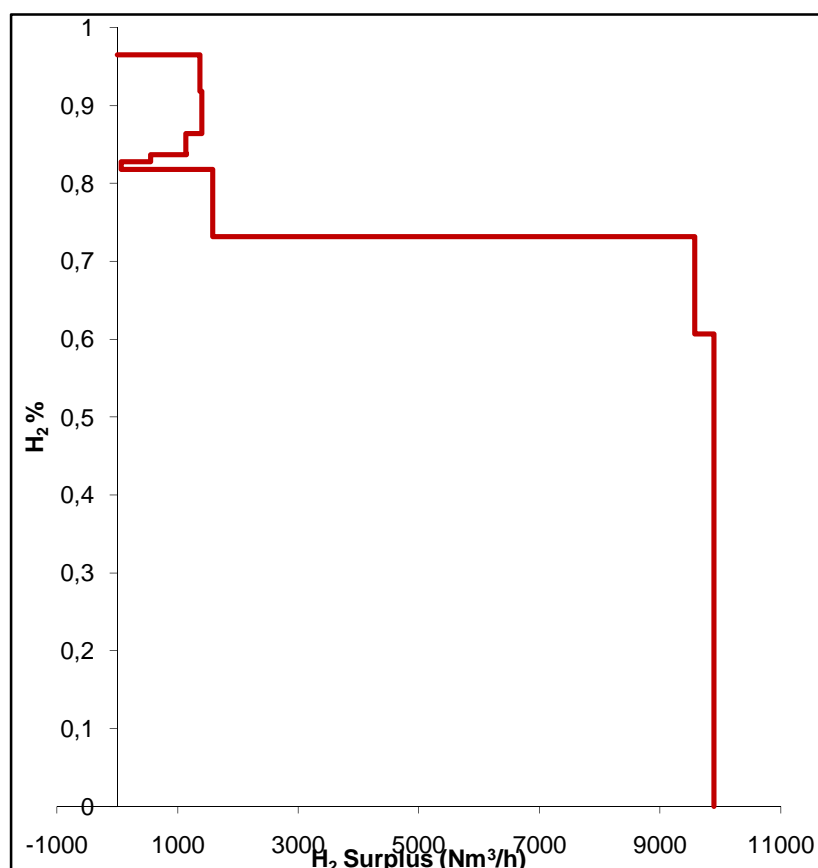
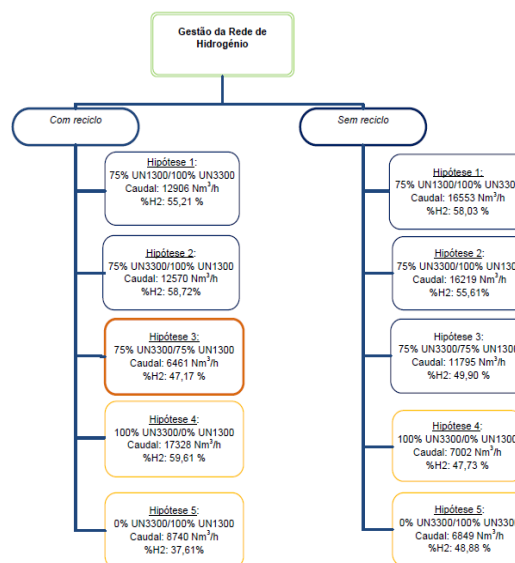


Gráfico 5.1.1.4.1: Diagrama de excesso de hidrogénio, na hipótese 2.

Tentou-se ainda a otimização da rede considerando a paragem de um dos platformings mas, também aqui, não foi possível obter uma solução numérica, os resultados encontram em anexo.

5.1.2. Resultados da rede de hidrogénio – (sem reciclo)

Devido à incongruência de determinados valores bem como o gráfico representativo do excesso de hidrogénio na situação real ter dado negativo, foi sugerido pela empresa que se realizassem os mesmos cálculos, mas sem entrar em linha de conta com a corrente de reciclo. Assim sendo, de seguida é apresentada a situação actual da refinaria, atendendo apenas as correntes de make-up e de purgas (alta e baixa pressão).

Tabela 5.1.2.1: Valores de caudal e percentagem em hidrogénio para as unidades consumidoras e fontes.

Unidades	Consumidoras		Fontes	
	Caudal (Nm ³ /h)	% H ₂	Caudal (Nm ³ /h)	% H ₂
3700	14319	85,90	1784	66,01
2550	818	96,50	529	91,80
2400	1250	96,50	518	60,70
1200	2341	73,70	2012	54,68
1400	2521	84,40	1199	55,48
1500	3450	39,67	3130	43,73
1600	7256	84,40	7256	84,40
1700	18097	71,50	16198	96,50
FAR	3535	85,42	2586	66,73
10800	54	96,50	-	-
1300	-	-	18977	73,20
3300	-	-	20311,73	82,32

5.1.2.1. Situação actual

O caudal introduzido pelas UN1300 e UN3300 é exactamente o mesmo que na situação anterior (com reciclo), ou seja, 39288,73 Nm³/h. Contudo os gráficos serão afectados, dado não existir a corrente de reciclo.

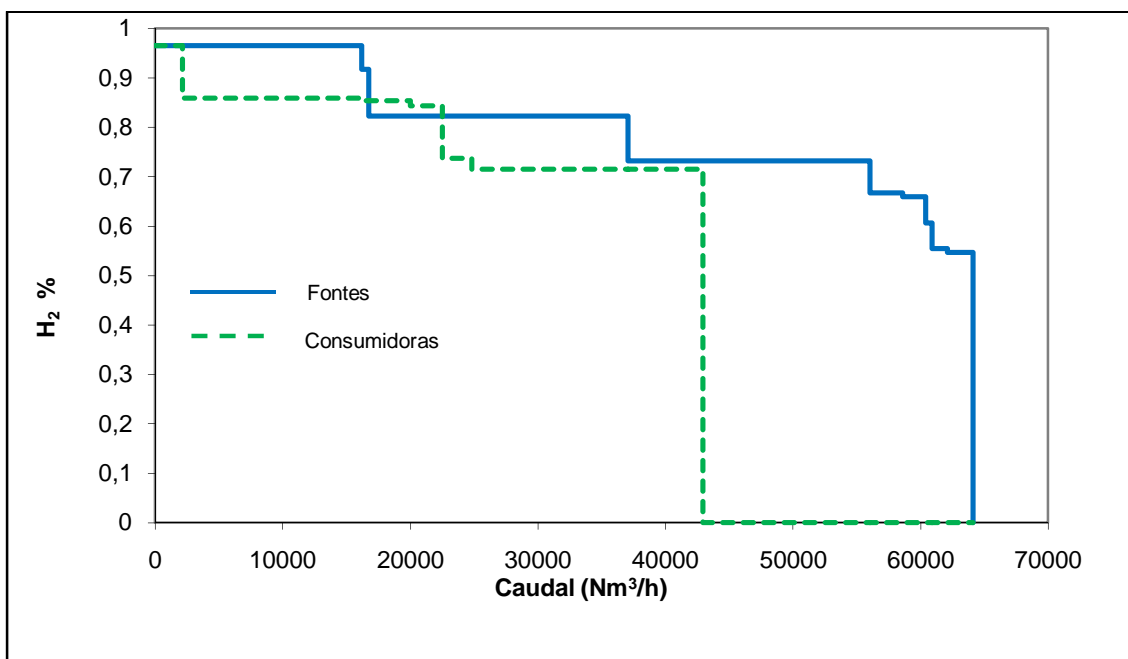


Gráfico 5.1.2.1.1: Perfil de pureza das consumidoras e fontes.

De acordo com o que já foi dito, e analisando o gráfico anterior, é perceptível a inexistência de ponto de estrangulamento, pois as linhas das consumidoras e fontes não chegam em nenhum ponto a se cruzarem. Assim, é de esperar que o diagrama *surplus* não apresente pinch, o diagrama seguinte confirma esse facto.

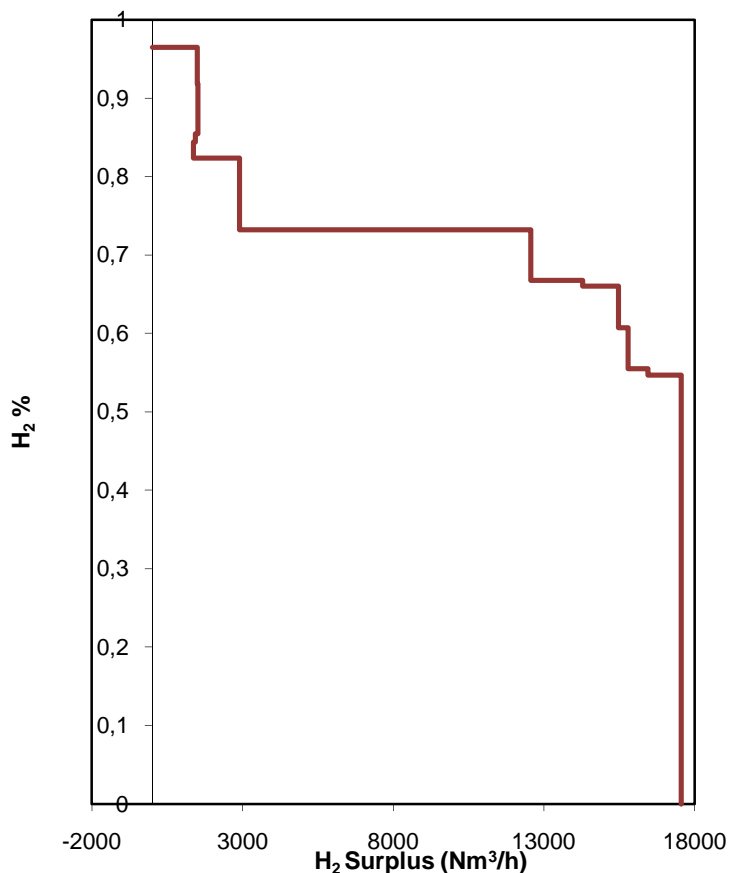


Gráfico 5.1.2.1.2: Diagrama de excesso de hidrogénio, na situação actual sem reciclo.

Como na situação anterior, aqui também não se entrou em linha de conta com as unidades 1500 e 1600, e verifica-se que não existe défice de hidrogénio mas, pelo contrário, um largo excesso do mesmo.

A solução numérica encontrada apresenta-se na tabela, sem qualquer alteração, nomeadamente no que diz respeito aos caudais. O caudal apresentado na linha de fuel/flare corresponde à diferença do caudal total, pelo que é distribuído pelas consumidoras.

