UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DE TRATAMENTO DE INTERFACE PROVENIENTE DE POLIDUTOS

ANDRÉ PAULO KOTCHETKOFF NETO

Uberlândia - MG – Brasil

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DE TRATAMENTO DE INTERFACE PROVENIENTE DE POLIDUTOS

Autor: André Paulo Kotchetkoff Neto

Orientador: Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia – MG – Brasil

2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

K87e Kotchetkoff Neto, André Paulo, 1961-
Estudo de tratamento de interface proveniente de polidutos / André Paulo Kotchetkoff Neto. - 2010.
154 f. : il.

Orientador: João Jorge Ribeiro Damasceno.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Processos químicos - Teses. 2. Petróleo - Teses. 3. Petróleo - Transporte - Teses. I. Damasceno, João Jorge Ribeiro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.09

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 30 DE SETEMBRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:

_____

Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno
Orientador (PPG-EQ/UFU)

_____

Profª Drª Lucienne Lobato Romanielo
(FEQUI/UFU)

_____

Dr. Paulo Edson Lopes
(PETROBRAS)

_____

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
(EQ/UFRJ)

_____

Profª Drª Miria Hespanhol Miranda Reis
(FEQUI/UFU)

Para minha esposa e meus filhos

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os professores com que tive contato no desenvolvimento deste trabalho, particularmente ao meu orientador professor Doutor João Jorge Ribeiro Damasceno e à professora Doutora Lucienne Lobato Romanielo, tanto pela orientação técnica e disponibilidade, como pela motivação proporcionada por presenciar sua dedicação aos alunos e aos interesses da faculdade.

Agradeço também aos engenheiros Breno Silvério de Andrade Lima Calazans e Carlos Roberto Bortolon, gerentes da TRANSPETRO a quem estive diretamente subordinado durante o desenvolvimento deste trabalho, pela confiança e apoio.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....xi
Lista de Quadros e Tabelas.....xv
Lista de Símbolos.....xvii
Terminologia.....xix
Resumo.....xxi
Abstract.....xxiii

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....25

CAPÍTULO 2. DESCRIÇÃO DAS INSTALAÇÕES E DA OPERAÇÃO DO OSBRA.....29

2.1. Descrição das instalações originais do OSBRA.....29
2.2. Descrição da operação original do OSBRA.....34
2.3. Alterações da legislação e da operação original do OSBRA.....36

CAPÍTULO 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....39
3.1. Modelagem termodinâmica.....39
3.2. O Software Petrox®.....41
3.3. Validações do uso do software e da correlação de Peng-Robinson.....61

CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....69
4.1. Otimização da operação do sistema de tratamento existente.....72
4.2. Configuração com dois vasos de “flash” em série.....91
4.3. Configuração com três vasos de “flash” e dois trocadores de calor.....110

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.....129

CAPÍTULO 6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....133

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....135

APÊNDICE A. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DA TEORIA DAS SOLUÇÕES.....139

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 *– Visão esquemática do OSBRA.....29*

Figura 2.1.2 *– Fluxograma simplificado do sistema de tratamento de interfaces do terminal de Senador Canedo.....33*

Figura 3.2.1 *– Tela inicial do Petrox.....42*

Figura 3.2.2 *– Tela de diálogo de vaso "flash" do Petrox.....47*

Figura 3.2.3 *– Tela de diálogo de trocador de calor do Petrox.....48*

Figura 3.2.4 *– Tela de diálogo de compressor do Petrox.....49*

Figura 3.2.5 *– Tela de diálogo de bomba do Petrox.....50*

Figura 3.2.6 *– Tela de diálogo de misturador do Petrox.....51*

Figura 3.2.7 *– Tela de diálogo de divisor do Petrox.....52*

Figura 3.2.8 *– Tela de diálogo de corrente de entrada do Petrox.....53*

Figura 3.2.9 *– Tela de diálogo de corrente de referência do Petrox.....54*

Figura 3.2.10 *– Exemplo de trecho de relatório em texto do Petrox mostrando os dados gerais da simulação.....56*

Figura 3.2.11 *– Exemplo de trecho de relatório em texto do Petrox mostrando dados de componentes e curvas.....57*

Figura 3.2.12 *– Exemplo de trecho de relatório do Petrox, mostrando dados dos métodos termodinâmicos utilizados.....57*

Figura 3.2.13 *– Exemplo de trecho de relatório de texto do Petrox, mostrando resultados de equipamentos.....58*

Figura 3.2.14 *– Exemplo de trecho de relatório em texto do Petrox, mostrando o resumo das propriedades de algumas correntes. Página 1 de 2.....59*

Figura 3.2.15 *– Exemplo de trecho de relatório em texto do Petrox, mostrando o resumo de propriedades de algumas correntes. Página 2 de 2.....60*

Figura 3.2.16 *– Comparação das composições na fase líquida obtidas com uso do Petrox e com o método API.....65*

Figura 3.2.17 *– Comparação das composições na fase vapor obtidas com uso do Petrox e com o método API.....65*

Figura 3.2.18 *– Fração total da fase líquida obtidos com uso do Petrox e com o método API.....66*

Figura 3.2.19 *– Desvios percentuais das composições da fase líquida em relação ao método API, dos modelos testados no Petrox.....66*

Figura 4.1.1 *– Fluxograma da configuração do sistema existente no software Petrox.....74*

Figura 4.1.2 *– Pressão de vapor da mistura de líquido efluente do sistema em gasolina com o vaso a 5 °C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura.....78*

Figura 4.1.3 *– Pressão de vapor da mistura de líquido efluente do sistema em gasolina com o vaso a 10 °C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura.....78*

Figura 4.1.4 *– Pressão de vapor da mistura de líquido efluente do sistema em gasolina com o vaso a 15 °C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura..... 79*

Figura 4.1.5 *– Pressão de vapor da mistura de líquido efluente do sistema em gasolina com o vaso a 20 °C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura.....79*

Figura 4.1.6 *– Pressão de vapor da mistura de líquido efluente do sistema em gasolina com o vaso a 25 °C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura.....80*

Figura 4.1.7*– Resíduo de evaporação (ASTM 2158) da mistura de vapor efluente do sistema em GLP, com o vaso a 5 °C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura.....81*

Figura 4.1.8 *– Resíduo de evaporação (ASTM 2158) da mistura de vapor efluente do sistema em GLP, com o vaso a 10 °C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura.....82*

Figura 4.1.9 *– Resíduo de evaporação (ASTM 2158) da mistura de vapor efluente do sistema em GLP, com o vaso a 15 °C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura.....82*

Figura 4.1.10 *– Resíduo de evaporação (ASTM 2158) da mistura de vapor efluente do sistema em GLP, com o vaso a 20 °C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura.....83*

Figura 4.1.11 *– Resíduo de evaporação (ASTM 2158) da mistura de vapor efluente do sistema em GLP, com o vaso a 25 °C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura.....83*

Figura 4.1.12 *– Razão volumétrica em função da temperatura de processamento do V-5801, com o vaso operando a 0,5 kgf/cm².....87*

Figura 4.1.13 *– Razão volumétrica em função da temperatura de processamento do V-5801, com o vaso operando a 0,75 kgf/cm².....88*

Figura 4.1.14 *– Razão volumétrica em função da temperatura de processamento do V-5801, com o vaso operando a 1,00 kgf/cm².....88*

Figura 4.1.15 *– Razão volumétrica em função da temperatura de processamento do V-5801, com o vaso operando a 1,25 kgf/cm².....89*

Figura 4.2.1 *– Fluxograma da configuração no Petrox da segunda abordagem, incluindo ao sistema existente o V-5802 em série com o V-5801 e o trocador de calor TC-01.....93*

Figura 4.2.2 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,4 kgf/cm² e processando interface leve.....100*

Figura 4.2.3 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² e processando interface leve.....101*

Figura 4.2.4 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² e processando interface leve.....101*

Figura 4.2.5 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² e processando interface leve.....102*

Figura 4.2.6 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² e processando interface leve.....102*

Figura 4.2.7 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² e processando interface média.....103*

Figura 4.2.8 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² e processando interface média.....104*

Figura 4.2.9 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² e processando interface média.....104*

Figura 4.2.10 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² e processando interface média.....105*

Figura 4.2.11 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,4 kgf/cm² e processando interface média.....105*

Figura 4.2.12 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² e processando interface pesada.....106*

Figura 4.2.13 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² e processando interface pesada.....107*

Figura 4.2.14 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² e processando interface pesada.....107*

Figura 4.2.15 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² e processando interface pesada.....108*

Figura 4.2.16 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,4 kgf/cm² e processando interface pesada.....108*

Figura 4.3.1 *– Sistema de tratamento acrescentando às instalações existentes os vasos V-5802 e V-5803, os trocadores de calor TC-01 e TC-02 e o conjunto de válvulas DV-01.....111*

Figura 4.3.2 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² e processando interface leve.....114*

Figura 4.3.3 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² e processando interface leve.....114*

Figura 4.3.4 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² e processando interface leve.....115*

Figura 4.3.5 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² e processando interface leve.....115*

Figura 4.3.6 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² e processando interface média.....117*

Figura 4.3.7 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² e processando interface média.....117*

Figura 4.3.8 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² e processando interface média.....118*

Figura 4.3.9 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² e processando interface média.....118*

Figura 4.3.10 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² e processando interface pesada.....122*

Figura 4.3.11 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² e processando interface pesada.....122*

Figura 4.3.12 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² e processando interface pesada.....123*

Figura 4.3.13 *– Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² e processando interface pesada.....123*

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 3.2.1 *– Correlações escolhidas para uso pelo Petrox.....43*

Tabela 3.2.2 *– Composições percentuais molares de análise cromatográfica do GLP.....44*

Tabela 3.2.3 *– Resultados da destilação ASTM D86 do querosene intermediário processado na REPLAN. Valores em °C (destilação e ponto de fulgor) e em % (resíduo).....44*

Tabela 3.2.4 *– Resultados da destilação ASTM D86 de óleo diesel e gasolina processados na REPLAN.....45*

Tabela 3.2.5 *– Resultados do exercício 13.20 utilizando o método API e planilha eletrônica para realizar as iterações.....63*

Tabela 3.2.6 *– Composições molares das fases líquida e vapor do exercício 13.20 obtidas nas simulações do software Petrox e com o método gráfico do API.....64*

Tabela 4.1.1 *– Resultados da simulação do sistema de tratamento atual operando de forma contínua na pressão de 0,5 kgf/cm² e na temperatura de 5 °C – características das correntes.....76*

Tabela 4.1.2 *– Resultados da simulação do sistema de tratamento atual operando de forma contínua na pressão de 0,5 kgf/cm² e na temperatura de 5 °C – características dos equipamentos.....77*

Tabela 4.1.3 *– Resultados principais da simulação da mistura da corrente efluente do fundo do vaso em gasolina.....85*

Tabela 4.1.4 *– Resultados principais da simulação da mistura da corrente efluente do topo do vaso em GLP. Os volumes do topo do vaso são os do líquido condensado.....86*

Tabela 4.2.1 *– Principais resultados da simulação da configuração com dois vasos processando interface leve.....95*

Tabela 4.2.2 *– Principais resultados da simulação da configuração com dois vasos processando interface média.....96*

Tabela 4.2.3 *– Principais resultados da simulação da configuração com dois vasos processando interface pesada.....97*

Tabela 4.2.4 *– Resultados da simulação com dois vasos processando interface média, na pressão de 1,2 kgf/cm² e área do TC-01 de 15 m² - características das correntes.....98*

Tabela 4.2.5 *– Resultados da simulação com dois vasos processando interface média, na pressão de 1,2 kgf/cm² e área do TC-01 de 15 m² - características dos equipamentos.....99*

Tabela 4.3.1 *– Resultados principais da simulação com três vasos processando interface leve.....113*

Tabela 4.3.2 *– Resultados principais da simulação da configuração com três vasos processando interface média.....116*

Tabela 4.3.3 *– Resultados principais da simulação da configuração com três vasos processando interface pesada.....119*

Tabela 4.3.4 *– Resultados da simulação com três vasos processando interface pesada, com os vasos na pressão de 1,2 kgf/cm² e área do trocador TC-01 de 15 m² - características das correntes.....120*

Tabela 4.3.5 *– Resultados da simulação com três vasos processando interface pesada, com os vasos na pressão de 1,2 kgf/cm² e área do trocador TC-01 de 15 m² - características dos equipamentos.....121*

Tabela A.1 *– Exemplos de valores do coeficiente de iteração binária.....153*

LISTA DE SÍMBOLOS

n	Número de moles
U	Energia interna
Q	Calor
W	Trabalho
S	Entropia
T	Temperatura
P	Pressão
V	Volume
G	Energia interna de Gibbs
μ	Potencial químico
M	Propriedade
$\overline{M}_i$	Propriedade parcial molar da espécie *i* na solução
$\overline{G}_i$	Energia interna de Gibbs parcial molar da espécie *i*
x	Fração molar
$\overline{S}_i$	Entropia parcial molar da espécie *i*
p_i	Pressão parcial da espécie *i* na solução
C_p	Poder calorífico à pressão constante
R	Constante universal dos gases
$\overline{H}_i$	Entalpia parcial molar da espécie *i*
Γ	Constante de integração
f	Fugacidade
ϕ	Coeficiente de fugacidade
Z	Fator de compressibilidade
$\overline{Z}_i$	Fator de compressibilidade parcial molar da espécie *i*
γ	Coeficiente de atividade
ω	Fator ascêntrico
y	Fração molar na fase vapor
K	Constante de equilíbrio líquido - vapor
z	Fração molar total
A	Proporção da mistura de gasolina e efluente tratado
B	Proporção da mistura de GLP e efluente tratado
$(\%V)$	Volume de efluente tratado
	Subscritos
i	Espécie química
c	Propriedade crítica

r	Propriedade reduzida
j	Espécie química
disp	Disponível
necess	Necessário
liq	Líquido
diário	Quantidade por dia
	Sobrescritos
α	Fase (ex. líquida, vapor, etc.)
β	Fase (ex. líquida, vapor, etc.)
gi	Gás ideal
R	Propriedade residual
v	Fase vapor
l	Fase líquida
sat	Condição de saturação
^	Propriedade na solução
id	Solução ideal
E	Propriedade de excesso

TERMINOLOGIA

ANP – Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis.

API – American Petroleum Institute (Instituto Norte-Americano do Petróleo).

ASTM – American Society of Testing and Materials (Associação Norte-Americana de Testes e Materiais).

CNCO – Centro Nacional de Controle Operacional. Sala de controle remota instalada na sede da TRANSPETRO no Rio de Janeiro, de onde são operados oleodutos, gasodutos e polidutos da empresa.

C1 – Metano.

C2 – Etano.

C3 – Propano.

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo.

Interface – Mistura entre dois produtos diferentes formados no transporte de bateladas contíguas destes dois produtos em um poliduto.

nC4 – Normal butano.

NGPA – National Gas Processors Association (Associação Nacional Norte-Americana dos Processadores de Gás).

OSBRA – Oleoduto São Paulo – Brasília.

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.

PFE – Ponto Final de Ebulição. Temperatura em que a evaporação de uma amostra cessa em um ensaio de destilação.

PIE – Ponto Inicial de Ebulição. Temperatura em que a evaporação de uma amostra se inicia em um ensaio de destilação.

"Pig" – Equipamento inserido no interior de tubulações, deslocado pelo fluido sendo transportado e com funções diversas como: separação de bateladas, limpeza da parede interna da tubulação, etc..

"Pig" instrumentado – "Pig" dotado de equipamentos eletrônicos para medição e registro de características do duto. Pode ter funções diversas como detecção de perdas de massa da parede do tubo, localização de soldas circunferenciais, detecção da geometria do tubo ao longo de seu desenvolvimento, detecção de trincas, etc..

Poliduto – Duto que transporta mais de um produto.

Ponto de Fulgor – Temperatura mínima em que ocorre combustão, que não se sustenta, dos gases evaporados de uma amostra de combustível em aquecimento, na presença de fonte de ignição.

Proteção catódica – Técnica que torna as reações de corrosão de estrutura metálicas termodinamicamente impossíveis, transformando esta estrutura no catodo de uma pilha artificial através da injeção de corrente elétrica contínua.

QAV – Querosene de Aviação.

QINTER – Querosene intermediário.

REPLAN – Refinaria do Planalto.

Resíduo de evaporação – Porcentagem volumétrica de GLP que não se evapora na pressão atmosférica e na temperatura de 37,8 °C.

Sangria – Operação que consiste em desviar de forma controlada parte do fluxo sendo transportado em um duto para um terminal interligado a ele.

TRANSPETRO – Petrobras Transporte S.A.

RESUMO

O oleoduto São Paulo – Brasília (OSBRA), pertencente à PETROBRAS, se inicia na refinaria do Planalto (REPLAN) e abastece regiões do Centro-Oeste do Brasil com óleo diesel, gasolina e gás liquefeito de petróleo (GLP). O poliduto tem comprimento de 786 quilômetros e diâmetro de 20 polegadas no primeiro segmento e comprimento de 178 quilômetros e diâmetro de 12 polegadas no segundo. Os combustíveis são bombeados por sete estações de bombeamento desassistidas e são enviados para cinco terminais de armazenamento. No passado, estes produtos eram introduzidos no poliduto em bateladas, sendo que as de diesel ou GLP eram localizadas entre bateladas de gasolina. Esta seqüência permitia diluir as interfaces, misturas geradas entre dois produtos durante o transporte dutoviário, nos tanques de produtos puros, mantendo a conformidade com as legislações vigentes. As interfaces diesel/gasolina eram misturadas diretamente nos tanques de diesel ou gasolina. As interfaces GLP/gasolina eram submetidas a um "flash" dentro de um vaso antes de serem misturadas nos tanques de gasolina ou nas esferas de GLP. Em 2001 e 2004, a Agência Nacional do Petróleo modificou as legislações do diesel e do GLP, respectivamente. As propriedades que sofreram alterações foram o ponto de fulgor do diesel e o resíduo de evaporação do GLP. As novas legislações tornaram as instalações do OSBRA incapazes de diluir todos os volumes de interface gerados pelo transporte dutoviário. Parte da interface passou a ser devolvida para a REPLAN, aumentando os custos e tornando o transporte de GLP pelo duto não lucrativo. Para superar esta situação, um novo produto foi desenvolvido – o QINTER. Este produto pode ser misturado em proporções adequadas tanto em tanques de diesel como de gasolina, sem alterar a conformidade com as legislações. O QINTER vem sendo inserido entre as bateladas de diesel e gasolina desde então. A solução tradicional para tratar a interface entre GLP e gasolina, uma torre de destilação, foi analisada, mas mostrou-se de alto montante de investimento e obrigaria alterar o regime atual de trabalho, de segunda-feira a sexta-feira das 06h00min às 22h00min, para turno ininterrupto de revezamento nas 24 horas do dia. Nesta tese foram estudadas três novas configurações que exigiriam menor investimento financeiro e não alterariam o regime de trabalho. O simulador de processos Petrox, desenvolvido pelo Centro de Pesquisas da PETROBRAS, foi utilizado para executar as necessárias simulações de processo. Na primeira configuração foi estudada a alteração da forma atual de operação do sistema de tratamento, de bateladas para regime estacionário, além da pesquisa de outros pares de pressão e temperatura de operação. Na segunda configuração foi acrescentado um novo vaso de "flash" em série com o existente. Na terceira configuração foram inseridos dois vasos de "flash" e dois trocadores de calor ao sistema existente. As simulações executadas mostraram que nas três configurações estudadas a conformidade com as legislações foi conseguida. Entretanto, na primeira configuração seria necessário mais tempo que o disponível no regime de trabalho corrente para tratar todo o volume de interface gerado no transporte pelo poliduto. A segunda e a terceira configurações proporcionaram capacidade suficiente para tratar as interfaces. A vantagem desta última é sua corrente vapor apresentar resíduo de evaporação em conformidade com as legislações. Esta característica torna o trabalho operacional mais fácil, porque elimina a necessidade de controlar a proporção na qual esta corrente vapor é misturada com GLP para garantir a conformidade com as legislações. Portanto, atingiu-se o objetivo almejado, de encontrar solução técnica e operacional para tratar as interfaces produzidas no transporte dutoviário pelo OSBRA.

Palavras-chave: Engenharia química. Termodinâmica. Processamento de petróleo. Transporte de petróleo. Duto. Flash

ABSTRACT

The São Paulo Brasília Pipeline (OSBRA), owed by PETROBRAS, starts at the Planalto Refinery (REPLAN) and supplies gasoline, Diesel oil and liquefied petroleum gas (LPG) to the mid-west region of Brazil. The pipeline is 786 kilometers long with diameter of 20 inches in its first segment and 178 kilometers with 12 inches of diameter in the second. The fuels are pumped by seven unmanned pump stations and are delivered to five tank farms. Previously, these products were pumped into the pipeline in batches, those of Diesel or LPG located between gasoline batches. These sequences allowed the dilution of the transmix, which are mixtures generated between two products during the pipeline transportation, to the pure product tanks, keeping compliance to the former standards. The Diesel/gasoline transmix were mixed direct to pure product tanks of Diesel or gasoline. The LPG/gasoline transmix were submitted to flashing in a vessel before to be mixed into gasoline tanks or LPG spheres. The National Petroleum Agency (ANP) changed the Diesel and LPG standards, in 2001 and 2004 respectively. The properties which were altered are the flash point of the Diesel and the residues of the LPG. This new regulation turned the OSBRA installations unable to dilute the whole transmix volumes generated during pipeline transportation. Part of the transmix had to be sent back to the REPLAN, increasing the costs and making the LPG pipeline transportation unprofitable. To overcome this situation, a new product was developed – the QINTER. The QINTER can be mixed in suitable rates either to Diesel or to gasoline keeping the compliance of these fuels to the new standards at the receiving tanks. The QINTER has been pumped into the pipeline between the batches of Diesel oil and gasoline since then. The standard solution to treat the mixture created between LPG and gasoline batches, which is a distillation tower, was studied, but it showed to be unprofitable and it would compel changes to the existing working schedule time, from Monday to Friday (6:00am to 10:00pm) to a 24:00h/day continuous work. In this thesis, there were studied three new configurations which would need lower capital investment and would not change the working schedule time. It was used the process simulator Petrox, developed by the Research Center of PETROBRAS, to carry out the necessary process simulations. In the first configuration it was studied the change of the actual treatment system operation, from batches to a steady state way, as well as it was made a search of the optimum pair of pressure and temperature operation of the existing system. In the second configuration it was included a new flash vessel in series with the existing flash vessel. In the third configuration it was added two flash vessels and two new heat exchanges to the existing system. The simulations which were carried out showed that in the three configurations studied the compliance with the new standards were achieved. Nevertheless, in the first configuration would be needed more time than the available in the current working schedule to treat the whole transmix generated in the pipeline transportation. The second and the third configurations provided the necessary capacity to treat the transmix. The advantage of the last one is the residue of its vapor stream to be within the standards. This feature turns the operational work easier, because it eliminates the necessity of controlling the proportion in that the vapor stream is mixed with LPG to keep compliance with the standards. Therefore, the desired target, to find technical and operational solution to treat the transmix volumes generated in the OSBRA transportation, was attained.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Em meados da década de 1990, foi projetado e construído pela Petróleo Brasileiro S/A – PETROBRAS um sistema de transporte, armazenamento e distribuição de combustíveis iniciando na Refinaria do Planalto (REPLAN), localizada na cidade de Paulínia, na direção do centro-oeste brasileiro, denominado oleoduto São Paulo – Brasília (OSBRA).

As instalações principais do OSBRA são compostas de um poliduto de 964 quilômetros de comprimento, terminais de armazenamento de combustíveis, estações de bombeamento e facilidades para distribuição dos combustíveis, a saber, bases de carregamento de caminhões-tanque e ramais locais de distribuição.

O sistema foi projetado para movimentar quatro combustíveis: óleo diesel, gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP) e querosene de aviação (QAV). Estes produtos eram inseridos no poliduto em bateladas seqüenciais. Entre cada duas dessas bateladas se formavam misturas intermediárias que eram misturadas aos produtos ou tratadas em instalações construídas para esse fim.

É necessário inserir neste ponto um esclarecimento sobre terminologia. Na indústria do petróleo as misturas intermediárias formadas entre duas bateladas de produtos diferentes no transporte dutoviário são denominadas de “interfaces”. Por outro lado, a palavra interface possui um significado estrito na língua portuguesa que é comumente usado na engenharia química “superfície que separa duas fases de um sistema” (FERREIRA, A. B. H., 1986, pág. 957). Apesar do desconforto que poderá causar ao leitor o significado não usual da palavra interface, resolveu-se mantê-la pela inexistência de palavra específica em português para as misturas intermediárias formadas no transporte dutoviário.

O OSBRA operou conforme projetado desde o início de sua operação comercial, em 1997, até 2001, quando a Agência Nacional do Petróleo (ANP) alterou parâmetros de qualidade de alguns combustíveis na legislação pertinente.

Dentre as alterações nas especificações de combustíveis, duas trouxeram impactos para a operação do OSBRA: a elevação do ponto de fulgor do óleo diesel, em 2001, e a inclusão do resíduo de evaporação do GLP na relação dos itens de qualidade a serem respeitados para venda deste combustível, em 2004.

Após a primeira alteração em 2001, num primeiro momento as interfaces deixaram de ser tratadas e misturadas aos combustíveis nos terminais e passaram a ser transportadas para re-processamento na REPLAN. Alguns meses depois foi desenvolvido um produto, denominado querosene intermediário (QINTER), que passou a ser inserido entre as bateladas de óleo diesel e gasolina e que permitiu o retorno das misturas das interfaces nos dois produtos, sem alterar suas características para fora das faixas previstas nas novas legislações.

Após a segunda alteração em 2004, inclusão do resíduo do GLP como parâmetro de qualidade, não se encontrou solução simples para as interfaces formadas no transporte do GLP entre bateladas de gasolina e este produto deixou de ser transportado pelo OSBRA. A soma do custo do transporte das interfaces pelo modal rodoviário para a refinaria com o custo do re-processamento, suplantou a receita com o transporte de GLP pelo poliduto.

A solução tradicional de engenharia para tratamento dessas interfaces, a inclusão de uma unidade de destilação no sistema de tratamento, foi estudada pela PETROBRAS, mas foi abandonada devido ao alto valor do investimento necessário.

O objetivo da presente dissertação de mestrado é encontrar solução técnica e operacional que permita obter resíduo de evaporação, da mistura de GLP com a corrente vapor do sistema de tratamento de interface, menor que 0,05% em volume. Uma restrição é o valor do investimento para implantar a solução encontrada ser substancialmente menor que o valor da solução já estudada e abandonada. Outra restrição é a mistura da corrente líquida do sistema de tratamento de interface com gasolina poder ser realizada de forma segura (os tanques de gasolina possuem tetos flutuantes, portanto a pressão de vapor da mistura nas temperaturas de operação dos tanques não pode ultrapassar a pressão atmosférica local). Uma última premissa da solução é o sistema de tratamento de Senador Canedo possuir capacidade para tratar os volumes de interface gerados no OSBRA sem alterar o atual regime de trabalho existente neste terminal (as interfaces geradas no segundo trecho seriam transportadas para Senador Canedo via rodoviária para aí serem tratadas).

No capítulo 2, descrevem-se as instalações que compõem o OSBRA, da forma como o sistema foi projetado e construído, e como era realizada a operação do sistema desde 1997 até 2001, quando a ANP alterou características dos combustíveis comercializados no país. Descrevem-se também as modificações que foram introduzidas visando suplantar as dificuldades criadas pelas mudanças na legislação.

No capítulo 3, descreve-se o embasamento teórico necessário para entender o funcionamento do sistema original e para construir a solução proposta, assim como o software de simulação de processos utilizado.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos nas simulações e os resultados e as observações de campo, acompanhados das conseqüentes discussões.

As conclusões do trabalho são apresentadas no capítulo 5 e sugestões para futuros trabalhos, no capítulo 6.

CAPÍTULO 2. DESCRIÇÃO DAS INSTALAÇÕES E DA OPERAÇÃO DO OSBRA

2.1. Descrição das instalações originais do OSBRA

O OSBRA foi projetado para suprir partes do interior do estado de São Paulo, do triângulo mineiro e do centro-oeste brasileiro com óleo diesel, gasolina, GLP e querosene de aviação (QAV), produzidos na REPLAN, localizada no município de Paulínia (SP).

Uma visão esquemática do sistema OSBRA pode ser vista na Figura 2.1.1.

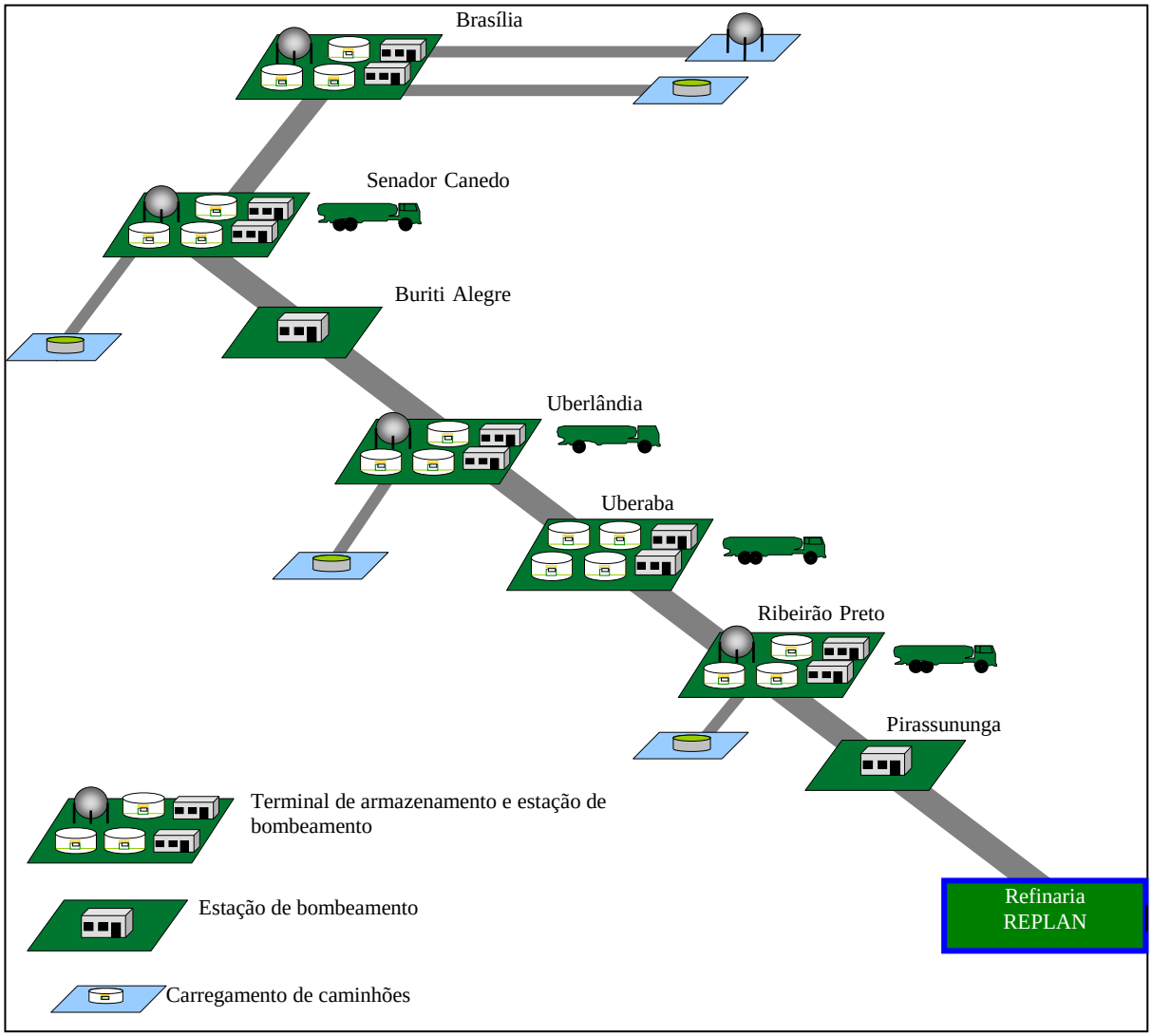

Figura 2.1.1 – Visão esquemática do OSBRA

O OSBRA é constituído por um poliduto de 964 quilômetros de extensão, cinco terminais de armazenamento, sete estações de bombeamento, quatro bases de carregamento de caminhões-tanque e dez ramais de distribuição de combustíveis.

O poliduto consta de duas seções: a primeira (seção 1) tem diâmetro de 20 polegadas e 786 quilômetros de extensão e a segunda (seção 2) tem diâmetro de 12 polegadas e 178 quilômetros de comprimento.

O poliduto tem início na REPLAN e interliga esta refinaria aos terminais de Ribeirão Preto no estado de São Paulo, de Uberaba e de Uberlândia no estado de Minas Gerais, de Senador Canedo no estado de Goiás e de Brasília no Distrito Federal. A seção 1 do poliduto termina em Senador Canedo, onde se inicia a seção 2.

O poliduto é constituído de tubos de aço carbono de especificação API 5L Gr. X65 (65000 psi de tensão de escoamento) soldados um ao outro e enterrados no solo em profundidade mínima de 1,5 metros, sob faixa de domínio de 20 metros de largura que possui limitações de uso do solo. Para permitir manutenções de trechos do poliduto e para minimizar os volumes vazados para o meio ambiente na eventualidade de rompimento, o poliduto possui 66 válvulas de bloqueio e 45 válvulas de retenção instaladas ao longo de sua extensão. Para preservação do duto e do meio ambiente, são aplicadas várias ações de projeto, de operação e de manutenção. Por exemplo:

- Revestimento externo anti-corrosivo para proteção da parede externa do duto.
- Instalação de sistema de proteção catódica para evitar a ocorrência de corrosão na parede externa do duto.
- Instalação de válvulas de alívio para controlar sobrepressões durante transientes.
- Realização de inspeções e manutenções rotineiras da faixa de domínio.
- Passagem periódica de “pig” instrumentado para detectar corrosões na parede do duto.

As estações de bombeamento são constituídas de bombas centrífugas acionadas por motores elétricos e utilidades necessárias ao seu funcionamento, como subestação elétrica, sistema supervisório e interligações.

Essas estações são operadas remotamente do Centro Nacional de Controle Operacional (CNCO) da Petrobras Transportes S.A – TRANSPETRO, localizado na cidade do Rio de Janeiro, e foram projetadas e localizadas de forma a manter as vazões de projeto na falha de qualquer uma delas, exceto a primeira localizada na REPLAN.

Ao longo do desenvolvimento do poliduto, as estações de bombeamento estão localizadas na REPLAN, no município de Pirassununga (SP), nos terminais de Ribeirão Preto, Uberaba e Uberlândia, no município de Buriti Alegre no estado de Goiás e no terminal de Senador Canedo.

As bases de carregamento de caminhões tanque são instalações que permitem transferir os combustíveis dos tanques ou esferas de armazenamento de um terminal para caminhões-tanque com segurança, com medição precisa dos volumes movimentados e em vazões adequadas ao abastecimento do mercado local.

Os ramais de distribuição são pequenos oleodutos ligando dois terminais, dotados de instalações de bombeamento e de medição precisa de volumes movimentados e dimensionados para propiciar vazões adequadas ao atendimento do mercado local.

O terminal de Ribeirão Preto possui tanques para armazenamento de óleo diesel e gasolina e esferas para armazenamento de GLP, que são recebidos do poliduto. Os dois primeiros combustíveis são enviados para um terminal de companhias distribuidoras através de 2 ramais de 9 quilômetros de comprimento e de diâmetros de 10 e 8 polegadas respectivamente. O GLP pode ser enviado para caminhões em uma base de carregamento de 2 baias, que não estão operando atualmente.

O terminal de Uberaba possui tanques para armazenamento de óleo diesel, gasolina, álcool anidro (AA) e álcool hidratado (AH). Os dois primeiros são recebidos do poliduto e os álcoois são recebidos de caminhões-tanque na base de descarregamento de álcoois. Os combustíveis, óleo diesel, gasolina misturada com álcool anidro e álcool hidratado são enviados a caminhões-tanque em uma base de carregamento rodoviário de 3 baias. A mistura do álcool anidro à gasolina na proporção adequada é realizada diretamente nos braços de carregamento. O álcool hidratado também é enviado para vagões-tanque em uma base de carregamento ferroviário.

O terminal de Uberlândia possui tanques para armazenamento de óleo diesel, gasolina, álcool anidro e álcool hidratado e esferas para armazenamento de GLP. Os álcoois são recebidos de caminhões-tanque em uma base de descarregamento e os outros combustíveis são recebidos do poliduto. Óleo diesel e gasolina são enviados para um terminal de companhias distribuidoras através de dois ramais de distribuição com 400 metros de comprimento e de diâmetros de 8 e 6 polegadas, respectivamente. Óleo diesel, gasolina misturada com álcool anidro, álcool hidratado e GLP são entregues a caminhões-tanque em

uma base de carregamento rodoviário de seis baias. A mistura do álcool anidro à gasolina na proporção adequada é realizada diretamente nos braços de carregamento.

O terminal de Senador Canedo possui tanques para armazenamento de óleo diesel, gasolina e QAV e esferas para armazenamento de GLP. Óleo diesel e gasolina são enviados para terminais de companhias distribuidoras através de dois ramais de distribuição de 12 quilômetros de comprimento e com diâmetros de 12 e 4 polegadas, respectivamente. Óleo diesel, gasolina, QAV e GLP são enviados a caminhões-tanque em uma base de carregamento rodoviário de 9 baias.

O terminal de Senador Canedo possui instalações para tratamento e mistura de interfaces, que são as misturas intermediárias entre produtos formadas no transporte dos combustíveis pelo poliduto. Além dos tanques de armazenamento de produtos, existe um tanque para recebimento das interfaces que não contém GLP e instalações que permitem o envio destas interfaces para os tanques de produtos. Existe também uma esfera para recebimento das interfaces que contém GLP e um sistema para tratamento destas interfaces.

Um fluxograma simplificado deste sistema de tratamento pode ser visto na Figura 2.1.2. O sistema possui um vaso de pressão (V-5801), um compressor alternativo (MC), equipamentos periféricos ligados a estes e interligações. Este sistema foi projetado para executar um “flash” em bateladas de interface enviadas para dentro do vaso. A sucção do compressor é interligada ao topo do vaso e a descarga para a entrada de um trocador de calor instalado no interior do vaso, próximo ao seu fundo. Na entrada deste trocador de calor há uma válvula de três vias que permite enviar parte do fluxo diretamente para sua saída. Esta saída é interligada com as esferas de GLP (EF-5811 na Figura 2.1.2). Na saída do topo do vaso há um eliminador de névoas, projetado para minimizar o arraste de gotículas pelo vapor aspirado pelo compressor. O fundo do vaso é interligado com os tanques de gasolina.

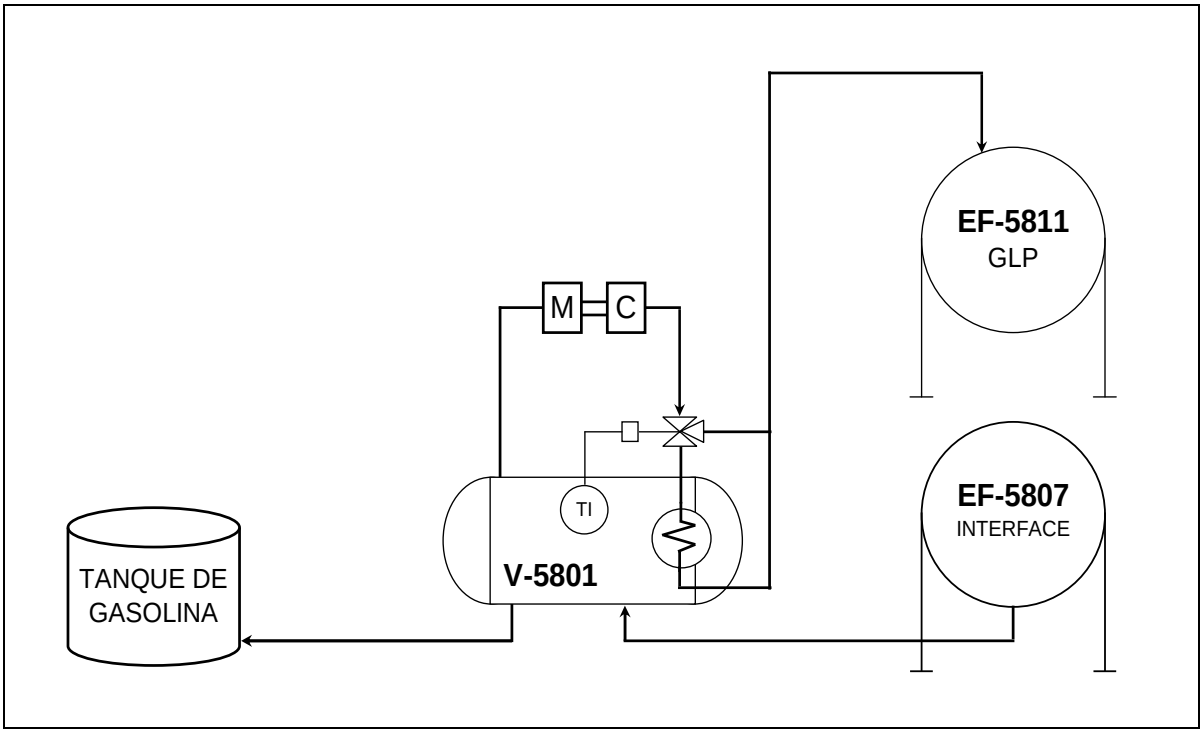

Figura 2.1.2 – Fluxograma simplificado do sistema de tratamento de interfaces do terminal de Senador Canedo

O terminal de Brasília possui tanques para armazenamento de óleo diesel, gasolina e QAV e esferas para armazenamento de GLP. O QAV pode ser enviado para companhia distribuidora instalada no aeroporto de Brasília através de um ramal de distribuição de 8 polegadas de diâmetro e 15 quilômetros de comprimento. Os outros três produtos são bombeados para companhias distribuidoras através de três ramais de 2 quilômetros de comprimento e com diâmetros de 6, 6 e 8 polegadas, respectivamente. Há um tanque para recebimento das interfaces que não contém GLP e que pode enviar estas para os tanques de produtos do terminal. Há também um vaso de pressão para armazenar as interfaces que contém GLP e um sistema de tratamento destas interfaces com as mesmas características do existente em Senador Canedo, mas com capacidade menor.