A UN1700, apresenta um caudal de alimentação (consome) de 18097 Nm³/h, de pureza de 71,50% em hidrogénio e que se encontra a trabalhar a baixa pressão. Convém salientar que o valor obtido para o caudal de alimentação foi conseguido através de um balanço à unidade (ver anexo 1), dado que o medidor correspondente à alimentação não se encontrava nas melhores condições

Na optimização matemática foram tidas em linha de conta as UN1500 e 1600, respectivamente tratamento e compressão de gases, uma vez que a primeira

encontra-se com uma pureza superior ao que está estabelecido por projecto (21,76%). Apesar de não haver qualquer alteração a nível do caudal e pureza da UN1600, é considerada na procura da rede optimizada uma vez que, determinadas correntes necessitam de serem comprimidas para que possam ser usadas noutras unidades. Como tal, e sabendo que a UN1500 estava a sair com uma pureza elevada, considerou-se que esta corrente seria encaminhada para a unidade de purificação de hidrogénio com vista ao seu reaproveitamento. Todavia, esta restrição teria de ser estudada ao pormenor, de forma a perceber se os restantes constituintes da corrente iriam ou não afectar o normal funcionamento da UN1700.

Ao introduzir os valores actuais da refinaria, e sem proceder a qualquer modificação, o caudal de hidrogénio introduzido na rede por parte das UN1300 e 3300 é 24117 Nm³/h, com uma pureza de cerca de 81%.

Com a distribuição de gás apresentada na tabela seguinte, e tendo como função objectivo a minimização do caudal sobranete de hidrogénio para a rede de fuel gás, o valor obtido foi 20860 Nm³/h com uma pureza de 66,83% em hidrogénio.

Tabela 5.1.2.2: Valores obtidos através de optimização matemática face à situação actual.

		Fontes											FAR
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)		
											tail gás	produto	
Consumidoras	3700	0,00	7177,14	0,00	0,00	47,15	46,78	0,00	0,00	2371,47	44,04	4632,33	0,00
	2550	0,00	0,00	0,00	0,00	22,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	795,92	0,00
	2400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	30,89	0,00	0,00	0,00	21,41	1197,70	0,00
	1200	0,00	1333,70	874,69	0,00	44,89	44,50	0,00	0,00	0,00	42,88	0,00	0,00
	1400	0,00	145,48	0,00	0,00	40,42	39,07	0,00	0,00	1999,20	0,00	297,28	0,00
	1500	0,00	0,00	684,07	0,00	283,01	0,00	0,00	0,00	0,00	2482,84	0,00	0,00
	1600	4026,80	0,00	0,00	475,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2753,54	0,00
	1700	0,00	11433,43	41,78	0,00	38,78	35,67	1199,21	2761,84	0,00	0,00	0,00	2586,00
	FAR	0,00	0,00	39,32	0,00	41,53	36,52	0,00	0,00	2885,59	0,00	532,05	0,00
	10800	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	54,00	0,00
	FG/Flare	14950,20	221,98	143,82	53,38	0,00	1778,89	0,00	367,79	0,00	3343,65	0,00	0,00
	%pureza	0,732	0,823	0,66014	0,918	0,607	0,5468	0,5548	0,4373	0,844	0,4596	0,995	0,6673
	Σ fonte	4026,80	20089,75	1639,86	475,92	518	233,44	1199,21	2761,84	7256,26	2591,17	10262,82	2585,99

5.1.2.2. Hipótese 1: Funcionamento a 75% da UN1300 e 100% da UN3300

A primeira hipótese que se considerou de forma a chegar a um valor reduzido de caudal de hidrogénio para a rede de fuel gás, foi reduzir o funcionamento de uma das unidades de produção de hidrogénio para 75% do seu valor uma vez que tínhamos um excesso. Assim, de seguida é apresentado o gráfico de excesso de hidrogénio, onde se verifica, e como seria de esperar, que o excesso de hidrogénio é reduzido comparativamente à situação representada anteriormente.

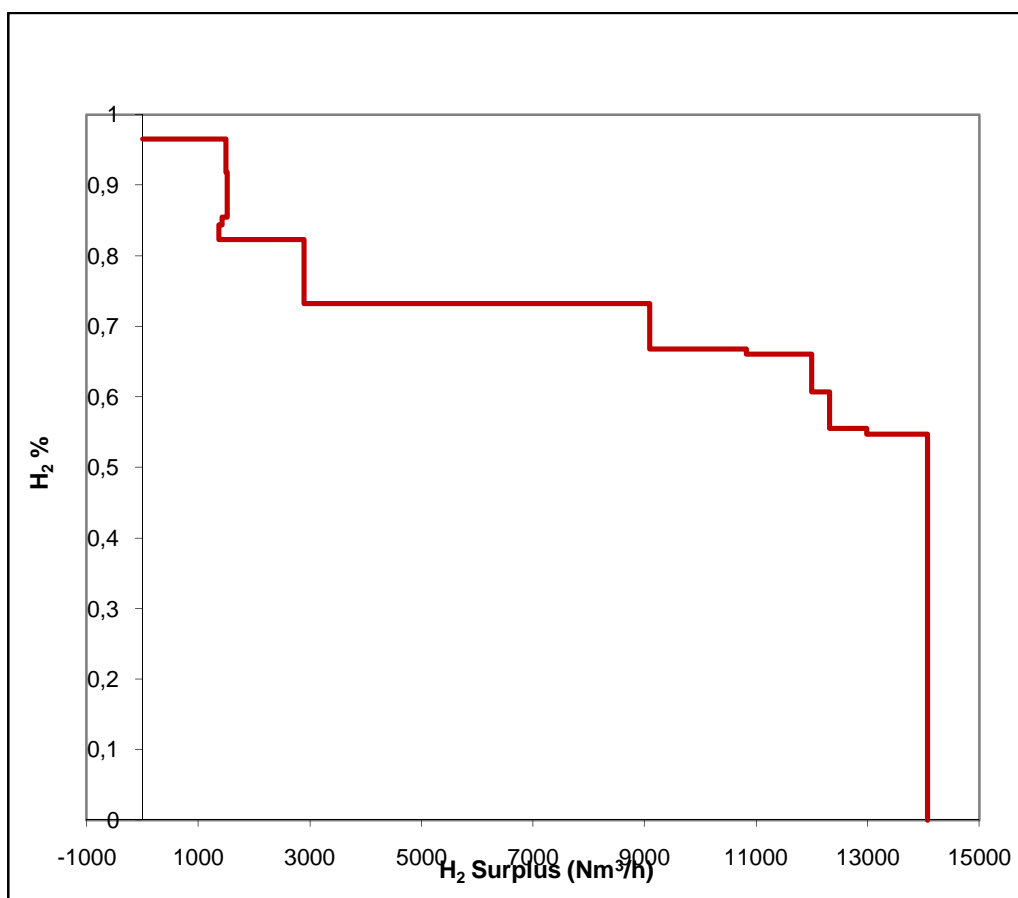
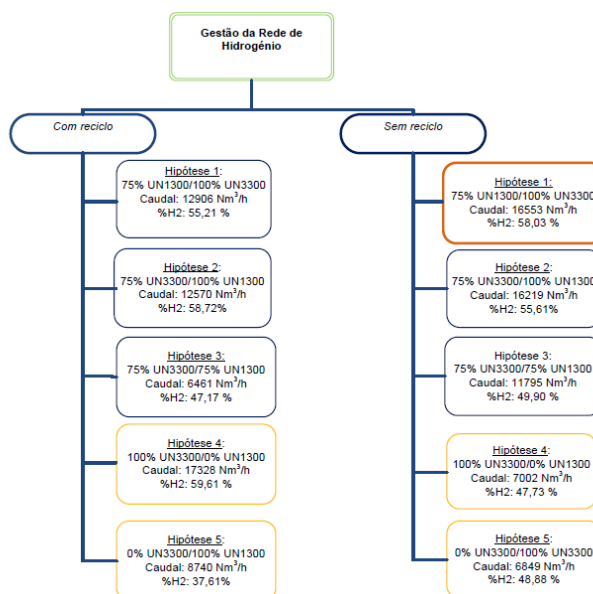


Gráfico 5.1.2.2.1: Diagrama de excesso de hidrogénio, na situação sem reciclo, hipótese 1.

Procedendo à optimização matemática, obtêm-se um caudal mínimo de 16553 Nm³/h com uma pureza de 58,03% em hidrogénio. A distribuição da rede é apresentada na tabela seguinte, onde se verifica que, apesar de a introdução de mais hidrogénio por parte das UN1300 e 3300, este é aproveitado de forma mais eficiente, uma vez que o caudal enviado para a rede de fuel gás é inferior quando comparado com a situação actual.

Na tabela que se segue, destaca-se o caudal de hidrogénio introduzido, bem como o aproveitamento da corrente da UN1500 para a UN1700.

Tabela 5.1.2.2.2: Valores obtidos através de optimização matemática face à hipótese 1.

		Fontes											FAR
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)		
											tail gás	produto	
Consumidoras	3700	0,00	11112,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3206,74	0,00
	2550	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	152,60	0,00	665,54	0,00
	2400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1250,00	0,00
	1200	0,00	2340,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1400	0,00	2213,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	307,85	0,00
	1500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3449,93	0,00	0,00	0,00
	1600	3302,87	880,19	0,00	529,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2543,83	0,00
	1700	10801,99	3520,85	621,68	0,00	0,00	0,00	0,00	1000,52	0,00	0,00	0,00	2151,67
	FAR	127,88	244,27	0,00	0,00	0,00	321,47	606,60	0,00	0,00	0,00	2234,86	0,00
	10800	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	54,00	0,00	
	FG/Flare	0,01	0,00	1162,00	0,00	518,00	2128,11	592,61	2129,11	3653,73	5934,82	0,00	434,33
	%pureza	0,732	0,823	0,660139	0,918	0,607	0,5468	0,5548	0,4373	0,844	0,4596	0,995	0,6673
	Σfonte	14232,74	20311,73	621,68	529,37	0,00	321,47	606,60	1000,52	3602,53	0,00	10262,82	2151,67

Caudal de hidrogénio introduzido na rede. Embora seja superior, a forma como é distribuído é mais eficiente, uma vez que o caudal sobranete para a rede de fuel gás é inferior. (16553 Nm³/h)

5.1.2.3. Hipótese 2: Funcionamento a 75% da UN3300 e 100% da UN1300

Uma vez que se modificou o caudal da UN1300, procedeu-se do mesmo modo para a UN3300. Relativamente a esta hipótese o caudal de hidrogénio enviado para a rede de fuel gás é inferior comparativamente com a hipótese 1, 16219 Nm³/h assim como a pureza também é inferior, 55,61%. O diagrama de excesso de hidrogénio, traduz também a redução referida.

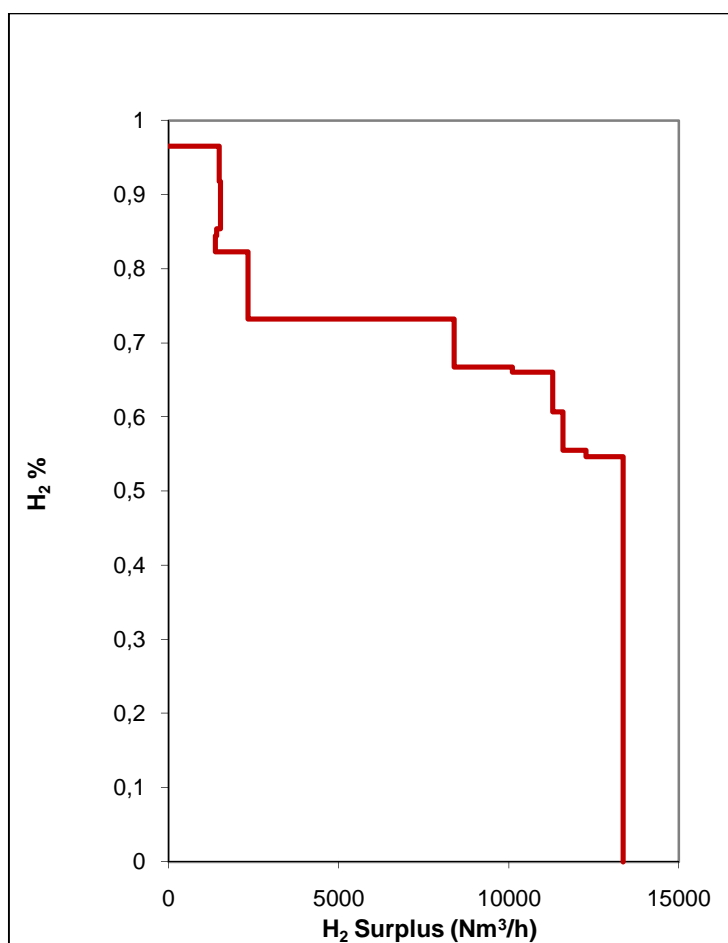
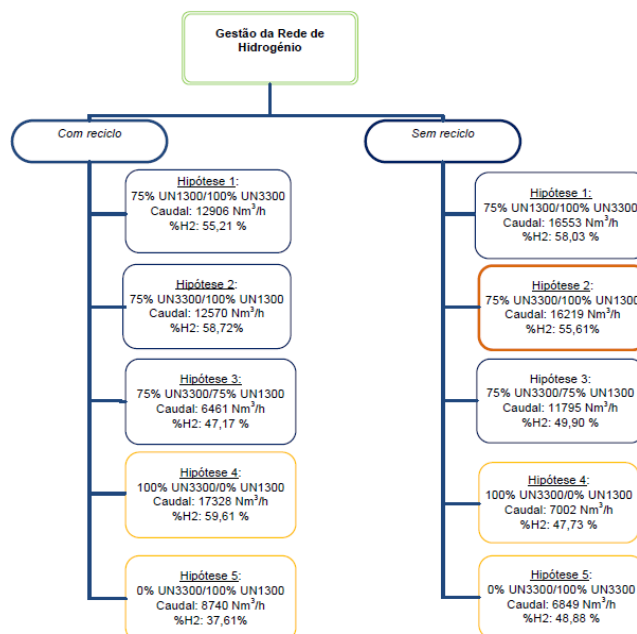


Gráfico 5.1.2.3.1: Diagrama de excesso de hidrogénio, na situação sem reciclo, hipótese 2.

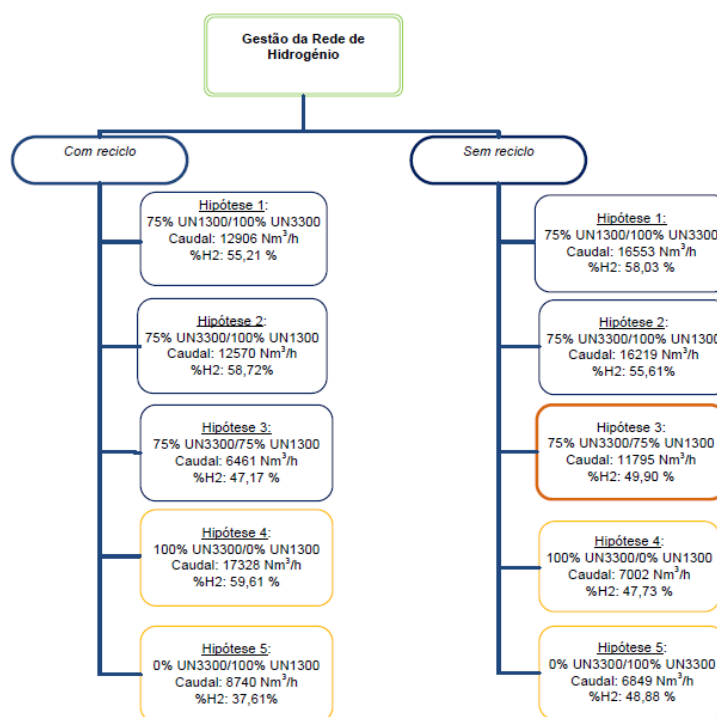
Tabela 5.1.2.3.1: Valores obtidos através de optimização matemática face à hipótese 2.

		Fontes											FAR	
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)			
											tail gás	produto		
Consumidoras	3700	0,00	11317,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3001,50	0,00
	2550	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	818,14	0,00
	2400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1250,00	0,00
	1200	0,00	2340,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2521,46	0,00	0,00	0,00	0,00
	1500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3449,93	0,00	0,00	0,00	0,00
	1600	4153,33	0,00	0,00	0,00	0,00	1,62	0,92	0,00	0,00	4,18	3096,21	0,00	0,00
	1700	14450,81	1534,45	0,00	529,30	0,00	0,00	0,00	1575,12	0,00	0,00	0,00	0,00	7,02
	FAR	372,86	41,29	678,63	0,00	199,90	0,00	199,36	0,00	0,00	0,00	2042,97	0,00	0,00
	10800	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	54,00	0,00	0,00	
	FG/Flare	0,00	0,00	1105,05	0,00	318,10	2447,96	998,93	1554,51	1284,87	5930,64	0,00	2578,98	
	%pureza	0,732	0,823	0,660139	0,918	0,607	0,5468	0,5548	0,4373	0,844	0,4596	0,995	0,6673	
	Σfonte	18977,00	15233,80	678,63	529,30	199,90	1,62	200,28	1575,12	5971,39	4,18	10262,82	7,02	

Caudal de hidrogénio introduzido na rede

5.1.2.4. Hipótese 3: Funcionamento a 75% da UN1300 e 75% da UN3300

Dado que a redução do caudal de entrada das unidades produtoras de hidrogénio (UN1300 e UN3300) traduz uma redução do caudal e da pureza do hidrogénio sobran-te, procedeu-se então à redução das capacidades das unidades para 75% do seu valor de caudal de entrada. Essa redução reflectiu-se, traduziu-se numa diminuição para cerca de 11795 Nm³/h do caudal sobran-te de hidrogénio para a rede, o que repercute também na pureza em hidrogénio, 49,9%.



Uma vez que ocorre uma diminuição da pureza mais significativa nesta hipótese, quando comparada com a situação real, esta foi considerada a hipótese mais viável.

De seguida, é apresentada a rede de distribuição bem como um diagrama onde se pode verificar as alterações (a tracejado) inerentes à hipótese em causa. A azul permanece a rede actual existente.

Tabela 5.1.2.4.1: Valores obtidos através de optimização matemática face à hipótese 3.

		Fontes											FAR	
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)			
											tail gás	produto		
Consumidoras	3700	0,00	1988,31	1783,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3023,94	0,00	6031,57	1491,38
	2550	0,00	66,50	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	751,49	0,00
	2400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	66,93	1183,07	0,00
	1200	0,00	0,00	0,00	529,10	0,00	1029,53	0,00	0,00	0,00	781,96	0,00	0,00	0,06
	1400	0,00	1796,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	724,82	0,00
	1500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3449,91	0,00	0,00	0,02
	1600	0,08	6370,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	885,98	0,00
	1700	14230,89	2109,54	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	256,01	1500,05	0,00	0,00	0,00	0,01
	FAR	0,00	2893,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	641,23	0,00
	10800	0,00	8,85	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	44,66	0,00	
	FG/Flare	1,77	0,00	0,00	0,00	517,95	1419,92	943,19	1949,85	0,00	5867,87	0,00	1094,53	
	%pureza	0,73	0,82	0,66	0,92	0,61	0,55	0,55	0,44	0,844	0,46	0,99	0,67	
	Σfonte	14230,98	15233,80	1783,68	529,30	0,05	1029,66	256,02	1500,08	7256,26	66,95	10262,82	1491,47	