Além destas instalações, todos os cinco terminais possuem outros equipamentos, sistemas e facilidades para permitir a manutenção da segurança, a aferição da qualidade dos produtos etc.. Pode-se citar como exemplos, o sistema de combate a incêndio, os laboratórios e a infra-estrutura de telecomunicações.

2.2. Descrição da operação original do OSBRA

O sistema OSBRA foi concebido para suprir integralmente as demandas do mercado de sua área de influência com óleo diesel, gasolina, GLP e QAV, substituindo os modais de transporte ferroviário e rodoviário. Esses combustíveis eram produzidos na REPLAN, eventualmente complementados por produtos de outras refinarias interligadas a esta por polidutos.

Óleo diesel, gasolina e GLP foram transportados pelo OSBRA desde 1997 quando se iniciou a operação comercial deste sistema até 2001, quando a ANP alterou especificações de qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil, da forma a seguir descrita.

A operação era realizada em bateladas de produtos bombeadas a partir dos tanques ou esferas da refinaria. Essas bateladas eram inseridas no poliduto em seqüências e volumes planejados para, por um lado abastecer todos os mercados locais com os produtos, e por outro, para permitir que as interfaces geradas entre cada duas bateladas pudessem ser tratadas e misturadas nos produtos.

Os terminais de Ribeirão Preto, Uberaba e Uberlândia recebiam somente produtos puros em seus tanques e esferas. Os volumes de cada produto que as programações logísticas previam para cada um destes terminais eram desviados do poliduto quando as bateladas estavam passando por ele. Quando as interfaces se aproximavam, as sangrias eram interrompidas. As interfaces eram então recebidas nos dois últimos terminais, em Senador Canedo e Brasília, que possuem instalações para realizar seu tratamento e mistura nos produtos puros.

Para permitir que as instalações existentes em Senador Canedo e Brasília fossem capazes de tratar e misturar todos os volumes de interface gerados, garantindo que as misturas finais atendessem a todos os parâmetros de qualidade prescritos nas legislações, as bateladas eram enviadas em seqüências pré-estabelecidas. As bateladas de gasolina eram enviadas entre duas bateladas de óleo diesel e as interfaces formadas eram misturadas diretamente nos tanques de produtos, parte em óleo diesel e parte em gasolina. As bateladas de QAV eram previstas serem enviadas entre duas bateladas de óleo diesel e as interfaces geradas seriam diluídas nos tanques de óleo diesel. As bateladas de GLP eram enviadas entre duas bateladas de gasolina e as interfaces geradas eram tratadas nos sistemas de tratamento existentes. As

correntes vapor efluentes destes sistemas de tratamento eram misturadas em esferas de armazenamento de GLP e as correntes líquidas misturadas em tanques de gasolina.

As interfaces contendo gasolina e GLP eram recebidas em Senador Canedo na esfera destinada a este fim (EF-5807 na Figura 2.1.2). Do fundo desta esfera, bateladas de interface eram enviadas para o vaso do sistema de tratamento (V-5801 na Figura 2.1.2), preenchendo-o até no máximo a metade de sua altura. Terminada esta transferência, o vaso ficava com pressão semelhante à dessa esfera, que era função da porcentagem de GLP que a interface continha. Um valor típico em torno do qual esta pressão manométrica variava de interface a interface era 5,0 kgf/cm². A temperatura do vaso neste ponto da operação era semelhante à da esfera, tipicamente 25°C. A seguir o compressor (MC na Figura 2.1.2) era ligado com a sucção interligada ao topo do vaso e a descarga alinhada para uma das esferas do parque de armazenamento de GPL do terminal (EF-5811 na Figura 2.1.2). À medida que o compressor aspirava os vapores do topo do vaso, sua pressão caía, provocando evaporação de frações mais leves presentes na interface remanescente no vaso. O calor necessário para a evaporação destes produtos leves era retirado do líquido remanescente no vaso, resfriando-o. Quando a temperatura do vaso atingia 5°C, o sistema de controle da válvula de três vias começava a modulá-la, regulando a parcela dos gases quentes da descarga do compressor que era enviada para o trocador de calor instalado dentro do vaso (V-5801), mantendo a sua temperatura estável. À medida que o compressor ia retirando as frações leves do topo do vaso, a composição da interface remanescente variava, tornado-se mais concentrada em frações mais pesadas. Como conseqüência, a pressão de bolha desta mistura diminuía abaixando a pressão do vaso. Esta etapa da operação de tratamento continuava até que a pressão manométrica do vaso atingisse 1,2 kgf/cm², quando o compressor era desligado. O fundo do vaso era interligado com um dos tanques de gasolina do terminal e a porção mais pesada de interface remanescente no vaso era misturada na gasolina deste tanque, terminando a operação de tratamento.

O QAV apresentou alterações de qualidade nas primeiras bateladas enviadas, que deslocaram para fora das faixas estipuladas na legislação alguns dos quesitos de qualidade. Este fato somado às mudanças de configuração do mercado de QAV no país durante o período entre a concepção e a construção do OSBRA, tornou mais interessante outra refinaria abastecer de QAV os aeroportos de Goiânia e Brasília, resultando na interrupção do transporte deste produto no OSBRA.

2.3. Alterações da legislação e da operação original do OSBRA

A portaria 310 da Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (ANP, 2001) alterou a especificação do ponto de fulgor do óleo diesel comercializado no país, elevando seu valor mínimo da temperatura ambiente para 38°C.

Devido a essa modificação, as misturas das interfaces formadas entre bateladas de óleo diesel e gasolina, que vinham sendo realizadas diretamente nos tanques destes dois produtos, tiveram que ser parcialmente interrompidas.

As misturas das maiores parcelas destas interfaces que eram realizadas nos tanques de óleo diesel tiveram que ser totalmente interrompidas. Ensaios laboratoriais mostraram que a mistura final não atenderia a nova especificação do ponto de fulgor.

As misturas de interfaces nos tanques de gasolina permaneceram sendo praticadas. Entretanto, devido à proporção menor com que esta interface pode ser diluída em gasolina para preservar outros quesitos de qualidade das especificações e devido aos volumes de gasolina movimentados ser menores que os de óleo diesel, somente cerca de 10% dos volumes totais de interfaces puderam continuar a serem diluídos.

Os 90% restantes dos volumes destas interfaces passaram a ser enviados em caminhões-tanque de volta para a REPLAN para serem re-processados, incorrendo em altos custos e acarretando dificuldades logísticas para manter a continuidade deste transporte.

Para suplantar essa dificuldade, esforços técnicos e de pesquisa foram realizados resultando no desenvolvimento de um produto com características intermediárias entre o óleo diesel e a gasolina, denominado querosene intermediário (QINTER). Este novo produto pode ser misturado, em proporções que permitiram seu emprego no OSBRA, tanto em gasolina como em óleo diesel, sem alterar os parâmetros de qualidade destes produtos para fora das faixas previstas nas legislações.

Desde então o QINTER passou a ser inserido entre as bateladas de óleo diesel e gasolina, permitindo o retorno à operação original de mistura das interfaces nos tanques de produtos, eliminando o reenvio destas para a refinaria.

A resolução 18 (ANP, 2004), inseriu na relação de parâmetros de qualidade do GLP comercializado no país o resíduo de evaporação, com teor máximo admissível de 0,05% em volume. Esta propriedade pode ser aferida utilizando o método D 2158 (ASTM, 2005).

Até a data da promulgação da resolução acima, a PETROBRAS incluía o resíduo de evaporação do GLP, em teor máximo de 0,20% em volume, na relação interna dos itens de qualidade do GLP a ser vendido ao mercado, apesar dele não ser exigido em legislação.

Apesar de os sistemas de tratamento existentes em Senador Canedo e Brasília não conseguirem atingir esta qualidade nas correntes vapor efluentes dos sistemas, a mistura destas com os volumes de GLP recebidos do duto em cada batelada atendiam ao teor de resíduo máximo de 0,20% então estipulado.

Com a mudança imposta pela legislação, aproximadamente 50% dos volumes de interface entre GLP e gasolina passaram a ser transportados de volta para a REPLAN para serem re-processados. Os custos deste transporte somados aos do re-processamento das interfaces superaram a receita com o transporte do GLP pelo duto. O transporte de GLP pelo duto foi então descontinuado.

Várias ações foram empreendidas visando restabelecer o transporte desse produto e conseqüentemente a recuperar o faturamento descontinuado. Por um lado, inspeções detalhadas das instalações foram realizadas, tendo-se encontrado erros de montagem da válvula de três vias e inexistência do eliminador de névoas na saída de vapor do vaso (V-5801 na Figura 2.1.2), conforme previsto em projeto, ambos corrigidos. No lado operacional, algumas bateladas de GLP foram acompanhadas em detalhes. Isto permitiu identificar e implantar melhorias nos procedimentos operacionais, visando evitar contaminações e diminuir os volumes das interfaces, como o emprego de “pigs” e adoção de manobras específicas de válvulas (para evitar que volumes de outros produtos remanescentes em trechos de tubulações internas pudessem ser inseridos nas bateladas de GLP). Os “pigs” foram especificados para diminuir o crescimento do volume de interface com a distância e passaram a ser utilizados entre as bateladas de GLP e gasolina. O QINTER passou a ser inserido entre as bateladas de gasolina e GLP, em selos de 500 m^3, isolando estes dois produtos no transporte pelo poliduto. Por o QINTER ser mais pesado que a gasolina, menor porcentagem de componentes dele são incorporados na corrente vapor efluente do sistema de tratamento de interfaces.

Estas ações, apesar de melhorarem o desempenho dos sistemas de tratamento de interfaces e de diminuírem os volumes destas e do risco de contaminação do GLP, não se mostraram suficientes para enquadrar as misturas de GLP com as interfaces tratadas nas exigências da nova legislação.

Concomitantemente, foi realizado um projeto de engenharia para construção de novas instalações no terminal de Senador Canedo, capazes de tratar os volumes de interfaces gerados no transporte dutoviário na qualidade necessária para que a mistura final com o GLP movimentado no duto apresentasse conformidade com a legislação. A solução encontrada foi instalar uma pequena torre de destilação de 10 pratos teóricos, acompanhada de equipamentos e facilidades necessários ao seu funcionamento, como trocadores de calor, vasos de pressão, forno, sistema de controle e queimador de gases.

Infelizmente, quando este projeto atingiu nível de detalhamento suficiente para realização segura de estimativa de custo, esta se mostrou substancialmente maior que as estimativas iniciais. O aumento do valor do investimento se deveu principalmente à necessidade de instalação de queimador de gases (“flare”) e de ampliações em outros sistemas do terminal de Senador Canedo, como o de combate a incêndio e o de coleta e tratamento de efluentes. A PETROBRAS, baseada neste novo valor do investimento necessário e das projeções internas de receitas com o transporte de GLP pelo OSBRA, decidiu desistir da construção deste novo sistema de tratamento de interfaces entre GLP e QINTER. No presente momento o sistema OSBRA está operando somente com óleo diesel e gasolina.

CAPÍTULO 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Modelagem termodinâmica

O funcionamento termodinâmico do sistema de tratamento de interfaces entre QINTER e GLP, tanto como originalmente projetado e construído, quanto incorporando as modificações que são o resultado final deste trabalho, baseia-se no equilíbrio de duas fases, uma líquida e outra vapor.

O equilíbrio entre fases está bem fundamentado na literatura. O desenvolvimento teórico do equilíbrio de fases é realizado pela teoria das soluções, um dos ramos da termodinâmica. Vários livros como SMITH et al (1996), SANDLER (1989) e PERRY (1984) entre outros, apresentam a fundamentação termodinâmica do equilíbrio entre fases. Um resumo deste desenvolvimento teórico, baseado principalmente em SMITH et al (1996), é apresentado no apêndice A.

Em poucas palavras, partindo das primeira e segunda leis da termodinâmica e da definição da energia interna de Gibbs, utilizando o conceito de que o equilíbrio termodinâmico é caracterizado pelo mínimo da energia interna de Gibbs e utilizando diversas ferramentas matemáticas, desenvolve-se a formulação da teoria das soluções.

Um dos critérios de equilíbrio que resultam deste desenvolvimento é a igualdade das fugacidades ($\hat{f}_i^{\pi}$) de cada componente nas diversas fases em equilíbrio:

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta} = \cdots = \hat{f}_i^{\pi} \tag{1}$$

Em outras palavras, a fugacidade de cada um dos componentes *i* da solução deve possuir o mesmo valor em todas as fases $\alpha, \beta, ..., \pi$.

Partindo deste critério, classicamente duas abordagens foram desenvolvidas para cálculo do equilíbrio líquido-vapor, em ambas a fugacidade na fase vapor é calculada a partir dos desvios em relação ao comportamento de gás ideal. A diferença entre os métodos está no cálculo da fugacidade da fase líquida.

Na abordagem conhecida como simétrica a fugacidade na fase líquida é calculada a partir dos desvios em relação ao comportamento de gás ideal:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \hat{\phi}_i^L P \tag{2}$$

onde y_i é a fração molar do componente *i* na fase vapor, $\hat{\phi}_i^V$ é o coeficiente de fugacidade do componente *i* em solução na fase vapor, *P* é a pressão na qual as duas fases estão em equilíbrio, x_i é a fração molar do componente *i* na fase líquida e $\hat{\phi}_i^L$ é o coeficiente de fugacidade do componente *i* na fase líquida.

Na abordagem assimétrica a fugacidade na fase líquida é calculada a partir dos desvios em relação ao comportamento de solução ideal:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i f_i \tag{3}$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade do componente *i* na fase líquida e f_i é a fugacidade do componente *i* puro no mesmo estado físico e nas mesmas pressão e temperatura da solução líquida.

Equações de estado baseadas na abordagem simétrica foram desenvolvidas para realização de cálculos de equilíbrio de fases de misturas de hidrocarbonetos. Os dois modelos mais famosos são os de Soave-Redlich-Kwong (SRK), proposto em 1972, e o de Peng-Robinson (PR), proposto em 1976, (WEI et. al., 2007; SMITH et. al, 1996). Estes modelos vêm sendo largamente utilizados com sucesso até o presente, exceto para situações contendo novos desafios, como reservatórios de petróleo contendo água a altas pressões e temperaturas (WEI et. al, 2007).

As condições próximas da idealidade em que o sistema de tratamento de interface deve trabalhar, os produtos são soluções de componentes apolares e semelhantes entre si, pressão próxima à atmosférica e temperatura em torno da ambiente, permitiriam uso de modelos bastante simples para cálculo do equilíbrio líquido-vapor. Por exemplo, poderia ser utilizado o modelo de gás ideal para a fase vapor e constantes de equilíbrio para a fase líquida.

Devido à maior dificuldade de obtenção da composição da gasolina e do QINTER (suas características são usualmente determinadas através de curvas de destilação) e da grande quantidade de cálculos iterativos que seriam necessários, é menos trabalhoso o uso de equação de estado para os cálculos de equilíbrio.

Por as condições de trabalho estarem próximas da ideal, qualquer uma duas equações de estado clássicas, SRK ou PR, fornecerão resultados confiáveis. Entre os dois foi escolhido o de Peng-Robinson devido a um dos objetivos de seu desenvolvimento ter sido, segundo WALAS (1985, pág. 54) “proposto para se aplicar a todos os cálculos envolvendo processos com gás natural”. Basearam a escolha também conversas informais do autor com

professores de engenharia química da UFU e engenheiros da PETROBRAS que trabalham com simulações de hidrocarbonetos, que em geral recomendaram utilizar Peng-Robinson com misturas de hidrocarbonetos leves.

3.2. O Software Petrox®

Existem vários softwares proprietários que permitem o cálculo de vários problemas de engenharia, incluindo àqueles que envolvem o cálculo de equilíbrio de fases de sistemas multicomponente. Um destes softwares é o Petrox®, desenvolvido pelo centro de pesquisas da PETROBRAS – CENPES, utilizado nesta dissertação para determinação dos estados de equilíbrio. NIEDERBERGER et al. (2005) apresentam detalhadamente a estrutura fundamental do software, bem como as operações implementadas no programa.

Porém, cabe aqui ressaltar algumas das propriedades do Petrox, em especial aquelas utilizadas no presente trabalho.

O Petrox é um programa simulador de processos em estado estacionário. Um simulador é um programa de computador, de grande porte, cujo objetivo é reproduzir a operação de uma unidade industrial. "O Petrox é um simulador estático e seqüencial - modular. A simulação estática, incluindo ou não operações de otimização, é usada no projeto de instalações de processo, e recebe este nome por reproduzir a operação em regime estacionário em contraposição à simulação dinâmica, que leva em conta as variações ao longo do tempo. O tipo seqüencial - modular indica que o simulador calcula as operações unitárias como módulos isolados, ligados um ao outro apenas por correntes de processo, e seguindo uma seqüência pré-determinada" (CENPES, 2008, pág. 1.1). A tela inicial do Petrox pode ser vista na Figura 3.2.1.

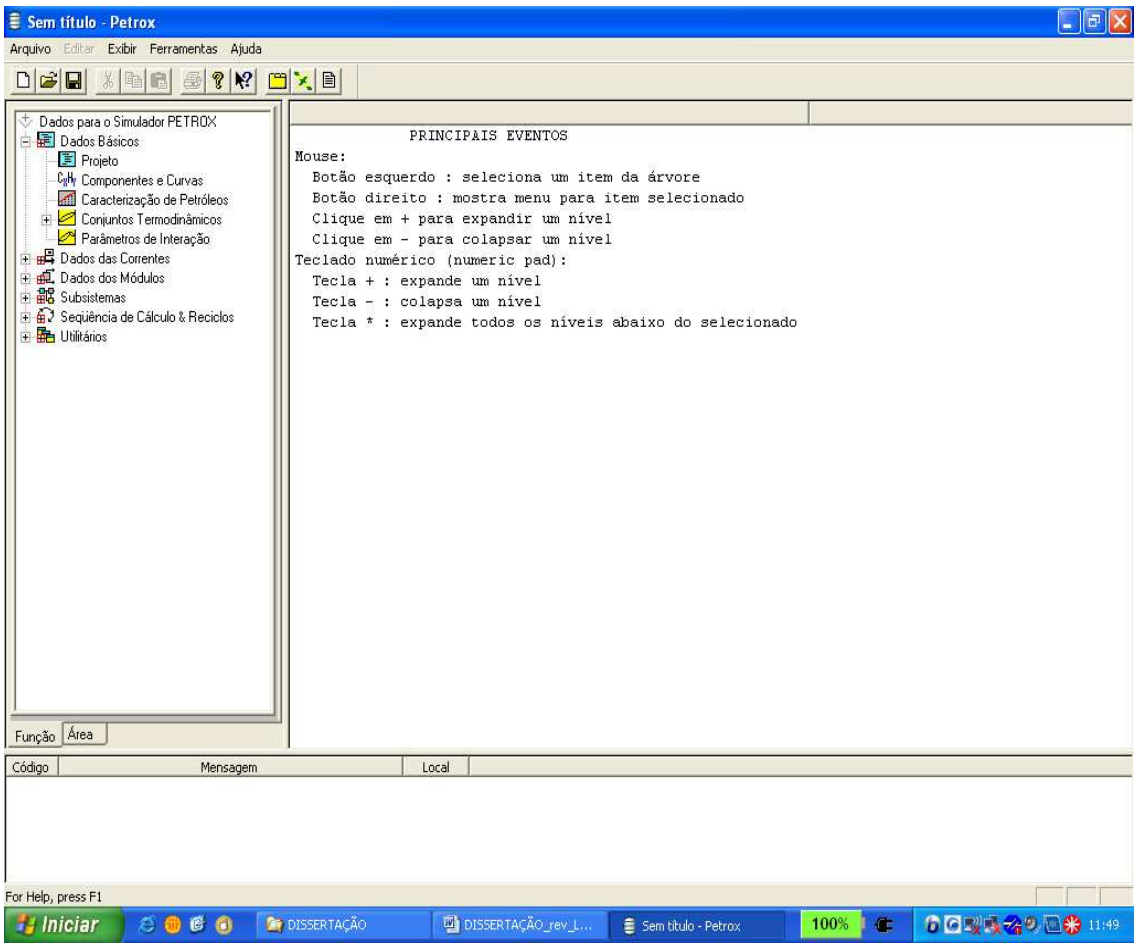

Figura 3.2.1 – Tela inicial do Petrox

O PETROX tem sido utilizado com sucesso em projetos de novas unidades da PETROBRAS, em ampliações ou reformas de unidades existentes e em otimizações de processos.

A operação do programa se faz em quatro etapas:

1ª Etapa: Entrada de dados ou pré-processamento

Nesta etapa são informados ao Petrox os componentes existentes e características dos produtos. São escolhidos o sistema de unidades e as opções de impressão, as tolerâncias para convergência e as correlações a serem utilizadas (o conjunto termodinâmico). O Petrox possui um conjunto termodinâmico padrão, denominado SET-01. Este conjunto foi utilizado nesta dissertação exceto o cálculo do equilíbrio que foi alterado de Soave-Redlich-Kwong para Peng-Robinson. A relação das correlações utilizadas está no Quadro 3.2.1.

Quadro 3.2.1 – Correlações escolhidas para uso pelo Petrox

CARACTERÍSTICA	CORRELAÇÃO UTILIZADA
Equilíbrio	Peng-Robinson
Viscosidade de líquido	Twu
Viscosidade do vapor	API
Condutividade térmica do líquido	API
Condutividade térmica do vapor	API
Tensão superficial	API
Entalpia	Lee-Kesler
Entropia	Lee-Kesler
Densidade do líquido	Rackett
Densidade do vapor	Lee-Kesler
Temperatura pseudo-crítica	Lee-Kesler
Pressão pseudo-crítica	Lee-Kesler

Os produtos utilizados nas simulações, a saber, GLP, gasolina, óleo diesel e QINTER, foram inseridos no Petrox de formas distintas. O GLP foi alimentado informando os componentes e suas concentrações médias determinados nas análises cromatográficas realizadas para o projeto da torre de destilação (PRADA J., 2005), mostradas na Tabela 3.2.2. Os outros três combustíveis foram inseridos no simulador por meio de suas curvas de destilação determinadas pelo método D86 (ASTM, 2009). Neste método uma amostra do produto é aquecida e são anotadas as temperaturas correspondentes a porcentagens evaporadas pré-estabelecidas. Na Tabela 3.2.3 são mostradas as curvas de destilação D86 de 5 amostras do QINTER determinadas para o projeto da torre de destilação (PRADA, J. 2005). Na Tabela 3.2.4 são mostradas curvas de destilação D86 de diesel e gasolina tipicamente bombeados para o OSBRA pela REPLAN, obtidas de certificados de análises destes produtos executados pelo laboratório da refinaria. A determinação das curvas de destilação D86 para estes produtos é uma das tarefas do processo de certificação da qualidade deles. Note-se que os combustíveis processados na REPLAN podem apresentar variações em suas composições.

Tabela 3.2.2 – Composições porcentuais molares de análises cromatográficas do GLP

COMPONENTE	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4	AMOSTRA 5	MÉDIA	DESV. PAD
Etano	1,69	1,39	1,16	1,35	1,52	1,42	0,1977
Eteno	0,14	0,06	0,09	0,15	0,14	0,12	0,0391
Propano	18,21	16,96	18,75	16,98	17,74	17,73	0,7788
Propeno	23,47	23,85	22,54	27,75	26,36	24,79	2,1746
Isobutano	15,85	16,85	16,29	13,32	12,75	15,01	1,8502
N-butano	16,16	15,31	16,34	12,29	12,95	14,61	1,8724
Buteno-2-trans	6,03	6,45	6,03	6,60	6,53	6,33	0,2772
Buteno-1	5,74	6,18	5,97	6,33	6,52	6,15	0,3044
Isobuteno	8,46	8,38	8,61	10,32	10,77	9,31	1,1434
Buteno-2-cis	3,99	4,20	3,89	4,37	4,21	4,13	0,1911
Isopentano	0,09	0,19	0,15	0,32	0,21	0,19	0,0850
Butadieno-1,3	0,17	0,18	0,18	0,22	0,30	0,21	0,0539

Tabela 3.2.3 – Resultados da destilação ASTM D86 do QINTER processado na REPLAN. Valores em °C (destilação e ponto de fulgor) e em % (resíduo)

Nome Ensaio	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Média
DESTILAÇÃO D86 05%	163,3	166,2	165,5	166,0	163,5	164,9
DESTILAÇÃO D86 10%	163,9	167,3	166,6	166,9	164,8	165,9
DESTILAÇÃO D86 20%	166,7	170,3	169,5	169,2	167,3	168,6
DESTILAÇÃO D86 30%	168,6	172,1	171,3	171,4	169,5	170,6
DESTILAÇÃO D86 40%	170,6	174,6	173,6	173,6	171,6	172,8
DESTILAÇÃO D86 50%	173,1	177,1	176,2	176,4	174,1	175,4
DESTILAÇÃO D86 60%	175,9	180,2	179,4	179,5	176,9	178,4
DESTILAÇÃO D86 70%	179,4	184,2	183,2	183,5	180,3	182,1
DESTILAÇÃO D86 80%	184,1	189,3	188,3	188,4	185,2	187,1
DESTILAÇÃO D86 85%	187,0	192,5	191,6	191,7	188,2	190,2
DESTILAÇÃO D86 90%	191,0	196,6	195,5	195,8	192,0	194,2
DESTILAÇÃO D86 95%	196,5	202,9	201,4	201,9	198,3	200,2
PONTO DE FULGOR	44,0	47,0	46,5	45,5	42,0	45,0
DESTILAÇÃO D86 PFE	218,2	218,7	223,8	227,6	224,0	222,5
DESTILAÇÃO D86 PIE	158,8	159,5	159,0	160,8	159,1	159,4
RESÍDUO		0,5	0,9	0,6	0,6	0,65
DENSIDADE RELATIVA A 20/4°C			0,7947	0,7946	0,7933	0,7942

PFE – Ponto Final de Ebulição
PIE – Ponto Inicial de Ebulição

Tabela 3.2.4 – Resultados da destilação ASTM D86 de óleo diesel e gasolina processados na REPLAN

PERCENTUAL VOLUMÉTRICO EVAPORADO	TEMPERATURA (°C)	
	ÓLEO DIESEL	GASOLINA
PIE	166,1	32,9
5%	216,3	49,4
10%	235,0	55,3
20%	255,6	64,9
30%	271,3	75,3
40%	282,8	88,1
50%	296,5	102,1
60%	309,6	116,9
70%	324,3	132,5
80%	341,2	150,5
85%	350,7	...
90%	362,9	174,4
95%	...	189,9
PFE	...	215,6

PIE – Ponto Inicial de Ebulição
PFE – Ponto Final de Ebulição

O fato de ter alimentado os produtos gasolina, diesel e QINTER no Petrox através de suas curvas de destilação e não das frações molares de seus componentes constituintes, impede o software de utilizar coeficientes de interação binária k_{ij}, por não terem sido informados quais são os componentes. Estes parâmetros poderiam ser fornecidos ao software ou serem utilizados os existentes em seu banco de dados. Por isto o Petrox foi utilizado em sua opção padrão, que adota todos os k_{ij} =0.

2ª Etapa: Construção do problema

Nesta etapa são criados e configurados os módulos e as correntes que os interligam. Módulos são rotinas criadas para simular os equipamentos utilizados na indústria

petroquímica, como bombas, reatores e trocadores de calor. O Petrox possui módulos dos equipamentos normalmente utilizados em refinarias e plantas de processamento de petróleo e gás. Foram utilizados nas simulações desta dissertação os módulos bomba, flash, misturador, trocador de calor, compressor e divisor.

Nas Figuras de 3.2.2 a 3.2.7 são mostrados exemplos das telas de diálogo por meio das quais estes equipamentos foram configurados. Estes exemplos são cópias de telas de configuração das simulações executadas.

O vaso de “flash” mostrado na Figura 3.2.2 é o vaso V-5801 da terceira configuração, que pode ser visto na Figura 4.3.1.

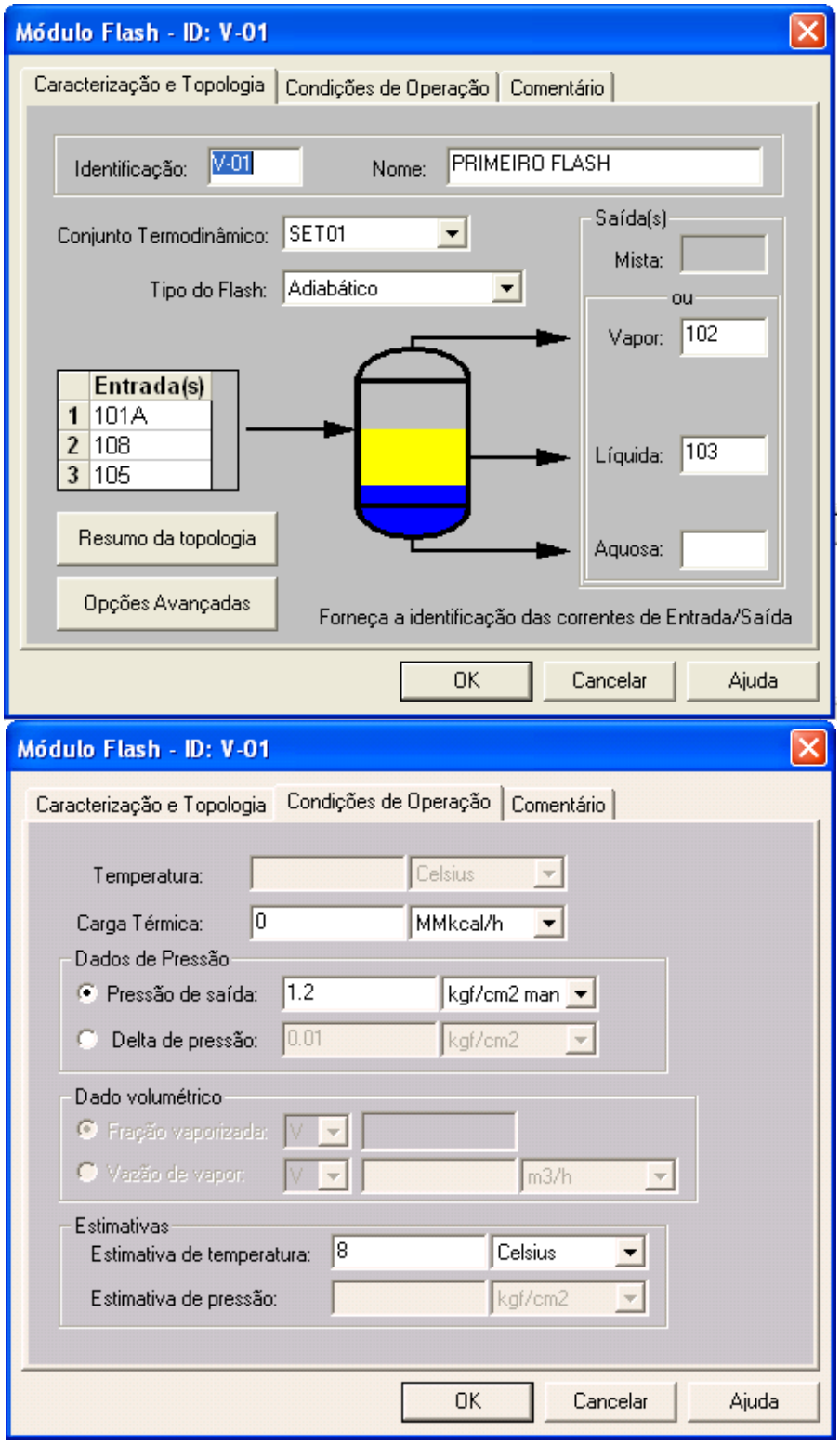

Figura 3.2.2 – Tela de diálogo de vaso “flash” do Petrox

O trocador de calor mostrado na Figura 3.2.3 é o trocador TC-02 da terceira configuração, que pode ser visto na Figura 4.3.1.

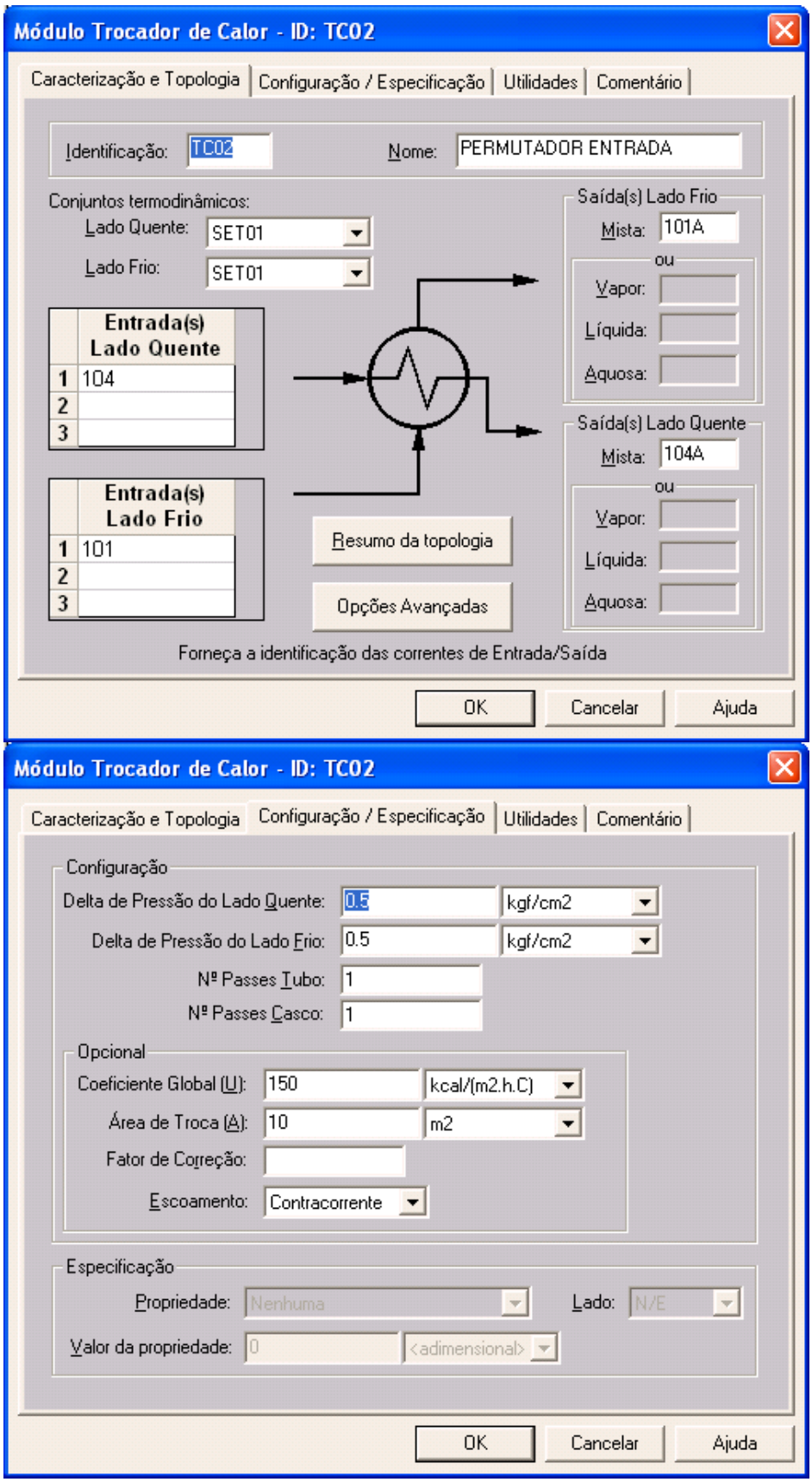

Figura 3.2.3 – Tela de diálogo de trocador de calor do Petrox

O compressor mostrado na Figura 3.2.4 é o compressor M-C da terceira configuração, que pode ser visto na Figura 4.3.1.

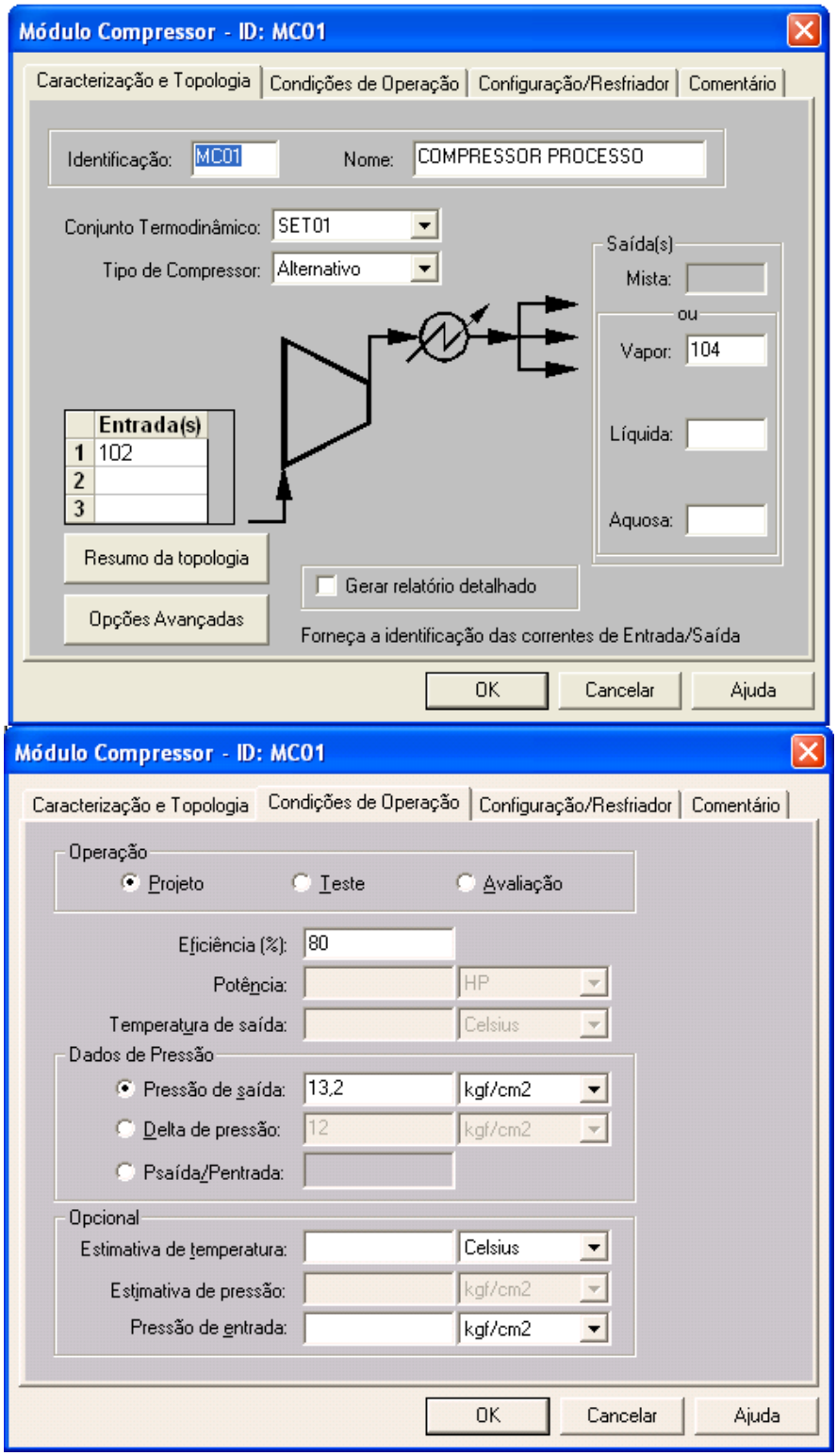

Figura 3.2.4 – Tela de diálogo de compressor do Petrox

A bomba mostrada na Figura 3.2.5 é a bomba MB-01 da terceira configuração, que pode ser vista na Figura 4.3.1.