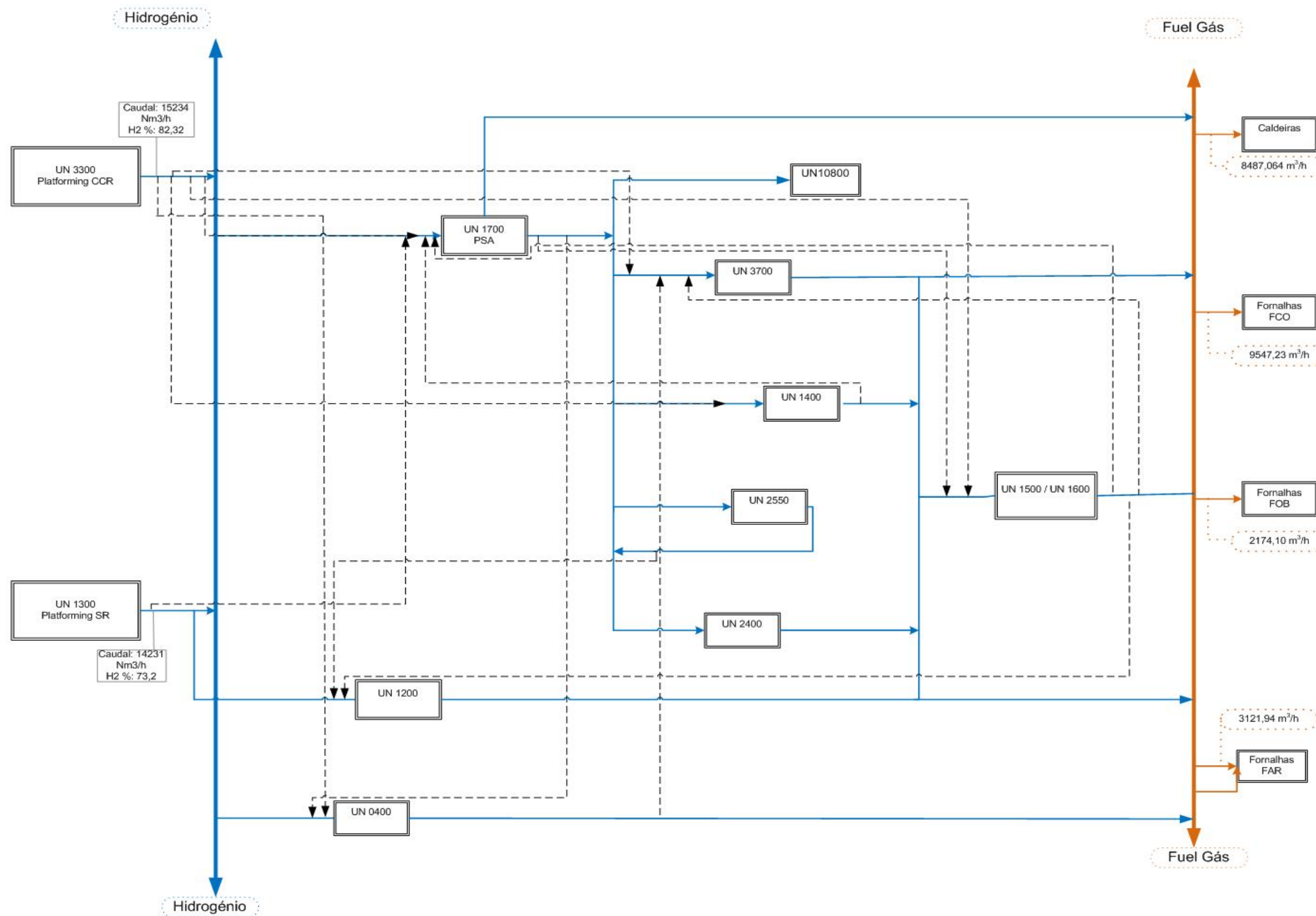


Figura 5.1.2.4.1: Rede modificada face à optimização matemática obtida na hipótese 3.

Ainda foi considerada a hipótese de parar um dos *platformings*, todavia não se conseguiu obter convergência numérica. Além disso, era necessário estudar a viabilidade económica de tal acção, pois apesar de ocorrer uma redução significativa da pureza e caudal enviados para a rede de fuel gás, tal paragem tem de ser tida em linha de conta se iria ou não afectar as restantes unidades, bem como a nível económico, e seria necessário estudar as implicações ao nível de caudal e pureza disponíveis para o processo. Essas hipóteses, apesar de não convergirem, são apresentadas em anexo (Anexo 4).

5.2. Cálculos relativos à UN3700

Um dos objectivos desta dissertação consistia em estudar a possibilidade de aproveitar mais hidrogénio para a alimentação da UN3700 (dessulfuração do gasóleo).

Relativamente ao acréscimo de gasóleo dessulfurado é necessário determinar o seguinte ratio:

$$ratio = \left(\frac{H_2 make-up \left(\frac{m^3}{h}\right)}{\text{caudal de gasóleo tratado pela UN3700} \left(\frac{m^3}{h}\right)} \right)$$

O caudal de carga da UN 3700 na situação real é dado pelo medidor FI3708VC e o caudal de gasóleo tratado na UN3700 é dado por FC3704_pv. Contudo, para servir de base de comparação, foi também determinado o valor do ratio para a situação de projecto, cálculos que se encontram no anexo 2.

Para a situação de projecto e real o ratio obtido é:

- ✓ Ratio_{SOR (start of run)} = 2,70
- ✓ Ratio_{EOR (end of run)} = 2,48
- ✓ Ratio_{real} = 3,39

Sabendo o caudal de hidrogénio disponível, ou seja, aquele que sobra para a rede de fuel gás, bem como o ratio acima indicado, é possível determinar o acréscimo de gasóleo tratado. Considerando as situações mais favoráveis, ou seja, onde a percentagem de hidrogénio é mais reduzida, hipótese 1 (com reciclo, 75% UN1300 e 100% UN3300) e a hipótese 3 (sem reciclo, 75% ambas as unidades), os caudais são, respectivamente, 12906 Nm³/h e 11795 Nm³/h.

O acréscimo de gasóleo tratado é dado pela seguinte expressão:

$$\text{Acréscimo GO} = \text{Caudal GO}_{\text{situação modificada}} - \text{Caudal GO}_{\text{situação actual}}$$

Então para as duas hipóteses já referidas tem-se que (os cálculos realizados para a sua determinação encontram-se no anexo 3):

- ✓ Acréscimo GO – Hipótese 1: 130,45 m³/h
- ✓ Acréscimo GO – Hipótese 3: 119,65 m³/h

De forma a quantificar em termos económicos, este acréscimo utiliza-se a seguinte expressão:

$$UN3700 = \left[\text{acrésimo} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{dia}} \right) \times \left(\frac{\text{€}}{\text{t}} \text{gasóleo dessulfurado} - \frac{\text{€}}{\text{t}} \text{gasóleo ATE Porto} \right) \right] \times \frac{1\text{t}}{1000\text{kg}} \times 836,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = \dots \text{€/dia}$$

- ✓ Acrésimo GO – Hipótese 1: 119 156 €/dia
- ✓ Acrésimo GO – Hipótese 3: 109 299 €/dia

(os valores referentes aos preços quer do gasóleo dessulfurado, quer do gasóleo ATE Porto, correspondem a valores médios para os 6 meses de recolha dos dados)

Em virtude da redução de hidrogénio na rede de FG, é necessário saber que influencia terá no consumo de gás natural (GN). Todavia, é necessário determinar o caudal de GN, em função do caudal de hidrogénio calculado (através do poder calorífico de ambos). Convém realçar que o hidrogénio apresenta a mais elevada energia por unidade de peso, quando comparada com outro combustível, dado ser um elemento leve e não apresentar na sua constituição átomos de carbono.

$$PCI (H_2) = 32466 \text{ Kcal/Kg}$$

$$PCI (GN) = 11249 \text{ Kcal/Kg}$$

O valor de caudal de gás natural necessário face à diminuição do hidrogénio enviado para a queima, ou seja, para a rede de fuel gás é dado por:

$$\Delta GN = (\text{caudal de } H_2 \text{ actual} - \text{caudal de } H_2 \text{ optimizado}) \times \frac{PCI H_2}{PCI GN}$$

$$\rho(H_2)_{PTN} = 8,99 \times 10^{-2} \text{ Kg/m}^3$$

$$\text{Situação 1: } \Delta GN = (17648 - 12906) \times 8,99 \times 10^{-2} \times \frac{32466}{11249} = 1230 \text{ Kg/h GN}$$

$$\text{Situação 3: } \Delta GN = (20860 - 11795) \times 8,99 \times 10^{-2} \times \frac{32466}{11249} = 2339 \text{ Kg/h GN}$$

O caudal de gás natural necessário, face a ambas situações, terá repercussões a nível das emissões de dióxido de carbono (CO₂). Admitindo que o gás natural é constituído maioritariamente por metano (CH₄) e sabendo que:

$$\frac{2,8 \text{ Kg de } CO_2}{\text{Kg de } CH_4} \times \Delta GN = \text{Kg de } CO_2 \text{ EMITIDOS}$$

- ✓ Situação1 $\frac{2,8 \text{ Kg de } CO_2}{\text{Kg de } CH_4} \times \Delta GN = \text{Kg de } CO_2 \text{ EMITIDOS} = \frac{2,8}{1} \times 1224 =$
 $3427,2 \text{ Kg/h de } CO_2 \text{ acréscimo}$
- ✓ Situação 3 $\frac{2,8 \text{ Kg de } CO_2}{\text{Kg de } CH_4} \times \Delta GN = \text{Kg de } CO_2 \text{ EMITIDOS} = \frac{2,8}{1} \times 2339 =$
 $6549,2 \text{ Kg/h de } CO_2 \text{ acréscimo}$

(o valor de 2,8 Kg CO₂ / Kg de CH₄ foi obtido no seguinte endereço:
http://www.engineeringtoolbox.com/co2-emission-fuels-d_1085.html - 25/06/2012)

5.3. Dimensionamento técnico para as soluções encontradas

A distribuição e/ou a produção de hidrogénio numa refinaria é uma das maiores preocupações, sendo o custo de operação de um sistema de hidrogénio constituído pelo custo das utilidades de hidrogénio, mais os custos energéticos nos compressores, menos o valor do gás enviado para o fuel.

Para a construção de uma nova rede, é necessário dimensionar compressores e tubagens. O dimensionamento apresentado vai ao encontro da modificação mais relevante, e que já foi referida anteriormente, ou seja, aproveitar a corrente de saída da UN1500 para purificá-la na UN1700, devido a sua percentagem em hidrogénio, cerca de 44%.

Na figura seguinte é apresentado um esquema simplificado onde se identificam os pontos que serão usados para determinar as perdas de carga na tubagem de transporte do gás (2 a 3) e a potência útil do compressor a instalar, que permitirá elevar a pressão de descarga do gás até P2, ao valor que permite cumprir as condições de pressão à entrada da UN1700.

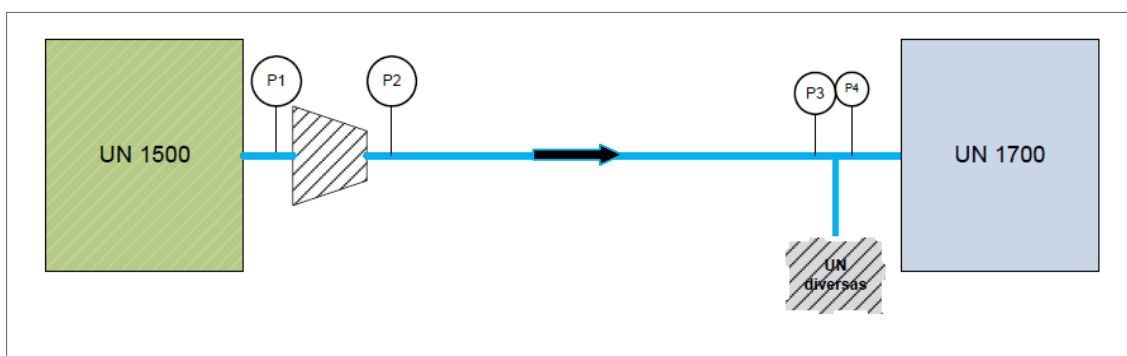


Figura 5.3.1: Representação esquemática da tubagem e compressor a instalar entre UN1500 e UN1700.

Tabela 5.3.1: Condições das correntes nos pontos, P1 e P4.

	P1 (saída da UN 1500)	P4 (entrada na UN 1700)
$Q_{\text{(caudal)}} \text{ (Nm}^3\text{/h)}$	3130	18097
%H ₂	43,73	71,5
Pressão(barg)	4,8	20,1
Pressão (Pa)	581605,5	2106546,8
Temperatura (°C)	52 (325 K)	21 (293,7 K)

Para determinar a pressão no ponto P2, usa-se a seguinte equação [21] :

$$G^2 \cdot \frac{1}{K} \cdot \ln\left(\frac{P2}{P4}\right) + \frac{K}{K+1} \cdot \frac{P2}{V2} \cdot \left[\left(\frac{P4}{P2}\right)^{\frac{K+1}{K}} - 1 \right] + 2 \cdot f \cdot \frac{L}{D} \cdot G^2 = 0$$

Através do site <http://www.engineeringtoolbox.com/>, obtêm-se todas as características relativas ao hidrogénio para se obter o valor em P2.

$$K = \frac{Cp}{Cv} \leftrightarrow K = \frac{14,32}{10,19} \leftrightarrow K = 1,40$$

$$R = (Cp - Cv) \times Mm \leftrightarrow 8,313 = (14,32 - Cv) \times 2,012 \leftrightarrow Cv = 10,19 \text{ KJ/kgK}$$

$$\left. \begin{array}{l} Cp(H_2, T1) = 14,38 \frac{\text{KJ}}{\text{kgK}} \\ Cp(H_2, T4) = 14,25 \frac{\text{KJ}}{\text{kgK}} \end{array} \right\} \bar{Cp}(H_2,) = 14,32 \frac{\text{KJ}}{\text{kgK}}$$

$$R(H_2) = 8313,98 \frac{\text{J}}{\text{KmolK}} \times \frac{1 \text{ KJ}}{1000 \text{ J}} = 8,313 \text{ KJ/KmolK}$$

$$Mm(H_2) = 2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (= \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}})$$

- Determinação da massa volúmica nos pontos 1 (P1) e 4 (P4)

$$P \times V = n \times R \times T \leftrightarrow P \times V = \frac{m}{M} \times R \times T \leftrightarrow P \times M = \rho \times R \times T \leftrightarrow \rho = \frac{PM}{RT}$$

$$\text{Ponto 1(P1): } \rho_1 = \frac{581605,5 \times 2,016}{8,313 \times 325} = 433,93 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} = 0,434 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Ponto 4(P4): } \rho_4 = \frac{2106546,7 \times 2,016}{8,313 \times 294} = 1,737 \text{ kg/m}^3$$

- Determinação do valor de G

Considerando o diâmetro de 8" (0,2032m) determina-se a área da tubagem e consequentemente o valor de G e à posterior a velocidade do gás.

$$A = \pi \times r^2 = \pi \times \frac{d^2}{4}$$

$$A = \pi \times \frac{0,2032^2}{4} \leftrightarrow A = 0,032 \text{ m}^2$$

$$v = \frac{Q}{A} \leftrightarrow v_{1,2,3} = \frac{(3130/3600)}{0,032} \leftrightarrow v_{1,2,3} = \frac{27,17 \text{ m}}{\text{s}}$$

$$G_{1,2,3} = \rho \times v \leftrightarrow G_{1,2,3} = 11,79 \frac{kg}{m^2s}$$

- Determinação do número de Reynolds

$$\mu (H_2) = 0,0084 \text{ cP} = 8,4 \times \frac{10^{-6} kg}{ms}$$

$$v_{1,2,3} = \frac{27,17m}{s} \longrightarrow Re = \frac{0,2032 \times 27,17 \times 0,434}{8,4 \times 10^{-6}} = 285183,05$$

Considerando ferro fundido ($\varepsilon = 2,6 \times 10^{-4}$) e recorrendo ao Diagrama de Moody obtêm-se o factor de atrito.

$$\frac{\varepsilon}{D} = \frac{2,6 \times 10^{-4}}{0,2032} = 1,27 \times 10^{-3} \longrightarrow f = 0,007$$

Com o factor de atrito, o G e considerando a distância da UN1500 à UN1700 de aproximadamente de 300 m determina-se o P2.

$$11,79^2 \cdot \frac{1}{1,404} \cdot \ln\left(\frac{P_2}{2106546,7}\right) + \frac{1,404}{1,404 + 1} \cdot \frac{P_2}{\frac{P_2 \times 2,016}{8313 \times 325}} \cdot \left[\left(\frac{2106546,7}{P_2}\right)^{\frac{1,404+1}{1,404}} - 1 \right] + 2,007 \cdot \frac{300}{0,2032} \cdot 11,79^2 = 0 \leftrightarrow P_2 = 2110320,9 \text{ Pa} = 20,82 \text{ atm}$$

Após a determinação da pressão em P2, pode-se determinar a potência útil necessária do compressor, que é dada por:

$$P(\text{útil}, W) = Q \left(\frac{m^3}{s}\right) \times [P_2 - P_1](Pa)$$

$$P(W) = 0,18 \times (2110320,9 - 581505,5) = 275186,8 \text{ W} = 275,2 \text{ kW}$$

Todavia, o aproveitamento do hidrogénio para a UN3700 referido, proveniente da corrente de fuel gás, carece de uma análise económica, pois seria aproveitar a corrente para a UN1700, de forma a purificá-la e assim encaminhar para a UN3700. Em ambas as situações, a UN1700 teria de sofrer uma análise a nível da sua capacidade, bem como se o leito adsorvente existente seria o mais eficaz face às características físico-químicas da corrente.

De seguida é apresentado o dimensionamento do compressor necessário para encaminhar a corrente de fuel gás para a UN1700, relativamente as duas hipóteses. O

dimensionamento da corrente purificada para a UN3700, não é necessário uma vez que já existe esta ligação.

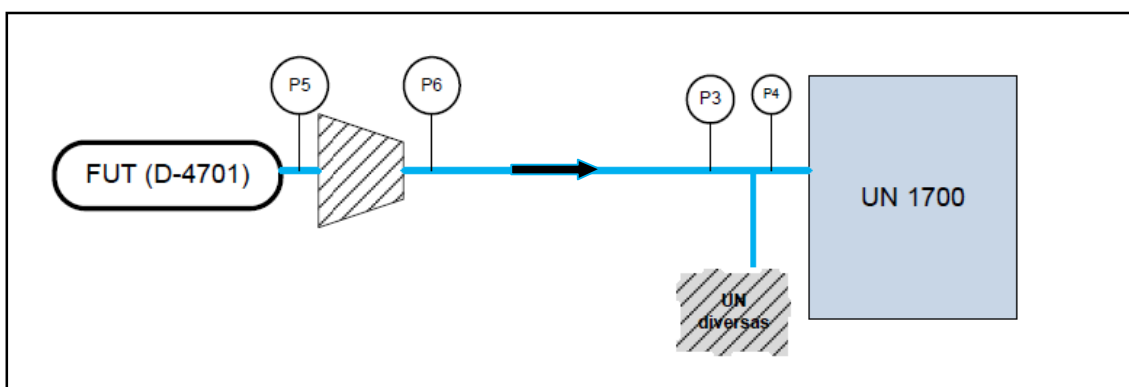


Figura 5.3.2: Representação esquemática da tubagem e compressor a instalar entre D-4701 e UN1700.

Tabela 5.3.2: Condições à saída do D-4701, para a hipótese 1 e 3.

	Hipótese 1	Hipótese 3
Q _(caudal) (Nm ³ /h)	12906	11795
%H ₂	55,21	49,90
Pressão(barg)	4,5	
Pressão (Pa)	551300	
Temperatura (°C)	38	

Hipótese 1: 12906 Nm³/h (576,1 Kmol/h = 0,323 kg/s=0,75 m³/s)

- Determinação da massa volúmica no ponto 5 (P5)

$$P \times V = n \times R \times T \leftrightarrow P \times V = \frac{m}{M} \times R \times T \leftrightarrow P \times M = \rho \times R \times T \leftrightarrow \rho = \frac{PM}{RT}$$

$$\rho_5 = \frac{551200 \times 2,016}{8,313 \times 311} = 429,9 \frac{g}{m^3} = 0,429 kg/m^3$$

- Determinação do valor de G

Considerando o diâmetro de 8" (0,2032m) determina-se a área da tubagem e consequentemente o valor de G e à posterior a velocidade do gás.

$$A = \pi \times r^2 = \pi \times \frac{d^2}{4}$$

$$A = \pi \times \frac{0,2032^2}{4} \leftrightarrow A = 0,032m^2$$

$$velocidade = \frac{0,75}{0,032} = 23,5 m/s$$

$$G = \rho \times v \leftrightarrow G = 0,429 \times 23,5 = 10,08 \frac{kg}{m^2s}$$

Com o mesmo raciocínio aquando do dimensionamento do compressor para a ligação da UN1500 para a UN1700, chega-se à pressão no ponto P6.

$$10,08^2 \cdot \frac{1}{1,404} \cdot \ln\left(\frac{P6}{2106546,7}\right) + \frac{1,404}{1,404 + 1} \cdot \frac{P6}{\frac{P2 \times 2,016}{8313 \times 311}} \cdot \left[\left(\frac{2106546,7}{P6}\right)^{\frac{1,404+1}{1,404}} - 1 \right] + 2,0065 \cdot \frac{1000}{0,2032} \cdot 10,08^2 = 0 \leftrightarrow P2 = 2117293,35 Pa = 20,89 atm = 20,9 atm$$

A potência útil necessária para o compressor em causa seria:

$$P(\text{útil}, W) = Q \left(\frac{m^3}{s}\right) \times [P2 - P1](Pa)$$

$$P(W) = 0,75 \times (2117293,4 - 581505,5) = 1174495,05 W = 1174,5 kW$$

Hipótese 3: 11795 Nm³/h (526,5 Kmol/h = 0,295 kg/s=0,69 m³/s)

$$G = \rho \times v \leftrightarrow G = 0,429 \times 21,5 = 9,22 \frac{kg}{m^2s}$$

$$9,22^2 \cdot \frac{1}{1,404} \cdot \ln\left(\frac{P6}{2106546,7}\right) + \frac{1,404}{1,404 + 1} \cdot \frac{P6}{\frac{P2 \times 2,016}{8313 \times 311}} \cdot \left[\left(\frac{2106546,7}{P6}\right)^{\frac{1,404+1}{1,404}} - 1 \right] + 2,0065 \cdot \frac{1000}{0,2032} \cdot 9,22^2 = 0 \leftrightarrow P2 = 2113446,05 Pa = 20,86 atm = 20,9 atm$$

5.4. Análise do Investimento

Relativamente às modificações sugeridas e dimensionadas no capítulo anterior, estas foram analisadas em termos económicos de forma simples, e que se apresentam de seguida.