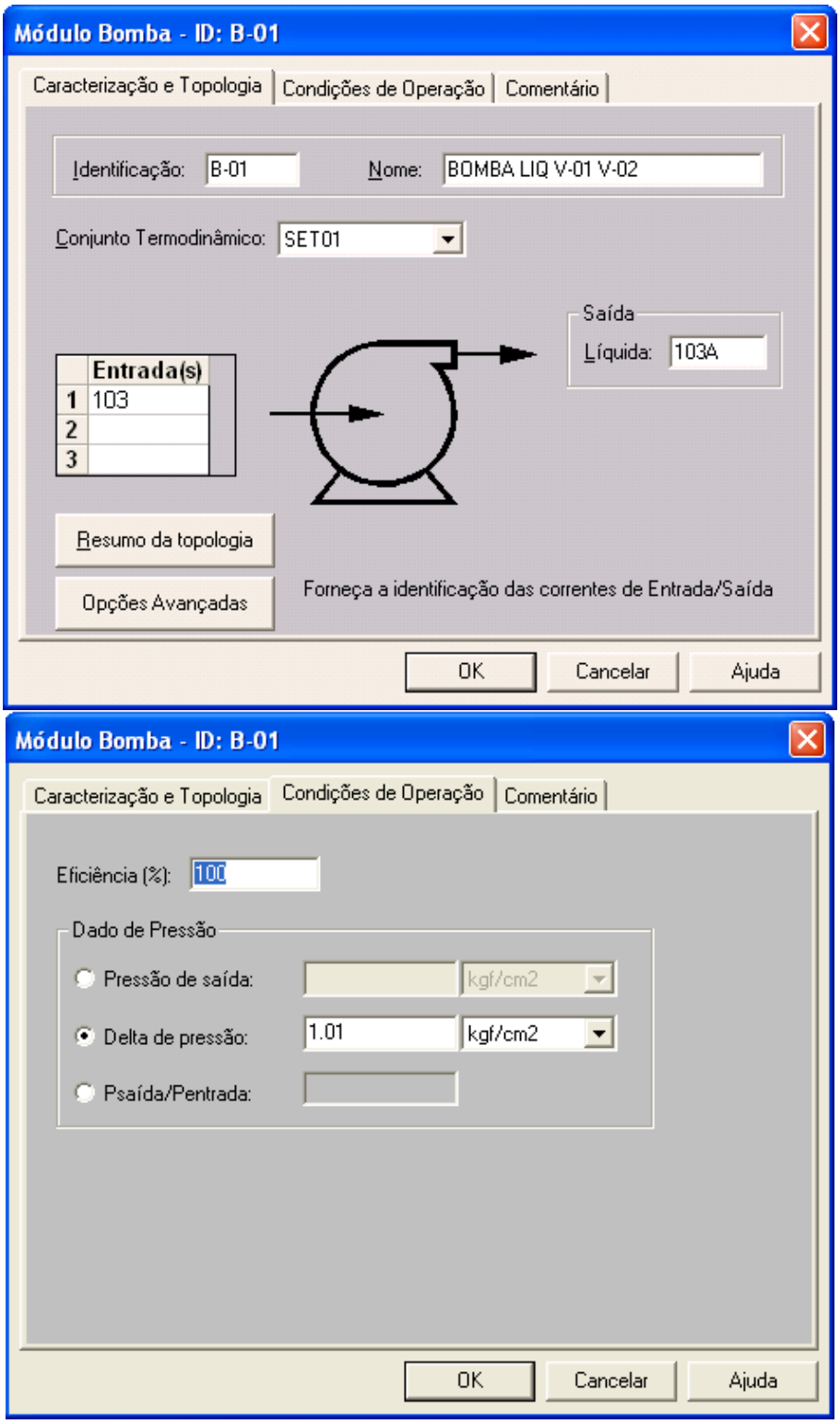

Figura 3.2.5 – Tela de diálogo de bomba do Petrox

O misturador mostrado na Figura 3.2.6 é o criador de interface da terceira configuração, que pode ser visto na Figura 4.3.1.

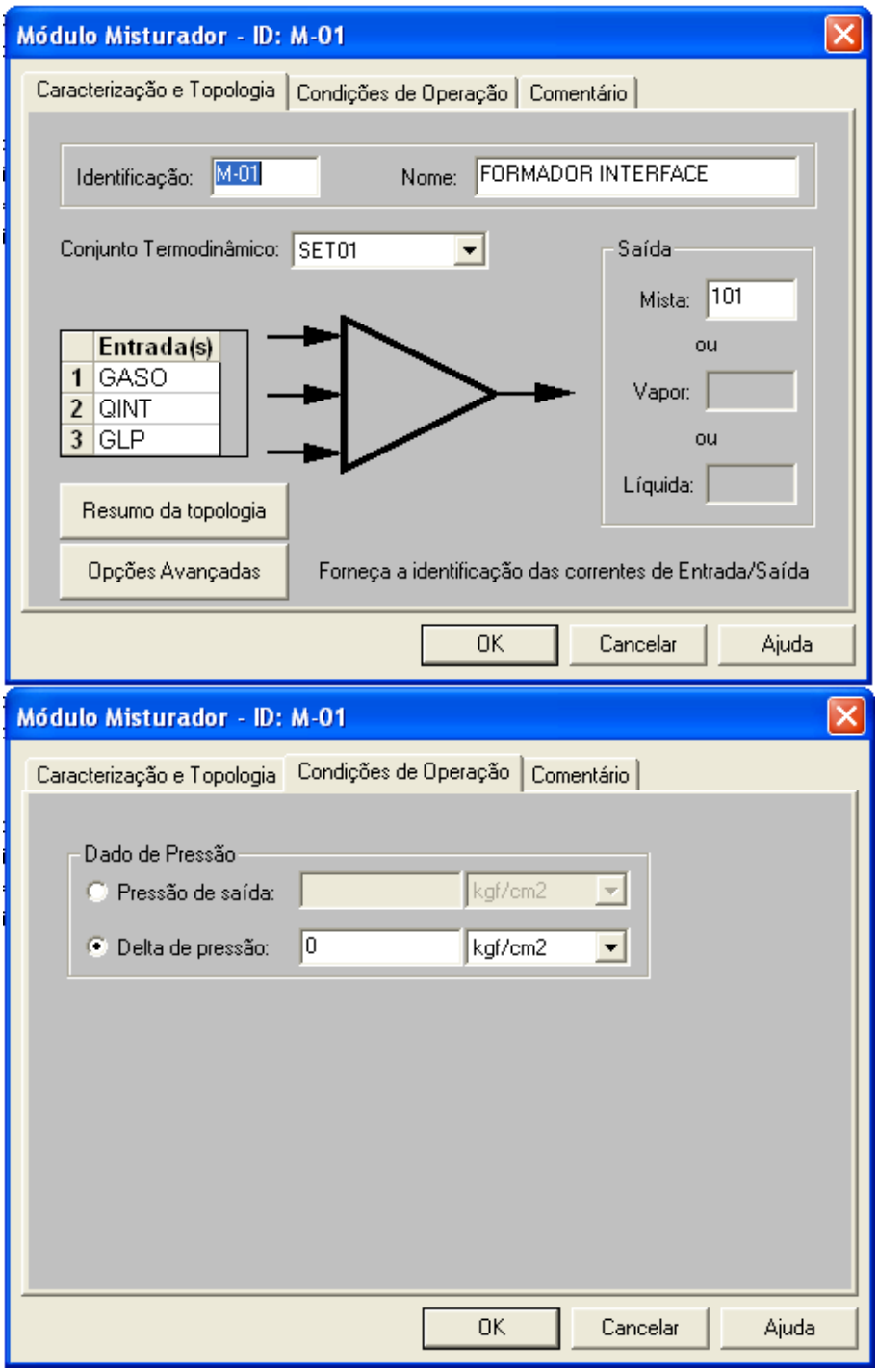

Figura 3.2.6 – Tela de diálogo de misturador do Petrox

O divisor mostrado na Figura 3.2.7 é o divisor DV-1 da terceira configuração, que pode ser visto na Figura 4.3.1.

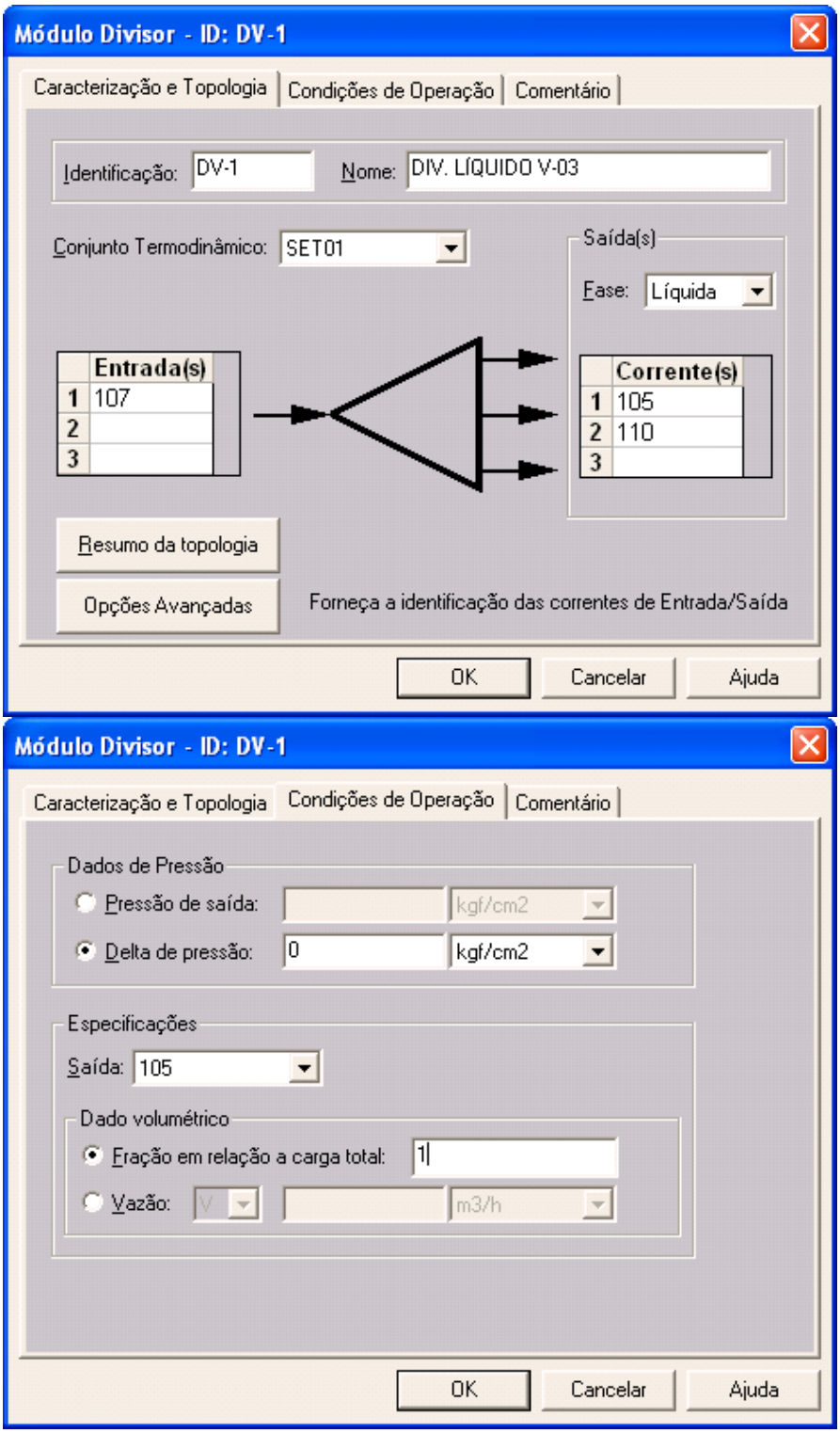

Figura 3.2.7 – Tela de diálogo de divisor do Petrox

Ao configurar os equipamentos, o Petrox gera automaticamente as correntes de saída destes. Apesar desta facilidade, algumas correntes precisam ser especificadas pelo usuário. Estas são as correntes de entrada e as correntes de referência. (por exemplo, uma corrente de composição idêntica à outra de entrada, mas com vazão diferente e utilizada para outro fim, como verificar características da mistura de corrente efluente do processo com produto puro). As Figuras 3.2.8 e 3.2.9 mostram exemplos de correntes.

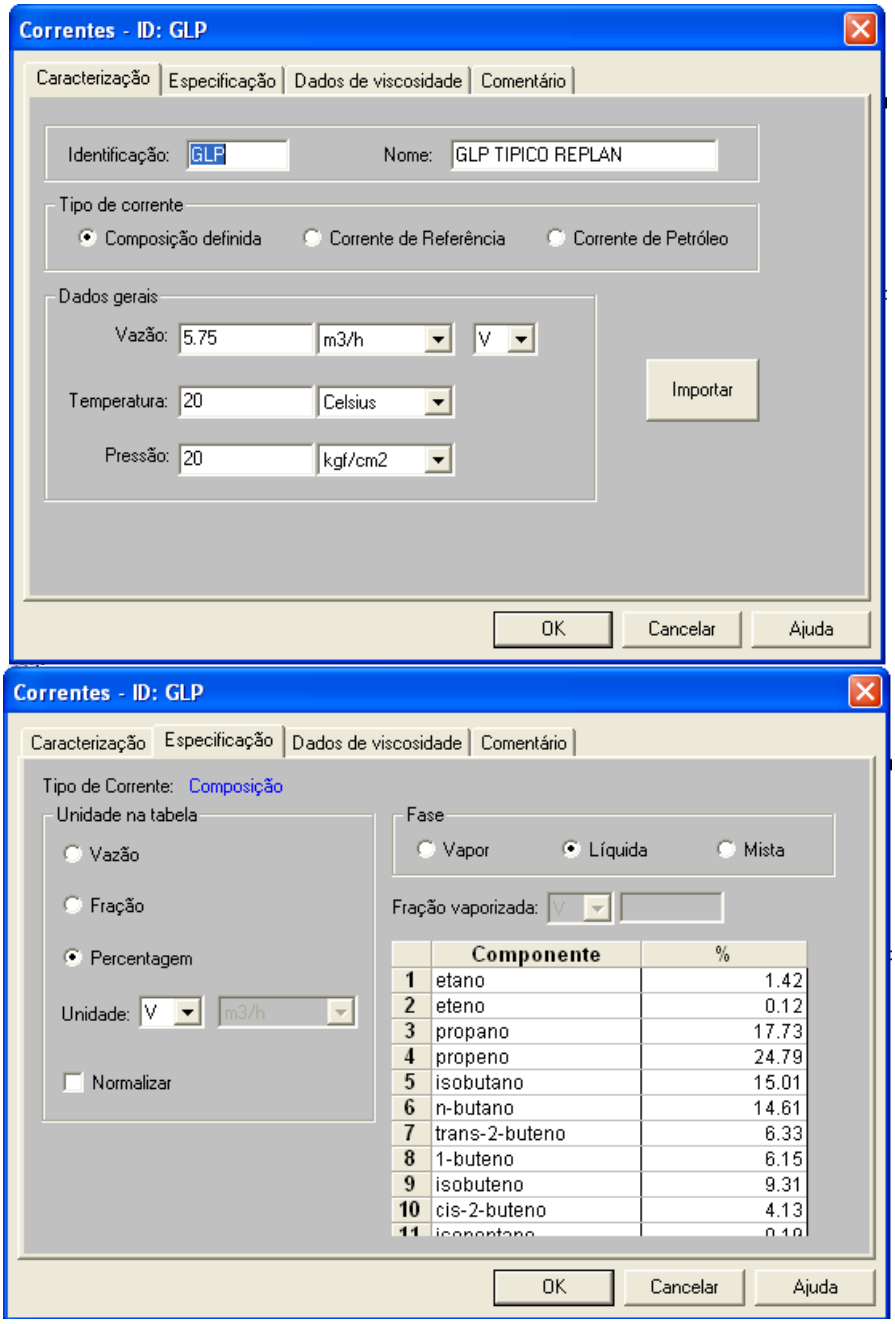

Figura 3.2.8 – Tela de diálogo de corrente de entrada do Petrox

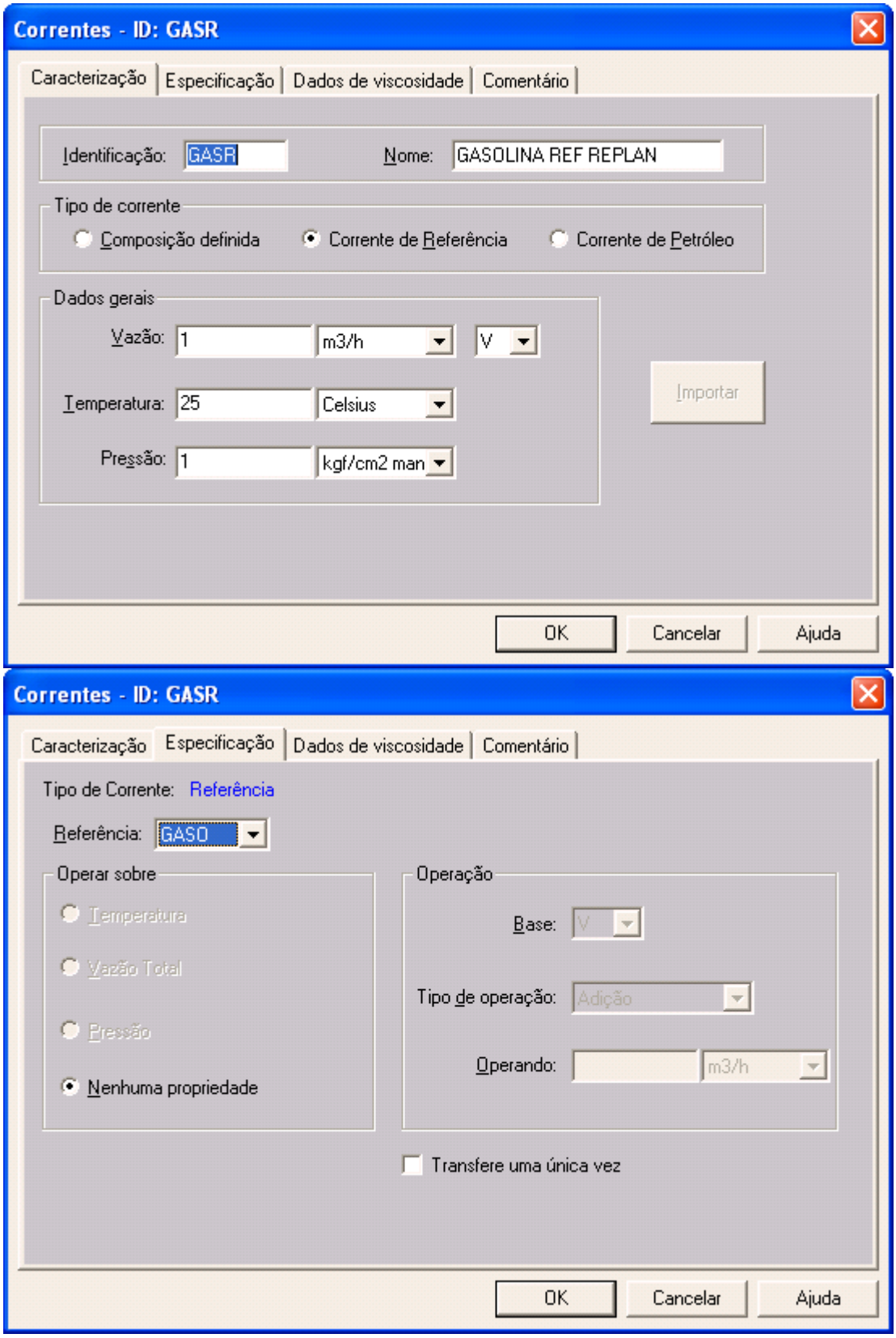

Figura 3.2.9 – Tela de diálogo de corrente de referência do Petrox

3ª Etapa: Execução da simulação

Nesta etapa o Petrox executa as simulações do sistema configurado nas etapas anteriores. Caso haja problemas durante a execução o Petrox mostra uma caixa de mensagens na parte inferior da tela inicial (Figura 3.2.1), onde são mostradas mensagens de erros, de alarmes e outras. Exemplos de erros são que há módulo sem corrente definida ou que a mesma corrente está conectada na entrada de dois módulos diferentes. Exemplos de alarmes são que há método de cálculo de propriedade fora de sua faixa de boa precisão ou que o cálculo de algum módulo não convergiu. Exemplos de outras mensagens são que um método de cálculo de propriedade foi trocado devido ao método escolhido originalmente estar fora de sua faixa de validade ou o número de simulações que serão executadas pela análise de sensibilidade. Estas mensagens auxiliam o usuário a corrigir erros na configuração do sistema a ser simulado no programa e a interpretar os resultados obtidos.

4ª Etapa: Apresentação dos Resultados

Nesta etapa o Petrox mostra os resultados das simulações em tela na forma de Tabelas ou gráficos (que podem ser exportados para planilha eletrônica), ou em relatórios em formato de texto. Exemplos de trechos de um relatório em texto são mostrados nas Figuras 3.2.10 a 3.2.15.

```
---------------------------------------------------------------------------------------------------
      VERSAO 2.8       REV.0                                                    PAG.   1
      PETROX - SIMULADOR DE PROCESSOS DE REFINO E PETROQUIMICA    -   PETROBRAS
      KOTCHETKOF  TRATAMENTO DE INTERFACE - TESE DE MESTRADO UFU TRATAMENTO POS
      DATA 07-NOV-2008        ESPELHO DOS DADOS DE ENTRADA           HORA 10:39

      ==========================================================================
                              DADOS GERAIS DA SIMULAÇÃO
      ==========================================================================

      > PROJETO:
      > IDENTIFICAÇÃO:
      Projeto                                 TRATAMENTO POS
      Usuário                                 KOTCHETKOF
      Descrição do Projeto                    TRATAMENTO DE INTERFACE - TESE
                                              DE MESTRADO UFU
      > TOLERÂNCIAS:
      Destilação
      Entalpia                                0.001
      Volatilidade                            0.001
      Controlador
      Temperatura Absoluta                    0.050            delta C
      Pressão Relativa                        0.005
      Carga Térmica Relativa                  0.005
      Vazão ou Propriedade de Corrente        0.010
      Vazão ou Propriedade de um Componente   0.010
      Outros Parâmetros dos Módulos           0.010
      Reciclos
      Temperatura Absoluta                    0.500            delta C
      Pressão Relativa                        0.050
      Vazão de cada Componente                0.005
      Traços                                  0.010
      > SISTEMA DE UNIDADES:                  Entrada          Saída
      Sistema Global                          Engenharia       Engenharia
      Pressão                                 kgf/cm2          kgf/cm2
      Diferencial de Pressão                  kgf/cm2          kgf/cm2
      Carga Térmica                           MMkcal/h         MMkcal/h
      Temperatura                             Celsius          Celsius
      Diferencial de Temperatura              delta C          delta C
      Vazão                                   m3/h
      Densidade                               API
      > OPÇÕES DE IMPRESSÃO NO RELATÓRIO:
      Módulos                                 Total
      Correntes                               Total
      Pseudocomponentes                       Mistura
      Dados de Entrada                        Detalhada
      Vazões dos Componentes nas Correntes:   Molar
      Número máximo de mensagens de erro:
      - de componentes:                       50
      - de correntes:                         120
      - de módulos:                           20
      - de geral:                             10
      > PADRÕES:
      Vazão de gás padrão (entrada):          Normal Metro Cúbico
      Temperatura                             0                Celsius
      Pressão                                 1                atm
      Volume molar                            22.414           m3/kgmol
      Vazão de líquido padrão (entrada):      D20/4
      > HERANÇA DE VISCOSIDADE
      Habilitar herança:                      Não
```

Figura 3.2.10 – Exemplo de trecho de relatório em texto do Petrox mostrando dados gerais da simulação

```
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------
          DIESEL REPLAN                          <padrao temperatura>
          >> EDIÇÃO DOS DADOS DOS PETRÓLEOS:
          >> CURVA DE DESTILAÇÃO:
          Unidade de Temperatura na Curva de Destilação Celsius
          Pressão                                760              mmHg
          Base:                                  Volumétrica
          Tipos de Ensaio:                       ASTM
          Correção para Craqueamento             Não
          % Vaporizada                           Temperatura
          0                                      166.1
          5                                      216.3
          10                                     235
          20                                     255.6
          30                                     271.3
          40                                     282.8
          60                                     309.6
          70                                     324.3
          80                                     341.2
          90                                     362.9
          >> CURVA DE DENSIDADE:
          Normalização:                          Extrapolação
          Densidade Média                        0.8611
          >> CURVA DE PESO MOLECULAR:
          Normalização:                          Extrapolação
          >> DADOS DOS LEVES:
          Unidades na Tabela
          Vazão                                  m3/h             volumétrica
          Normalizar                             Sim
```

Figura 3.2.11– Exemplo de trecho de relatório em texto do Petrox, mostrando dados de componentes e curvas

```
VERSAO 2.8       REV.0                                              PAG.   5
      PETROX - SIMULADOR DE PROCESSOS DE REFINO E PETROQUIMICA    -   PETROBRAS
      KOTCHETKOF  TRATAMENTO DE INTERFACE - TESE DE MESTRADO UFU TRATAMENTO POS
      DATA 07-NOV-2008        ESPELHO DOS DADOS DE ENTRADA           HORA 10:39

      ==========================================================================
                    DADOS DOS CONJUNTOS DE MÉTODOS TERMODINÂMICOS
      ==========================================================================

      > CONJUNTO TERMODINÂMICO:
      > IDENTIFICAÇÃO:                       SET01            Método Default
      >> TRANSPORTE:
      Viscosidade do Líquido                 Twu
      Viscosidade do Vapor                   API
      Condutividade Térmica do Líquido       API
      Condutividade Térmica do Vapor         API
      Tensão Superficial                     API
      >> EQUILÍBRIO:
      Tipo                                   Bifásico L/V
      Sistema                                Não definido
      Equilíbrio                             Peng-Robinson
      Entalpia/Entropia                      Lee-Kesler
      >> DENSIDADE:
      Densidade do Líquido                   Rackett
      Densidade do Vapor                     Lee-Kesler
      >> OUTROS:
      Base de Entalpia                       Zero
      T/P Pseudocríticas                     Lee-Kesler
      Par. de Solubilidade                   Óleos normais
```

Figura 3.2.12 – Exemplo de trecho de relatório em texto do Petrox, mostrando dados dos métodos termodinâmicos utilizados

```
---------------------------------------------------------------------------------------------------------
      VERSAO 2.8       REV.0                                                          PAG.  47
      PETROX - SIMULADOR DE PROCESSOS DE REFINO E PETROQUIMICA    -   PETROBRAS
      KOTCHETKOF  TRATAMENTO DE INTERFACE - TESE DE MESTRADO UFU TRATAMENTO POS
      DATA 07-NOV-2008    SOLUCAO : RELATORIO GERAL DOS MODULOS      HORA 10:39


             RELATORIO DOS MODULOS FLASH, MISTURADOR, DIVISOR E VALVULA


        MODULO                  <  M-02   > <  MDIE   > <  MGAS   > <  MGLP   >
        NOME                    MISTURADOR  DILUIDOR DE DILUIDOR DE DILUIDOR GL
                                DE GLP       DIESEL      GASOLINA   P
        TIPO                    MISTURADOR  MISTURADOR  MISTURADOR  MISTURADOR

        SET TERMODINAMICO       SET01       SET01       SET01       SET01

        TEMPERATURA   C             44.8893     24.4598     28.6049     37.9043
        PRESSAO ENT.  KGF/CM2       12.0000      1.5332      1.5332     10.0000
        PRESSAO SAIDA KGF/CM2       12.0000      1.5332      1.5332     10.0000
        DELTA P       KGF/CM2        0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        CARGA TERMICA MMKCAL/H       0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        FR. MOLAR VAPOR.             0.2003      0.0000      0.0000      0.2529
        FR. MOLAR AGUA               0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        FR. MASS. VAPOR.             0.1876      0.0000      0.0000      0.2370
        FR. VOLUM. VAPOR.            0.1945      0.0000      0.0000      0.2455


        MODULO                  <  MT2A   > <  MT2B   > <  MT2C   > <  V-01   >
        NOME                    MIST. AUX.  MIST. AUX.  MIST. AUX.  PRIMEIRO FL
                                TC02 ENT.   TC02 104    TC02 106    ASH
        TIPO                    MISTURADOR  MISTURADOR  MISTURADOR  FLASH ADIAB

        SET TERMODINAMICO       SET01       SET01       SET01       SET01

        TEMPERATURA   C             50.0620     44.8893     44.8888     19.9448
        PRESSAO ENT.  KGF/CM2       12.5000     12.0000     12.0000      2.7932
        PRESSAO SAIDA KGF/CM2       12.5000     12.0000     12.0000      2.2832
        DELTA P       KGF/CM2        0.0000      0.0000      0.0000      0.5100
        CARGA TERMICA MMKCAL/H       0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        FR. MOLAR VAPOR.             0.3402      0.1113      1.0000      0.5845
        FR. MOLAR AGUA               0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        FR. MASS. VAPOR.             0.3227      0.1035      1.0000      0.4286
        FR. VOLUM. VAPOR.            0.3319      0.1077      1.0000      0.4922
```

Figura 3.2.13 – Exemplo de trecho de relatório de texto do Petrox, mostrando resultados de equipamentos

```
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------
VERSAO 2.8       REV.0                                                          PAG.  88
      PETROX - SIMULADOR DE PROCESSOS DE REFINO E PETROQUIMICA    -   PETROBRAS
      KOTCHETKOF  TRATAMENTO DE INTERFACE - TESE DE MESTRADO UFU TRATAMENTO POS
      DATA 07-NOV-2008    SOLUCAO : RELATORIO GERAL DAS CORRENTES    HORA 10:39


                        RESUMO DAS PROPRIEDADES DAS CORRENTES


        CLASSE/CORRENTE          <1   / 105> <1   / 106> <1   / 107> <1   / 108>
        NOME                     REFLUXO SEG VAPOR SEG F LIQUIDO SEG VAPOR FLASH
                                  FLASH      LASH         FLAH        ENRIQ
        SET TERMODINAMICO        SET01       SET01       SET01       SET01
        FASE                     --LIQ SAT-- --VAP SAT-- --LIQ SAT-- --VAP SAT--


        ----CORRENTE TOTAL----

        VAZAO MOLAR   KGMOL/H       33.1089      8.2940     66.2177      6.7322
        VAZAO MASSICA KG/H        1624.2947    375.0506   3248.5894    340.0412
        VAZAO VOL T,P M3/H           3.0573     15.0781      6.1146     59.8652
        V VOL STD 60F M3/H           2.9576      0.7141      5.9151      0.6099
        TEMPERATURA   C             44.8893     44.8893     44.8893     36.6072
        PRESSAO       KGF/CM2       12.0000     12.0000     12.0000      2.7932
        PESO MOLECULAR              49.0592     45.2195     49.0592     50.5100
        FR. MOLAR VAPOR.             0.0000      1.0000      0.0000      1.0000
        FR. MOLAR AGUA               0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        ENTALPIA      MMKCAL/H       0.0004      0.0288      0.0007      0.0267
        GRAU API                   125.8999    137.6578    125.8999    122.0705
        KUOP                        13.8673     14.2662     13.8673     13.7406
        TR ( PSEUDO-CRITICA )        0.8132      0.8461      0.8132      0.7808
        TEMP PSCRITIC C            117.9337    102.7211    117.9337    123.5501
        PR ( PSEUDO-CRITICA )        0.2831      0.2734      0.2831      0.0667
        PRES PSCRITIC KGF/CM2       42.3913     43.8870     42.3913     41.8687
        PRESSAO BOLHA KGF/CM2       12.0000     16.4854     12.0000      8.7627


        ----  FASE VAPOR  ----

        VAZAO MOLAR   KGMOL/H        0.0000      8.2940      0.0000      6.7322
        VAZAO MASSICA KG/H           0.0000    375.0506      0.0000    340.0412
        VAZAO VOL T,P M3/H           0.0000     15.0781      0.0000     59.8652
        V VOL STD VAP M3/H           0.0000    185.9002      0.0000    150.8935
        PESO MOLECULAR               0.0000     45.2195      0.0000     50.5100
        MASSA ESP T,P KG/M3          0.0000     24.8739      0.0000      5.6801
        FATOR COMPRES                0.0000      0.8091      0.0000      0.9458
        CALOR ESPECIF KC/KGMLC       0.0000     22.1901      0.0000     21.0174
        CALOR ESPECIF KCAL/KGC       0.0000      0.4907      0.0000      0.4161
        VISCOSIDADE   CP             0.0000      0.0090      0.0000      0.0084
        COND. TERMICA KCAL/MHC       0.0000      0.0180      0.0000      0.0154
        CP/CV REAL                   0.0000      1.2824      0.0000      1.1375
        CP/CV IDEAL                  0.0000      1.1214      0.0000      1.1092
        % MASSICA DE AGUA            0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
```

Figura 3.2.14 – Exemplo de trecho de relatório em texto do Petrox, mostrando o resumo das propriedades de algumas correntes. Página 1 de 2

```
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------
  VERSAO 2.8       REV.0                                                          PAG.  89
      PETROX - SIMULADOR DE PROCESSOS DE REFINO E PETROQUIMICA    -   PETROBRAS
      KOTCHETKOF  TRATAMENTO DE INTERFACE - TESE DE MESTRADO UFU TRATAMENTO POS
      DATA 07-NOV-2008    SOLUCAO : RELATORIO GERAL DAS CORRENTES    HORA 10:39


                        RESUMO DAS PROPRIEDADES DAS CORRENTES


        ---- FASE LIQUIDA ----

        VAZAO MOLAR   KGMOL/H       33.1089      0.0000     66.2177      0.0000
        VAZAO MASSICA KG/H        1624.2947      0.0000   3248.5894      0.0000
        VAZAO VOL T,P M3/H           3.0573      0.0000      6.1146      0.0000
        V VOL STD 60F M3/H           2.9576      0.0000      5.9151      0.0000
        V VOL STD 20C M3/H           2.9873      0.0000      5.9746      0.0000
        PESO MOLECULAR              49.0592      0.0000     49.0592      0.0000
        MASSA ESP T,P KG/M3        531.2825      0.0000    531.2825      0.0000
        DENS. 60/60                  0.5497      0.0000      0.5497      0.0000
        DENS. 20/4                   0.5437      0.0000      0.5437      0.0000
        FATOR COMPRES                0.0411      0.0000      0.0411      0.0000
        CALOR ESPECIF KC/KGMLC      31.0906      0.0000     31.0906      0.0000
        CALOR ESPECIF KCAL/KGC       0.6337      0.0000      0.6337      0.0000
        VISCOSIDADE   CP             0.0987      0.0000      0.0987      0.0000
        VISC DIN. 20C CP             0.1255      0.0000      0.1255      0.0000
        VISC CINEMAT. CST            0.1857      0.0000      0.1857      0.0000
        VISC CINE 20C CST            0.2278      0.0000      0.2278      0.0000
        COND. TERMICA KCAL/MHC       0.0525      0.0000      0.0525      0.0000
        TENSAO SUPERF DYN/CM         7.7532      0.0000      7.7532      0.0000
        CP/CV REAL                   1.4612      0.0000      1.4612      0.0000
        % MASSICA DE AGUA            0.0000      0.0000      0.0000      0.0000

        ---- FASE AQUOSA  ----

        VAZAO MOLAR   KGMOL/H        0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        VAZAO MASSICA KG/H           0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        VAZAO VOL T,P M3/H           0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        V VOL STD 60F M3/H           0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        V VOL STD 20C M3/H           0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        PESO MOLECULAR               0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        MASSA ESP T,P KG/M3          0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        DENS. 60/60                  0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        DENS. 20/4                   0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        FATOR COMPRES                0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        CALOR ESPECIF KC/KGMLC       0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        CALOR ESPECIF KCAL/KGC       0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        VISCOSIDADE   CP             0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        VISC DIN. 20C CP             0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        VISC CINEMAT. CST            0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        VISC CINE 20C CST            0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        COND. TERMICA KCAL/MHC       0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        TENSAO SUPERF DYN/CM         0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
        CP/CV REAL                   0.0000      0.0000      0.0000      0.0000
```

Figura 3.2.15 – Exemplo de trecho de relatório em texto do Petrox, mostrando o resumo de propriedades de algumas correntes. Página 2 de 2

3.3. Validações do uso do software e da correlação de Peng-Robinson

Apesar de serem conhecidas várias aplicações em que os resultados fornecidos pelo Petrox foram confirmados posteriormente nas operações de processos projetados utilizando o software, identificou-se ser necessário validar seu uso nesta aplicação. Isto se deve a duas razões, poderiam ser cometidos erros ao configurar o sistema de tratamento de interfaces no Petrox e poderia ser escolhida correlação de equilíbrio inadequada às condições de serviço deste sistema.

Esta validação foi realizada comparando os resultados fornecidos pelo Petrox com os obtidos executando cálculos manuais, baseados em dados de equilíbrio de fonte de reconhecida confiabilidade e aceitação pela indústria mundial de petróleo e gás. A fonte de dados escolhida foi o American Petroleum Institute (API), que apresenta no capítulo 8 de seu manual de dados técnicos API (1992), a constante de equilíbrio K_i entre hidrocarbonetos no equilíbrio líquido-vapor.

Neste capítulo do API são apresentados dois métodos para determinação dos coeficientes K_i:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{4}$$

Há o método gráfico baseado em extensa compilação de dados experimentais e o método por equações, baseado na equação de estado de Soave-Redlich-Kwong. Escolheu-se o primeiro por ele se basear diretamente em dados experimentais, apesar de ele apresentar erros inerentes à leitura de valores em gráficos.

Este método é complicado e extenso e está resumidamente descrito a seguir. Ele possui três procedimentos de cálculo, respectivamente para soluções contendo somente hidrocarbonetos, para soluções de hidrocarbonetos e hidrogênio, e para soluções de hidrocarbonetos com alguns outros gases que não o hidrogênio. Escolhido o procedimento de cálculo aplicável (neste caso solução só de hidrocarbonetos), deve-se determinar a pressão de convergência da mistura, que é função da temperatura e da composição. A pressão de convergência de uma mistura é aquela na qual as composições das fases líquida e vapor tendem a ser iguais. Na prática deve-se determinar um pseudo-componente que representa a mistura de todos os hidrocarbonetos mais pesados da mistura, exceto o mais leve. Com o par,

hidrocarboneto mais leve e o pseudo-componente pesado, entra-se no gráfico específico do procedimento e determina-se a pressão de convergência do par em função da temperatura.

Conhecida a pressão de convergência e a de operação identifica-se uma das regiões em outros gráficos que conduzem a metodologias de cálculo diferentes. Etapas semelhantes se sucedem, dependendo do procedimento de cálculo. Por exemplo, para soluções só de hidrocarbonetos determina-se na seqüência a pressão de "grid" em um terceiro gráfico. Utilizando esta e a pressão de operação são determinadas as constantes de equilíbrio K_i em um quarto gráfico.

Para realizar a comparação entre este método API e os resultados do software Petrox, escolheu-se determinar as composições de equilíbrio do problema 13.20 (SMITH et al., 1996, pág. 499): "A composição molar da corrente de um poço de gás é 50% de metano, 10% de etano, 20% de propano e 20% de normal butano. Esta corrente alimenta um condensador parcial mantido à pressão de 250 psia e a temperatura é regulada em 80 °F. Determine as composições molares das frações líquida e vapor que deixam o condensador".

Este problema possui semelhança com o em estudo de separação de interface, por só conter hidrocarbonetos. Adicionalmente, sua pressão de equilíbrio é maior que a de trabalho do sistema de tratamento de interface em estudo e há metano na composição. A maior pressão torna o comportamento dos fluídos mais distante da ideal que o do sistema de tratamento e a presença do metano na composição aumenta os erros de predição de 7% para em torno de 15% (API, 1992). Isto contribui para aumentar a diferença de previsão entre as correlações, que possivelmente não aconteceria se fosse escolhida situação próxima à ideal (todos os métodos forneceriam resultados praticamente iguais).