Tabela 5.4.1: Cálculo dos ganhos anuais relativos à hipótese 1.

Acréscimo GO diário (m ³)	ρ (GO)	Acréscimo GO diário (T)	Custo do GO tratado na UN3700	Ganho diário pelo acréscimo de produção de GO	Número de dias estimado de laboração anual	Ganho anual na hip. 1
3131	0,84	2.619	45,49 €	119.156 €	300	35.746.878 €

Tabela 5.4.2: Cálculo dos ganhos anuais relativos à hipótese 3.

Acréscimo GO diário (m ³)	ρ (GO)	Acréscimo GO diário (T)	Custo do GO tratado na UN3700	Ganho diário pelo acréscimo de produção de GO	Número de dias estimado de laboração anual	Ganho anual na hip. 3
2872	0,84	2.403	45,49 €	109.299 €	300	32.789.854 €

Tabela 5.4.3: Investimento necessário para ambas as hipóteses.

DESCRIÇÃO	QUANTIDADE	PREÇO	VALOR
TUBAGEM (8")	1300	300 €	390 000 €
VÁLVULAS	4	2500 €	10 000€
COMPRESSOR-1	1	123 040 €	123 040 €
COMPRESSOR-2	1	311 200 €	311 200 €
			834 240 €

Tabela 5.4.4: Cálculo da TIR e do Payback relativos à hipótese 1.

ANO DE INVESTIMENTO	- 834 240 €
CF ANO 1	35 746 878 €
CF ANO 2	35 746 878 €
CF ANO 3	35 746 878€
CF ANO 4	35 746 878€
CF ANO 5	35 746 878€
TIR	4285%
PAYBACK (DIAS)	7,00

Tabela 5.4.5: Cálculo da TIR e do Payback relativos à hipótese 3.

ANO DE INVESTIMENTO	- 834.240€
CF ANO 1	32 789 854 €
CF ANO 2	32 789 854 €
CF ANO 3	32 789 854 €
CF ANO 4	32 789 854 €
CF ANO 5	32 789 854 €
TIR	3931 %
PAYBACK (DIAS)	7,63

Relativamente à hipótese 1 foi realizado o cálculo da TIR (Taxa interna de rentabilidade), o valor obtido foi de 4285% podendo afirmar-se ser absurdo. Este valor é de tal forma elevado que pressupõe a necessidade de maior investimento. O Payback é de 7 dias o que confirma o referido na TIR. Isto é, apensar do investimento ser significativo, este é recuperado em apenas 7 dias.

Assim e atendendo ao enorme valor da TIR, realizou-se um exercício teórico no sentido de perceber o quanto o somatório dos cash-flow's em 5 anos permitem investir.

Concluiu-se que com os cash-flow's esperados a refinaria poderá investir 120 000 000 € na transformação do processo produtivo relativo ao aproveitamento do hidrogénio para a UN3700, e mesmo assim obter uma taxa interna de rentabilidade de 15%, superior aos 10% normalmente exigidos pelo mercado no ano de 2012.

No que diz respeito à hipótese 3, a conclusão foi semelhante. Uma vez que se obteve uma TIR de 3931% sendo também elevada. O Payback sobe ligeiramente para 7,63 dias. Também aqui o potencial investimento atinge um montante considerável para a transformação em causa, cerca de 110 000 000€, para se obter uma TIR de 15%, como referido superior aos 10% exigidos pelo mercado.

De seguida, são apresentadas duas tabelas referentes ao cálculo da TIR para o potencial investimento referido.

Tabela 5.4.6: Cálculo teórico da TIR, hipótese 1.

ANO DE INVESTIMENTO	- 120 000 000 €
CF ANO 1	35 746 878 €
CF ANO 2	35 746 878 €
CF ANO 3	35 746 878 €
CF ANO 4	35 746 878 €
CF ANO 5	35 746 878 €
TIR	15%

Tabela 5.4.7: Cálculo teórico da TIR, hipótese 3.

ANO DE INVESTIMENTO	- 110 000 000 €
CF ANO 1	32 789 854 €
CF ANO 2	32 789 854 €
CF ANO 3	32 789 854 €
CF ANO 4	32 789 854 €
CF ANO 5	32 789 854 €
TIR	15%

Preço compressor - 1 (1330 kW, UN1500 vs UN1700): 123 040 € (valor obtido através da leitura na figura 12-29 do livro *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5 Th edition, encontra-se representado a vermelho na figura seguinte) [22].

Preço compressor - 2 (1175 kW, D4701 vs UN1700): 311 200 € (valor obtido através da leitura na figura 12-29 do livro *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5 Th edition, encontra-se representado a vermelho na figura seguinte) [22].

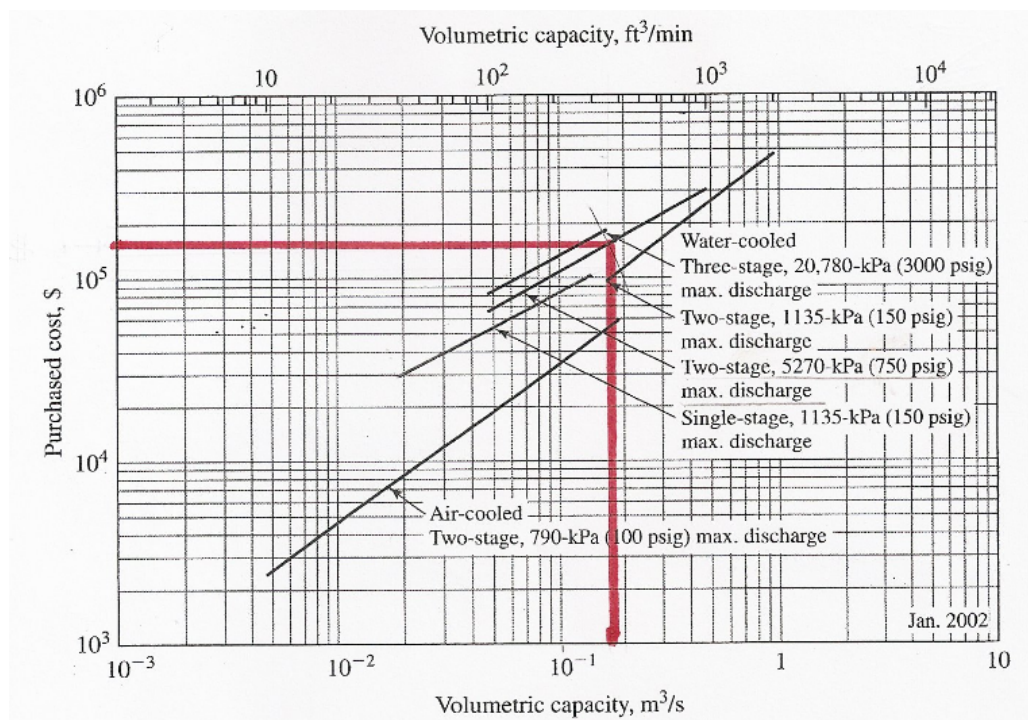


Figura 5.3.3: Custo de compressores alternativos. [22]

Apesar do investimento referido face aos custos que estão inerentes às modificações referidas, não tendo em linha de conta custos mecânicos, controlo entre outros, em ambas as situações, a UN1700 teria de sofrer uma análise a nível da sua capacidade, bem como se o leito adsorvente existente seria o mais eficaz face às características físico-químicas das correntes que estão a ser encaminhadas para a mesma. A tubagem relativa ao encaminhamento para a UN3700 não foi considerada uma vez que já existe.

Capítulo 6

Conclusão

A fiabilidade desta dissertação advém da recolha de dados que são obtidos pelos medidores existentes na refinaria e alguns deles não se encontram em boas condições, assim como o local de recolha de amostras para análise da pureza de hidrogénio não ser o melhor. Do meu ponto de vista, e para que a rede de hidrogénio seja devidamente caracterizada, os medidores de caudal existentes deviam de ser calibrados, ou até mesmo modificados.

As conclusões apresentadas são feitas como base em valores recolhidos (reais) bem como valores da FLUOR e de projecto.

No que diz respeito à optimização da rede em si, considerou-se, tal como já foi referido, o aproveitamento da corrente da UN1500, devido à sua elevada pureza, na hipótese mais vantajosa em termos de percentagem de pureza de hidrogénio, sendo que existe um aproveitamento desta corrente para a UN1700 (PSA), procedendo-se aí à sua purificação e assim poder ser usada noutras unidades. Esta hipótese, apesar de apresentar valores vantajosos não só em termos de diminuição de hidrogénio no fuel gás, bem como a nível do acréscimo de gasóleo produzido, seria necessário estudar a capacidade da UN1700 em receber mais esta corrente, bem como a nível de adsorventes existentes face as características físico-químicas da corrente. No limite, devia-se proceder ao estudo de uma nova unidade de purificação. De forma a que haja o acréscimo referido, considerou-se o aproveitamento da corrente de fuel gás, no qual existe a elevada percentagem de hidrogénio, encaminhá-lo até à UN1700, proceder à sua purificação e ser introduzido na UN3700. Para tal, seria necessário a aquisição de um compressor de forma a aumentar a pressão, bem como tubagem auxiliar.

Devido à incongruência de alguns valores, foi sugerido pela empresa não considerar a corrente de reciclo, o que de certa forma não corresponde ao método de cálculo aplicado por Alves, e não se consegue obter um ponto de estrangulamento com os valores sugeridos.

Os melhores resultados, obtidos face à percentagem de hidrogénio no fuel gás, ocorrem aquando da paragem de um dos platformings. Contudo essa melhoria teria de ter em conta se não iria influenciar o normal funcionamento das outras unidades e se era uma mais-valia em termos económicos.

No que diz respeito às hipóteses mais favoráveis foi realizado uma breve análise económica tendo-se concluído que a TIR obtida é absurda, tendo então se realizado um estudo económico considerando um investimento que fosse aceitável face à TIR, exigida pelo mercado no presente ano. Assim, para a hipótese 1 obteve-se um investimento de 120 000 000 € e para a hipótese 3, 110 000 000€, possíveis para a transformação do processo produtivo e aproveitamento do hidrogénio que actualmente vai para queima. Convém realçar que o investimento referido, não entra em linha de conta com custos a nível mecânicos, eléctricos, *pipping* entre outros inerentes a uma obra desta envergadura.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

[1]: Long, R, Picioccio, K, and Zagoria, A, 2011. **Hydrogen Solutions for Improved Profits**. UOP LLC, A Honeywell Company.

[2]: Borges, J, 2009. **Diagrama de Fontes de Hidrogénio**. Dissertação de Mestrado em Ciências. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 201pp.