Utilizando o método gráfico do capítulo 8 do manual de dados técnicos do API (API, 1992), inicialmente foi determinada a pressão de convergência utilizando o gráfico 8A1.4, que é função do metano e de um pseudo-componente pesado. Para esta mistura o valor encontrado foi 1450 psia. Com esta pressão e a de operação (250 psia) encontrou-se no gráfico 8A1.14 que a mistura nas condições do condensador estava na região B do gráfico, que é a intermediária (com relação ao comportamento de gás ideal). No método associado a esta região, novamente utilizando a pressão de convergência e a de operação, determinou-se no gráfico 8A1.15 a pressão de "grid". Para a mistura dada encontrou-se 270 psia. Com esta última e as pressão e temperatura de operação determinaram-se os fatores K no gráfico

---

8A1.17. Os valores encontrados, respectivamente para o metano, o etano, o propano e o normal-butano, foram:

$K_1 = 8{,}9$

$K_2 = 2{,}1$

$K_3 = 0{,}66$

$K_{n4} = 0{,}195$

Conhecendo as constantes de equilíbrio K_i dos componentes e utilizando o balanço de massa pode-se obter uma equação que relaciona as frações molares dos componentes na mistura, z_i e a fração vaporizada, V no equilíbrio:

$$F = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0 \qquad (5)$$

Utilizando esta equação e o fato de que a soma das frações molares de qualquer das duas fases deve atingir valor unitário no equilíbrio pode-se, partindo de uma estimativa da fração vaporizada V e utilizando um método iterativo, determinar as composições das duas fases. As iterações para conseguir a convergência desta função foram realizadas em planilha eletrônica Excel, utilizando a função Solver. A constante de equilíbrio do metano K_1 varia com a densidade (ou com o grau API) da fase líquida. Isto obrigou a executar iteração adicional, ou seja, partiu-se de uma estimativa do grau API do líquido, determinou-se uma primeira estimativa das composições utilizando a planilha Excel, com esta calculou-se outro valor do grau API da fase líquida e outra estimativa das composições etc., até a convergência. O Petrox fornece o grau API das correntes, um exemplo pode ser visto na Figura 3.2.14, e foi utilizado para realizar este cálculo. Os resultados finais encontrados estão mostrados na Tabela 3.2.5.

Tabela 3.2.5 – Resultados das iterações do exercício 13.20 utilizando o método do API e planilha eletrônica para realizar as iterações

Componente	Peso mol.	z (% molar)	k (adm)	x (% molar)	peso mol x (g/mol)	y (% molar)
C1	16	0,5	8,9	0,066	1,058	0,589
C2	30	0,1	2,1	0,052	1,568	0,110
C3	44	0,2	0,66	0,279	12,261	0,184
n-C4	58	0,2	0,195	0,603	34,970	0,118
total				1,000	49,857	1,000

Para verificar a correção da execução da configuração do software, bem como dos modelos utilizados, o exercício 13.20 foi configurado no Petrox e as composições das correntes efluentes do condensador parcial foram determinadas utilizando-se as configurações simétrica e assimétrica. Para avaliação da configuração simétrica foram utilizadas as equações de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong e Chao-Seidel. Este último método é derivado de correlações desenvolvidas pela NGPA (National Gas Processors Association) e produz bons resultados com misturas que se desviam pouco da idealidade como misturas de hidrocarbonetos, gases leves e frações de petróleo (CENPES, 2008). Na configuração assimétrica foi utilizado o modelo UNIQUAC para a avaliação da fugacidade dos componentes em fase líquida, enquanto a fugacidade da fase vapor foi avaliada pela equação de Peng-Robinson. Os resultados encontrados estão na Tabela 3.2.6, juntamente com os resultados do método API.

Tabela 3.2.6 – Resultados das composições das fases líquida e vapor do exercício 13.20 obtidas nas simulações do software Petrox e com o método gráfico do API

Componente	Peso mol.	z	Peng-Robinson		Soave-Redlich-Kwong		Chao-Seidel		UNIQUAC		API - MANUAL	
			x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
		(% molar)	(% molar)	(% molar)	(% molar)	(% molar)	(% molar)	(% molar)	(% molar)	(% molar)	(% molar)	(% molar)
C1	16	0,5	0,063	0,586	0,063	0,583	0,066	0,589	0,022	0,620	0,066	0,589
C2	30	0,1	0,056	0,109	0,055	0,109	0,057	0,109	0,049	0,113	0,052	0,110
C3	44	0,2	0,289	0,183	0,288	0,183	0,292	0,181	0,304	0,174	0,279	0,184
n-C4	58	0,2	0,593	0,123	0,594	0,125	0,585	0,122	0,626	0,093	0,603	0,118
TOTAL			1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
FRAÇÃO FASE LÍQUIDA			0,165	0,835	0,160	0,840	0,169	0,831	0,201	0,799	0,170	0,830

Com os dados desta Tabela, foram traçados 4 gráficos para facilitar a visualização da comparação dos resultados obtidos com o software Petrox, utilizando diferentes equações de estado para cálculo do equilíbrio, com os resultados obtidos com o método API. O gráfico da Figura 3.2.16 mostra as composições molares da fase líquida obtida com os 5 métodos. O gráfico da Figura 3.2.17 mostra as composições da fase vapor obtidas com os 5 métodos. O gráfico da Figura 3.2.18 mostra a fração molar da fase líquida obtida com os 5 métodos.

O gráfico da Figura 3.2.19 mostra os desvios relativos das composições na fase líquida, entre os resultados das simulações do software Petrox e os resultados obtidos com o método gráfico do API.

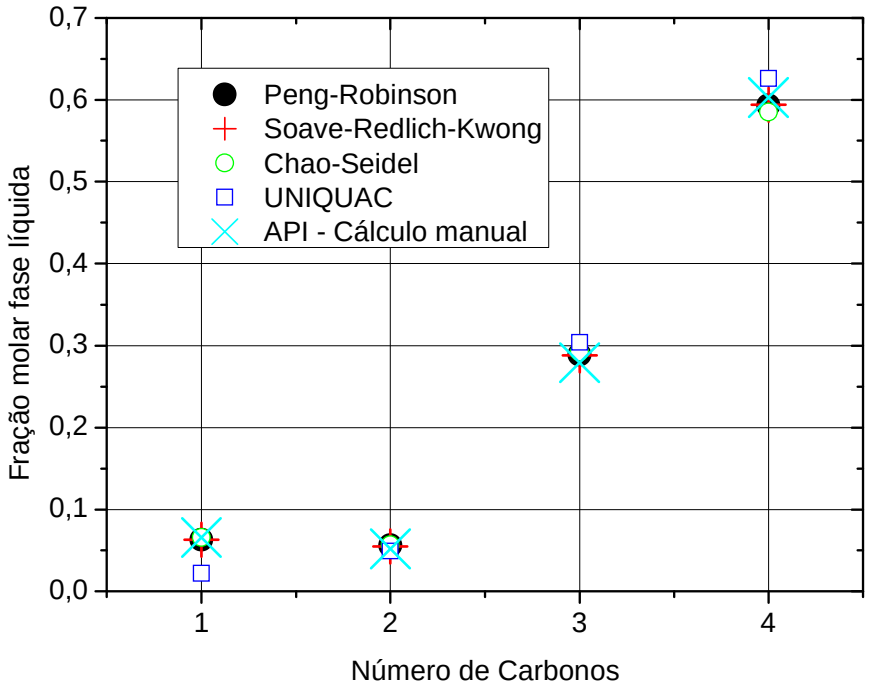

Figura 3.2.16 – Comparação das composições na fase líquida obtidas com uso do Petrox e com o método API

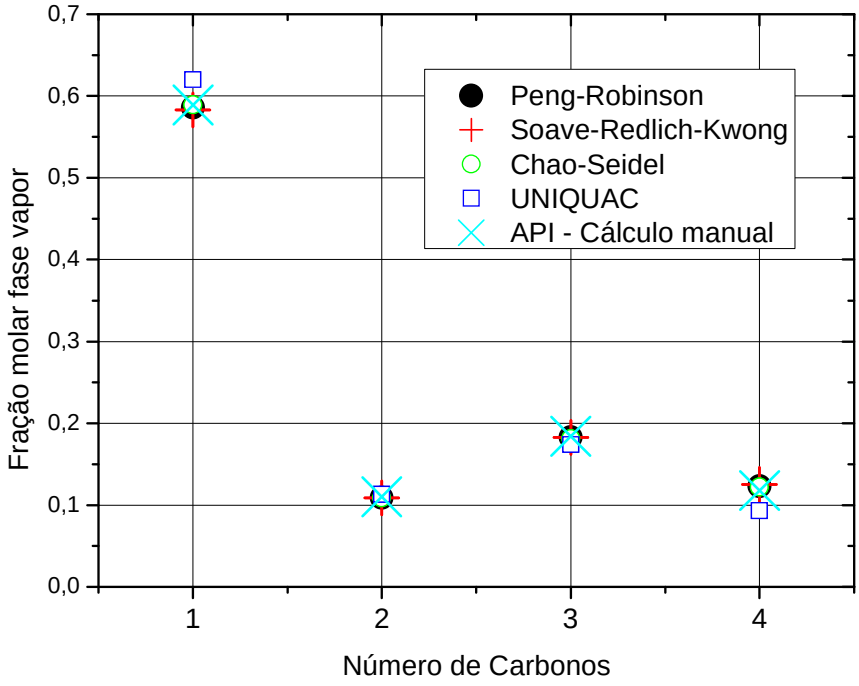

Figura 3.2.17 – Comparação das composições na fase vapor obtidas com uso do Petrox e com o método API

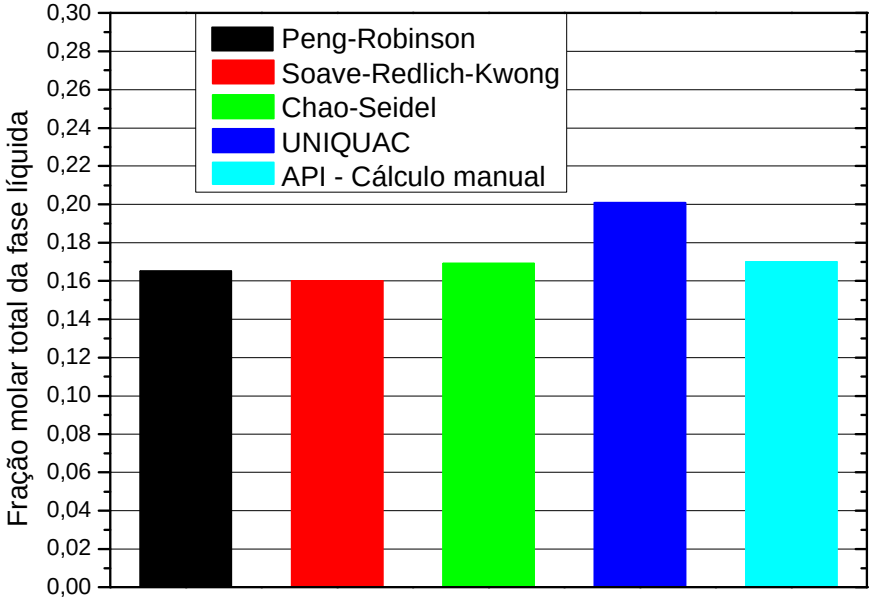

Figura 3.2.18 – Fração total da fase líquida obtidos com uso do Petrox e com o método API

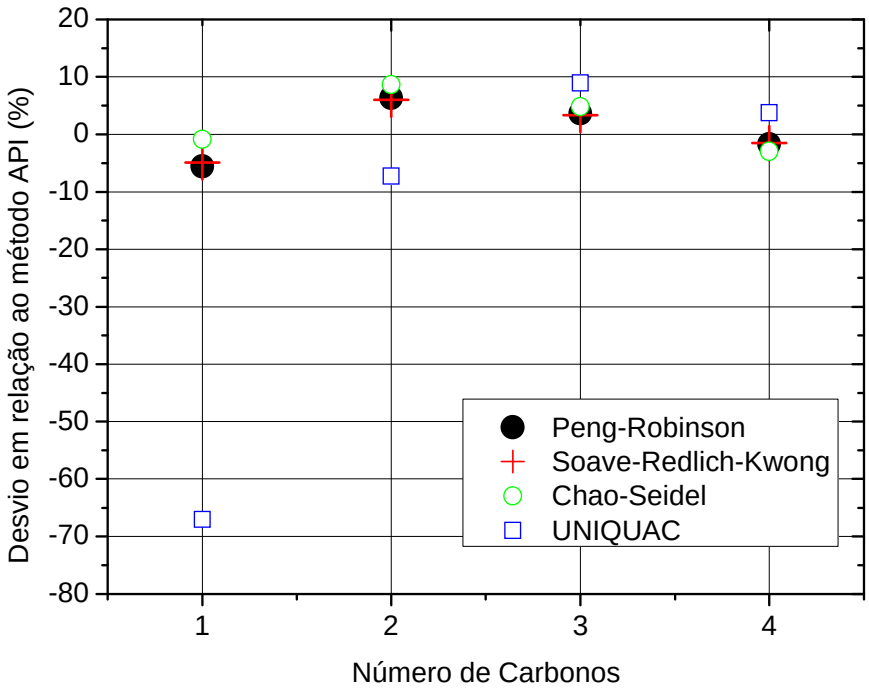

Figura 3.2.19 – Desvios percentuais das composições da fase líquida em relação ao método API, dos modelos testados no Petrox

Da análise dos resultados mostrados na Tabela 3.2.6 e nos gráficos das Figuras 3.2.16 a 3.2.19 se conclui que o software Petrox forneceu resultados comparáveis ao método do capítulo 8 do manual de dados técnicos do API, adotado como referência devido a sua reconhecida aceitação, indicando que a programação do software foi correta. Este método relata que em misturas contendo somente hidrocarbonetos, entre eles o metano, erros de até 15% podem ser encontrados.

Observa-se que a metodologia simétrica, utilizando as equações de estado de Peng-Robinson, de Soave-Redlich-Kwong ou de Chao-Seidel mostrou-se eficientes no cálculo do equilíbrio envolvendo as espécies metano, etano, propano e butano. No entanto, a configuração assimétrica, utilizando o modelo UNIQUAC para a fase líquida apresentou desvios consideráveis, em especial para as composições de metano.

Entre os três primeiros métodos, escolheu-se o de Peng-Robinson, pelas razões já expostas no item 3.1.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Neste capítulo são descritos os resultados das análises que foram realizadas visando identificar modificações que permitissem atingir o objetivo desta tese, que é recuperar a capacidade de processar todos os volumes de interfaces gerados no transporte pelo poliduto, assegurando a conformidade da qualidade das misturas finais com a legislação vigente.

Para obter as propriedades termodinâmicas das correntes de produtos efluentes do sistema de tratamento e das misturas finais, assim como das correntes internas a este sistema, foi utilizado o software Petrox.

O critério básico que orientou o desenvolvimento do trabalho foi identificar as modificações no sistema existente que proporcionassem o melhor compromisso entre sua robustez e o montante de investimentos necessários. Por robustez do sistema de tratamento entendeu-se:

- Ele deve propiciar que todos os produtos finais, ou seja, as misturas das correntes efluentes do sistema de tratamento em gasolina e em GLP, atendam aos quesitos de qualidade das legislações pertinentes atuais.
- Ele deve permitir que todo o volume de interface gerado no transporte dutoviário no OSBRA possa ser processado no terminal de Senador Canedo sem alterar o regime de trabalho atual.
- Ele deve ser capaz de absorver variações em propriedades da interface ou nos volumes de produtos ocasionadas por problemas operacionais sem grandes conseqüências.

O significado deste último critério pode ser entendido analisando as possíveis conseqüências de falhas de equipamentos ou erros operacionais. O evento de um tanque ou de uma esfera estar contendo produto fora de especificação pode prejudicar a logística de abastecimento na região e necessitar de ações de longa duração e alto custo para sua correção. Produtos com quesitos de qualidade desconformes com a legislação, não podem ser enviados para consumo. Assim, se os recursos locais não forem suficientes para rapidamente readequar o produto com problema de qualidade, o espaço que ele estiver ocupando deixa de estar disponível para estocar os produtos chegando pelo poliduto e regular as entregas para abastecimento do mercado. Como os volumes envolvidos são grandes, desde 3200 m³ nas esferas de GLP até 10.000 m³ nos tanques de gasolina, o tempo e custo seriam grandes para

carregar em carretas este produto e transportá-lo para uma refinaria para re-processamento, caso esta ação fosse necessária.

Análises de dados históricos, corroborado pelo julgamento do pessoal responsável pelas operações, indicam que em média são gerados mensalmente 4.500 m³ de interface no duto e são recebidos 42.000 m³ de GLP e 60.000 m³ de gasolina no terminal de Senador Canedo. Estas análises indicam também que dos volumes recebidos, 30% do GLP (12.600 m³) e 50% da gasolina (30.000m³), podem ser utilizados para efetuar as misturas dos produtos efluentes do sistema de tratamento. Esta limitação se deve à logística de movimentação dos produtos (os volumes e as freqüências com que as bateladas de produtos chegam pelo duto e são enviadas para abastecimento do mercado local) e à necessidade de realização de ensaios laboratoriais que comprovam que a qualidade dos produtos atende à legislação.

No procedimento anterior de tratamento da interface por bateladas no vaso existente, a mistura da corrente vapor efluente do vaso era realizada nas esferas de GLP e a da corrente líquida nos tanques de gasolina. Ensaios expeditos e experiências pessoais anteriores de técnicos da PETROBRAS indicaram que não era possível diluir o líquido efluente do vaso em óleo diesel, sem alterar o ponto de fulgor da mistura para valor abaixo do permitido na legislação, ou seja, 38°C. Apesar da inexistência de comprovação científica, decidiu-se manter esta premissa nesta análise, ou seja, todo o líquido gerado no sistema de tratamento de interface deve ser misturado em gasolina.

Quando a operação do sistema existente de tratamento de interface foi iniciada, para garantir a conformidade com todos os quesitos de qualidade da legislação, análises laboratoriais foram realizadas nas misturas do vapor e do líquido efluentes do sistema de tratamento em GLP e gasolina, respectivamente. Os resultados então obtidos mostraram que as propriedades que eram significativamente afetadas são o resíduo de evaporação da mistura do efluente vapor com GLP e a pressão de vapor da mistura do efluente líquido com gasolina. A primeira é relacionada com os limites da qualidade previstos na legislação, teor máximo de 0,05% em volume para o resíduo de evaporação da mistura com GLP, e a última com a segurança dos tanques de gasolina. Estes tanques são cilindros verticais dotados de tetos que flutuam sobre o produto armazenado. Se a pressão de vapor do produto armazenado no tanque for maior que a pressão atmosférica local, formar-se-iam vapores sob o teto flutuante, que o submeteriam a esforços não previstos em projeto e, portanto, a risco de acidente. Adotou-se

0,90 kgf/cm² absolutos a 25°C como valor máximo para a pressão de vapor da mistura de gasolina com líquido efluente do sistema de tratamento.

O simulador fornece estimativas das propriedades das misturas das correntes efluentes do sistema de tratamento com gasolina e GLP, considerando que estas misturas são homogêneas e que os equipamentos reais executam fielmente as funções que o simulador atribui a eles. Na prática, as misturas são realizadas nos tanques e esferas existentes no terminal. As correntes entram nestes equipamentos em pontos isolados e precisam de tempo para se misturar completamente com o produto no interior do equipamento. Nos tanques de gasolina existem agitadores que aceleram o processo, mas nas esferas as misturas ocorrem somente por difusão. Podem ocorrer também estratificações no interior destes equipamentos, quando o produto no fundo apresenta densidade maior que o produto no topo. Há ainda equipamentos que não têm eficiência de 100%, como os eliminadores de névoas instalados nas saídas de vapor dos vasos. Para evitar que variações devido a estes motivos alterassem parâmetros de qualidade para fora das faixas constantes nas legislações, adotou-se para fins de dimensionamento misturar as correntes efluentes do sistema de tratamento em volumes duas vezes maiores que os fornecidos pelo simulador.

Adotou-se também um coeficiente de segurança, de valor 2, para evitar que variações nos parâmetros de qualidade causadas por outros motivos (desconhecidos ou conhecidos e não avaliados), ultrapassassem os limites das legislações.

Portanto, para garantir a conformidade da qualidade das misturas finais com as legislações, adotou-se a premissa de misturar as correntes efluentes do sistema de tratamento de interface em volumes 4 vezes maiores que os calculados pelo simulador.

Cabe neste ponto analisar a necessidade de ser repetido o trabalho executado no passado, realizado para garantir que as misturas, dos produtos do sistema de tratamento ou das interfaces, nos combustíveis transportados no poliduto continuariam atendendo plenamente a qualidade prevista nas legislações. Os dois quesitos de qualidade que passaram a não ser atingidos após as mudanças na legislação foram, o ponto de fulgor da mistura de interface entre diesel e gasolina com óleo diesel, e o resíduo de evaporação da mistura do efluente vapor do sistema de tratamento com GLP. O primeiro foi solucionado com a introdução de selos de QINTER entre as bateladas de diesel e gasolina.

Quanto ao resíduo de evaporação da mistura da corrente efluente vapor do sistema de tratamento com GLP, tanto as variações nele como nas outras propriedades da mistura com

relação ao GLP puro, são causadas pelos componentes presentes no vapor efluente do tratamento que não são oriundas do GLP que formou a interface. Ou seja, o resíduo de evaporação da mistura é causado pela incorporação de componentes mais pesados existentes no vapor efluente do vaso de "flash". Para conseguir que o resíduo não ultrapasse 0,05% em volume, qualquer que seja a modificação introduzida no sistema, a quantidade de componentes pesados na corrente vapor efluente do sistema de tratamento terá que ser diminuída. Ora, se o resíduo de evaporação foi identificado como a propriedade mais alterada da mistura e a modificação conseguir limitá-la ao limite máximo, as alterações nas outras propriedades serão menores. Se as variações maiores no passado, não foram suficientes para desviá-las das faixas previstas na legislação, os novos desvios menores também não o farão.

Baseado neste raciocínio, não se identificou necessidade de realização de estudo para garantir que outros quesitos de qualidade permanecerão atendendo a legislação. Isto não elimina o benefício da boa prática, que é comum em empresas como a PETROBRAS, de verificar todos os quesitos de qualidade e de segurança durante a pré-operação de instalações novas ou que sofreram modificações.

Os resultados das análises estão mostrados a seguir na mesma ordem em que foram gerados, seguindo o raciocínio que levou a eles.

4.1. Otimização da operação do sistema de tratamento existente

Nesta abordagem é analisado se as instalações do sistema de tratamento de interface existente são capazes de proporcionar misturas em conformidade com a qualidade prevista na legislação, alterando a forma de operar estas instalações. Simulou-se a operação do sistema de tratamento, originalmente executada em bateladas, executado em estado estacionário durante o período de tempo diário disponível (de segunda-feira a sexta-feira, das 06h00min às 22h00min). Pesquisou-se também a influência de variações da pressão e da temperatura de operação do vaso existente.

As composições das correntes de saída do sistema de tratamento são diferentes se ele for operado em bateladas ou em estado estacionário. Na operação em bateladas, a cada intervalo de tempo, determinada quantidade de vapor é retirada do V-5801. Esta quantidade de vapor retirada é constituída principalmente de componentes leves, aumentando a concentração de componentes pesados no produto remanescente no interior do vaso ao longo

do tempo. Assim no próximo intervalo de tempo do tratamento tanto a fase líquida como a vapor no interior do vaso estarão mais pesadas e as composições de equilíbrio mudam. Este processo é repetido até a condição final, e produz efluente líquido contendo mais componentes leves do que se o sistema fosse operado em estado estacionário, na pressão e temperatura finais do tratamento em bateladas.

O sistema existente foi configurado no Petrox, com carga de 10 m^3/h de interface, como mostrado na Figura 4.1.1.

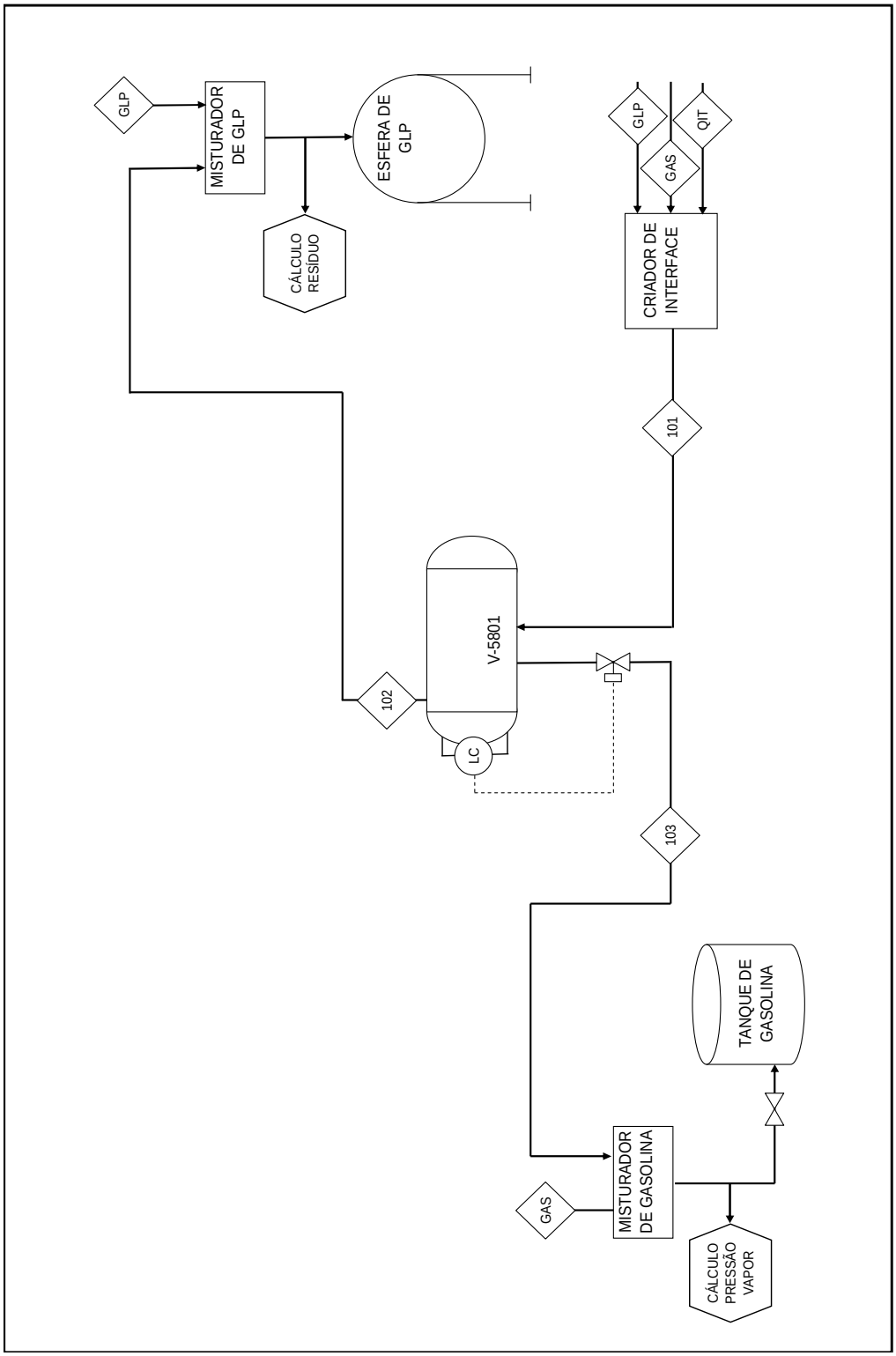

Figura 4.1.1 – Fluxograma da configuração do sistema existente no software Petrox

Para verificar qualitativamente que a configuração do simulador estava correta e representando o processo real, foi realizada uma simulação inicial com os valores usuais da

pressão e da temperatura do V-5801 no final do tratamento de uma batelada e da composição da interface. Utilizando pressão final de 1,2 kgf/cm², temperatura final de 5°C e interface formada por 50% de GLP e 50% de QINTER, encontraram-se resultados coerentes com os obtidos em teste de desempenho do sistema de tratamento realizadas no passado (RODRIGUES, 2005), mostrando que a configuração do simulador estava correta. A operação do sistema em bateladas foi configurada no Petrox em etapas, a corrente líquida efluente da etapa *n* alimentando o vaso na etapa *n+1*. Os dados de pressão e temperatura do vaso em cada etapa foram obtidos de testes de desempenho realizados no sistema (RODRIGUES, 2005)

A gasolina, em teor de 5% em volume, foi incluída na composição da interface para reproduzir efeitos hidrodinâmicos que ocorrem no transporte dutoviário (o GLP é transportado no OSBRA após uma batelada de gasolina, separado desta por um selo de QINTER de 500 m³). A gasolina que preenche toda a camada limite (próxima à parede interna do duto) no final da passagem de uma batelada de gasolina é substituída por QINTER paulatinamente após a substituição do produto no fluxo principal. Isto somado à difusão explica a presença de olefinas na composição da interface em teores maiores que os existentes no QINTER. Estes teores de olefinas foram encontrados em análises cromatográficas realizadas em amostras de interfaces (PRADA JUNIOR, 2005). Dentre os produtos óleo diesel, QINTER, GLP e gasolina processados na REPLAN, o que apresenta maiores teores de olefinas é o último.

Foram realizadas 20 simulações com as combinações de pressão (0,5; 0,75; 1,0 e 1,25 kgf/cm²) e de temperatura (5, 10, 15, 20 e 25°C) do sistema de tratamento processando 10 m³/h de interface com composição leve (57,5% de GLP, 5% de gasolina e 37,5% de QINTER em volume).

A título de exemplo, os resultados fornecidos pelo simulador para a combinação com pressão de 0,5 kgf/cm² e temperatura de 5 °C estão mostrados nas Tabelas 4.1.1 e 4.1.2.

Tabela 4.1.1 – Resultados da simulação do sistema de tratamento atual operando de forma contínua na pressão de 0,5 kgf/cm² e na temperatura de 5°C – características das correntes

PROPRIEDADE			CORRENTES					
			QIT	GAS	GLP	101	102	103
CORRENTE TOTAL	VAZÃO MOLAR	kmol/h	20,9991	3,872	62,9797	87,8508	33,9255	53,9253
	VAZÃO MÁSSICA	kg/h	2976,879	371,1753	3156,628	6504,682	1624,573	4880,109
	VAZÃO VOL T,P	m3/h	3,7398	0,4984	5,655	9,9097	502,4124	6,82
	V VOL STD 60F	m3/h	3,734	0,4973	5,6938	9,9252	2,9969	6,9283
	TEMPERATURA	°C	20	20	20	20,6557	5	5
	PRESSÃO	kgf/cm².m	18,9668	18,9668	18,9668	18,9668	0,5	0,5
	PESO MOLECULAR		141,7622	95,8616	50,1214	74,0424	47,8865	90,4976
	FR. MOLAR VAPOR.		0	0	0	0	1	0
	FR. MOLAR ÁGUA		0	0	0	0	0	0
	ENTALPIA	mmkcal/h	-0,0402	-0,0071	-0,0473	-0,0946	0,1102	-0,1096
	GRAU API		45,8186	57,9153	123,4883	84,2008	129,2765	69,1953
	KUOP		11,6689	11,7041	13,7949	12,7026	13,9814	12,2769
	TR (PSEUDO-CRITICA)		0,4584	0,5329	0,742	0,6168	0,7197	0,5316
	TEMP PSCRITIC C		366,3776	276,9515	121,9242	203,1549	113,3545	250,0411
	PR (PSEUDO-CRITICA)		0,7737	0,5889	0,4771	0,5383	0,0358	0,0454
	PRES PSCRITIC	kgf/cm².m	24,816	32,9288	40,8898	36,1223	41,8033	32,7721
	PRESSÃO BOLHA	kgf/cm².m	-1,0306	-0,6479	4,9447	3,2748	3,8881	0,5
FASE VAPOR	VAZÃO MOLAR	kmol/h	0	0	0	0	33,9255	0
	VAZÃO MÁSSICA	kg/h	0	0	0	0	1624,573	0
	VAZÃO VOL T,P	m3/h	0	0	0	0	502,4124	0
	V VOL STD VAP	m3/h	0	0	0	0	760,3995	0
	PESO MOLECULAR		0	0	0	0	47,8865	0
	MASSA ESP T,P	kg/m³	0	0	0	0	3,2335	0
	FATOR COMPRES		0	0	0	0	0,9628	0
	CALOR ESPECIF	kcal/kmol.C	0	0	0	0	18,2514	0
	CALOR ESPECIF	kcal/kg.C	0	0	0	0	0,3811	0
	VISCOSIDADE	Cp	0	0	0	0	0,0077	0
	COND. TÉRMICA	kcal/m.h.C	0	0	0	0	0,0127	0
	CP/CV REAL		0	0	0	0	1,1476	0
	CP/CV IDEAL		0	0	0	0	1,1265	0
	% MÁSSICA DE ÁGUA		0	0	0	0	0	0
FASE LÍQUIDA	VAZÃO MOLAR	kmol/h	20,9991	3,872	62,9797	87,8508	0	53,9253
	VAZÃO MÁSSICA	kg/h	2976,879	371,1753	3156,628	6504,682	0	4880,109
	VAZÃO VOL T,P	m3/h	3,7398	0,4984	5,655	9,9097	0	6,82
	V VOL STD 60F	m3/h	3,734	0,4973	5,6938	9,9252	0	6,9283
	V VOL STD 20C	m³/h	3,75	0,5	5,75	10	0	6,9722
	PESO MOLECULAR		141,7622	95,8616	50,1214	74,0424	0	90,4976
	MASSA ESP T,P	kg/m³	795,9997	744,7469	558,1995	656,3972	0	715,5594
	DENS. 60/60		0,798	0,747	0,5549	0,656	0	0,705
	DENS. 20/4		0,7938	0,7424	0,549	0,6505	0	0,6999
	FATOR COMPRES		0,1433	0,1036	0,0723	0,0906	0	0,0082
	CALOR ESPECIF	kcal/kmol.C	64,7156	45,9072	29,4692	38,6113	0	43,9434
	CALOR ESPECIF	kcal/kg.C	0,4565	0,4789	0,588	0,5215	0	0,4856
	VISCOSIDADE	cP	1,0113	0,479	0,1312	0,301	0	0,5288
	VISC DIN. 20C	cP	1,0113	0,479	0,1312	0,3032	0	0,4398
	VISC CINEMAT.	cSt	1,2704	0,6431	0,2351	0,4586	0	0,7391
	VISC CINE 20C	cSt	1,2704	0,6431	0,2351	0,4615	0	0,6269
	COND. TÉRMICA	kcal/m.h.C	0,1104	0,1104	0,0847	0,0945	0	0,1038
	TENSÃO SUPERF	din/cm	27,0753	21,7306	10,1953	14,2149	0	18,4818
	CP/CV REAL		1,1486	1,2653	1,4246	1,3208	0	1,2857
	% MÁSSICA DE ÁGUA		0	0	0	0	0	0

Tabela 4.1.2 – Resultados da simulação do sistema de tratamento atual operando de forma contínua na pressão de 0,5 kgf/cm² e na temperatura de 5°C – características dos equipamentos

MÓDULO		V-01	M-01
NOME		V-5801	CRIADOR DE INTERFACE
TIPO	UNIDADE	FLASH ISOTE	MISTURADOR
SET TERMODINÂMICO		set/01	set/01
TEMPERATURA	°C	5	20,6557
PRESSÃO ENT.	kgf/cm².m	18,9668	18,9668
PRESSÃO SAÍDA	kgf/cm².m	0,5	18,9668
DELTA P	kgf/cm².m	18,4668	0
CARGA TÉRMICA	Mmkcal/h	0,0952	0
FR. MOLAR VAPOR.		0,3862	0
FR. MOLAR ÁGUA		0	0
FR. MASS. VAPOR.		0,2498	0
FR. VOLUM. VAPOR.		0,3019	0

Para cada uma das 20 simulações realizadas, a corrente do fundo do vaso foi misturada em quantidades molares 0, 1, 2, 5 e 15 vezes maiores de gasolina pura. Para cada uma destas misturas foi calculada a pressão de vapor a 25°C. Com os resultados encontrados foram traçados os gráficos das Figuras 4.1.2 a 4.1.6 onde são mostradas as pressões de vapor das misturas do líquido efluente do fundo do vaso V-5801 com gasolina em função da pressão, da temperatura e da proporção da mistura. Nestes gráficos as escalas foram padronizadas para facilitar a comparação dos resultados nas diferentes temperaturas de operação simuladas.

As proporções das misturas estão em moles enquanto as quantidades dos produtos puros e dos efluentes do sistema de tratamento são determinadas no acompanhamento operacional em volumes de líquidos. Devido à semelhança nas propriedades dos efluentes do fundo do sistema de tratamento e da gasolina, para análises qualitativas as proporções em moles podem ser confundidas com proporções em volumes.