[3]: Bento, H, Fonseca, A, Sá, Vitor, 2004/05. **Optimização da Rede de Distribuição de Hidrogénio numa Refinaria de Petróleos para a Produção de Combustíveis mais limpos**. Projecto do 5ºano de Eng. Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto.

[4]: <http://marta.no.comunidades.net/> (acedido em 05-02-2012)

[5]: Fernandes, M^a, Nunes, C, Matos, H, Relvas, S, 2002. **Uma metodologia de optimização energética ambiental**. Grupo Nacional para a Integração de Processos (GNIP).

[6]: Pinch Analysis: For the Efficient Use of Energy, Water and Hydrogen. CANMET Energy Technology Centre – Varennes (CETC – Varennes), Canada.

[7]: Hallale, N, 2001. **A new graphical targeting method of water minimisation**. Advances in Environmental Research 6 (2002) 377 – 390.

[8]: Alves, J, 1999. Analysis and Design of Refinery Hydrogen Distribution Systems. Ph. D Thesis, UMIST, Manchester, U.K. .

[9]: www.uop.com (acedido em 20-02-2012)

[10]: Processos de Refino. Curso de formação de operadores de refinaria. PETROBRAS, Curitiba 2002.

[11]: Descrição do processo, revamp U-3700, FLUOR 2009.

[12]: www.galpenenergia.com (acedido em 03-03-2012)

[13]: Memória descritiva da Fábrica de Aromáticos.

[14]: Memória descritiva da Fábrica de Óleos Base.

[15]: Memória descritiva da Fábrica de Combustíveis.

[16]: Barros, M., Julho de 2011. **Análise energética e económica da central de cogeração na refinaria do Porto, Petróleos de Portugal**. Relatório do Projecto Final /Dissertação do MIEM, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

[17]: Data Book de Segurança, Saúde e Ambiente 2011, Refinaria de Matosinhos.

[18]: Manual de Formação da “Fábrica de Utilidades”.

[19]: Manual de operação das UN 2400/2500.

[20]: Manual de operação da ISOMAR.

[21]: Formulário da disciplina de Fenómenos de Transporte I, Licenciatura em Engenharia Química, 2002/2003;

[22]: Peters, S. M., Timmerhaus, D.K., West, E. Ronald, Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 5th Edition, McGraw-Hill Chemical Engineering Series.

Anexos

Anexo 1: Balanços realizados às unidades

Uma vez que, os medidores nem sempre são conclusivos, foram realizados balanços de forma a confirmar valores.

1.1. Balanço à UN 1500

$$\dot{m}_{\text{entra-FI1565VC}} \times (\%H_2)_{\text{entra}} = \dot{m}_{\text{sai}} \times (\%H_2)_{\text{sai}} \leftrightarrow 3449,93 \times 0,3967 = \dot{m}_{\text{sai}} \times 0,4373 \leftrightarrow \dot{m}_{\text{sai}} = 3129,63 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

1.2. Balanço à UN1700

$$\dot{m}_{\text{entra-FI1701}} = 8200,68 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

A corrente de alimentação da UN1700 é constituída pelos caudais referentes aos seguintes medidores: FI1680, FI13101 e FI3391. Assim, o somatório dos caudais dados pelos medidores referidos anteriormente daria o mesmo valor, contudo isso não se verifica, especulando-se assim o valor relativo ao medidor 1701.

$$\Sigma(1680 + 13101 + 3391) = 15385,5 \text{ Nm}^3/\text{h} \neq \text{FI1701}$$

Todavia, dado que existem valores para as correntes de saída relativos à percentagem de hidrogénio, fazendo um balanço à unidade sabemos que:

$$\dot{m}_{\text{entra}} \times \%H_2_{\text{entra}} = (\dot{m}_{\text{tail gás-1706}} \times \%H_2_{\text{sai}}) + (\dot{m}_{(\text{col.hidrog.}+\text{UN2550-1704}+\text{1703})} \times \%H_2_{\text{sai}}) \leftrightarrow \dot{m}_{\text{entra}} = 18096,71 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Anexo 2: Características do hidrogénio

A informação que se segue foi recolhida no site <http://www.engineeringtoolbox.com/>, e diz respeito ao hidrogénio tendo sido necessária em todos os cálculos auxiliares quer no dimensionamento de tubagem bem como na determinação de ratio.

Gas	Individual Gas Constant - R		
	Imperial Units (ft lb/slug °R)	SI Units (J/kg K)	Molecular Weight (g/mole)
Argon, Ar		208	39.94
Acetylene		319	26
Ammonia		488	17
Carbon Dioxide, CO ₂	1130	188.9	44.01
Carbon Monoxide, CO		297	28.01
Carbonic acid		189	44
Helium, He	12420	2077	4.003
Hydrogen, H₂	24660	4124	2.016
Methane - natural gas, CH ₄	3099	518.3	16.04
Nitrogen, N ₂	1775	296.8	28.02
Oxygen, O ₂	1554	259.8	32
Propane, C ₃ H ₈		189	44.09
Sulfur dioxide, SO ₂ (sulfuric acid)		130	64.07
Air	1716	286.9	28.97
Water vapor	2760	461.5	18.02

Hydrogen Gas - H ₂	
Temperature - T - (K)	Specific Heat - C _p - (kJ/kg.K)
175	13.12
200	13.53
225	13.83
250	14.05
275	14.20
300	14.31
325	14.38
350	14.43

<u>Molecular Weight</u>	2.016
<u>Specific Gravity</u>	0.070
Specific Volume (ft^3/lb , m^3/kg)	194, 12.1
<u>Absolute Viscosity</u> ($lb_m/ft\ s$, centipoises)	$6.05 \cdot 10^{-6}$, 0.009
Sound velocity in gas (m/s)	1315
Specific Heat - c_p - ($Btu/lb^\circ F$ or $cal/g^\circ C$, J/kgK)	3.42, 14310
Specific Heat Ratio - c_p/c_v	1.405
Gas constant - R - ($ft\ lb/lb^\circ R$, $J/kg^\circ C$)	767, 4126
Thermal Conductivity ($Btu/hr\ ft\ ^\circ F$, $W/m^\circ C$)	0.105, 0.182
Boiling Point - saturation pressure 14.7 psia and 760 mm Hg - ($^\circ F$, $^\circ K$)	-423, 20.4
Latent Heat of Evaporation at boiling point (Btu/lb , J/kg)	192, 447000
Freezing or Melting Point at 1 atm ($^\circ F$, $^\circ C$)	-434.6, -259.1
Latent Heat of Fusion (Btu/lb , J/kg)	25.0, 58000
Critical Temperature ($^\circ F$, $^\circ C$)	-399.8, -240.0
Critical Pressure ($psia$, MN/m^2)	189, 1.30
Critical Volume (ft^3/lb , m^3/kg)	0.53, 0.033
Flammable	yes
Heat of combustion (Btu/ft^3 , Btu/lb , kJ/kg)	320, 62050, 144000

Anexo 3: Cálculos auxiliares para a determinação do ratio

De seguida, são apresentados os cálculos realizados para a determinação do ratio e acréscimo de gasóleo face as hipóteses mais favoráveis.

3.1. Determinação do Ratio SOR (start of run) e EOR (end of run)

➤ Ratio SOR

H₂make-up: 1472 kg/h = 559,7 m³/h

GO prod.: 173084 kg/h = 206,9 m³/h

$$\text{ratio SOR} = \frac{551,1}{206,9} = 2,70$$

➤ Ratio EOR

H₂make-up: 1340 kg/h = 509,5 m³/h

GO prod.: 171841 kg/h = 205,4 m³/h

$$\text{ratio SOR} = \frac{509,5}{205,4} = 2,48$$

3.2. Determinação do Ratio real

H₂make-up: 1288,5 kg/h = 490,1 m³/h

GO prod: 144,35 m³/h

$$\text{ratio real} = \frac{490,1}{144,35} = 3,39$$

3.3. Cálculos para o acréscimo de GO

Hipótese 1: 12906 Nm³/h

$$(1,013 \times 10^5) \times 12906 = n \times 8,313 \times 273 \leftrightarrow n = \frac{576077,19 \text{ mol}}{h} = 576,08 \text{ Kmol/h}$$

M(H₂) = 2,016 g/mol (= kg/Kmol)

ρ (H₂) = 2,63 kg/m³

$$\text{Então: } 576,08 \times 2,016 \times \frac{1}{2,63} = 441,6 \text{ m}^3/\text{h}$$

Sabendo que:

$$\text{ratio} = \left(\frac{\text{H}_2\text{make-up } \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}}\right)}{\text{caudal de gasóleo produzido pela UN3700 } \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}}\right)} \right)$$

$$\text{Caudal de GO} = (490,1+441,6)/ 3,39 = 274,8 \text{ m}^3/\text{h}$$

O caudal de gasóleo tratado é dado pelo medidor FI3704vc, e para o período estabelecido de recolha de valores, apresenta um valor médio de 144,35 m³/h. Assim sendo, tem-se que:

$$\text{Acréscimo GO} = \text{Caudal GO}_{\text{situação modificada}} - \text{Caudal GO}_{\text{situação actual}}$$

Assim na hipótese 1 tem-se:

$$\text{Acréscimo GO} = 274,8 - 144,35 = 130,45 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{UN3700} = \left[130,45 \times 24 \times \left(\frac{\text{€}}{\text{t}} 998,98 - \frac{\text{€}}{\text{t}} 953,55 \right) \right] \times \frac{1\text{t}}{1000\text{kg}} \times 836,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = \mathbf{119\ 156\ \text{€}/\text{dia}}$$

Hipótese 3: 11795 Nm³/h

$$(1,013 \times 10^5) \times 11795 = n \times 8,313 \times 273 \leftrightarrow n = 526486,2 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 526,49 \frac{\text{Kmol}}{\text{h}}$$

$$M(\text{H}_2) = 2,016 \text{ g/mol} (= \text{kg/Kmol})$$

$$\rho (\text{H}_2) = 2,63 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Então: } 526,08 \times 2,016 \times \frac{1}{2,63} = 403,6 \text{ m}^3/\text{h}$$

Sabendo que:

$$\text{ratio} = \left(\frac{\text{H}_2 \text{ make-up } \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right)}{\text{caudal de gasóleo produzido pela UN3700 } \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right)} \right)$$

$$\text{Caudal de GO} = (490,1+403,6) / 3,39 = 893,7 \text{ m}^3/\text{h}$$

Assim para esta hipótese tem-se:

$$\text{Acréscimo GO} = 893,7 - 144,35 = 119,65 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{UN3700} = \left[119,65 \times 24 \times \left(\frac{\text{€}}{\text{t}} 998,98 - \frac{\text{€}}{\text{t}} 953,55 \right) \right] \times \frac{1\text{t}}{1000\text{kg}} \times 836,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = \mathbf{109\ 284\ \text{€}/\text{dia}}$$

Anexo 4: Valores obtidos para optimização matemática

Tal como foi referido no corpo da presente dissertação foi considerado a paragem de um dos *platformings*, em ambas as situações, com e sem reciclo, de forma a perceber a diminuição da percentagem de hidrogénio enviado para a rede de fuel gás.