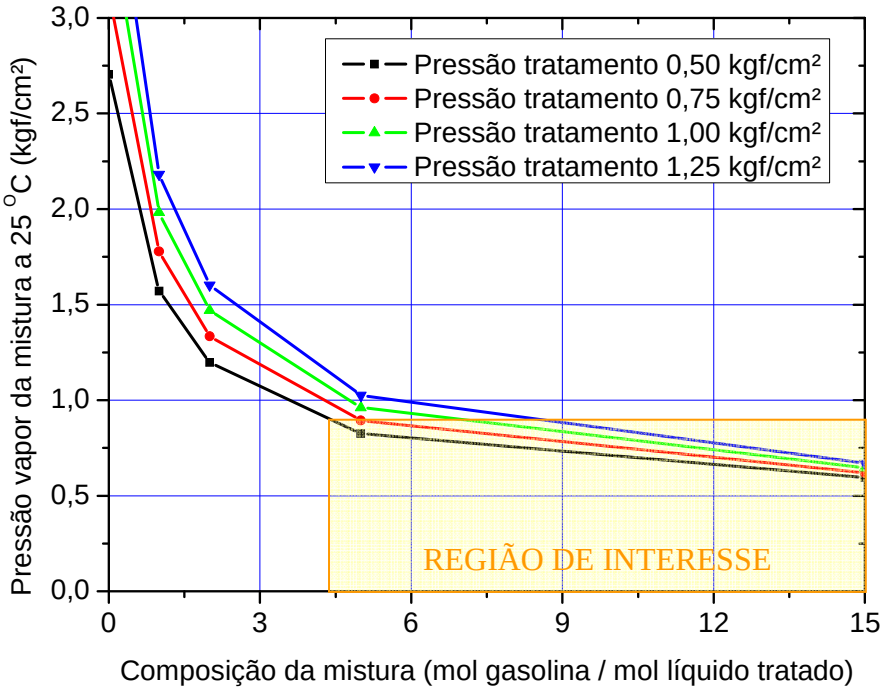

Figura 4.1.2 – Pressão de vapor da mistura de líquido efluente do sistema em gasolina, com o vaso a 5°C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura

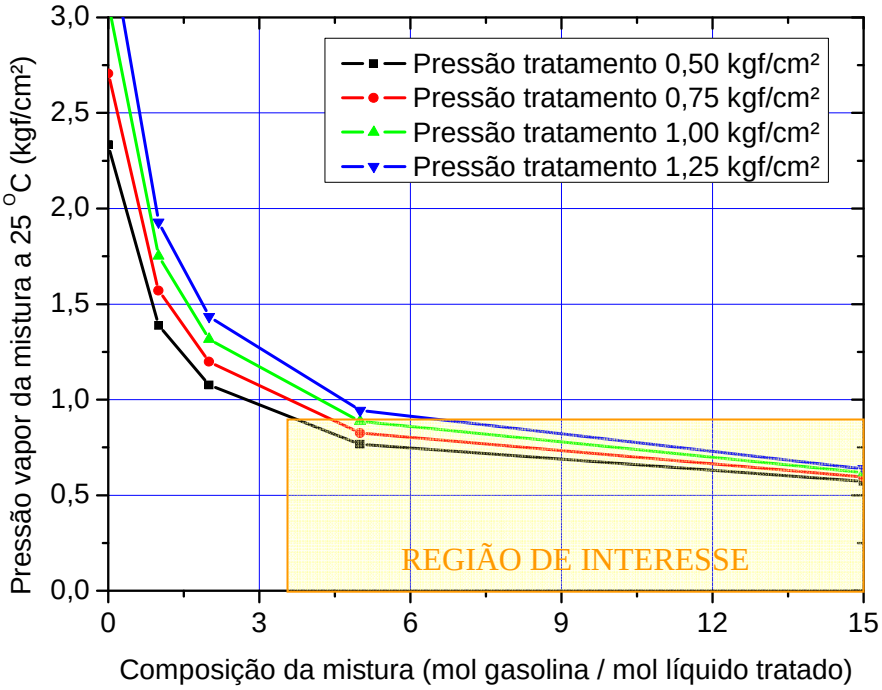

Figura 4.1.3 – Pressão de vapor da mistura de líquido efluente do sistema em gasolina, com o vaso a 10°C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura

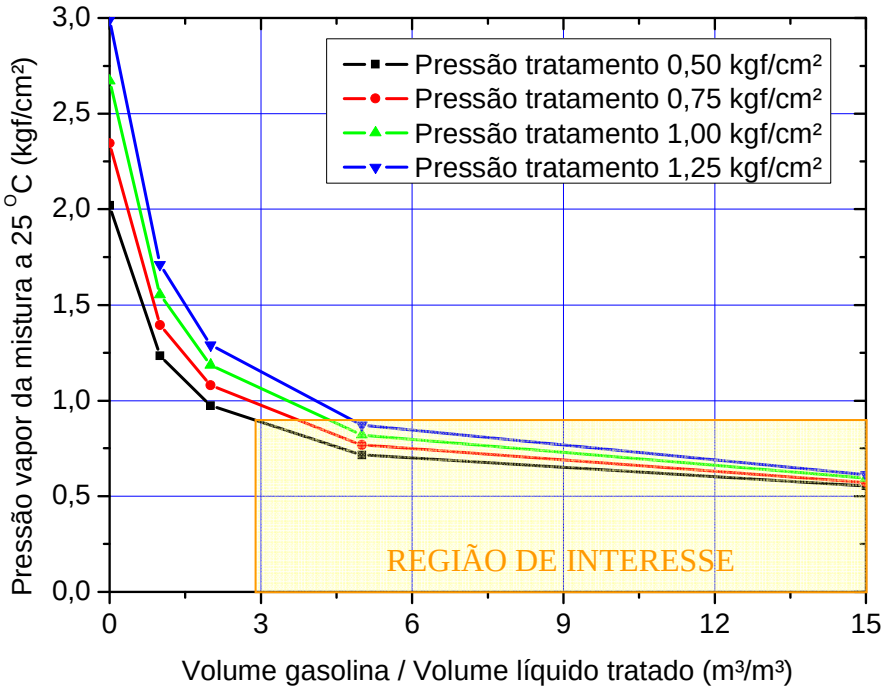

Figura 4.1.4 – Pressão de vapor da mistura de líquido efluente do sistema em gasolina, com o vaso a 15°C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura

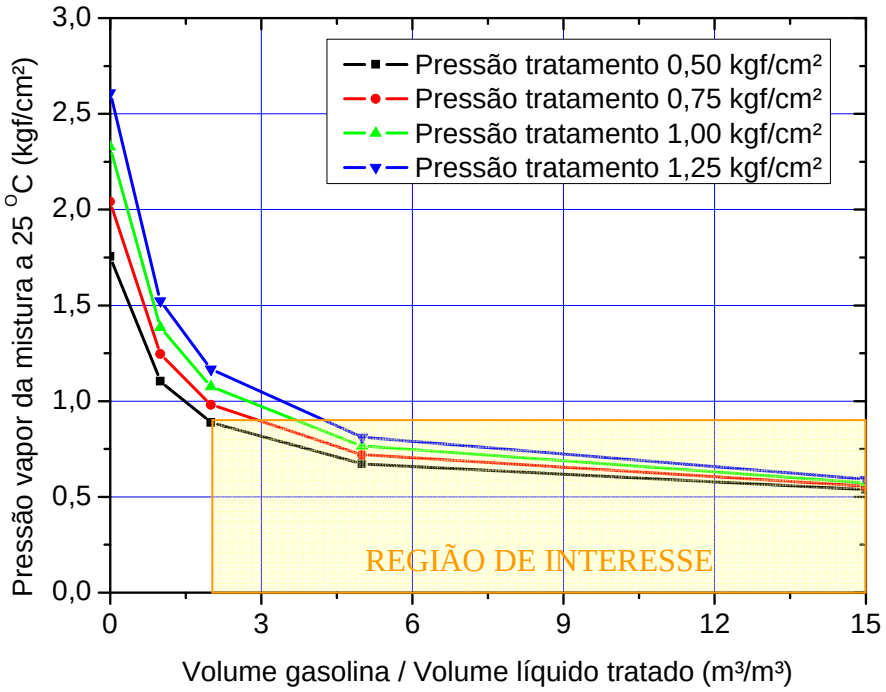

Figura 4.1.5 – Pressão de vapor da mistura de líquido efluente do sistema em gasolina, com o vaso a 20°C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura

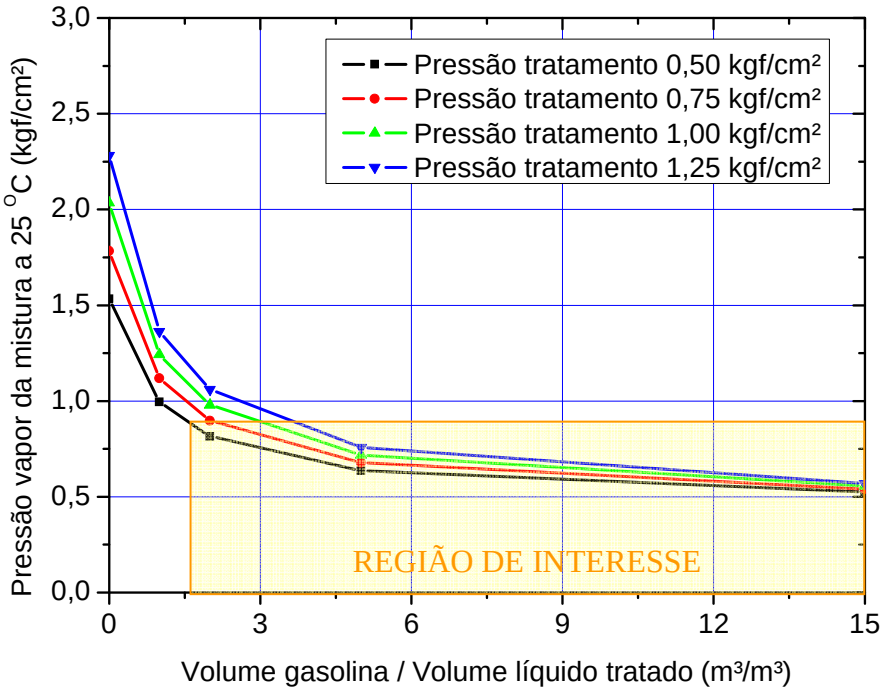

Figura 4.1.6 – Pressão de vapor da mistura de líquido efluente do sistema em gasolina, com o vaso a 25°C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura

Analisando os gráficos das Figuras 4.1.2 a 4.1.6, observa-se que aumentando o volume de gasolina para cada volume de produto do fundo do V-5801, a pressão de vapor a 25°C da mistura final diminui. Este comportamento é o esperado, já que a elevação da pressão de vapor da mistura é causada pela maior proporção de componentes leves presentes no produto efluente do fundo do vaso (quanto menor a concentração de produto do fundo do vaso na mistura, menor a incorporação relativa de componentes leves nesta e menor a elevação da pressão de vapor da mistura).

Análise das mesmas Figuras mostra que a diminuição da pressão do V-5801 causa diminuição da pressão de vapor a 25°C da mistura. Este comportamento também é o esperado já que diminuindo a pressão do vaso diminui a concentração de componentes leves na fase líquida e consequentemente na mistura final.

Análise das Figuras 4.1.2 a 4.1.6 também mostra que o aumento da temperatura de operação do vaso V-5801 causa diminuição da pressão de vapor a 25°C da mistura do produto efluente do sistema com gasolina. Este comportamento também é o esperado porque o aumento da temperatura causa maior evaporação de leves da fase líquida, portanto menor concentração de componentes leves na corrente de fundo do vaso e na mistura final.

Resumindo, a pressão de vapor a 25°C da mistura da corrente efluente líquida do sistema de tratamento com gasolina diminui com o aumento da proporção de gasolina na mistura, com a diminuição da pressão de operação do V-5801 e com o aumento da temperatura de operação do vaso.

Para cada uma das 20 simulações realizadas, a corrente do topo do vaso foi misturada em quantidades molares 0, 1, 2, 5 e 15 vezes maiores de GLP puro. Para cada uma destas misturas foi calculado o resíduo de evaporação. Com os resultados encontrados foram traçados os gráficos das Figuras 4.1.7 a 4.1.11 onde são mostrados os resíduos de evaporação das misturas da corrente efluente do topo do vaso V-5801 com GLP em função da pressão, da temperatura e da proporção da mistura. Nestes gráficos as escalas foram padronizadas para facilitar a comparação dos resultados entre as temperaturas de operação simuladas.

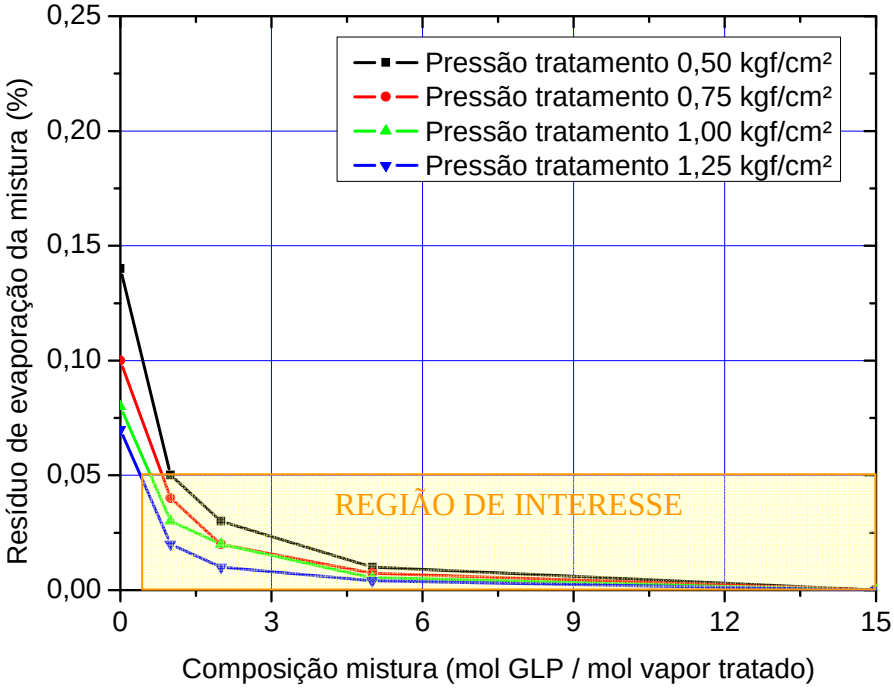

Figura 4.1.7 – Resíduo de evaporação ASTM D2158 da mistura de vapor efluente do sistema em GLP, com vaso a 5°C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura

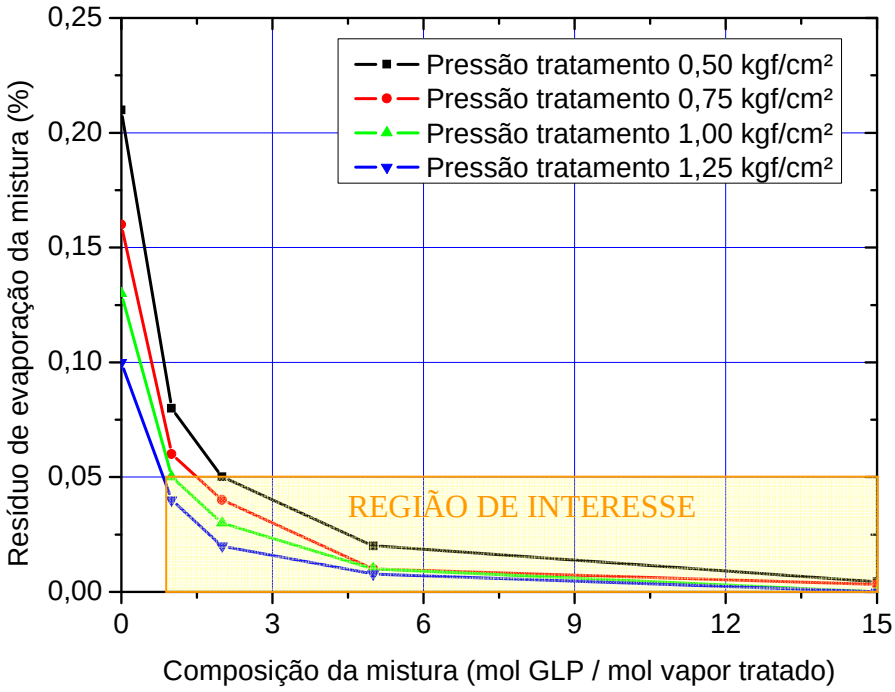

Figura 4.1.8 – Resíduo de evaporação ASTM D2158 da mistura de vapor efluente do sistema em GLP, com vaso a 10°C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura

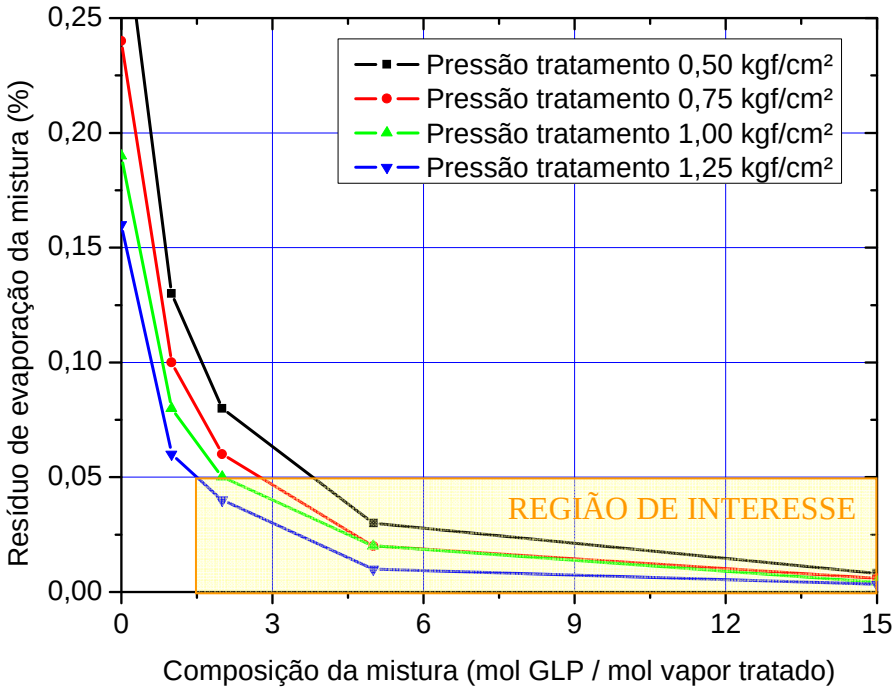

Figura 4.1.9 – Resíduo de evaporação ASTM D2158 da mistura de vapor efluente do sistema em GLP, com vaso a 15°C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura

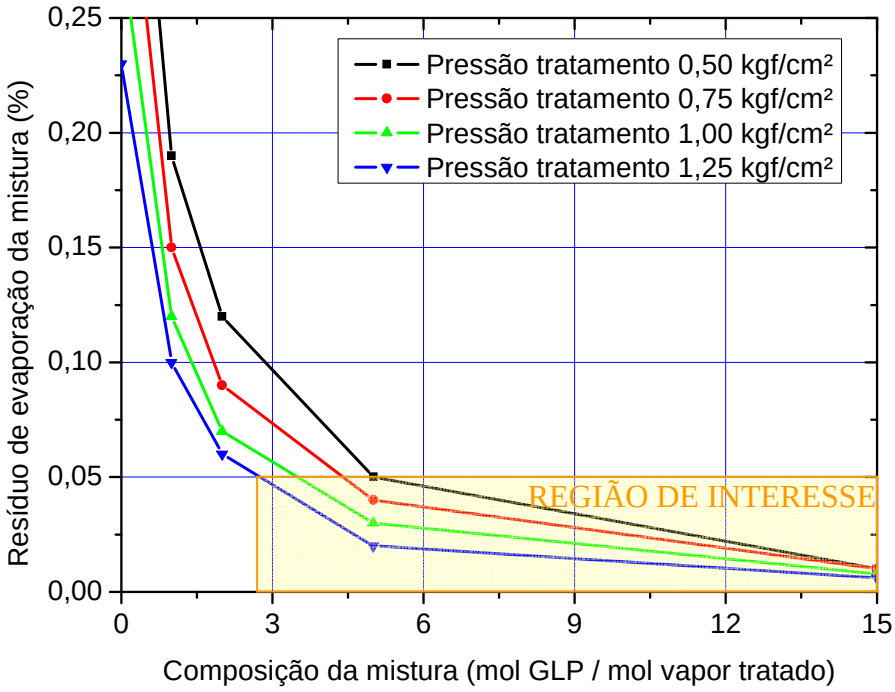

Figura 4.1.10 – Resíduo de evaporação ASTM D2158 da mistura de vapor efluente do sistema em GLP, com vaso a 20°C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura

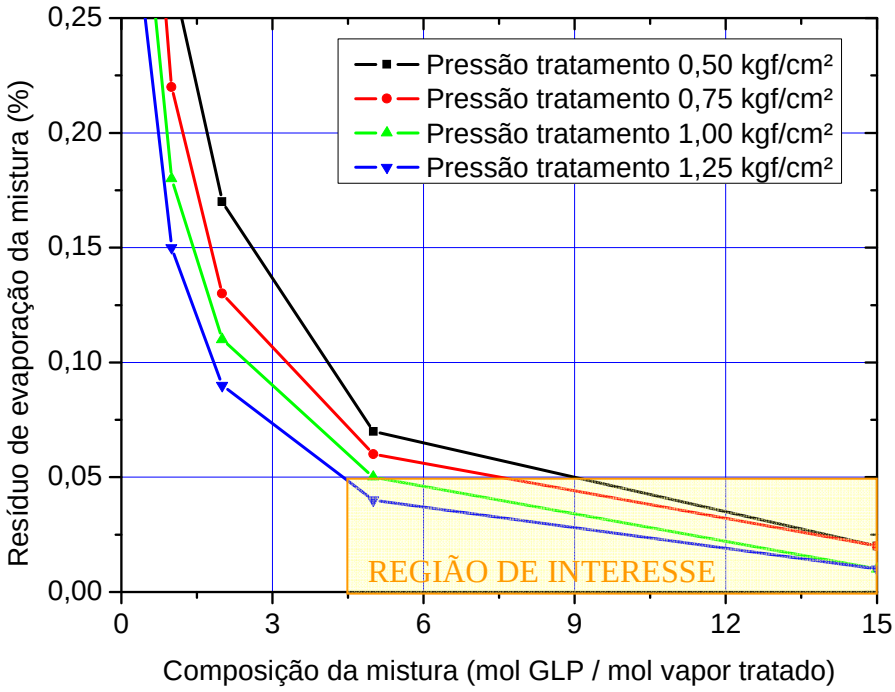

Figura 4.1.11 – Resíduo de evaporação ASTM D2158 da mistura de vapor efluente do sistema em GLP, com vaso a 25°C, em função da pressão do V-5801 e da proporção da mistura

Analisando os gráficos mostrados nas Figuras 4.1.7 a 4.1.11, observa-se que o aumento da proporção entre volume de GLP e volume de produto efluente do topo do vaso V-5801 na mistura, causa diminuição do resíduo de evaporação desta mistura. Este comportamento é o esperado, pois o resíduo de evaporação é causado pelos componentes pesados existentes no produto efluente do topo do vaso. Quanto maior o volume de GLP misturado a volume unitário de produto do topo do vaso, menor será a proporção de componentes pesados na mistura e, consequentemente menor o resíduo de evaporação.

Análise das mesmas Figuras mostra que quanto maior a pressão de operação do vaso V-5801, menor é o resíduo de evaporação. Este comportamento também é o esperado, já que quanto maior a pressão do vaso, menor é a proporção de componentes pesados que evapora, diminuindo a proporção de componentes pesados na fase vapor e o resíduo de evaporação da mistura desta corrente com GLP.

Por fim, análise das Figuras 4.1.7 a 4.1.11 mostra que aumentando a temperatura do vaso V-5801, aumenta o resíduo de evaporação da mistura da corrente efluente do topo do vaso com GLP. Este comportamento é o esperado já que o aumento da temperatura do vaso causa aumento da proporção de componentes pesados que evapora, aumentando a concentração de componentes pesados na mistura final e consequentemente seu resíduo de evaporação.

Resumindo, o resíduo de evaporação da mistura da corrente efluente vapor do sistema de tratamento com GLP diminui com o aumento da proporção de GLP na mistura, com o aumento da pressão de operação do V-5801 e com a diminuição da temperatura de operação do vaso.

As proporções das misturas entre gasolina ou GLP com os produtos efluentes do sistema de tratamento necessárias para que as misturas atinjam os valores das propriedades que garantam a segurança das operações e o atendimento à legislação de qualidade, podem ser obtidas nos gráficos das Figuras 4.1.2 a 4.1.11. As proporções da mistura do líquido efluente do V-5801 com gasolina para que a mistura possua pressão de vapor de 0,9 kgf/cm² absolutos a 25 °C foram obtidas dos gráficos das Figuras 4.1.2 a 4.1.6, para temperatura de trabalho do vaso V-5801 de 5, 10, 15, 20 e 25 °C, respectivamente. As proporções da mistura do vapor efluente do topo do V-5801 com GLP para que a mistura possua resíduo de evaporação de 0,05% em volume foram obtidas dos gráficos das Figuras 4.1.7 a 4.1.11, para temperatura de

trabalho do vaso de 5, 10, 15, 20 e 25 °C, respectivamente. Estes valores de proporção das misturas estão registrados nas Tabelas 4.1.3 e 4.1.4.

Tabela 4.1.3 – Resultados principais da simulação da mistura da corrente efluente do fundo do vaso em gasolina

MISTURA DO LÍQUIDO TRATADO EM UM VASO FLASH COM COMPOSIÇÃO LEVE EM GASOLINA					
PRESSÃO DE OPERAÇÃO	TEMPERATURA DE OPERAÇÃO	PROPORÇÃO VOLUMÉTRICA DA CORRENTE EFLUENTE DO FUNDO DO VASO	VOLUME DE GASOLINA PARA ATINGIR MISTURA COM PRESSÃO DE BOLHA A 25°C DE 0,9 kgf/cm²	VOLUME DE GASOLINA NECESSÁRIO PARA DILUIR CORRENTE DO FUNDO DO VASO	VOLUME DISPONÍVEL/ VOLUME NECESSÁRIO
(kgf/cm²)	(°C)	(m³ PROD. FUNDO VASO/m³ INTERFACE)	(m³ GASOLINA/m³ PROD. FUNDO VASO)	(m³)	(m³/m³)
0,50	5	0,70	4,0	50184	0,6
	10	0,64	3,5	40383	0,7
	15	0,60	2,5	26820	1,1
	20	0,56	1,7	17136	1,8
	25	0,53	1,4	13406	2,2
0,75	5	0,76	5,5	75240	0,4
	10	0,69	4,0	49968	0,6
	15	0,64	3,0	34506	0,9
	20	0,60	2,5	26775	1,1
	25	0,56	2,0	20196	1,5
1,00	5	0,82	6,5	96291	0,3
	10	0,75	5,0	67410	0,4
	15	0,69	3,5	43155	0,7
	20	0,63	3,0	34182	0,9
	25	0,59	2,7	28723	1,0
1,25	5	0,89	8,0	127440	0,2
	10	0,80	6,0	86832	0,3
	15	0,73	4,5	59373	0,5
	20	0,67	3,5	42399	0,7
	25	0,62	3,2	35942	0,8

Conhecidas as proporções necessárias para efetuar as misturas dos produtos gerados no sistema de interface, é possível verificar se os volumes de gasolina e GLP recebidos mensalmente e que estão disponíveis para serem misturados, são suficientes para misturar todos os volumes de produtos gerados no sistema de tratamento. Para efetuar os cálculos que fornecem a proporção entre os volumes disponíveis e os necessários de gasolina e GLP, é preciso conhecer os volumes dos produtos efluentes, líquido e vapor, que cada unidade de volume de interface gera nas diversas combinações de operação simuladas. Estes volumes foram calculados pelo simulador e foram registrados nas Tabelas 4.1.3 e 4.1.4.

Tabela 4.1.4 – Resultados principais da simulação da mistura da corrente efluente do topo do vaso em GLP. Os volumes do topo do vaso são os do líquido condensado

MISTURA DO VAPOR TRATADO EM UM VASO FLASH COM COMPOSIÇÃO LEVE EM GLP					
PRESSÃO	TEMPERATURA	PROPORÇÃO VOLUMÉTRICA DA CORRENTE EFLUENTE DO TOPO DO VASO	VOLUME DE GLP PARA ATINGIR MISTURA COM RESIDUO 0,05%	VOLUME DE GLP NECESSÁRIO PARA DILUIR CORRENTE DO TOPO DO VASO	VOLUME DISPONÍVEL/ VOLUME NECESSÁRIO
(kgf/cm²)	(°C)	(m³ PROD. TOPO VASO/m³ INTERFACE)	(m³ GLP/m³ PROD. TOPO VASO)	(m³)	(m³/m³)
0,50	5	0,30	1,0	5454	5,5
	10	0,36	2,0	12924	2,3
	15	0,40	3,5	25452	1,2
	20	0,44	5,0	39600	0,8
	25	0,47	8,0	67392	0,4
0,75	5	0,24	0,8	3456	8,7
	10	0,31	1,2	6610	4,5
	15	0,36	2,6	16895	1,8
	20	0,41	4,0	29160	1,0
	25	0,44	6,7	52943	0,6
1,00	5	0,18	0,6	1912	15,7
	10	0,25	1,0	4518	6,6
	15	0,32	2,0	11340	2,6
	20	0,37	3,0	19818	1,5
	25	0,41	5,3	39019	0,8
1,25	5	0,12	0,4	828	36,2
	10	0,20	0,7	2470	12,1
	15	0,27	1,2	5767	5,2
	20	0,33	2,4	14126	2,1
	25	0,38	3,8	25718	1,2

Utilizando os volumes mensais estabelecidos nas premissas, geração de 4500 m³ de interface, e disponibilidade de 12600 m³ de GLP e 30000 m³ de gasolina para mistura, é possível calcular os volumes de produtos necessários para misturar os volumes das correntes geradas no tratamento de 4500 m³ de interface. O volume de GLP necessário é a multiplicação do volume de interface gerada, pela proporção em que o produto efluente do topo do vaso deve ser misturado (m³ GLP/m³ efluente), pela fração de efluente de topo gerado por m³ de interface tratada e por 4 (coeficiente de segurança global). O volume necessário de gasolina é calculado de forma semelhante. Portanto, as proporções dos volumes disponíveis e necessários para misturar os efluentes, líquido e vapor, do V-5801 nas várias condições operacionais simuladas podem ser calculadas:

$$\left.\frac{V_{disp.}}{V_{necess.}}\right|_{gasolina} = \frac{30000}{4500.4.A.(\%V)_{liq.}}, \tag{6}$$

$$\left.\frac{V_{disp.}}{V_{necess.}}\right|_{GLP} = \frac{12600}{4500.4.B.(\%V)_{GLP}}, \tag{7}$$

onde *A* e *B* são as proporções das misturas de gasolina ou GLP com os efluentes líquido e vapor efluentes do sistema de tratamento, para que estas misturas possuam pressão de vapor de 0,9 kgf/cm² absolutos a 25 °C e resíduo de evaporação de 0,05% respectivamente, obtidas dos gráficos das Figuras 4.1.2 a 4.1.11. *(%V)* são os volumes de efluentes, líquido e vapor (volume do líquido condensado), gerados por unidade de volume de interface processada nas diversas condições operacionais simuladas. As proporções entre os volumes disponíveis e necessários, calculados usando as equações (6) e (7), estão registradas na Tabelas 4.1.3 e 4.1.4.

Com os valores constantes nestas Tabelas foram traçados os gráficos das Figuras 4.1.12 a 4.1.15. Estes gráficos mostram os valores da razão entre o volume disponível e o volume necessário para garantir a segurança nas misturas dos efluentes líquido em gasolina, ou seja, pressão de vapor da mistura de 0,9 kgf/cm², em função da pressão e da temperatura de trabalho do V-5801. Estes gráficos mostram também os valores da razão do volume disponível pelo volume necessário para garantir a qualidade nas misturas dos efluentes de topo em GLP, ou seja, resíduo de evaporação de 0,05% em volume, em função da pressão e da temperatura de trabalho do V-5801.

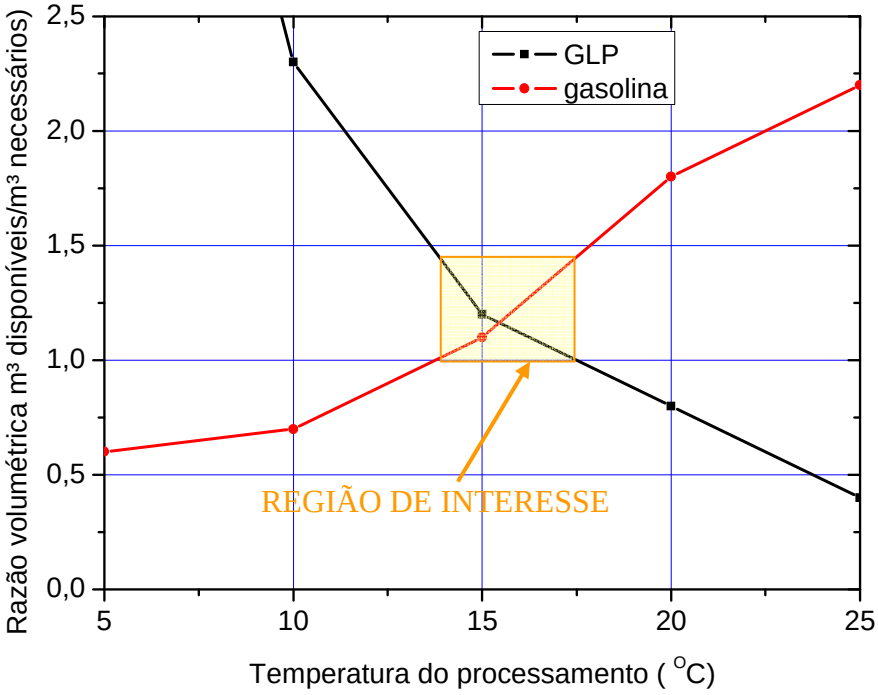

Figura 4.1.12 – Razão volumétrica em função da temperatura de processamento do V-5801 com o vaso operando a 0,5 kgf/cm²

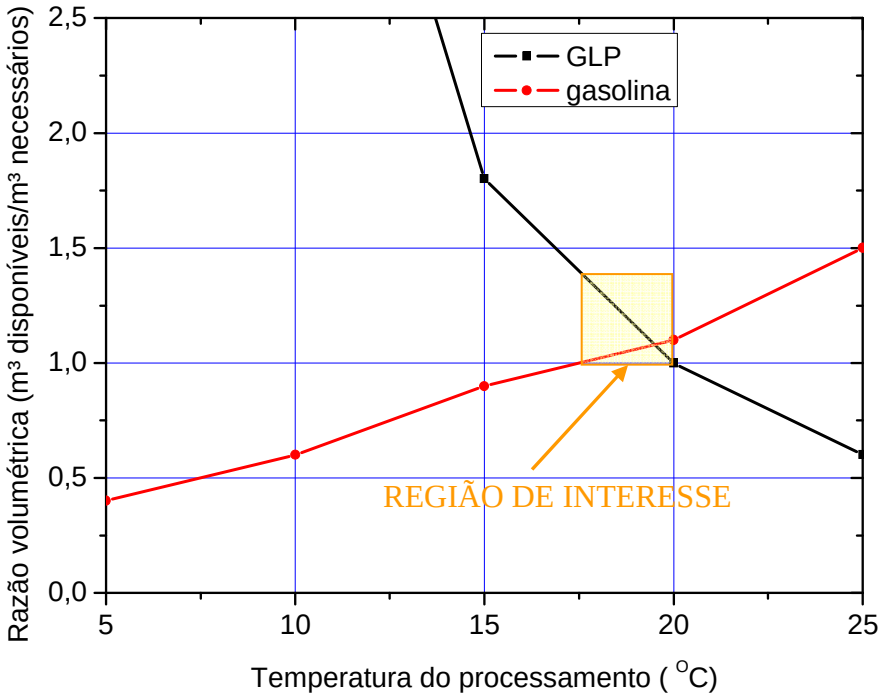

Figura 4.1.13 – Razão volumétrica em função da temperatura de processamento do V-5801 com o vaso operando a 0,75 kgf/cm²

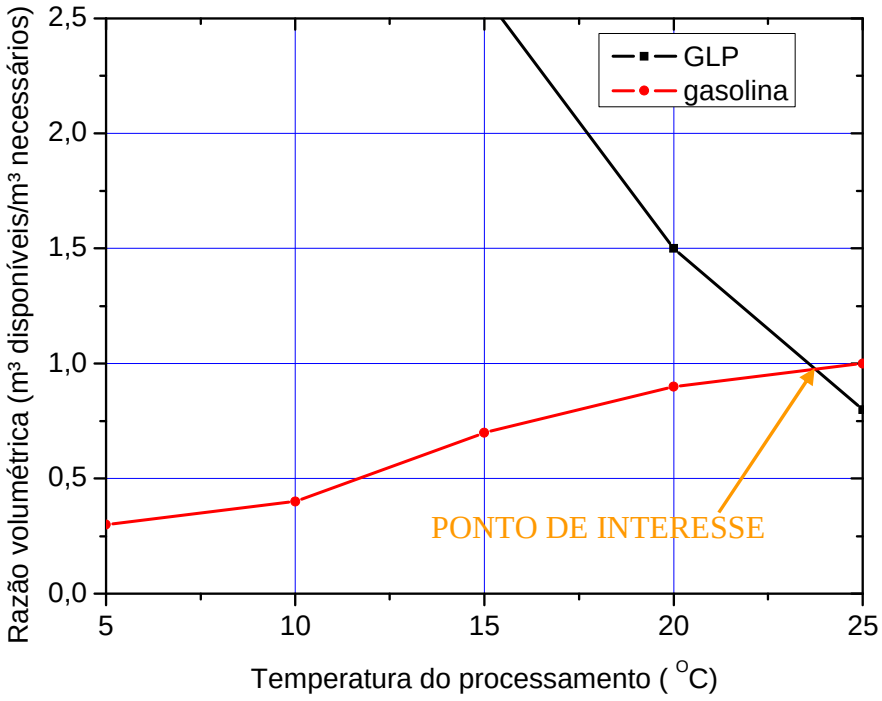

Figura 4.1.14 – Razão volumétrica em função da temperatura de processamento do V-5801 com o vaso operando a 1,0 kgf/cm²

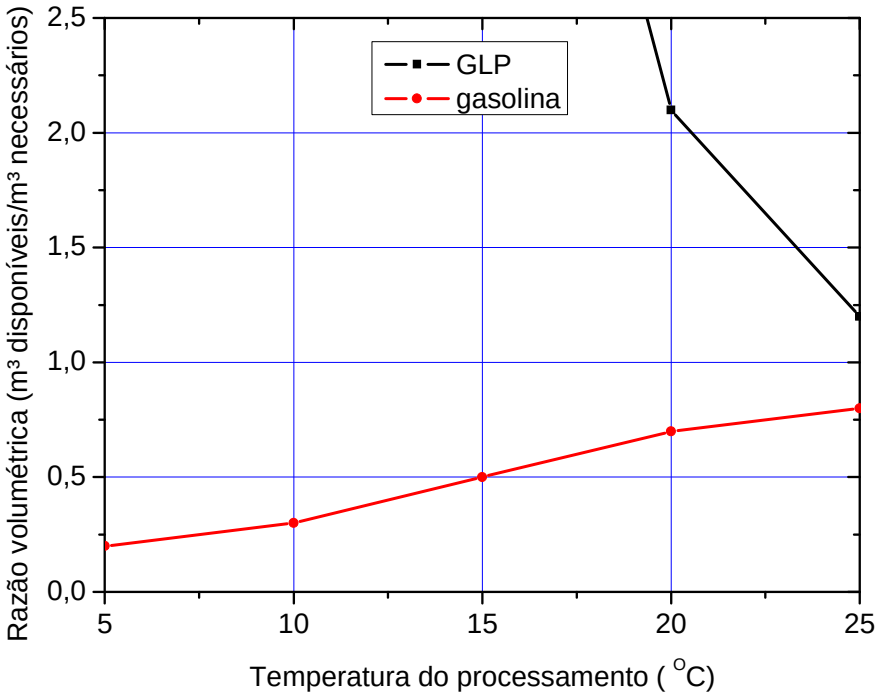

Figura 4.1.15 – Razão volumétrica em função da temperatura de processamento do V-5801 com o vaso operando a 1,25 kgf/cm²

Analisando os resultados mostrados nas Tabelas 4.1.3 e 4.1.4, que foram traçados nos gráficos das Figuras 4.1.12 a 4.1.15, observa-se que a razão volumétrica entre o volume disponível e necessário de gasolina para misturar todo o produto do fundo do vaso V-5801, aumenta com a diminuição da pressão e com o aumento da temperatura de operação do V-5801. Os mesmos resultados mostram que a razão volumétrica entre o volume disponível e o necessário de GLP para misturar todo o produto do topo do vaso V-5801, aumenta com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura do V-5801.

Portanto, os comportamentos das razões volumétricas para misturar os produtos do topo e do fundo do sistema de tratamento em relação às condições de operação do V-5801 são opostos. As condições operacionais que facilitam a mistura do produto do topo do vaso dificultam a mistura do fundo do vaso. Para que os volumes de efluentes gerados, tanto do topo como do fundo do V-5801, possam ser totalmente misturados em produtos puros, tanto a proporção de volumes da mistura com gasolina quanto a proporção com GLP devem ser maiores que 1.

Analisando as Figuras 4.1.12 a 4.1.15 percebe-se que esta condição ocorre em faixas estreitas de temperatura. Para pressão de operação do V-5801 de 0,5 kgf/cm² entre 14 e 17 °C,

para pressão de 0,75 kgf/cm² entre 18 e 20°C e para pressão de 1,0 kgf/cm² para temperatura de 24 °C. Nota-se também que os valores da proporção entre os volumes disponíveis e necessários atingem valores máximos pouco maiores que a unidade (máximo de 1,15 a 0,5 kgf/cm²).

No início do funcionamento do sistema de tratamento na manhã de cada dia, haveria um período transiente até que o regime estacionário fosse atingido. É possível avaliar qualitativamente a magnitude do tempo deste regime transiente observando dados dos testes realizados por RODRIGUES (2005), que encontrou variações de temperatura de aproximadamente 3°C na primeira hora de funcionamento, após serem transferidos aproximadamente 60 m³ de interface ao vaso. Alterada a forma de operação, o inventário de produto dentro do vaso poderia ser bastante inferior aos 60 m³ (imagine-se 10 m³ para fins de raciocínio), e a variação de temperatura poderia ser de 18°C na primeira hora. Mesmo que a temperatura de trabalho do vaso escolhida fosse 5°C, não seria esperado que a temperatura do vaso pudesse aquecer mais de 18°C no período mais frio do dia (fim da noite e madrugada) por troca de calor por convecção natural com o ar ambiente. Raciocinando pelo lado da pressão, se o vaso se aquecesse, sua pressão iria aumentar. O vaso possui 120 m³, dos quais 10 m³ estariam preenchidos pelo líquido e a soma das vazões dos dois compressores é de 700 m³/h. Esta comparação de grandezas indica que o regime transiente no início de cada manhã deve ter duração de ordem de grandeza menor que a hora.

O último quesito a ser verificado é se o sistema atual é capaz de processar os volumes de interface gerados mensalmente no transporte dutoviário durante os períodos de trabalho disponíveis no regime atualmente praticado em Senador Canedo. Esta avaliação foi realizada calculando o volume de efluente na fase vapor que os 4500m³ de interface recebidos mensalmente geram com o volume que os dois compressores existentes (de 350 m³/h de capacidade) podem comprimir. Este último volume é a multiplicação do número de compressores, por sua capacidade e pelo número de dias por mês que o sistema de tratamento pode ser operado no regime de trabalho atual (20 dias por mês). Portanto o número diário de horas que o sistema de tratamento de interfaces deve operar para que todo o volume de interface recebida mensalmente possa ser tratado pode ser calculada por:

$$T_{diário}(h) = \frac{4500.V_{vapor@TeP}}{2.350.20}, \qquad (8)$$

onde $V_{vapor@TeP}$ é o volume de vapor na condição de trabalho do vaso gerado para cada unidade de volume de interface processada.

A equação (8) foi aplicada para as três condições ótimas de operação encontradas (proporção de volumes disponíveis para volumes necessários maiores que a unidade e iguais para as misturas com gasolina e GLP) dos gráficos das Figuras 4.1.12, 4.1.13 e 4.1.14. Encontraram-se tempos diários de operação do sistema de tratamento de 22,2 h/dia para pressão de operação do V-5801 de 0,5 kgf/cm² e temperatura de 15,5°C, tempo de 19,3 h/dia para pressão de 0,75 kgf/cm² e temperatura de 19,5°C e tempo de 17,3 h/dia para pressão de 1,0 kgf/cm² e temperatura de 24,0°C.

Estes resultados mostram que o sistema de tratamento, mesmo operando nas condições ótimas identificadas, que são diferentes das condições usadas no passado (1,2 kgf/cm² e 5°C), não é capaz de processar os volumes de interface gerados no transporte pelo duto no período diário de operação disponível. Este período é de 14,5 h/dia, pois das 16 h/dia existentes das 06h00min às 22h00min deve-se descontar 1 hora diária pela manhã e 0,5 horas diária no final do expediente. Nestes períodos as equipes de operação estão ocupadas em rotinas relacionadas à apropriação de estoques, manutenção da segurança operacional e de preparação dos equipamentos para operar ou para permanecer desligados. É fato interessante a ser observado que esta capacidade insuficiente de processamento do sistema atual havia sido predita pelas equipes operacionais.

Devido à conclusão acima, de que o sistema atual não possui capacidade de processar toda a interface gerada no transporte pelo duto se esta for leve, as simulações com interface média e pesada, que estavam previstas serem realizadas, não foram executadas. Está-se buscando solução eficaz para todas as condições de contorno estipuladas e encontrou-se uma em que tal não ocorre.

4.2. Configuração com dois vasos de “flash” em série

Com o intuito de obter misturas dos produtos efluentes do sistema de tratamento com gasolina e GLP que atendessem às especificações dentro do tempo disponível de operação, um segundo fluxograma, apresentado na Figura 4.2.1, foi proposto. Este novo sistema, constituído essencialmente por dois vasos de separação foi concebido em função de observações práticas. Foi observado que quando bateladas do produto efluente do topo do

vaso de separação existente, depois de condensadas em uma esfera e apresentando resíduo de evaporação alto, foram reenviadas para re-processamento, a fase vapor efluente do vaso apresentou teor zero de resíduo de evaporação neste segundo tratamento.

Observando as Figuras 4.1.12 a 4.1.15, nota-se que seria possível aumentar a relação entre os volumes disponíveis e os necessários, realizando a operação dos vasos em condições distintas de temperatura. Ou seja, o vaso do qual seria retirada a corrente vapor operaria em temperatura baixa e o vaso do qual seria retirada a corrente líquida operaria em temperatura alta.

Nesta configuração a interface é enviada com vazão constante durante o período diário disponível para o V-5801, que trabalha em temperatura baixa o suficiente para que o efluente vapor do topo deste vaso possa ser misturado em quantidades pequenas de GLP, atingindo as condições estabelecidas de resíduo de evaporação na mistura. O efluente vapor do vaso V-5801 é comprimido pelo compressor MC até 13,2 kgf/cm². Este valor de pressão foi adotado como suficiente para deslocar o fluído através do trocador de calor TC-01, de tubulações e de válvulas, atingindo a esfera com a mesma pressão que ela. O efluente líquido do V-5801 é pressurizado pela bomba MB-01, a seguir é aquecido no permutador de calor TC-01 com os gases quentes da descarga do compressor e é enviado para o V-5802. A bomba MB-01 fornece apenas a pressão adicional necessária ao deslocamento entre os vasos, uma vez que os separadores do tipo “flash” (V-5801 e V-5802) operam na mesma pressão. O efluente vapor do topo do V-5802 é enviado para o V-5801. O vaso V-5802 trabalha em temperatura alta o suficiente para que o líquido efluente deste vaso possa ser misturado em quantidades pequenas de gasolina, atingindo as condições estabelecidas da pressão de vapor da mistura.

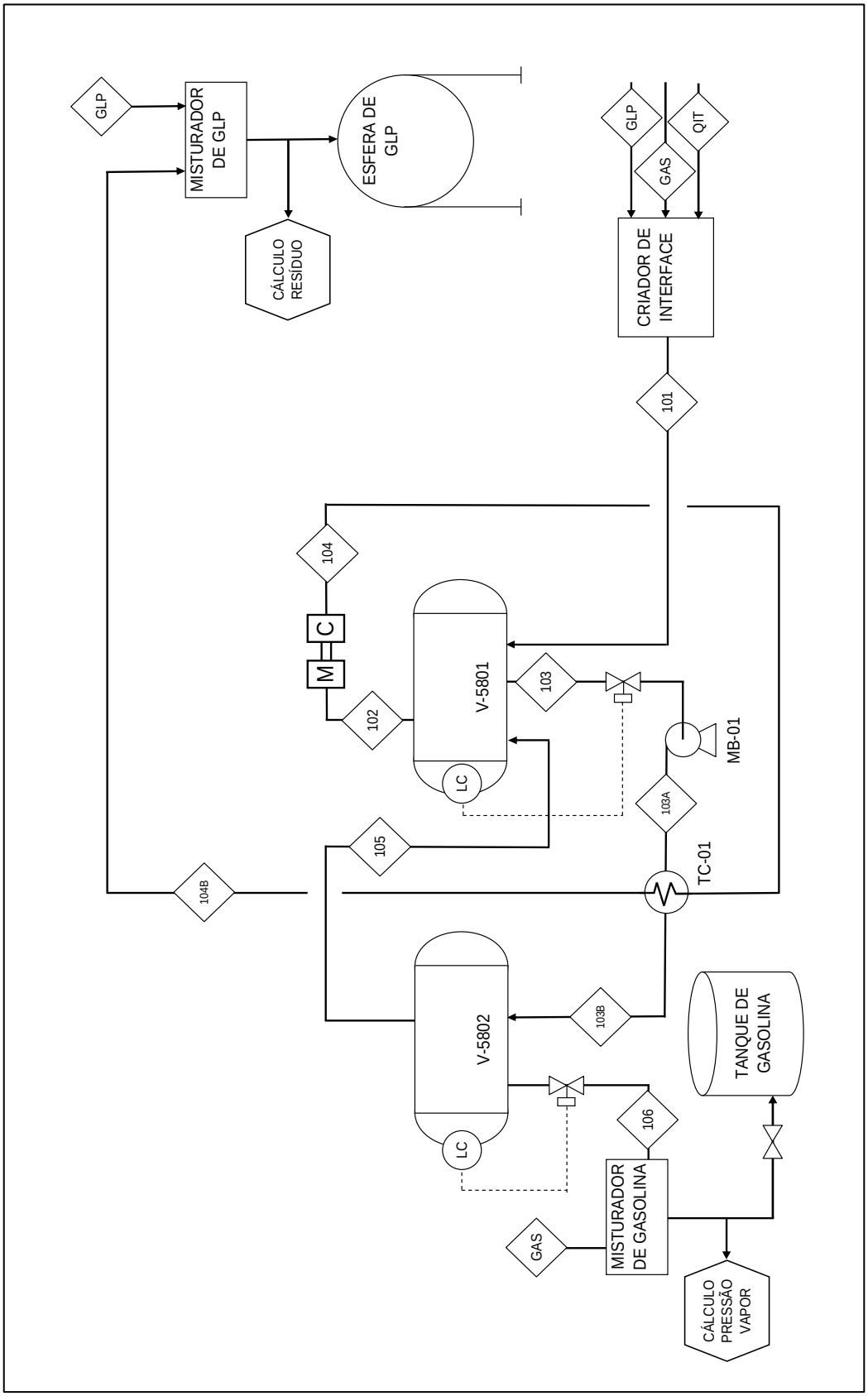

Figura 4.2.1 – Fluxograma da configuração no Petrox da segunda abordagem, incluindo ao sistema de tratamento existente o V-5802 em série com o V-5801 e o trocador de calor TC-01

A configuração mostrada na Figura 4.2.1 foi programada no Petrox com carga de 10 m^3/h de interface e foram executadas simulações e análises semelhantes àquelas realizadas para a primeira abordagem.

Foi utilizada a ferramenta análise de sensibilidade do Petrox para simular o sistema em várias configurações de pressão e de tamanho do trocador de calor, gerando os resultados mostrados nas Tabelas 4.2.1 a 4.2.3, para interface leve, média e pesada respectivamente. Esta ferramenta do Petrox calcula os valores de variáveis escolhidas para valores diferentes de outras, por exemplo, ela pode ser utilizada para calcular o valor da pressão de vapor de determinada corrente para diferentes pressões de operação dos vasos em uma mesma simulação. Nestas análises foi utilizada outra ferramenta disponível no simulador, denominada controlador, para encontrar as proporções necessárias entre os volumes de produtos puros e os volumes de efluentes que propiciam pressão de vapor de 0,9 kgf/cm^2 absolutos a 25°C na mistura com gasolina e resíduo de 0,05% na mistura com GLP. Com isto eliminou-se a necessidade de construção de gráficos semelhantes aos das Figuras de 4.1.2 a 4.1.11 para determinar as proporções necessárias das misturas. Outra modificação foi o uso de unidades volumétricas para cálculo das razões volumétricas em substituição às unidades molares.

Tabela 4.2.1 – Principais resultados da simulação da configuração com dois vasos processando interface leve

ÁREA TC-01	PRESSÃO V-5801	DADOS DO PROCESSO					TAXA MISTURA PARA ENQUADRAR QUALIDADE		VOLUME DISPONÍVEL/ VOLUME NECESSÁRIO		TEMPO PARA TRATAR
		CORRENTE 102			CORRENTE 106		GASOLINA	GLP	GASOLINA	GLP	
		VAZÃO VAPOR @ T e P	TEMP. VAPOR	VAZÃO VAPOR	TEMP. LÍQUIDO	VAZÃO LÍQUIDO					
(m²)	(kgf/cm²)	(m³/h)	(°C)	(m³ líq./h)	(°C)	(m³ líq./h)	(m³ produto puro/m³ efluente processo)	(m³ produto puro/m³ efluente processo)	(m³/m³)	(m³/m³)	(h/dia)
15	1,4	274,7	8,7	2,6	20,5	7,3	4,1	0,8	0,55	3,47	8,83
25	1,4	355,2	11,2	3,3	29,8	6,6	2,7	1,0	0,93	2,10	11,42
35	1,4	397,3	12,8	3,7	35,5	6,2	2,0	1,2	1,32	1,61	12,77
45	1,4	425,7	13,9	4,0	39,9	5,9	1,5	1,3	1,84	1,33	13,68
55	1,4	446,1	14,8	4,2	43,4	5,7	1,3	1,4	2,30	1,16	14,34
15	1,2	318,5	6,9	2,8	19,5	7,2	3,8	0,7	0,62	3,41	10,24
25	1,2	408,0	9,6	3,5	29,4	6,4	2,4	1,0	1,11	2,02	13,11
35	1,2	461,1	11,5	4,0	36,6	5,9	1,6	1,2	1,81	1,46	14,82
45	1,2	492,5	12,7	4,3	41,7	5,7	1,1	1,4	2,68	1,21	15,83
55	1,2	514,4	13,5	4,4	45,8	5,5	0,8	1,5	3,70	1,04	16,53
15	1,0	371,8	4,9	2,9	18,5	7,0	3,4	0,7	0,71	3,33	11,95
25	1,0	471,7	7,8	3,7	29,2	6,2	1,9	1,0	1,42	1,94	15,16
35	1,0	536,0	9,9	4,2	37,9	5,7	1,1	1,2	2,61	1,34	17,23
45	1,0	569,8	11,1	4,5	43,7	5,4	0,7	1,4	4,37	1,10	18,32
55	1,0	592,5	12,0	4,7	48,4	5,2	0,4	1,6	7,93	0,94	19,04
15	0,8	437,7	2,8	3,1	17,4	6,8	3,0	0,7	0,82	3,33	14,07
25	0,8	550,2	5,9	4,0	29,0	6,0	1,5	0,9	1,82	1,87	17,68
35	0,8	625,3	8,2	4,5	39,4	5,4	0,7	1,3	4,30	1,23	20,10
45	0,8	660,7	9,4	4,7	46,0	5,2	0,3	1,5	10,40	1,00	21,24
55	0,8	683,4	10,2	4,9	51,2	5,0	0,1	1,7	44,00	0,86	21,97
15	0,6	521,1	0,5	3,4	16,3	6,6	2,6	0,6	0,99	3,22	16,75
25	0,6	648,6	3,7	4,2	28,9	5,7	1,2	1,0	2,45	1,76	20,85
35	0,6	733,9	6,2	4,7	41,2	5,2	0,3	1,3	10,05	1,13	23,59
45	0,6	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	#VALOR!	######	#######
55	0,6	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	#VALOR!	######	#######

Nas últimas duas linhas, o simulador não encontrou solução. Seu sistema numérico não conseguiu convergir devido à taxa de mistura na gasolina ter se tornado nula

Tabela 4.2.2 – Principais resultados da simulação da configuração com dois vasos processando interface média

ÁREA TC-01	PRESSÃO V-5801	DADOS DO PROCESSO					TAXA MISTURA PARA ENQUADRAR QUALIDADE		VOLUME DISPONÍVEL/ VOLUME NECESSÁRIO		TEMPO PARA TRATAR
		CORRENTE 102			CORRENTE 106		GASOLINA	GLP	GASOLINA	GLP	
		VAZÃO VAPOR @ T e P	TEMP. VAPOR	VAZÃO VAPOR	TEMP. LÍQUIDO	VAZÃO LÍQUIDO					
(m²)	(kgf/cm²)	(m³/h)	(°C)	(m³ líq./h)	(°C)	(m³ líq./h)	(m³ produto puro/m³ efluente processo)	(m³ produto puro/m³ efluente processo)	(m³/m³)	(m³/m³)	(h/dia)
15	1,2	254,9	11,0	2,2	24,8	7,8	2,8	1,4	0,76	2,25	8,19
25	1,2	304,4	12,7	2,6	31,6	7,3	2,0	1,7	1,12	1,63	9,79
35	1,2	327,7	13,5	2,8	35,2	7,1	1,7	1,7	1,38	1,44	10,53
45	1,2	342,1	14,1	2,9	37,6	7,0	1,4	1,8	1,66	1,31	11,00
55	1,2	351,4	14,5	3,0	39,2	6,9	1,3	1,9	1,82	1,22	11,29
15	1,0	301,3	9,2	2,3	24,0	7,6	2,5	1,4	0,87	2,07	9,69
25	1,0	364,2	11,2	2,8	32,6	7,1	1,6	1,7	1,47	1,46	11,71
35	1,0	392,5	12,3	3,1	37,0	6,9	1,2	1,8	2,02	1,29	12,62
45	1,0	410,4	13,0	3,2	40,0	6,7	0,9	2,0	2,65	1,11	13,19
55	1,0	421,9	13,5	3,3	42,0	6,6	0,8	2,0	3,08	1,08	13,56
15	0,8	358,6	7,3	2,5	23,3	7,4	2,1	1,5	1,06	1,86	11,52
25	0,8	436,1	9,7	3,1	33,6	6,9	1,1	1,7	2,14	1,32	14,02
35	0,8	469,6	10,8	3,3	38,8	6,6	0,7	1,9	3,42	1,09	15,09
45	0,8	490,6	11,6	3,5	42,5	6,5	0,6	2,0	4,67	1,00	15,77
55	0,8	504,3	12,2	3,6	45,1	6,4	0,4	2,1	6,89	0,92	16,21
15	0,6	430,8	5,1	2,7	22,6	7,2	1,7	1,4	1,35	1,83	13,85
25	0,6	524,8	7,9	3,3	34,7	6,6	0,7	1,7	3,49	1,21	16,87
35	0,6	563,2	9,1	3,6	40,9	6,4	0,3	2,0	7,48	0,98	18,10
45	0,6	586,7	10,0	3,7	45,2	6,2	0,1	2,1	18,14	0,90	18,86
55	0,6	601,9	10,5	3,8	48,4	6,1	0,0	2,3	183,71	0,79	19,35
15	0,4	524,7	2,8	2,9	21,9	7,0	1,4	1,3	1,75	1,81	16,87
25	0,4	633,5	5,7	3,5	35,5	6,4	0,4	1,8	7,30	1,09	20,36
35	0,4	679,7	7,1	3,8	43,2	6,1	0,0	2,1	424,62	0,88	21,85
45	0,4	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	#VALOR!	######	#######
55	0,4	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	#VALOR!	######	#######

Nas últimas duas linhas, o simulador não encontrou solução. Seu sistema numérico não conseguiu convergir devido à taxa de mistura na gasolina ter se tornado nula

Tabela 4.2.3 – Principais resultados da simulação da configuração com dois vasos processando interface pesada

ÁREA TC-01	PRESSÃO V-5801	DADOS DO PROCESSO					TAXA MISTURA PARA ENQUADRAR QUALIDADE		VOLUME DISPONÍVEL/ VOLUME NECESSÁRIO		TEMPO PARA TRATAR
		CORRENTE 102			CORRENTE 106		GASOLINA	GLP	GASOLINA	GLP	
		VAZÃO VAPOR @ T e P	TEMP. VAPOR	VAZÃO VAPOR	TEMP. LÍQUIDO	VAZÃO LÍQUIDO					
(m²)	(kgf/cm²)	(m³/h)	(°C)	(m³ líq./h)	(°C)	(m³ líq./h)	(m³ produto puro/m³ efluente processo)	(m³ produto puro/m³ efluente processo)	(m³/m³)	(m³/m³)	(h/dia)
15	1,2	162,9	15,1	1,4	26,7	8,6	2,5	2,4	0,76	2,18	5,23
25	1,2	174,8	15,4	1,5	28,6	8,5	2,3	2,5	0,85	1,94	5,62
35	1,2	178,7	15,5	1,5	29,2	8,4	2,3	2,5	0,85	1,90	5,74
45	1,2	180,1	15,6	1,5	29,4	8,4	2,2	2,5	0,88	1,88	5,79
55	1,2	180,5	15,6	1,5	29,5	8,4	2,2	2,5	0,88	1,88	5,80
15	1,0	208,2	13,6	1,6	27,4	8,3	2,1	2,5	0,97	1,78	6,69
25	1,0	225,8	14,2	1,7	30,2	8,2	1,7	2,5	1,16	1,64	7,26
35	1,0	232,8	14,4	1,8	31,4	8,2	1,7	2,6	1,22	1,52	7,48
45	1,0	235,7	14,5	1,8	31,9	8,1	1,7	2,6	1,23	1,50	7,58
55	1,0	236,9	14,5	1,8	32,1	8,1	1,6	2,6	1,28	1,49	7,61
15	0,8	261,7	12,0	1,8	28,0	8,1	1,6	2,6	1,28	1,49	8,41
25	0,8	285,7	12,8	2,0	31,9	8,0	1,3	2,6	1,63	1,36	9,18
35	0,8	296,4	13,2	2,0	33,7	7,9	1,1	2,7	1,90	1,25	9,53
45	0,8	301,5	13,3	2,1	34,5	7,9	1,1	2,7	2,00	1,23	9,69
55	0,8	303,8	13,4	2,1	34,9	7,8	1,1	2,7	2,00	1,22	9,77
15	0,6	324,8	10,2	2,0	28,3	7,9	1,2	2,6	1,76	1,35	10,44
25	0,6	358,6	11,3	2,2	33,6	7,7	0,8	2,7	2,75	1,17	11,53
35	0,6	373,6	11,8	2,3	36,1	7,6	0,6	2,8	3,48	1,07	12,01
45	0,6	381,2	12,1	2,4	37,4	7,6	0,6	2,8	3,94	1,05	12,25
55	0,6	385,2	12,2	2,4	38,1	7,6	0,5	3,0	4,25	0,99	12,38
15	0,4	402,1	8,1	2,2	28,1	7,7	0,8	2,6	2,65	1,25	12,93
25	0,4	450,2	9,5	2,5	35,4	7,5	0,4	2,9	6,05	0,98	14,47
35	0,4	470,1	10,2	2,6	38,7	7,4	0,2	3,0	10,91	0,89	15,11
45	0,4	480,6	10,6	2,6	40,6	7,3	0,1	3,0	19,55	0,87	15,45
55	0,4	486,6	10,8	2,7	41,7	7,3	0,1	3,2	26,18	0,82	15,64

A título de exemplo, os resultados da simulação com interface média, pressão de trabalho dos vasos de 1,2 kgf/cm2 e área do trocador TC-01 de 15 m², estão mostrados nas Tabelas 4.2.4 e 4.2.5.

Tabela 4.2.4 – Resultados da simulação com 2 vasos processando interface média, na pressão de 1,2 kgf/cm² e área do TC-01 de 15 m² - características das correntes

PROPRIEDADE			CORRENTES											
			QIT	GAS	GLP	101	102	103	103A	103B	104	104B	105	106
CORRENTE TOTAL	VAZÃO MOLAR	kmol/h	26,5963	3,8743	52,0267	82,4973	24,8336	72,7159	72,7159	72,7159	24,8336	24,8336	15,0519	57,664
	VAZÃO MÁSSICA	kg/h	3770,87	371,172	2607,65	6749,69	1162,82	6326,95	6326,95	6326,95	1162,82	1162,82	740,129	5586,82
	VAZÃO VOL T,P	m3/h	4,7371	0,4984	4,6715	9,921	254,914	9,0301	9,029	169,454	46,6597	5,6912	161,614	7,8409
	V VOL STD 60F	m3/h	4,7298	0,4973	4,7036	9,9307	2,1697	9,1062	9,1062	9,1062	2,1697	2,1697	1,3453	7,761
	TEMPERATURA	°C	20	20	20	20,5291	11,0436	11,0436	11,09	24,75 53	94,8471	42,3595	24,7554	24,7554
	PRESSÃO	kgf/cm².m	18,9668	18,9668	18,9668	18,9668	1,2	1,2	2,21	1,21	13,2	12,2	1,21	1,21
	PESO MOLECULAR		141,782	95,8025	50,1214	81,8171	46,8246	87,0091	87,0091	87,0091	46,8246	46,8246	49,1719	96,8856
	FR. MOLAR VAPOR.		0	0	0	0	1	0	0	0,207	1	0,0919	1	0
	FR. MOLAR ÁGUA		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ENTALPIA	mmkcal/h	-0,0509	-0,0071	-0,0391	-0,097	0,0813	-0,1232	-0,1229	-0,0147	0,1151	0,0069	0,0551	-0,0698
	GRAU API		45,8115	57,9166	123,488	76,4865	132,27	71,9623	71,9623	71,9623	132,27	132,27	125,446	64,8769
	KUOP		11,6687	11,7032	13,7949	12,492	14,0796	12,3591	12,3591	12,3591	14,0796	14,0796	13,8497	12,1616
	TR (PSEUDO-CRÍTICA)		0,4584	0,533	0,742	0,5884	0,7433	0,5533	0,5534	0,58	0,9625	0,8252	0,7609	0,5519
	TEMP PSCRITIC C		366,417	276,837	121,924	225,961	109,188	240,446	240,446	240,446	109,188	109,188	118,366	266,641
	PR (PSEUDO-CRÍTICA)		0,7738	0,5885	0,4771	0,5614	0,0516	0,0647	0,094	0,065	0,329	0,3059	0,053	0,0687
	PRES PSCRITIC	kgf/cm².m	24,8143	32,9498	40,8898	34,5919	42,2239	33,48	33,48	33,48	42,2239	42,2239	41,3168	31,6207
	PRESSÃO BOLHA	kgf/cm².m	-1,0306	-0,6449	4,9447	2,729	5,3201	1,2	1,203	2,2098	35,6079	12,5965	6,2587	1,21
FASE VAPOR	VAZÃO MOLAR	kmol/h	0	0	0	0	24,8336	0	0	15,0518	24,8336	2,282	15,0519	0
	VAZÃO MÁSSICA	kg/h	0	0	0	0	1162,82	0	0	740,123	1162,82	99,8147	740,129	0
	VAZÃO VOL T,P	m3/h	0	0	0	0	254,914	0	0	161,613	46,6597	3,6711	161,614	0
	V VOL STD VAP	m3/h	0	0	0	0	556,616	0	0	337,367	556,616	51,1478	337,37	0
	PESO MOLECULAR		0	0	0	0	46,8246	0	0	49,1719	46,8246	43,7404	49,1719	0
	MASSA ESP T,P	kg/m³	0	0	0	0	4,5616	0	0	4,5796	24,9214	27,1896	4,5796	0
	FATOR COMPRES		0	0	0	0	0,9514	0	0	0,9536	0,8571	0,7958	0,9536	0
	CALOR ESPECIF	kcal/kmol.C	0	0	0	0	18,2858	0	0	19,7869	23,7219	21,8495	19,7869	0
	CALOR ESPECIF	kcal/kg.C	0	0	0	0	0,3905	0	0	0,4024	0,5066	0,4995	0,4024	0
	VISCOSIDADE	Cp	0	0	0	0	0,0079	0	0	0,0081	0,0102	0,009	0,0081	0
	COND. TÉRMICA	kcal/m.h.C	0	0	0	0	0,0135	0	0	0,0145	0,034	0,0186	0,0145	0
	CP/CV REAL		0	0	0	0	1,1563	0	0	1,1413	1,1953	1,3138	1,1413	0
	CP/CV IDEAL		0	0	0	0	1,1277	0	0	1,1162	1,1035	1,127	1,1162	0
	% MÁSSICA DE ÁGUA		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FASE LÍQUIDA	VAZÃO MOLAR	kmol/h	26,5963	3,8743	52,0267	82,4973	0	72,7159	72,7159	57,6642	0	22,5516	0	57,664
	VAZÃO MÁSSICA	kg/h	3770,87	371,172	2607,65	6749,69	0	6326,95	6326,95	5586,82	0	1063,01	0	5586,82
	VAZÃO VOL T,P	m3/h	4,7371	0,4984	4,6715	9,921	0	9,0301	9,029	7,8409	0	2,0201	0	7,8409
	V VOL STD 60F	m3/h	4,7298	0,4973	4,7036	9,9307	0	9,1062	9,1062	7,761	0	1,9758	0	7,761
	V VOL STD 20C	m3/h	4,75	0,5	4,75	10	0	9,1662	9,1662	7,8074	0	1,9965	0	7,8074
	PESO MOLECULAR		141,782	95,8025	50,1214	81,8171	0	87,0091	87,0091	96,8855	0	47,1367	0	96,8856
	MASSA ESP T,P	kg/m³	796,032	744,741	558,2	680,345	0	700,654	700,736	712,521	0	526,213	0	712,521
	DENS. 60/60		0,798	0,747	0,5549	0,6803	0	0,6955	0,6955	0,7206	0	0,5385	0	0,7206
	DENS. 20/4		0,7939	0,7423	0,549	0,675	0	0,6903	0,6903	0,7156	0	0,5324	0	0,7156
	FATOR COMPRES		0,1433	0,1035	0,0723	0,0966	0	0,0115	0,0167	0,0121	0	0,0443	0	0,0121
	CALOR ESPECIF	kcal/kmol.C	64,7175	45,8753	29,4692	41,7	0	43,1156	43,1137	48,2968	0	30,2236	0	48,2969
	CALOR ESPECIF	kcal/kg.C	0,4565	0,4789	0,588	0,5097	0	0,4955	0,4955	0,4985	0	0,6412	0	0,4985
	VISCOSIDADE	cP	1,0116	0,4785	0,1312	0,3643	0	0,456	0,4558	0,4715	0	0,091	0	0,4715
	VISC DIN. 20C	cP	1,0116	0,4785	0,1312	0,3665	0	0,4099	0,4099	0,4988	0	0,1146	0	0,4988
	VISC CINEMAT.	cSt	1,2708	0,6426	0,2351	0,5355	0	0,6509	0,6504	0,6617	0	0,173	0	0,6617
	VISC CINE 20C	cSt	1,2708	0,6426	0,2351	0,5384	0	0,5919	0,5918	0,6959	0	0,2117	0	0,6959
	COND. TÉRMICA	kcal/m.h.C	0,1104	0,1104	0,0847	0,0971	0	0,0992	0,0999	0,1008	0	0,0453	0	0,1008
	TENSÃO SUPERF	din/cm	27,0777	21,722	10,1953	15,4011	0	17,2447	17,2397	17,256	0	7,4896	0	17,256
	CP/CV REAL		1,1485	1,2655	1,4246	1,2988	0	1,2932	1,2929	1,2595	0	1,4881	0	1,2595
	% MÁSSICA DE ÁGUA		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 4.2.5 – Resultados da simulação com 2 vasos processando interface média, na pressão de 1,2 kgf/cm² e área do TC-01 de 15 m² - características dos equipamentos

MÓDULO			M-01	V-01	V-02	MB-01	TC-01	MC-01
NOME			CRIADOR DE INTERFACE	V-5801	V-5802	MB-01	TC-01	MC-01
TIPO		UNIDADE	MISTURADOR	FLASH ADIAB	FLASH ADIAB	BOMBA	TROCADOR	CENTRÍFUGO
SET TERMODINÂMICO			set/01	set/01	set/01	set/01		set/01
TEMPERATURA		°C	20,5291	11,0436	24,7554			
PRESSÃO ENT.		kgf/cm².m	18,9668	1,21	1,21			
PRESSÃO SAÍDA		kgf/cm².m	18,9668	1,2	1,21			
DELTA P		kgf/cm².m	-1,0332	-1,0232	-1,0332			
CARGA TÉRMICA		MMkcal/h	0	0	0			
FR. MOLAR VAPOR.			0	0,2546	0,207			
FR. MOLAR ÁGUA			0	0	0			
FR. MASS. VAPOR.			0	0,1553	0,117			
FR. VOLUM. VAPOR.			0	0,1924	0,1477			
POTÊNCIA		HP				0,4163		
HEAD		m				14,4221		
EFICIÊNCIA		(%)				80		
PRESSÃO ENT.		kgf/cm².m				1,2		
PRESSÃO SAÍDA		kgf/cm².m				2,21		
TEMP. ENTRADA		°C				11,0436		
TEMP. SAÍDA		°C				11,09		
FR MOLAR VAP ENTRADA						0		
FR MOLAR VAP SAÍDA						0		
DENSIDADE NA ENTRADA						0,7013		
COND.OPERAÇÃO	CARGA TÉRMICA	MMkcal/h					0,1082	
	DTML C	°C					48,0973	
	FATOR CORREÇÃO DTML						1	
	DTML CORRIG.	°C					48,0973	
	PRODUTO U*A	kcal/h.°C					2250,0001	
	U*A FORNECIDO	kcal/h.°C					2250	
	COEF.GLOBAL U	kcal/m².h.°C					150	
	ÁREA TROCA A	m²					15	
FLUIDO QUENTE	SET TERMODINÂMICO						set/01	
	TEMP. ENTRADA	°C					94,8471	
	TEMP. SAÍDA	°C					42,3595	
	PRESSÃO ENT.	kgf/cm².m					13,2	
	PRESSÃO SAÍDA	kgf/cm².m					12,2	
	FR MOLAR VAP ENTRADA						1	
	FR MOLAR VAP SAÍDA						0,0919	
FLUIDO FRIO	SET TERMODINÂMICO						set/01	
	TEMP. ENTRADA	°C					11,09	
	TEMP. SAÍDA	°C					24,7553	
	PRESSÃO ENT.	kgf/cm².m					2,21	
	PRESSÃO SAIDA	kgf/cm².m					1,21	
SUÇÇÃO	TEMPERATURA	°C						11,0436
	PRESSÃO	kgf/cm².m						1,2
	ENTALPIA	MMkcal/h						0,0813
	CP/CV REAL							1,1563
	FATOR COMPRES							0,9514
	VAZÃO VOL T,P	m³/h						254,9135
DESCARGA	TEMPERATURA	°C						94,8471
	PRESSÃO	kgf/cm².m						13,2
	ENTALPIA	MMkcal/h						0,1151
	CP/CV REAL							1,1953
	FATOR COMPRES							0,8571
	VAZÃO VOL T,P	m³/h						46,6597
COND.OPERAÇÃO	VAZÃO MÁSSICA	kg/h						1162,8245
	PESO MOLECULAR							46,8246
	ROTAÇÃO	1/min						
	RAZÃO PD/PS							6,3734
	RAZÃO VD/VS VOL.							0,183
	VAZÃO/ROTAÇÃO M3	m³						
	NO.MACH MÁQUINA							
	NO.REYNOLDS MÁQUINA							
	HEAD POLITROP	kgf.m/kg						9929,78
	EFICIÊNCIA	(%)						80
	POTÊNCIA(GHP)	HP						52,7252
	POTÊNCIA(BHP)	HP						52,7252

Com os dados da Tabela 4.2.1, foram traçados os gráficos das Figuras 4.2.2 a 4.2.6. Nestes são mostrados o tempo de processamento diário e o comportamento da razão entre os volumes disponíveis e os necessários de gasolina e de GLP, para misturar os volumes gerados no sistema de tratamento processando interface leve, em função da área do trocador de calor TC-01 para diversas pressões de operação dos vasos. A interface leve é composta de 57,5 % de GLP, 5% de gasolina e 37,5% de QINTER em volume e as pressões simuladas foram 1,4; 1,2; 1,0; 0,8 e 0,6 kgf/cm².

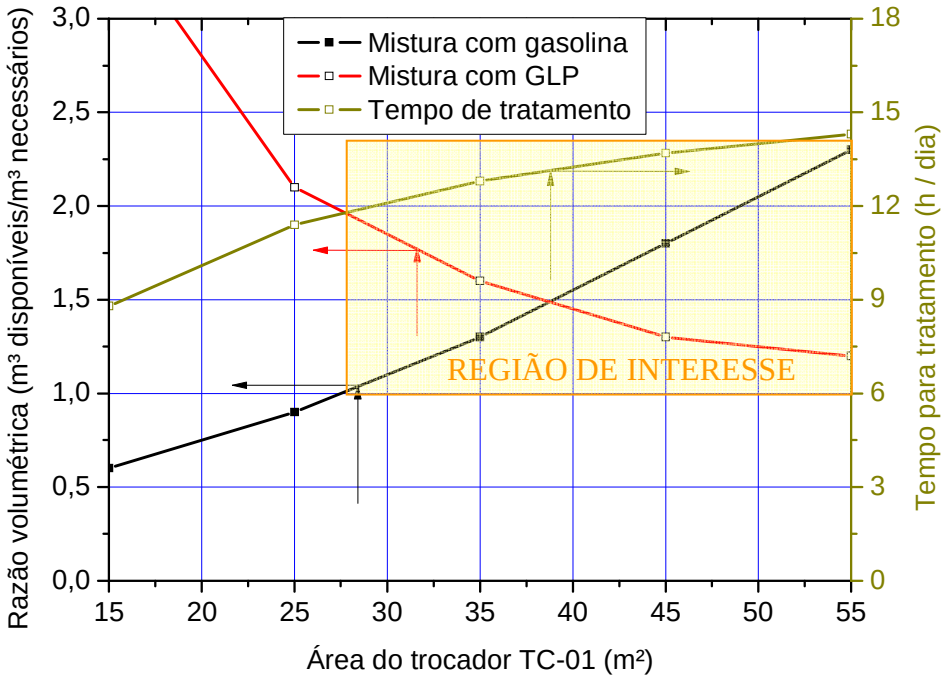

Figura 4.2.2 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,4 kgf/cm² e processando interface leve

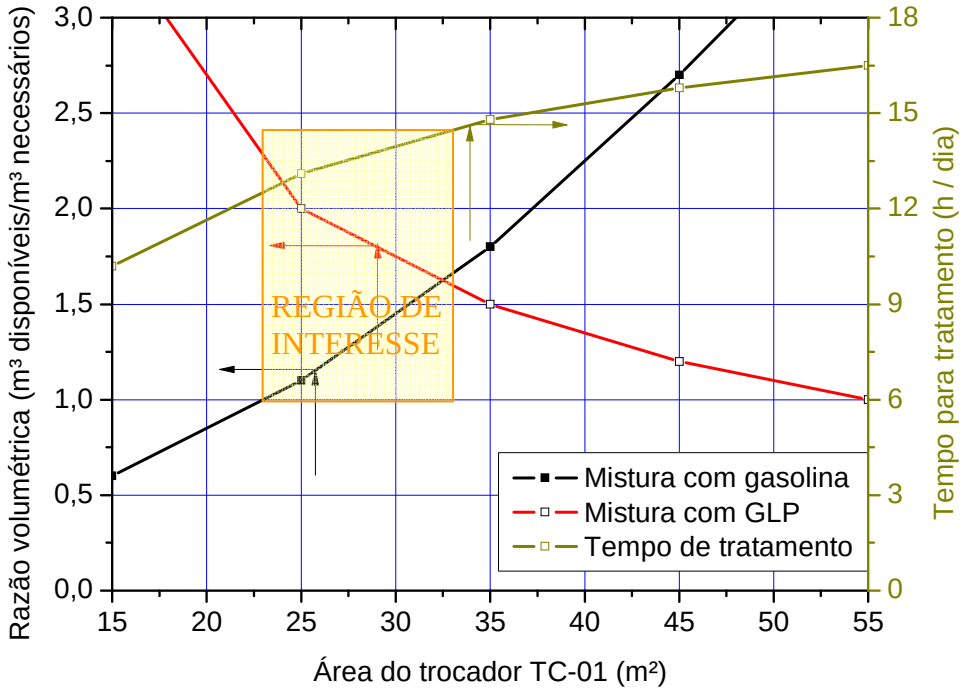

Figura 4.2.3 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² e processando interface leve

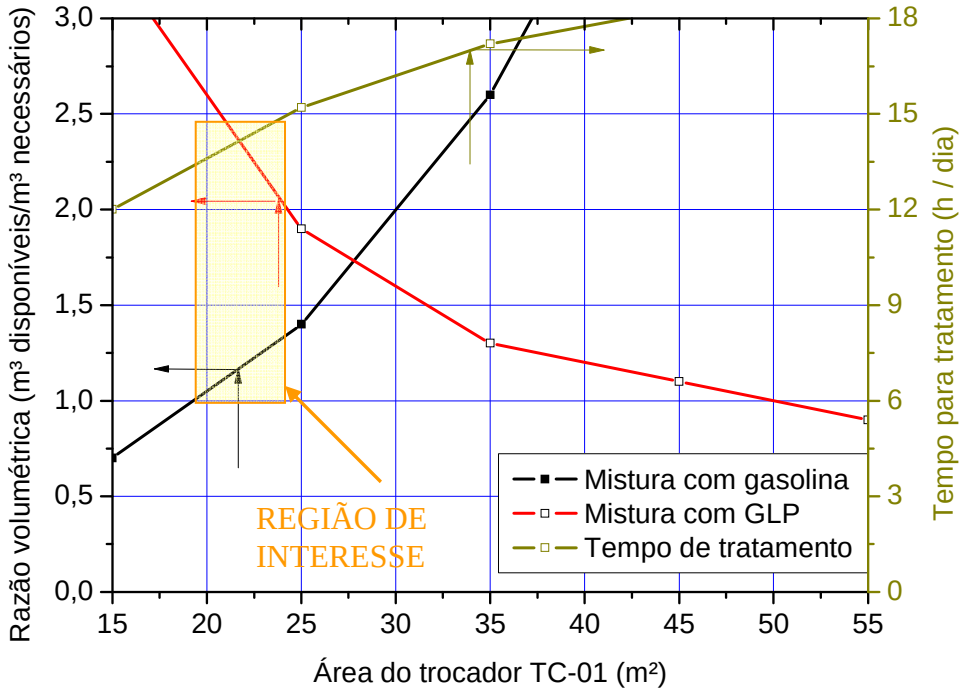

Figura 4.2.4 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² e processando interface leve

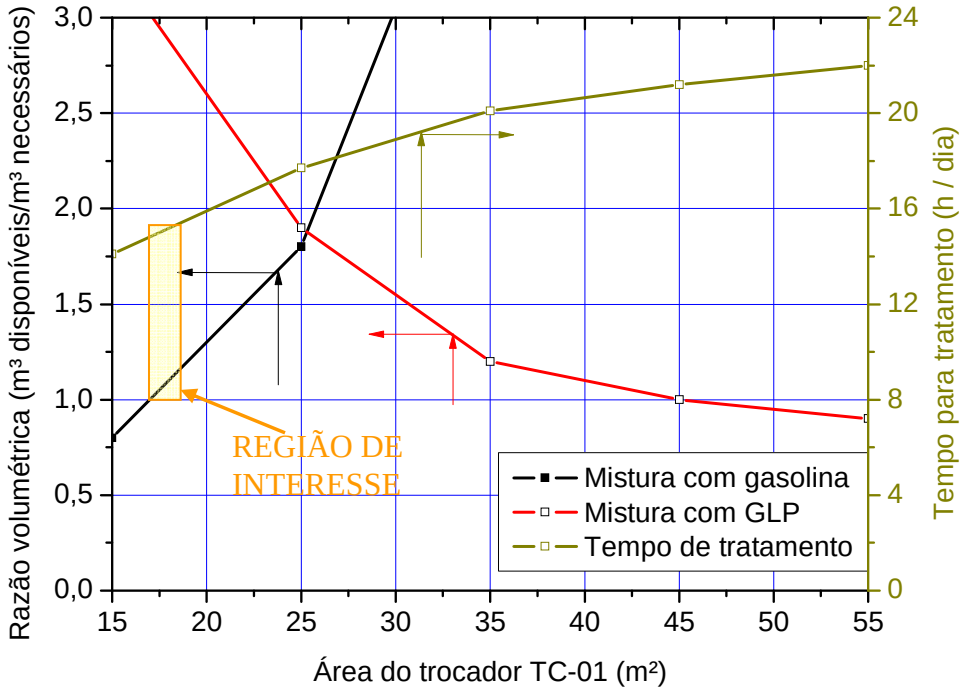

Figura 4.2.5 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² e processando interface leve

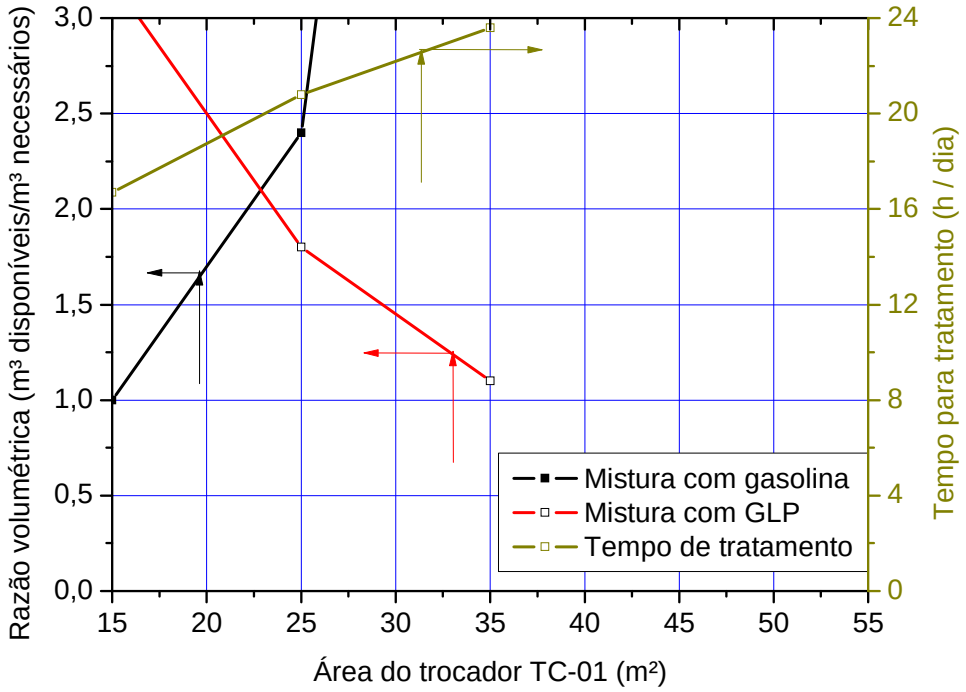

Figura 4.2.6 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² e processando interface leve

Com os dados da Tabela 4.2.2, foram traçados os gráficos das Figuras 4.2.7 a 4.2.11. Estes mostram o tempo de processamento diário e o comportamento da razão entre os volumes disponíveis e os necessários de gasolina e de GLP, para misturar os volumes gerados no sistema de tratamento processando interface média, em função da área do trocador de calor TC-01 para diversas pressões de operação dos vasos. A interface média é composta de 47,5 % de GLP, 5% de gasolina e 47,5% de QINTER em volume e as pressões simuladas foram 1,2; 1,0; 0,8; 0,6 e 0,4 kgf/cm².