- Com reciclo – hipótese 4

Nesta situação considerou-se a paragem da UN1300, sendo essencial o funcionamento a 100% da UN3300, contudo a percentagem de hidrogénio obtido é de 59,61%. A distribuição obtida é a que se apresenta na tabela seguinte.

Anexo 4.1:Tabela com a distribuição obtida na situação com reciclo - hipótese 4

		Fontes											FAR
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)		
											tail gás	produto	
Consumidoras	3700	0,00	6394,26	0,00	0,00	0,00	6356,95	8493,54	200,00	386,45	0,00	0,00	28799,89
	2550	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	818,14	0,00
	2400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1250,00	0,00
	1200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4106,75	0,00
	1400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	348,69	0,00	0,00	0,00	0,00	3008,98	7146,62
	1500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1600	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	361,11	118,13	152,84	0,00	0,00	691,49	3779,42
	1700	0,00	0,00	13393,63	0,00	0,00	0,00	0,00	1991,87	0,00	0,00	0,00	0,00
	FAR	0,00	13910,00	24111,94	529,30	0,00	4695,00	474,00	0,00	4716,55	0,00	335,00	0,00

	10800	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	51,00	0,00
	FG/Flare	0,00	7,47	0,00	0,00	0,00	0,03	1,80	784,91	2153,26	5934,82	1,46	7937,47
	%pureza	0,73	0,82	0,81	0,92	0,607	0,89	0,84	0,44	0,84	0,22	0,99	0,83
	Σfonte	0	20304,26	37505,57	529,3	0	11761,75	9085,68	2344,71	5103	0	10261,36	39725,93

- Com reciclo – situação 5

Nesta situação considerou-se a paragem da UN3300, e obteve-se um valor relativamente baixo quanto ao hidrogénio presente na rede de fuel gás, cerca de 38%.A distribuição é apresentada na tabela que se segue.

Anexo 4.2:Tabela com a distribuição obtida na situação com reciclo - hipótese 5

		Fontes											FAR
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)		
											tail gás	produto	
Consumidoras	3700	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3215,14	9027,08	0,00	59,81	0,00	0,00	27394,07
	2550	107,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	708,48	0,00
	2400	165,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1082,87	0,00
	1200	980,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4009,18	8391,84
	1400	403,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2962,54	7337,91
	1500	3448,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1600	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	39,99	0,00	0,00	0,00	0,00	528,66	4534,27
	1700	8456,68	0,00	6536,99	309,06	0,00	80,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

	FAR	3129,60	0,00	30968,58	220,24	0,00	8421,78	59,33	0,00	5036,89	0,00	946,12	0,00
	10800	22,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23,96	0,00
	FG/Flare	2262,53	0,00	0,00	0,00	0,00	4,12	1,07	2494,74	6,30	5934,82	1,01	5,32
	%pureza	0,73	0,82	0,81	0,92	0,61	0,89	0,85	0,50	0,84	0,22	1,00	0,83
	Σ fonte	16714,47	0,00	37505,57	529,30	0,00	11757,66	9086,41	0,00	5096,70	0,00	10261,81	47658,08

- Sem reciclo – situação 4

Por analogia à situação com reciclo, o mesmo raciocínio foi realizado à situação sem reciclo. Nesta situação a percentagem de hidrogénio enviada na rede de fuel gás é cerca de 48%, sendo a distribuição apresentada na tabela seguinte.

Anexo 4.3: Tabela com a distribuição obtida na situação sem reciclo - hipótese 4

		Fontes											FAR
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)		
											tail gás	produto	
Consumidoras	3700	0,00	8089,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4144,53	0,00
	2550	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	162,54	0,00	655,60	0,00
	2400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	248,34	0,00	1001,66	0,00
	1200	0,00	1552,53	0,00	0,00	0,00	788,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2521,46	0,00	0,00	0,00
	1500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3449,93	0,00	0,00	0,00

	1600	0,00	0,00	1783,68	0,00	0,00	1112,03	0,00	0,00	0,00	0,00	4360,55	0,00
	1700	0,00	10669,00	0,00	512,47	0,00	0,00	1199,21	3129,63	0,00	0,00	0,00	2585,00
	FAR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	873,98	0,00	63,32	0,00
	10800	0,00	0,00	0,00	16,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	37,00	0,00
	FG/Flare	0,00	0,40	0,00	0,00	518,00	549,42	0,00	0,00	0,00	5934,82	0,17	1,00
	%pureza	0,73	0,82	0,66	0,92	0,61	0,55	0,55	0,44	0,84	0,46	1,00	0,67
	Σ fonte	0,00	20311,33	1783,68	529,30	0,00	1900,16	1199,21	3129,63	7256,26	0,00	10262,65	2585,00

- Sem reciclo – situação 5

Nesta situação é apresentada a distribuição da rede otimizada tendo em consideração a paragem da UN3300, tendo obtido uma percentagem de cerca de 49% de hidrogénio enviado para a rede de fuel gás.

Anexo 4.4: Tabela com a distribuição obtida na situação sem reciclo - hipótese 5

		Fontes											
		1300	3300	3700	2550	2400	1200	1400	1500	1600	PSA (1700)		FAR
											tail gás	produto	
Consumidoras	3700	7609,13	0,00	0,00	140,49	0,00	0,00	0,00	0,00	1839,81	0,00	4731,08	0,00
	2550	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	162,38	0,00	655,76	0,00
	2400	0,00	0,00	0,00	82,28	0,00	0,00	0,00	0,00	206,01	0,00	961,71	0,00
	1200	65,14	0,00	68,88	51,60	68,72	0,96	533,55	103,17	1313,00	68,13	0,00	66,06

	1400	84,88	0,00	0,00	92,49	0,00	0,00	0,00	0,00	2324,95	0,00	19,15	0,00
	1500	64,49	0,00	68,49	0,00	68,53	2448,62	665,66	0,00	0,00	68,49	0,00	65,64
	1600	25,29	0,00	832,10	84,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3862,16	2453,02
	1700	9233,98	0,00	4,03	0,00	3,35	0,00	0,00	2000,00	0,00	0,00	0,00	1,28
	FAR	1894,10	0,00	53,67	57,00	49,11	0,00	0,00	34,39	1409,70	36,32	0,00	0,00
	10800	0,00	0,00	0,00	21,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	32,96	0,00
	FG/Flare	0,00	0,00	756,51	0,20	328,31	0,00	0,00	992,07	0,40	5761,88	0,00	0,00
	%pureza	0,73	0,82	0,66	0,92	0,61	0,55	0,55	0,44	0,84	0,46	1,00	0,67
	Σfonte	18977,00	0,00	1027,17	529,10	189,69	2449,58	1199,21	2137,56	7255,86	172,94	10262,82	2586,00

Anexo 5: Valores das especificações de acordo com as normas EN 228 (gasolina 95) e EN 590 (diesel)

European Norm EN 590 / Diesel 10ppm



Properties	Units	Min.	Max.	Test methods
Density at 15°C	kg/m ³	820	845	EN ISO 3675
Cetane number	-	51	-	ISO 5165
Cetane index	-	46	-	ISO 4264
Kinematic viscosity at 40°C	mm ² /s	2,00	4,50	EN ISO 3104
Flash point	°C	55	-	ISO / CD 3679
Cloud point				
class C	°C	-	-5	EN ISO 3015
class D	°C	-	-10	
class F	°C	-	-20	
Cold filter plugging point, CFPP	°C	-	-20	EN 116
Distillation (1013 mbar)				
evaporated at 250°C	% vol.	-	95	ISO 3495
evaporated at 350°C	% vol.	65	-	ISO 3405
95% evaporated at	°C	-	360	ISO 3405
Carbon residue (on 10% distillation residue)	% wt.	-	0,30	EN ISO 10370
Lubricity (wsb 1,4 at 60°C)	µm	-	460	ISO 12156-1
Oxidation stability	g/m ³	-	25	EN 12205
Copper strip corrosion (3h at 50°C)	rating	Class 1		EN ISO 2160
Water	mg/kg	-	200	ASTM D 1744, EN ISO 12937
Ash	% wt.	-	0,01	EN 26245
Sulphur	mg/kg	-	10	EN ISO 20846
Fatty acid methyl ester, FAME	% vol.	-	5	EN 14078
Polycyclic aromatic hydrocarbons	% wt.	-	11	EN 12916
Total contamination	mg/kg	-	24	EN 12662

European Norm EN 228 / Unleaded gasoline 95 10ppm



Properties	Units	Min.	Max.	Test methods
Density at 15°C	kg/m ³	720	775	EN ISO 3675
Research octane number, RON	-	95	-	EN 25164
Motor octane number, MON	-	85	-	EN 25163
Vapour pressure, VP				
summer	kPa	45	60	EN 13016-1
winter	kPa	60	90	
Distillation (1013 mbar)				
evaporated at 70°C, E70 (summer)	% vol.	20	48	ISO 3405
evaporated at 70°C, E70 (winter)	% vol.	22	50	
evaporated at 100°C	% vol.	46	71	
evaporated at 150°C	% vol.	75	-	
Distillation residue	% vol.	-	2	ISO 3405
Final boiling point, FBP	°C	-	210	ISO 3405
Volatility, VLI (10 VP + 7 E70)				
summer	-	-	-	Calculation
winter	-	1000	1250	
Copper strip corrosion (3h at 50°C)	rating	Class 1		EN ISO 2160
Oxidation stability	hrs	6	-	EN ISO 7536
Hydrocarbons				
Olefins	% vol.	-	18	ASTM D 1319
Aromatics	% vol.	-	35	
Benzene	% vol.	-	1	
Oxygen	% wt.	-	2,7	EN 1601, EN 13132
Oxygenates				
Methanol	% vol.	-	3	EN 1601, EN 13132
Ethanol	% vol.	-	5	
Iso-propyl alcohol	% vol.	-	10	
Iso-butyl alcohol	% vol.	-	10	
Tert-butyl alcohol	% vol.	-	7	
Ethers (5 or more C atoms)	% vol.	-	15	
Other oxygenates	% vol.	-	10	
Sulphur	mg/kg	-	10	
Lead	mg/l	-	5	EN 237
Gums	mg/100 ml	-	5	EN ISO 6246
Appearance	-	Clear and bright		Visual inspection