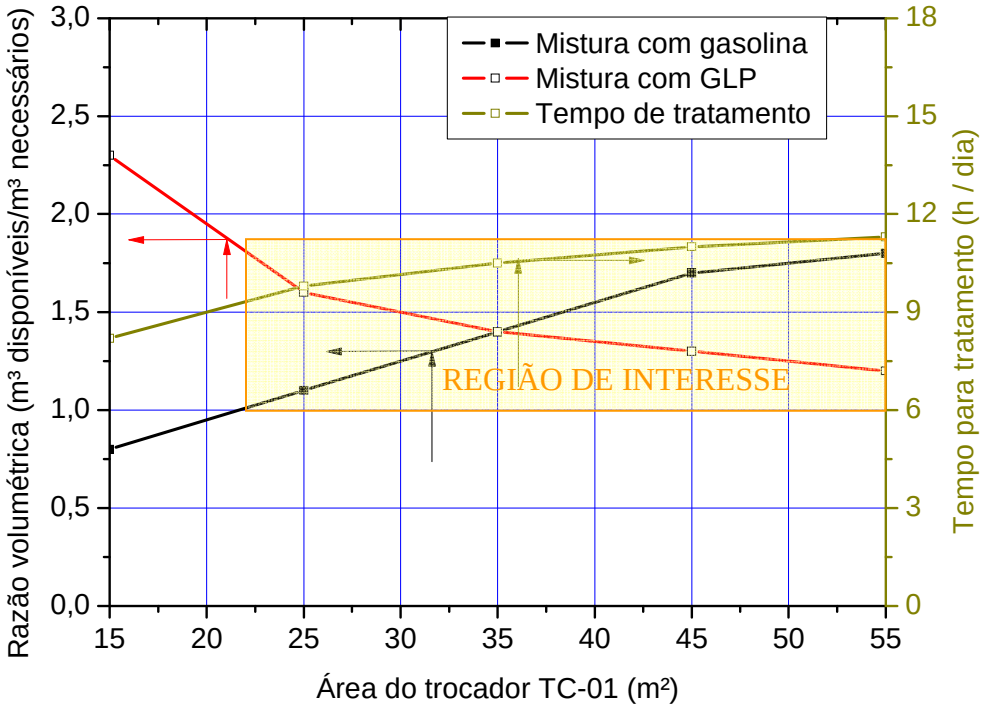

Figura 4.2.7 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² e processando interface média

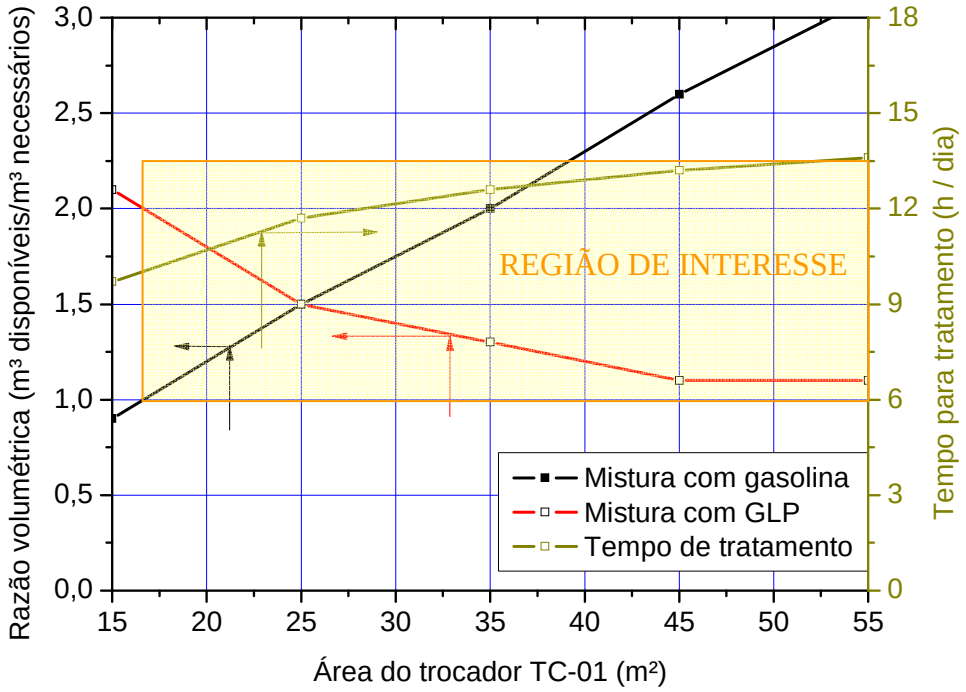

Figura 4.2.8 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² e processando interface média

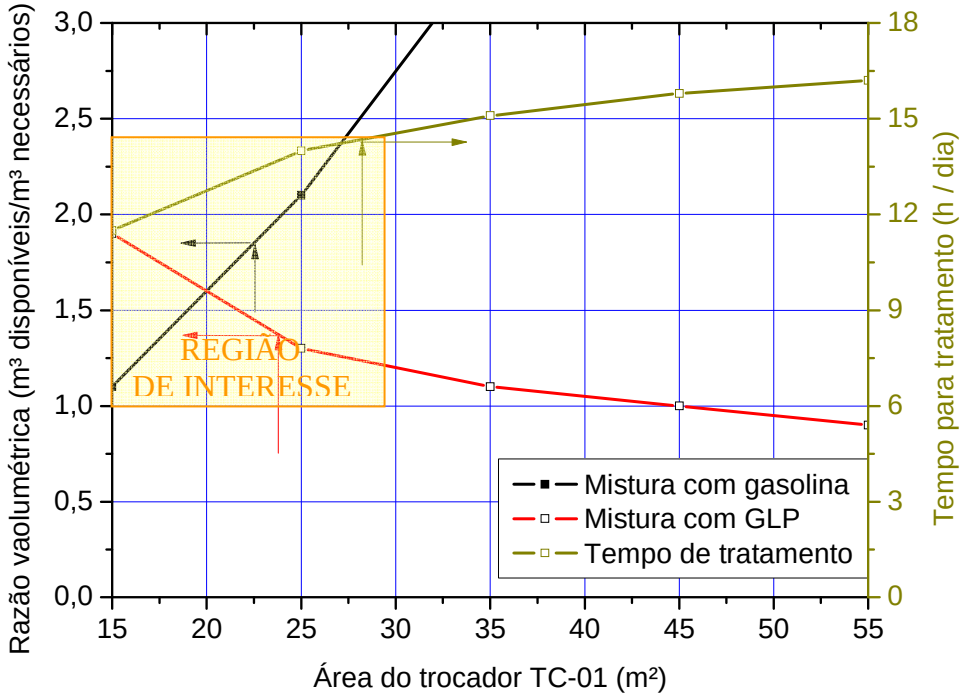

Figura 4.2.9 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² e processando interface média

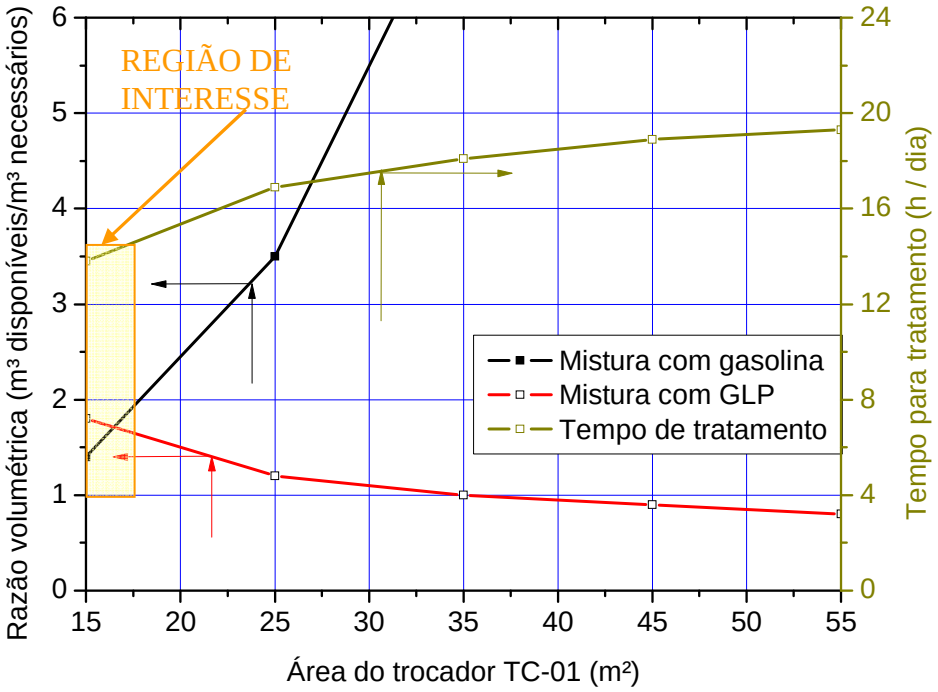

Figura 4.2.10 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² e processando interface média

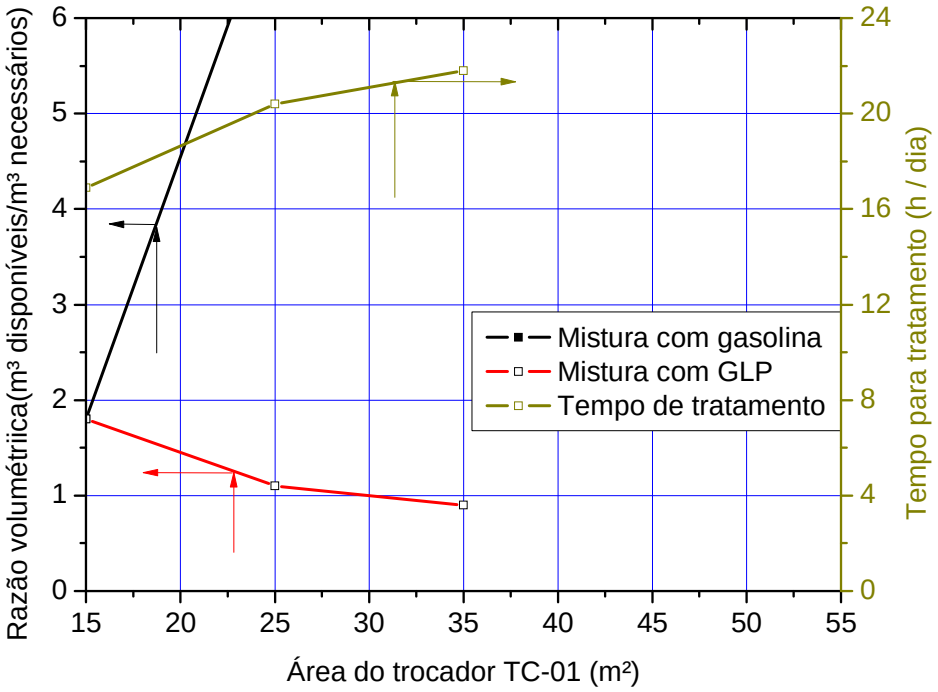

Figura 4.2.11 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,4 kgf/cm² e processando interface média

Com os dados da Tabela 4.2.3, foram traçados os gráficos das Figuras 4.2.12 a 4.2.16. Estes mostram o tempo de processamento diário e o comportamento da razão entre os volumes disponíveis e os necessários de gasolina e de GLP, para misturar os volumes gerados no sistema de tratamento processando interface pesada em função da área do trocador de calor TC-01 para diversas pressões de operação dos vasos. A interface pesada é composta de 37,5 % de GLP, 5% de gasolina e 57,5% de QINTER em volume e as pressões simuladas foram 1,2; 1,0; 0,8: 0,6 e 0,4 kgf/cm².

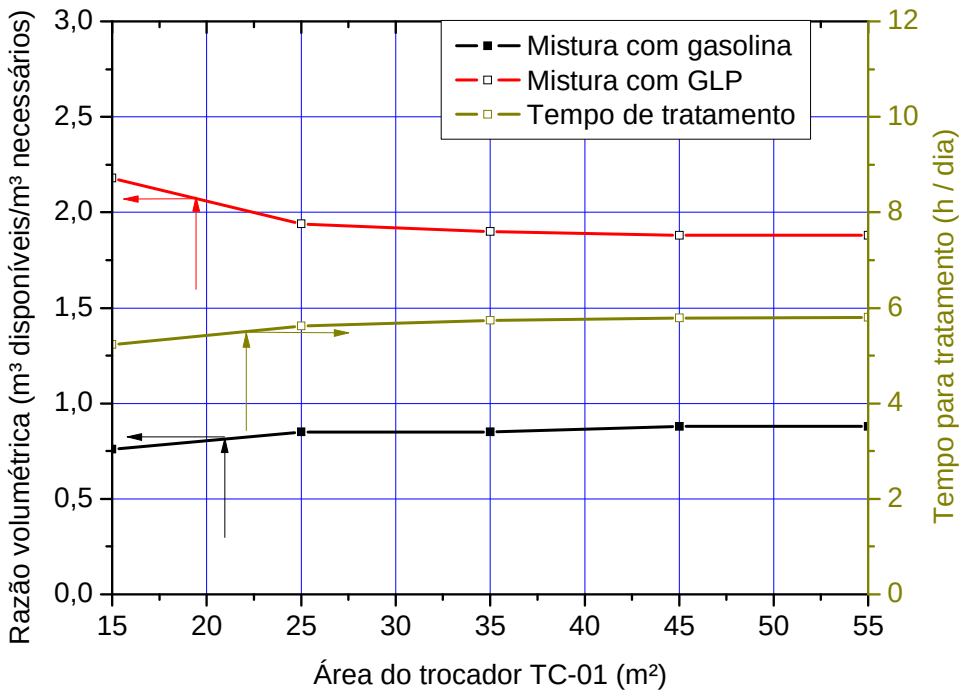

Figura 4.2.12 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² e processando interface pesada

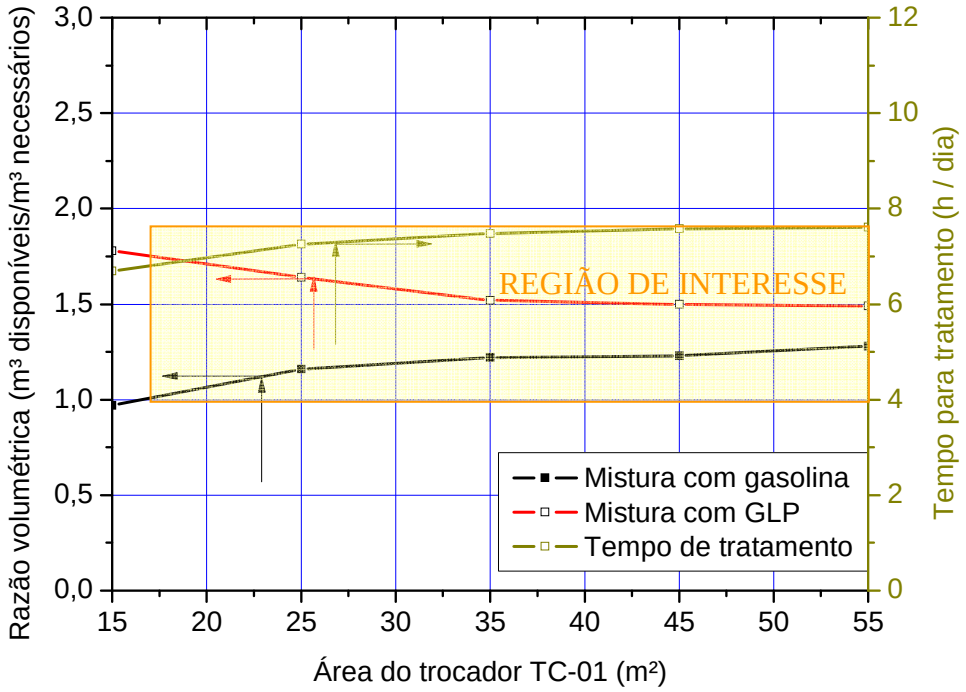

Figura 4.2.13 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² e processando interface pesada

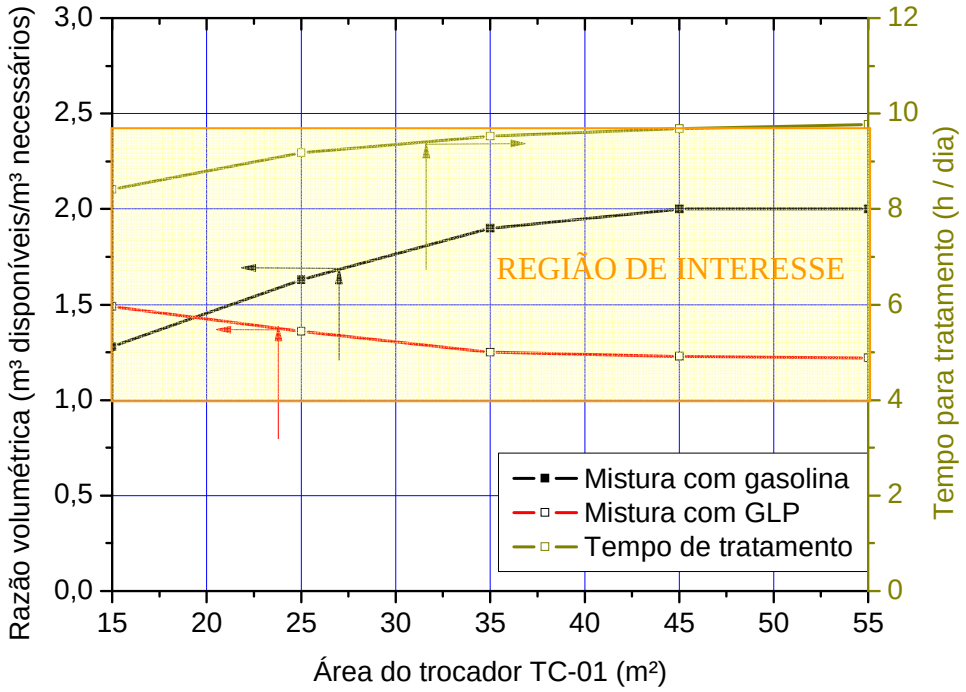

Figura 4.2.14 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² e processando interface pesada

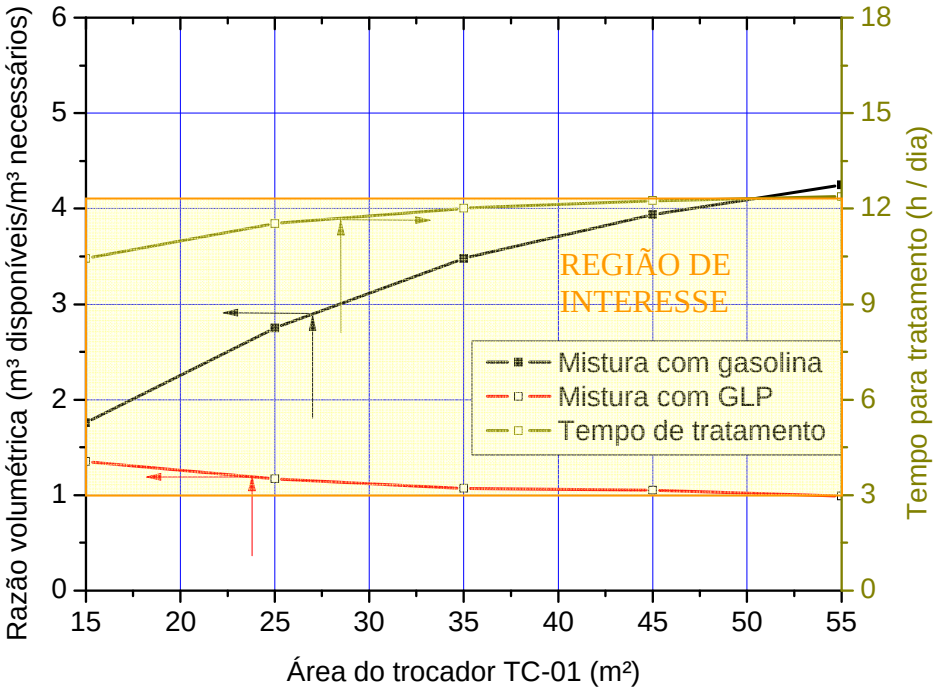

Figura 4.2.15 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² e processando interface pesada

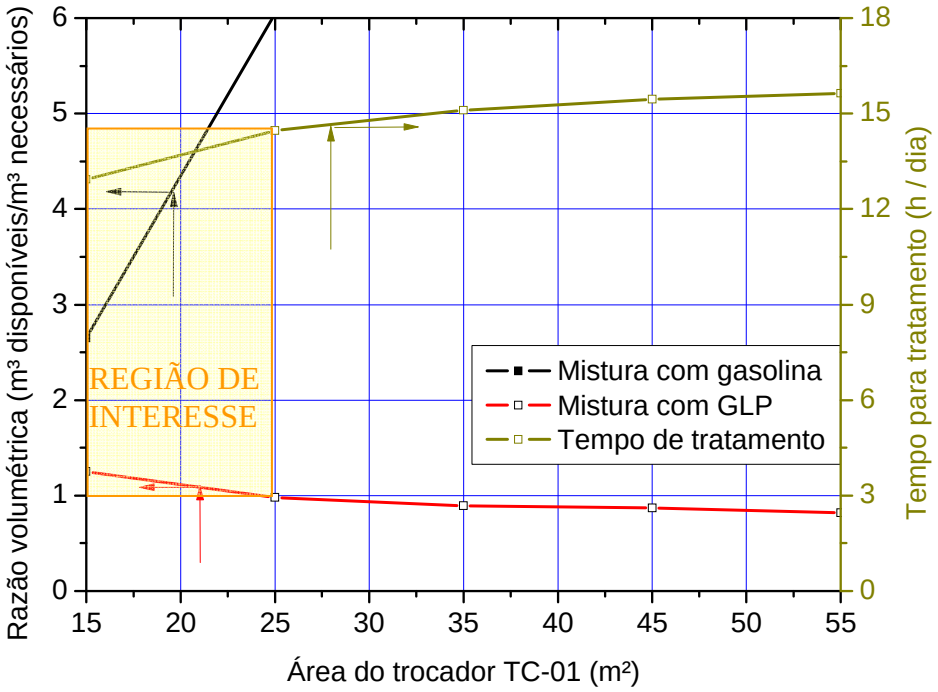

Figura 4.2.16 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,4 kgf/cm² e processando interface pesada

Analisando os gráficos das Figuras 4.2.2 a 4.2.6, referentes a processamento de interface leve (57,5% de GLP, 37,5% de QINTER e 5% de gasolina) no sistema com dois vasos em série, verifica-se que com o sistema operando com pressão entre 1,2 e 1,4 kgf/cm² e com o trocador de calor possuindo área de troca entre 30 e 40 m², é possível tratar todo o volume de interface gerado em tempo ligeiramente menor que as 14,5 h/dia disponíveis e que os volumes disponíveis para mistura são aproximadamente 50% maiores que os necessários.

Análise semelhante foi realizada nos gráficos das Figuras 4.2.7 a 4.2.11, referente a processamento de interface média (47,5% de GLP, 47,5% de QINTER e 5% de gasolina). Ela mostra que operando o sistema em pressão entre 0,6 e 0,8 kgf/cm² e com o trocador de calor com área semelhante (35 a 40 m²), é possível tratar todo o volume de interface gerada em períodos diários variando de 13 a 14,5 h/dia e que os volumes disponíveis para diluição são 50% ou ligeiramente maiores que os necessários.

Analisando os gráficos das Figuras 4.2.12 a 4.2.16, referentes a processamento de interface pesada (37,5% de GLP, 57,5% de QINTER e 5% de gasolina), verifica-se que operando o sistema em pressão entre 0,4 e 0,8 kgf/cm² e com o trocador de calor com área variando entre 20 e 40 m², é possível tratar todo o volume de interface gerada em períodos diários de 9 a 11 h/dia e que os volumes de produtos puros disponíveis para diluição são de 40 a 50% maiores que os necessários.

Analisando novamente as Tabelas 4.2.1 a 4.2.3, verifica-se que a temperatura de operação do V-5801 varia de 6 a 14 °C e a do V-5802 de 17 a 40 °C com o sistema operando nas condições destacadas acima com interfaces leve, média e pesada. Estes níveis de temperatura não exigem emprego de materiais especiais para a confecção dos equipamentos.

Resumindo, com a incorporação de mais um vaso de pressão em série com o V-5801 existente e de um trocador de calor com área de troca de aproximadamente 40 m², aquecendo a corrente de entrada do segundo vaso com o vapor quente da descarga do compressor, é possível tratar todo o volume de interface gerada no transporte dutoviário durante o regime de trabalho atualmente praticado no terminal de Senador Canedo.

Se a interface for leve, a pressão dos vasos terá que ser ajustada para valor entre 1,20 e 1,40 kgf/cm². Se a interface for média ou pesada, a pressão dos vasos terá que ser ajustada para valor entre 0,4 e 0,8 kgf/cm². Com interface leve praticamente todo o tempo de trabalho diário disponível terá que ser utilizado para que o sistema de tratamento seja capaz de processar todo o volume de interface gerada. À medida que a interface se torna mais pesada, o

tempo necessário para processar a interface vai diminuindo, atingindo aproximadamente 10 h/dia para interface pesada.

Uma fragilidade desta solução é os produtos efluentes do sistema de tratamento não atenderem as especificações, necessitando serem misturados a gasolina ou GLP para atingir esta conformidade. Esta característica cria a necessidade de operação cuidadosa do sistema para garantir que as misturas em proporções corretas estão sendo feitas à medida que os produtos efluentes do sistema são gerados.

4.3. Configuração com três vasos de "flash" e dois trocadores de calor

Uma terceira abordagem, mostrada no fluxograma da Figura 4.3.1, foi proposta visando minimizar a fragilidade da solução anterior, ou seja, a necessidade de acompanhamento operacional cuidadoso para garantir que as misturas finais atinjam a qualidade requerida.

Nesta configuração foi acrescentado um terceiro vaso de pressão (V-5803), um segundo trocador de calor (TC-02) e um conjunto de válvulas entre o V-5803, o V-5801 e as instalações de armazenamento de GLP do terminal de Senador Canedo.

O V-5801 recebe a interface aquecida pelo trocador de calor TC-02, a corrente vapor do V-5802 e o líquido formado no V-5803 que foi direcionado a ele no conjunto de válvulas DV-01. O V-5801 envia a corrente vapor do topo do vaso para o V-5803 (após passar pelo TC-02) e a corrente líquida do fundo para o V-5802.

O V-5802 recebe a corrente líquida do fundo do V-5801 após ser pressurizada pela bomba MB-01 e aquecida pela corrente vapor do V-5803 no TC-01. A corrente vapor do topo do vaso é reenviada para o V-5801 e a corrente líquida do fundo do vaso enviada para mistura nos tanques de armazenamento de gasolina. Como na configuração anterior, os vasos V-5801 e V-5802 operam na mesma pressão e a bomba MB-01 fornece a pressão adicional para deslocar o produto entre estes vasos.

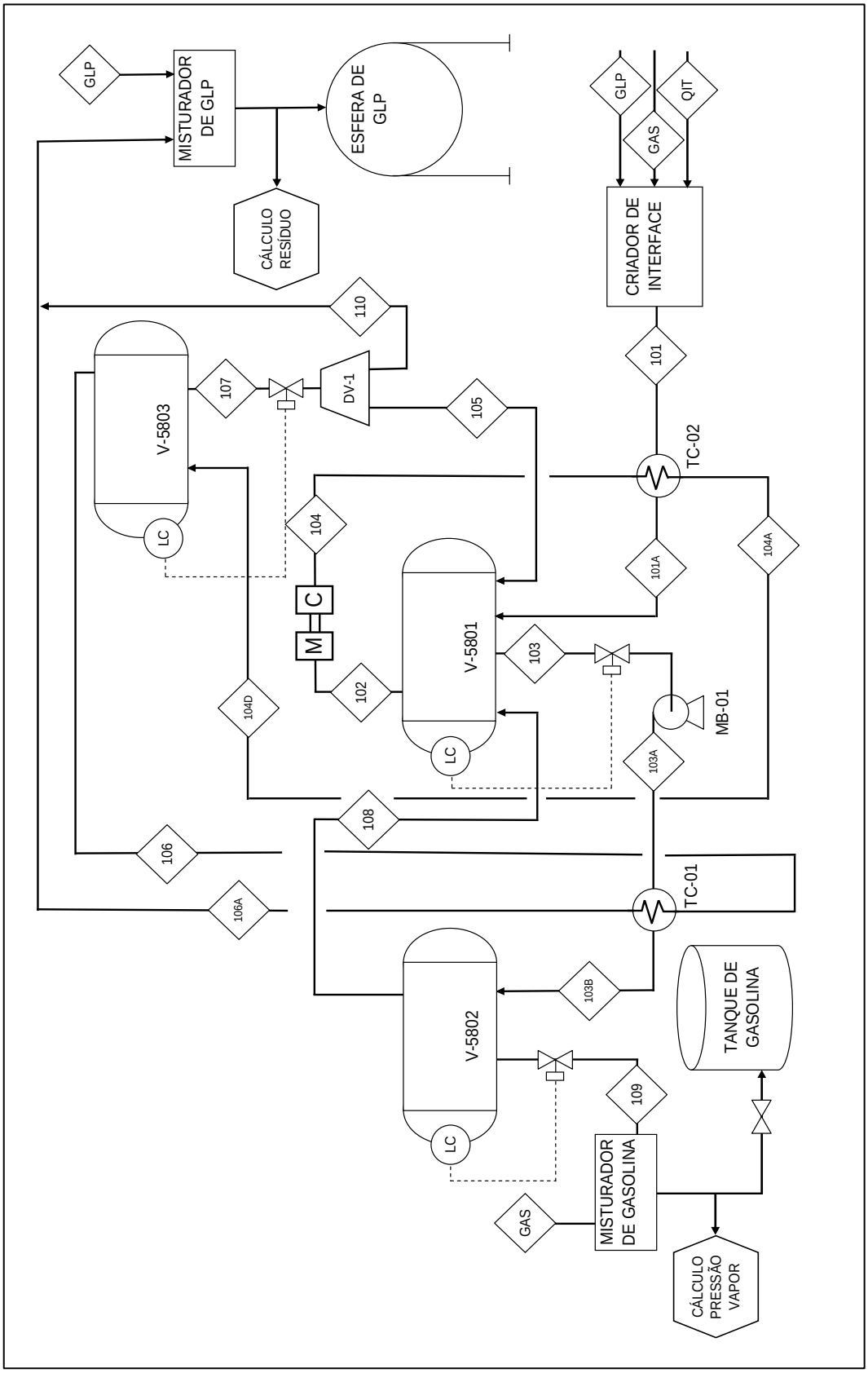

Figura 4.3.1 – Sistema de tratamento acrescentando às instalações existentes os vasos V-5802 e V-5803, os trocadores de calor TC-01 e TC-02 e o conjunto de válvulas DV-01

O V-5803 recebe a corrente bifásica oriunda do topo do V-5801 após ser comprimida pelo compressor MC e ceder calor no aquecedor TC-02 (onde condensa parcialmente). A corrente vapor do topo do vaso é enviada para a entrada quente do TC-01 e dele para as esferas de armazenamento de GLP. A corrente líquida do fundo do vaso é enviada para o conjunto de válvulas DV-01, podendo ser parcialmente reenviada para o V-5801 e parcialmente enviada para as esferas de armazenamento.

O funcionamento desta configuração como descrito acima é análogo à de uma torre de destilação. O V-5801 faz o papel do centro da torre. O V-5803 e o TC-02 fazem o papel do conjunto formado pelo topo da torre e de seu condensador. O V-5802 e o TC-01 fazem o papel do conjunto formado pelo fundo da torre e pelo refervedor (TREYBAL, 1980), (SANTOS, 1985).

Esta configuração foi programada no PETROX com todo o líquido do V-5803 sendo reenviado para o V-5801. O simulador foi configurado para variar a pressão de operação do V-5801 e a área do trocador de calor TC-01, calculando as razões de gasolina e líquido tratado e o tempo de operação diário necessário para processar 4500 m³ de interface por mês.

Duas restrições foram impostas ao simulador:

a)- A pressão de vapor a 25 °C da mistura composta pelo efluente de fundo do V-5802 (corrente 109 na Figura 4.3.1) e gasolina, deve ser 0,9 kgf/cm² absolutos.

b)- A área do trocador de calor TC-02 deve ser tal que o resíduo de evaporação da corrente vapor do V-5803 (corrente 106 na Figura 4.3.1) seja 0,05% em volume.

Foram executadas simulações para as mesmas composições da interface utilizadas na configuração com dois vasos, ou seja, leve, média e pesada. A pressão de descarga do compressor MC foi fixada em 13,2 kgf/cm², considerada suficiente para os deslocamentos do fluído e sua inserção nas esferas de armazenamento.

Os resultados principais da simulação com a interface leve, composta de 57,5% de GLP, 5% de gasolina e 37,5% de querosene intermediário estão na Tabela 4.3.1.

Tabela 4.3.1 – Resultados principais da simulação da configuração com três vasos processando interface leve

PRESSÃO V-5801	ÁREA TC-01	DADOS DO PROCESSO							TAXA MISTURA PARA ENQUADRAR QUALIDADE	VOLUME GASOLINA DISPONÍVEL/ VOLUME NECESSÁRIO	TEMPO PARA TRATAR
		ÁREA TC-02	TEMPERATURAS			VAZÕES					
			V-01	V-02	V-03	LÍQUIDO EFLUENTE CORRENTE 109	VAPOR EFLUENTE CORRENTE 102	VAPOR EFLUENTE A T e P CORRENTE 102			
(kgf/cm²)	(m²)	(m²)	(℃)	(℃)	(℃)	(m³ líq./h)	(m³ líq./h)	(m³/h)	(m³/m³)	(m³/m³)	(h/dia)
0,6	15	5,73	2,6	15,2	57,8	6,6	3,3	543,0	2,8	0,90	17,45
0,6	25	7,40	5,4	25,0	60,4	6,0	4,0	666,5	1,5	1,84	21,42
0,6	35	8,72	7,7	33,7	62,5	5,5	4,4	758,7	0,8	3,88	24,39
0,6	45		N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	N/C	#VALOR!	#VALOR!
0,8	15	5,17	4,7	16,1	57,5	6,8	3,1	451,4	3,2	0,75	14,51
0,8	25	6,55	7,2	25,1	60,0	6,2	3,7	555,7	2,0	1,33	17,86
0,8	35	8,08	9,5	33,0	62,0	5,7	4,2	642,9	1,2	2,38	20,66
0,8	45	9,79	11,4	40,1	63,5	5,4	4,5	715,9	0,7	4,61	23,01
1,0	15	4,65	6,5	17,1	57,3	7,1	2,9	379,0	3,7	0,64	12,18
1,0	25	5,91	8,9	25,3	59,7	6,4	3,5	470,0	2,4	1,06	15,11
1,0	35	7,23	11,1	32,6	61,6	6,0	4,0	546,4	1,6	1,72	17,56
1,0	45	8,67	12,9	39,3	63,2	5,6	4,3	610,2	1,1	2,82	19,61
1,2	15	4,19	8,3	17,9	57,2	7,3	2,7	321,1	4,1	0,56	10,32
1,2	25	5,27	10,4	25,5	59,4	6,7	3,3	400,4	2,8	0,89	12,87
1,2	35	6,46	12,6	32,5	61,4	6,2	3,7	468,0	2,0	1,38	15,04
1,2	45	7,46	14,2	38,2	62,9	5,9	4,1	518,8	1,4	2,03	16,68

Para a condição operacional de 0,6 kgf/cm² e área do TC-01 de 45 m², o simulador não encontrou solução. Seu sistema numérico não conseguiu convergir

Com os resultados da Tabela 4.3.1 foram traçados os gráficos que são mostrados nas Figuras de 4.3.2 a 4.3.5. Nestes estão apresentados os comportamentos da razão entre os volumes necessários e disponíveis de gasolina e do tempo diário de tratamento em função da área do trocador de calor TC-01, para as pressões do V-5801 de 1,2; 1,0; 0,8 e 0,6 kgf/cm². As razões volumétricas são aquelas que propiciam pressão de vapor de 0,9 kgf/cm² absolutos a 25°C para a mistura de líquido tratado com gasolina e os tempos diários de tratamento são aqueles necessários para tratar os 4500 m³ de interface recebidas mensalmente em 20 dias/mês.

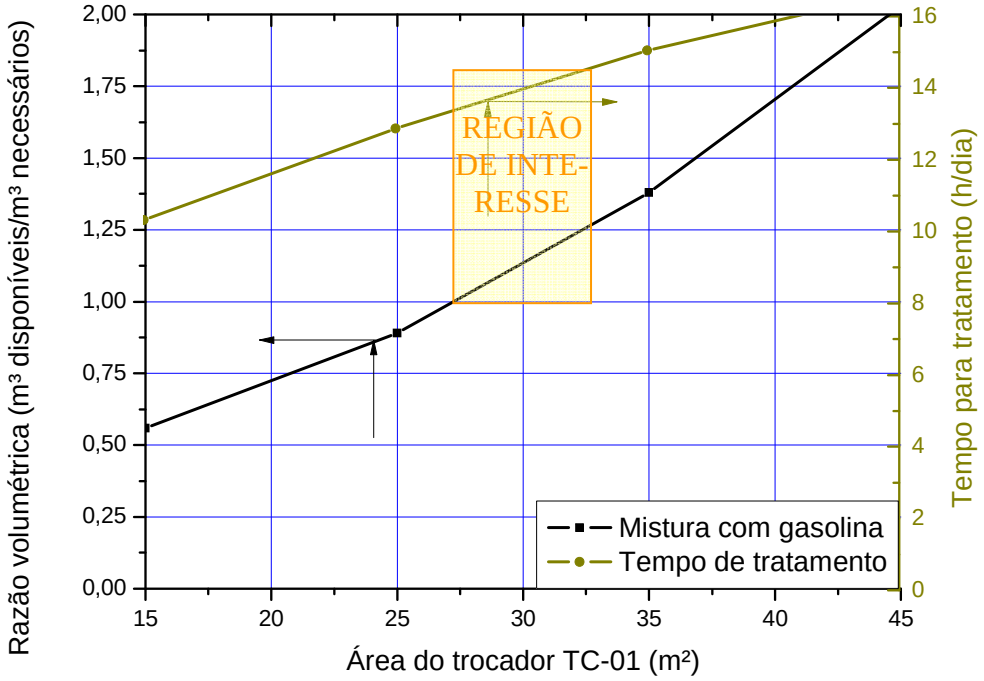

Figura 4.3.2 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² processando interface leve

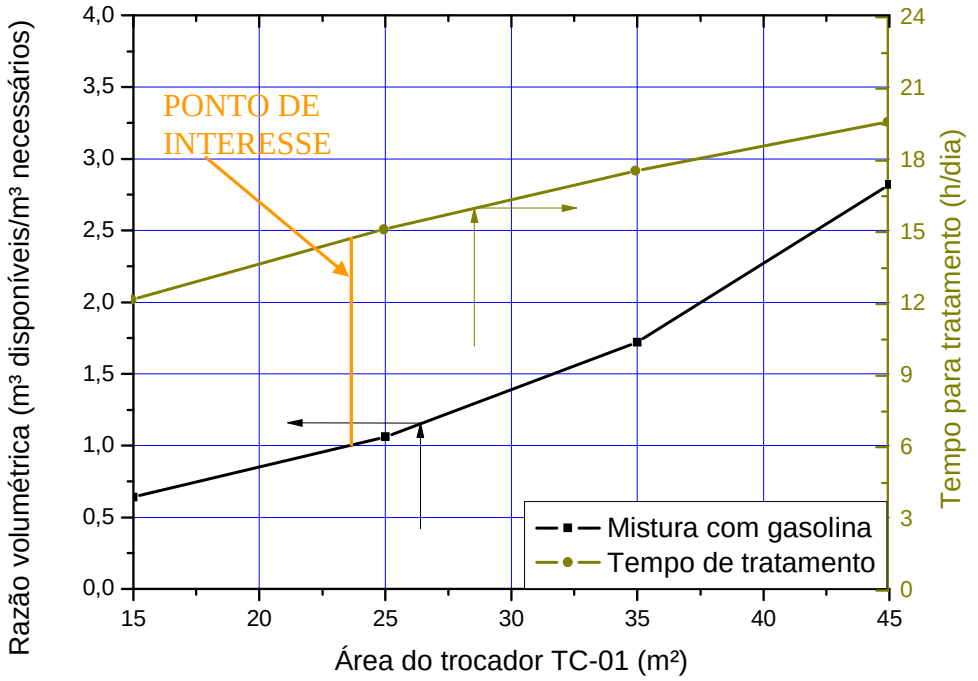

Figura 4.3.3 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² processando interface leve

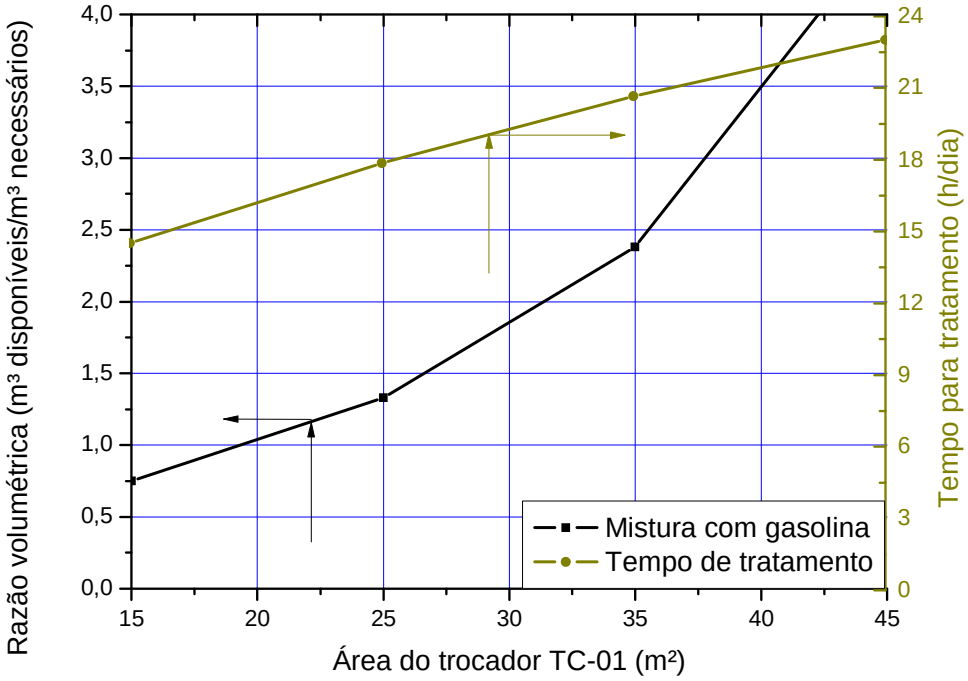

Figura 4.3.4 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² processando interface leve

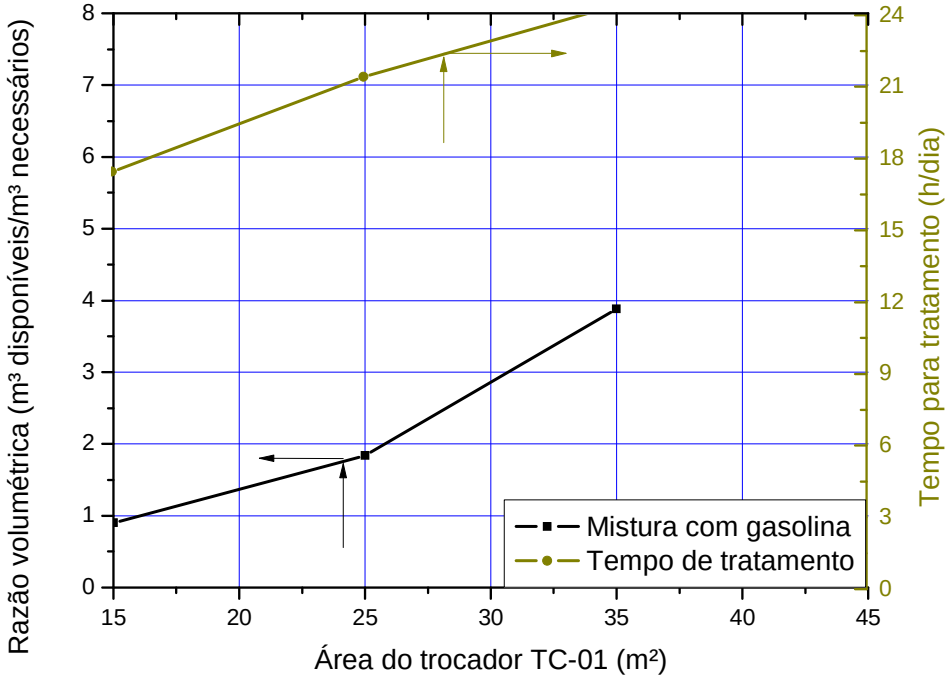

Figura 4.3.5 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² processando interface leve

Os resultados principais da simulação com a interface média, composta de 47,5% de GLP, 5% de gasolina e 47,5% de querosene intermediário são apresentados na Tabela 4.3.2.

Tabela 4.3.2 – Resultados principais da simulação da configuração com três vasos processando interface média

PRESSÃO V-5801	ÁREA TC-01	DADOS DO PROCESSO							TAXA MISTURA PARA ENQUADRAR QUALIDADE	VOLUME GASOLINA DISPONÍVEL/ VOLUME NECESSÁRIO	TEMPO PARA TRATAR
		ÁREA TC-02	TEMPERATURAS			VAZÕES					
			V-01	V-02	V-03	LÍQUIDO EFLUENTE CORRENTE 109	VAPOR EFLUENTE CORRENTE 102	VAPOR EFLUENTE A T e P CORRENTE 102			
(kgf/cm²)	(m²)	(m²)	(℃)	(℃)	(℃)	(m³ líq./h)	(m³ líq./h)	(m³/h)	(m³/m³)	(m³/m³)	(h/dia)
0,6	15	5,95	8,0	20,7	57,4	7,3	2,6	463,3	2,0	1,14	14,89
0,6	25	7,61	10,5	29,5	59,6	6,8	3,1	559,9	1,1	2,20	18,00
0,6	35	9,21	12,5	36,8	61,2	6,5	3,4	637,6	0,6	4,29	20,50
0,6	45	10,63	14,1	42,3	62,2	6,3	3,6	695,1	0,3	8,89	22,34
0,8	15	5,19	9,7	21,1	57,1	7,5	2,4	377,1	2,4	0,91	12,12
0,8	25	6,60	11,9	29,2	59,0	7,1	2,9	458,4	1,5	1,59	14,73
0,8	35	7,95	13,8	36,0	60,7	6,8	3,2	524,2	0,9	2,64	16,85
0,8	45	8,86	15,0	39,8	61,4	6,6	3,3	562,2	0,7	3,60	18,07
1,0	15	4,55	11,2	21,7	56,8	7,7	2,2	310,5	2,8	0,76	9,98
1,0	25	5,79	13,3	29,1	58,6	7,3	2,6	380,4	2,0	1,16	12,23
1,0	35	6,95	14,9	34,6	59,9	7,0	2,9	433,5	1,4	1,73	13,93
1,0	45	7,38	15,8	37,8	60,8	6,8	3,1	457,7	1,1	2,19	14,71
1,2	15	4,00	12,8	22,4	56,6	7,9	2,0	257,5	3,2	0,67	8,28
1,2	25	5,14	14,6	29,1	58,2	7,5	2,4	318,9	2,3	0,95	10,25
1,2	35	5,79	15,8	33,2	59,3	7,3	2,7	353,6	1,8	1,25	11,37
1,2	45	6,45	16,6	35,8	59,9	7,1	2,8	377,8	1,6	1,48	12,14

Com os resultados da Tabela 4.3.2 foram traçados os gráficos que são mostrados nas Figuras de 4.3.6 a 4.3.9. Nestes estão apresentados os comportamentos da razão entre os volumes necessários e disponíveis de gasolina e do tempo diário de tratamento em função da área do trocador de calor TC-01, para as pressões do V-5801 de 1,2; 1,0; 0,8 e 0,6 kgf/cm². As razões volumétricas são aquelas que propiciam pressão de vapor de 0,9 kgf/cm² absolutos a 25°C para a mistura de líquido tratado com gasolina e os tempos diários de tratamento são aqueles necessários para tratar os 4500 m³ de interface recebidas mensalmente em 20 dias/mês.

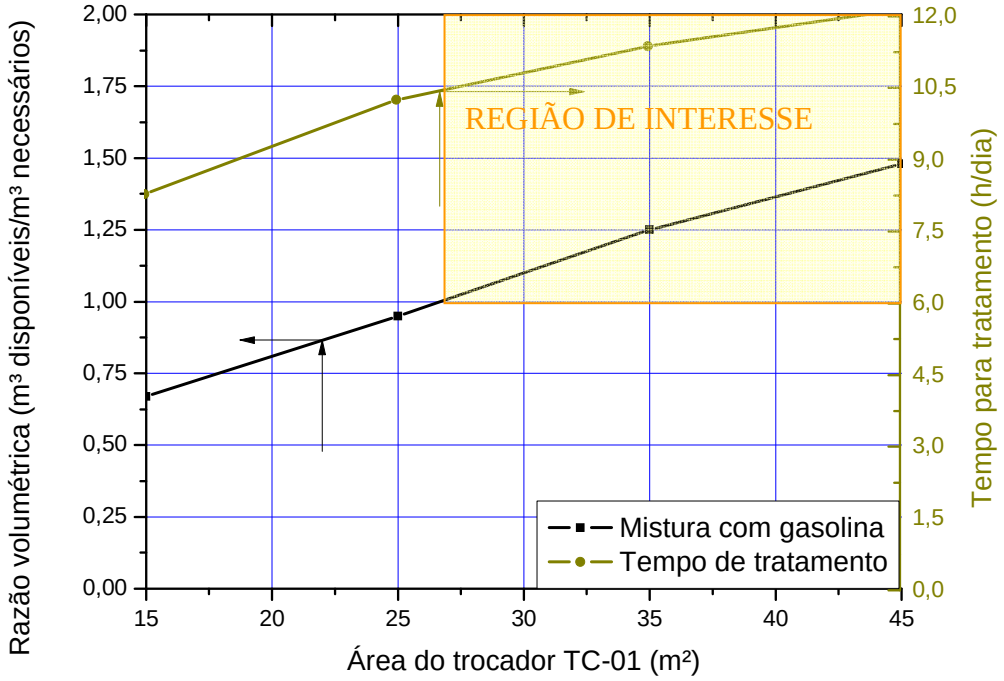

Figura 4.3.6 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² processando interface média

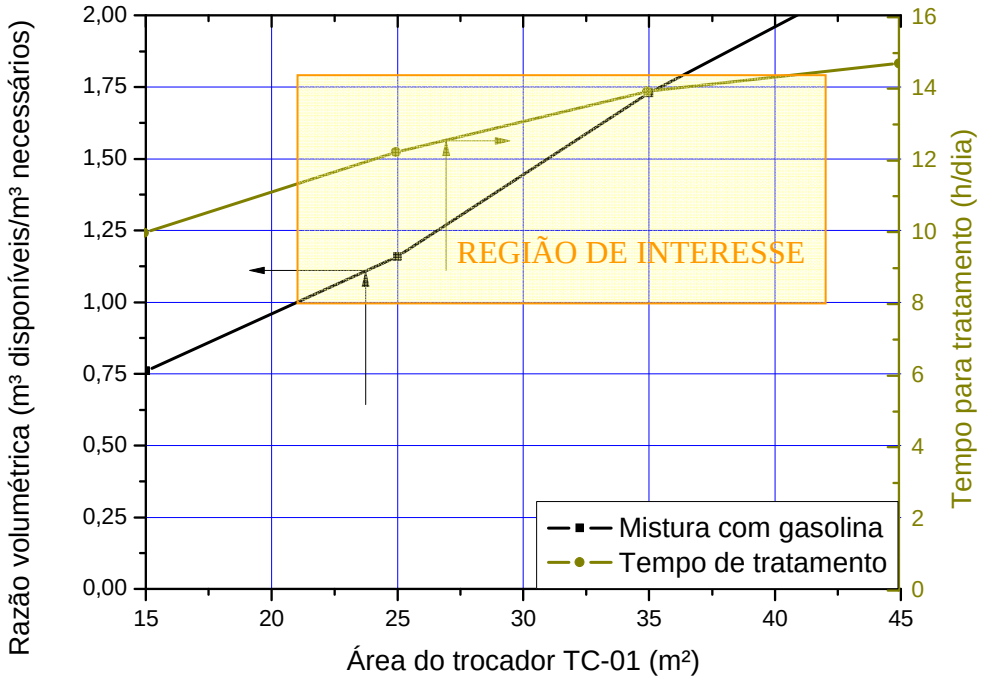

Figura 4.3.7 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² processando interface média

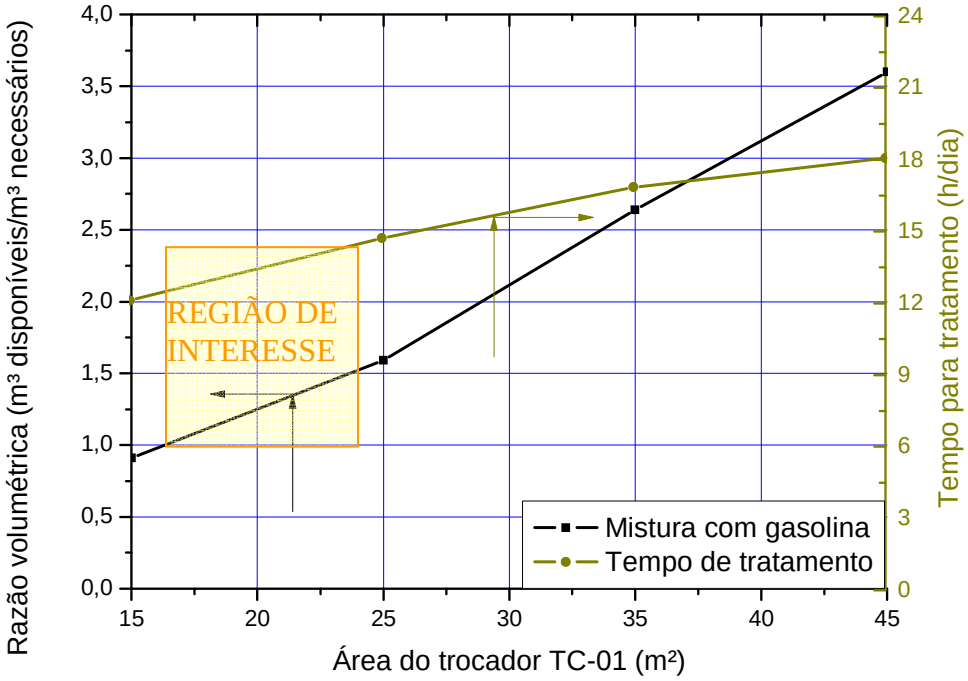

Figura 4.3.8 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² processando interface média

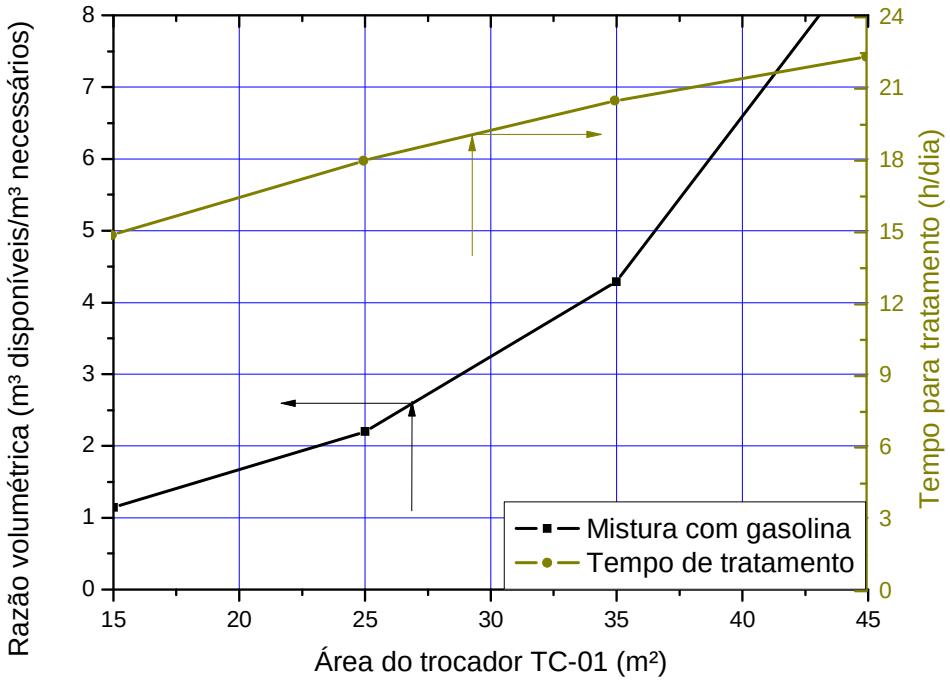

Figura 4.3.9 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² processando interface média

Os resultados principais da simulação com a interface pesada, composta de 37,5% de GLP, 5% de gasolina e 57,5% de querosene intermediário estão na Tabela 4.3.3.

Tabela 4.3.3 – Resultados principais da simulação da configuração com três vasos processando interface pesada

PRESSÃO V-5801	ÁREA TC-01	DADOS DO PROCESSO							TAXA MISTURA PARA ENQUADRAR QUALIDADE	VOLUME GASOLINA DISPONÍVEL/ VOLUME NECESSÁRIO	TEMPO PARA TRATAR
		ÁREA TC-02	TEMPERATURAS			VAZÕES					
			V-01	V-02	V-03	LÍQUIDO EFLUENTE CORRENTE 109	VAPOR EFLUENTE CORRENTE 102	VAPOR EFLUENTE A T e P CORRENTE 102			
(kgf/cm²)	(m²)	(m²)	(℃)	(℃)	(℃)	(m³ líq./h)	(m³ líq./h)	(m³/h)	(m³/m³)	(m³/m³)	(h/dia)
0,6	15	5,58	13,6	25,0	56,2	8,1	1,9	360,3	1,5	1,42	11,58
0,6	25	7,12	15,6	32,1	57,6	7,8	2,2	432,5	0,9	2,40	13,90
0,6	35	8,31	16,9	36,1	58,6	7,6	2,3	476,7	0,6	3,39	15,32
0,6	45	8,07	17,0	37,4	58,9	7,6	2,3	480,0	0,6	3,74	15,43
0,8	15	4,65	14,8	25,1	55,7	8,3	1,7	282,7	1,9	1,04	9,09
0,8	25	5,94	16,5	31,2	57,0	8,0	1,9	339,4	1,3	1,62	10,91
0,8	35	6,00	16,9	33,1	57,4	7,9	2,0	351,4	1,1	1,84	11,29
0,8	45	6,73	17,6	34,9	57,8	7,9	2,1	373,4	1,0	2,03	12,00
1,0	15	3,88	16,0	25,4	55,3	8,5	1,5	223,2	2,3	0,85	7,17
1,0	25	4,42	17,0	29,4	56,2	8,3	1,7	254,8	1,9	1,06	8,19
1,0	35	5,00	17,6	31,3	56,5	8,2	1,8	273,7	1,7	1,21	8,80
1,0	45	4,88	17,7	31,9	56,7	8,2	1,8	275,6	1,6	1,25	8,86
1,2	15	3,23	17,2	25,6	54,9	8,7	1,3	176,4	2,7	0,72	5,67
1,2	25	3,69	17,9	28,0	55,4	8,5	1,4	196,7	2,4	0,83	6,32
1,2	35	3,82	18,2	29,3	55,8	8,5	1,5	205,2	2,2	0,88	6,60
1,2	45	4,07	18,4	30,0	55,8	8,4	1,5	212,4	2,2	0,91	6,83

Com os resultados da Tabela 4.3.3 foram traçados os gráficos que são mostrados nas Figuras de 4.3.10 a 4.3.13. Nestes são mostrados os comportamentos da razão entre os volumes necessários e disponíveis de gasolina e do tempo diário de tratamento em função da área do trocador de calor TC-01, para as pressões do V-5801 de 1,2; 1,0; 0,8 e 0,6 kgf/cm². As razões volumétricas são aquelas que propiciam pressão de vapor de 0,9 kgf/cm² absolutos a 25°C para a mistura de líquido tratado com gasolina e os tempos diários de tratamento são aqueles necessários para tratar os 4500 m³ de interface recebidas mensalmente em 20 dias/mês.

A título de exemplo, nas Tabelas 4.3.4 e 4.3.5 estão apresentados os resultados da simulação com interface pesada, com pressão dos vasos V-5801 e V-5802 de 1,2 kgf/cm² e área do trocador TC-01 de 15 m².

Tabela 4.3.4 – Resultados da simulação com 3 vasos processando interface pesada, pressão dos vasos de 1,2 kgf/cm² e área do trocador TC-01 de 15 m² - características das correntes

	PROPRIEDADE		CORRENTES																	
			QIT	GAS	GLP	101	101A	102	103	103A	103B	104	104A	104D	105	106	106A	107	108	109
CORRENTE TOTAL	VAZÃO MOLAR	kmol/h	32,19	3,87	41,07	77,13	77,13	16,76	68,93	68,93	68,97	16,76	16,72	16,72	1,95	14,77	14,77	1,95	6,60	62,37
	VAZÃO MÁSSICA	kg/h	4564,84	371,18	2058,67	6994,68	6994,68	782,89	6627,99	6627,99	6629,75	782,89	781,27	781,27	98,58	682,69	682,69	98,58	317,61	6312,13
	VAZÃO VOL T,P	m3/h	5,73	0,50	3,69	9,93	10,02	176,40	9,23	9,23	80,02	32,40	23,81	23,81	0,19	23,62	1,97	0,19	71,28	8,75
	V VOL STD 60F	m3/h	5,73	0,50	3,71	9,94	9,94	1,46	9,23	9,23	9,24	1,46	1,46	1,46	0,18	1,28	1,28	0,18	0,58	8,65
	TEMPERATURA	°C	20,00	20,00	20,00	20,37	27,52	17,23	17,23	17 ,25	25,58	101,28	54,90	54,90	54,90	54,90	37,49	54,90	25,58	25,58
	PRESSÃO	kgf/cm²	20,00	20,00	20,00	20,00	19,50	2,23	2,23	3,24	2,24	14,23	13,73	13,73	13,73	13,73	12,73	13,73	2,24	2,24
	PESO MOLECULAR		141,82	95,83	50,12	90,68	90,68	46,72	96,15	96,15	96,12	46,72	46,72	46,72	50,46	46,22	46,22	50,46	48,11	101,20
	FR. MOLAR VAPOR.		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,10	1,00	0,88	0,88	0,00	1,00	0,03	0,00	1,00	0,00
	FR. MOLAR ÁGUA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	ENTALPIA	mmkcal/h	-0,06	-0,01	-0,03	-0,10	-0,07	0,06	-0,11	-0,11	-0,05	0,08	0,05	0,05	0,00	0,05	0,00	0,00	0,02	-0,08
	GRAU API		45,81	57,91	123,49	69,31	69,31	132,60	65,45	65,45	65,47	132,60	132,62	132,62	122,04	134,15	134,15	122,04	128,27	62,31
	KUOP		11,67	11,70	13,79	12,30	12,30	14,09	12,18	12,18	12,19	14,09	14,09	14,09	13,74	14,14	14,14	13,74	13,94	12,10
	TR PSEUDO-CRÍTICA		0,46	0,53	0,74	0,56	0,57	0,76	0,54	0,54	0,56	0,98	0,86	0,86	0,83	0,86	0,82	0,83	0,77	0,54
	TEMP PSCRITIC	°C	366,47	276,88	121,92	250,37	250,37	108,8 6	264,69	264,69	264,61	108,86	108,83	108,83	123,57	106,82	106,82	123,57	114,33	277,47
	PR PSEUDO-CRÍTICA		0,77	0,59	0,48	0,59	0,57	0,05	0,07	0,10	0,07	0,33	0,32	0,32	0,33	0,32	0,29	0,33	0,05	0,07
	PRES PSCRITIC	kgf/cm²	25,84	33,98	41,92	33,95	33,95	43,33	32,88	32,88	32,88	43,33	43,33	43,33	42,02	43,50	43,50	42,02	42,79	31,96
	PRESSÃO BOLHA	kgf/cm²	0,00	0,39	5,98	3,15	3,76	7,63	2,23	2,23	2,78	40,85	18,04	18,04	13,73	18,65	12,86	13,73	8,23	2,24
FASE VAPOR	VAZÃO MOLAR	kmol/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,76	0,00	0,00	6,60	16,76	14,77	14,77	0,00	14,77	0,43	0,00	6,60	0,00
	VAZÃO MÁSSICA	kg/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	782,89	0,00	0,00	317,61	782,89	682,69	682,69	0,00	682,69	18,25	0,00	317,61	0,00
	VAZÃO VOL T,P	m3/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	176,40	0,00	0,00	71,28	32,40	23,62	23,62	0,00	23,62	0,71	0,00	71,28	0,00
	V VOL STD VAP	m3/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	375,55	0,00	0,00	147,98	375,55	331,05	331,05	0,00	331,05	9,54	0,00	147,98	0,00
	PESO MOLECULAR		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	46,72	0,00	0,00	48,11	46,72	46,22	46,22	0,00	46,22	42,89	0,00	48,11	0,00
	MASSA ESP T,P	kg/m³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,44	0,00	0,00	4,46	24,16	28,90	28,90	0,00	28,90	25,83	0,00	4,46	0,00
	FATOR COMPRES		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96	0,00	0,00	0,96	0,87	0,79	0,79	0,00	0,79	0,80	0,00	0,96	0,00
	CALOR ESPECIF	kcal/kmol.C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18,45	0,00	0,00	19,34	23,72	23,64	23,64	0,00	23,64	21,09	0,00	19,34	0,00
	CALOR ESPECIF	kcal/kg.C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39	0,00	0,00	0,40	0,51	0,51	0,51	0,00	0,51	0,49	0,00	0,40	0,00
	VISCOSIDADE	Cp	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
	COND. TÉRMICA	kcal/m.h.C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00
	CP/CV REAL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,15	0,00	0,00	1,14	1,19	1,30	1,30	0,00	1,30	1,31	0,00	1,14	0,00
	CP/CV IDEAL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,13	0,00	0,00	1,12	1,10	1,12	1,12	0,00	1,12	1,13	0,00	1,12	0,00
	% MÁSSICA ÁGUA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FASE LÍQUIDA	VAZÃO MOLAR	kmol/h	32,19	3,87	41,07	77,13	77,13	0,00	68,93	68,93	62,37	0,00	1,95	1,95	1,95	0,00	14,34	1,95	0,00	62,37
	VAZÃO MÁSSICA	kg/h	4564,84	371,18	2058,67	6994,68	6994,68	0,00	6627,99	6627,99	6312,13	0,00	98,58	98,58	98,58	0,00	664,44	98,58	0,00	6312,13
	VAZÃO VOL T,P	m3/h	5,73	0,50	3,69	9,93	10,02	0,00	9,23	9,23	8,75	0,00	0,19	0,19	0,19	0,00	1,26	0,19	0,00	8,75
	V VOL STD 60F	m3/h	5,73	0,50	3,71	9,94	9,94	0,00	9,23	9,23	8,65	0,00	0,18	0,18	0,18	0,00	1,25	0,18	0,00	8,65
	V VOL STD 20C	m3/h	5,75	0,50	3,75	10,00	10,00	0,00	9,29	9,29	8,70	0,00	0,18	0,18	0,18	0,00	1,26	0,18	0,00	8,70
	PESO MOLECULAR		141,82	95,83	50,12	90,68	90,68	0,00	96,15	96,15	101,20	0,00	50,46	50,46	50,46	0,00	46,32	50,46	0,00	101,20
	MASSA ESP T,P	kg/m³	796,05	744,75	558,20	704,29	698,15	0,00	717,73	717,83	721,71	0,00	531,64	531,64	531,64	0,00	526,22	531,64	0,00	721,71
	DENS. 60/60		0,80	0,75	0,55	0,70	0,70	0,00	0,72	0,72	0,73	0,00	0,56	0,56	0,56	0,00	0,53	0,56	0,00	0,73
	DENS. 20/4		0,79	0,74	0,55	0,70	0,70	0,00	0,71	0,71	0,73	0,00	0,55	0,55	0,55	0,00	0,53	0,55	0,00	0,73
	FATOR COMPRES		0,14	0,10	0,07	0,10	0,10	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00	0,04	0,05	0,00	0,01
	CALOR ESPECIF	kcal/kmol.C	64,74	45,89	29,47	45,21	45,84	0,00	47,18	47,18	50,05	0,00	32,46	32,46	32,46	0,00	29,49	32,46	0,00	50,05
	CALOR ESPECIF	kcal/kg.C	0,46	0,48	0,59	0,50	0,51	0,00	0,49	0,49	0,49	0,00	0,64	0,64	0,64	0,00	0,64	0,64	0,00	0,49
	VISCOSIDADE	cP	1,01	0,48	0,13	0,44	0,41	0,00	0,51	0,51	0,51	0,00	0,10	0,10	0,10	0,00	0,09	0,10	0,00	0,51
	VISC DIN. 20C	cP	1,01	0,48	0,13	0,44	0,44	0,00	0,49	0,49	0,54	0,00	0,13	0,13	0,13	0,00	0,11	0,13	0,00	0,54
	VISC CINEMAT.	cSt	1,27	0,64	0,24	0,63	0,58	0,00	0,71	0,71	0,70	0,00	0,18	0,18	0,18	0,00	0,17	0,18	0,00	0,70
	VISC CINE 20C	cSt	1,27	0,64	0,24	0,63	0,63	0,00	0,69	0,69	0,74	0,00	0,24	0,24	0,24	0,00	0,20	0,24	0,00	0,74
	COND. TÉRMICA	kcal/m.h.C	0,11	0,11	0,08	0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	0,00	0,06	0,06	0,06	0,00	0,04	0,06	0,00	0,10
	TENSÃO SUPERF	din/cm	27,08	21,72	10,20	16,67	15,98	0,00	17,80	17,80	17,67	0,00	7,32	7,32	7,32	0,00	7,65	7,32	0,00	17,67
	CP/CV REAL		1,15	1,27	1,42	1,28	1,27	0,00	1,26	1,26	1,25	0,00	1,46	1,46	1,46	0,00	1,49	1,46	0,00	1,25
	% MÁSSICA ÁGUA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 4.3.5 – Resultados da simulação com 3 vasos processando interface pesada, pressão dos vasos de 1,2 kgf/cm², área do trocador TC-01 de 15 m² - características dos equipamentos

MÓDULO			M-01	DV-01	V-01	V-02	V-03	MB-01	TC-01	TC-02	MC-01
NOME			CRIADOR DE INTERFACE	DV-01	V-5801	V-5802	V-5803	MB-01	TC-01	TC-02	MC-01
TIPO		UNIDADE	MISTURADOR	DIVISOR	FLASH ADIAB	FLASH ADIAB	FLASH ADIAB	BOMBA	TROCADOR	TROCADOR	CENTRÍFUGO
SET TERMODINÂMICO			set/01	set/01	set/01	set/01	set/01	set/01			set/01
TEMPERATURA		°C	20,3721	54,8995	17,2261	25,5752	54,8995				
PRESSÃO ENT.		kgf/cm²	20	13,7332	2,2432	2,2432	13,7332				
PRESSÃO SAÍDA		kgf/cm²	20	13,7332	2,2332	2,2432	13,7332				
DELTA P		kgf/cm²	0	0	0,01	0	0				
CARGA TÉRMICA		MMkcal/h	0	0	0	0	0				
FR. MOLAR VAPOR.			0	0	0,1955	0,0957	0,8832				
FR. MOLAR ÁGUA			0	0	0	0	0				
FR. MASS. VAPOR.			0	0	0,1056	0,0479	0,8738				
FR. VOLUM. VAPOR.			0	0	0,1367	0,0632	0,8789				
POTÊNCIA		HP						0,3406			
HEAD		m						14,079			
EFICIÊNCIA		(%)						100			
PRESSÃO ENT.		kgf/cm²						2,2332			
PRESSÃO SAÍDA		kgf/cm²						3,2432			
TEMP. ENTRADA		°C						17,2261			
TEMP. SAÍDA		°C						17,2541			
FR MOLAR VAP ENTRADA								0			
FR MOLAR VAP SAÍDA								0			
DENSIDADE NA ENTRADA								0,7184			
COND.OPERAÇÃO	CARGA TÉRMICA	MMkcal/h							0,0552	0,025	
	DTML C	°C							24,5235	51,673	
	FATOR CORREÇÃO DTML								1	1	
	DTML CORRIG.	°C							24,5235	51,673	
	PRODUTO U*A	kcal/h.°C							2250,0002	484,4231	
	U*A FORNECIDO	kcal/h.°C							2250	484,4231	
	COEF.GLOBAL U	kcal/m².h.°C							150	150	
	ÁREA TROCA A	m²							15	3,2295	
FLUIDO QUENTE	SET TERMODINÂMICO								set/01	set/01	
	TEMP. ENTRADA	°C							54,8995	101,2478	
	TEMP. SAÍDA	°C							37,4855	54,8995	
	PRESSÃO ENT.	kgf/cm²							13,7332	14,2332	
	PRESSÃO SAÍDA	kgf/cm²							12,7332	13,7332	
	FR MOLAR VAP ENTRADA								1	1	
	FR MOLAR VAP SAÍDA								0,0288	0,8832	
FLUIDO FRIO	SET TERMODINÂMICO								set/01	set/01	
	TEMP. ENTRADA	°C							17,2078	20,3721	
	TEMP. SAÍDA	°C							25,5752	27,5197	
	PRESSÃO ENT.	kgf/cm²							3,2432	20	
	PRESSÃO SAIDA	kgf/cm²							2,2432	19,5	
	FR MOLAR VAP ENTRADA								0	0	
	FR MOLAR VAP SAIDA								0,0957	0	
SUÇÇÃO	TEMPERATURA	°C									17,2261
	PRESSÃO	kgf/cm²									2,2332
	ENTALPIA	MMkcal/h									0,0566
	CP/CV REAL										1,1518
	FATOR COMPRES										0,955
	VAZÃO VOL T,P	m³/h									176,4041
DESCARGA	TEMPERATURA	°C									101,283
	PRESSÃO	kgf/cm²									14,2332
	ENTALPIA	MMkcal/h									0,0801
	CP/CV REAL										1,1851
	FATOR COMPRES										0,867
	VAZÃO VOL T,P	m³/h									32,4011
COND.OPERAÇÃO	VAZÃO MÁSSICA	kg/h									782,8878
	PESO MOLECULAR										46,7247
	ROTAÇÃO	1/min									
	RAZÃO PD/PS										6,3734
	RAZÃO VD/VS VOL.										0,1837
	VAZÃO/ROTAÇÃO M3	m³									
	NO.MACH MÁQUINA										
	NO.REYNOLDS MÁQUINA										
	HEAD POLITROP	kgf.m/kg									10215,9501
	EFICIÊNCIA	(%)									80
	POTÊNCIA(GHP)	HP									36,521
	POTÊNCIA(BHP)	HP									36,521

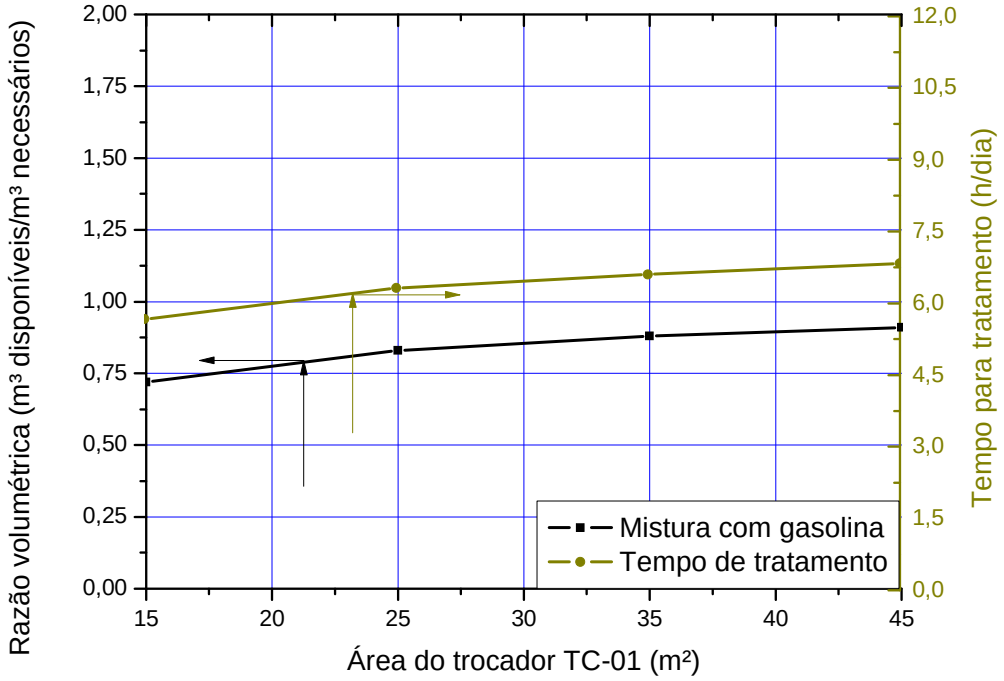

Figura 4.3.10 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,2 kgf/cm² processando interface pesada

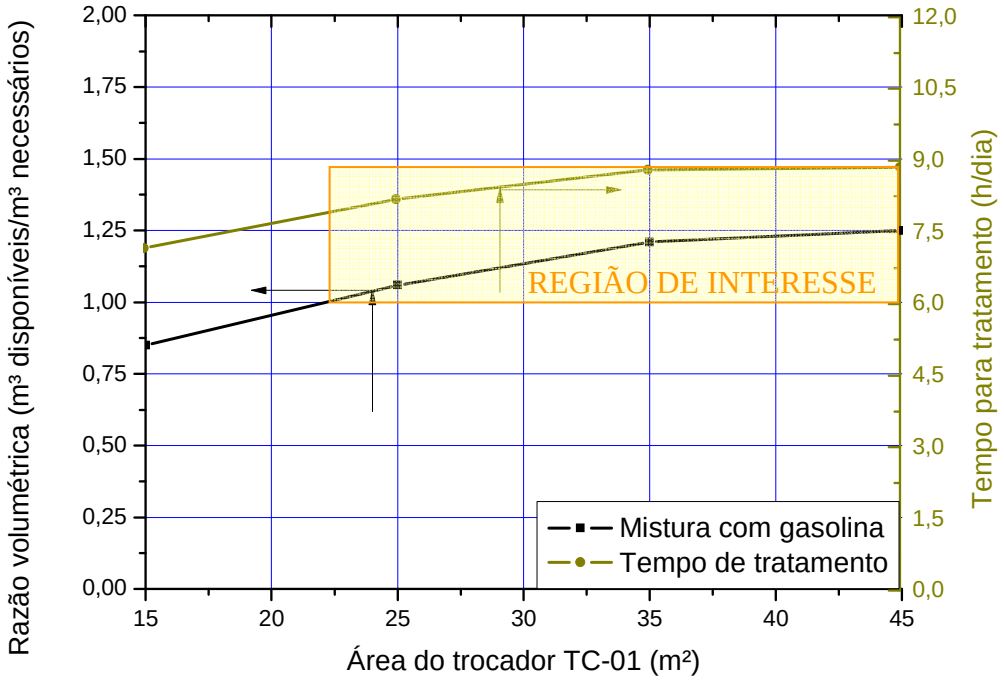

Figura 4.3.11 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 1,0 kgf/cm² processando interface pesada

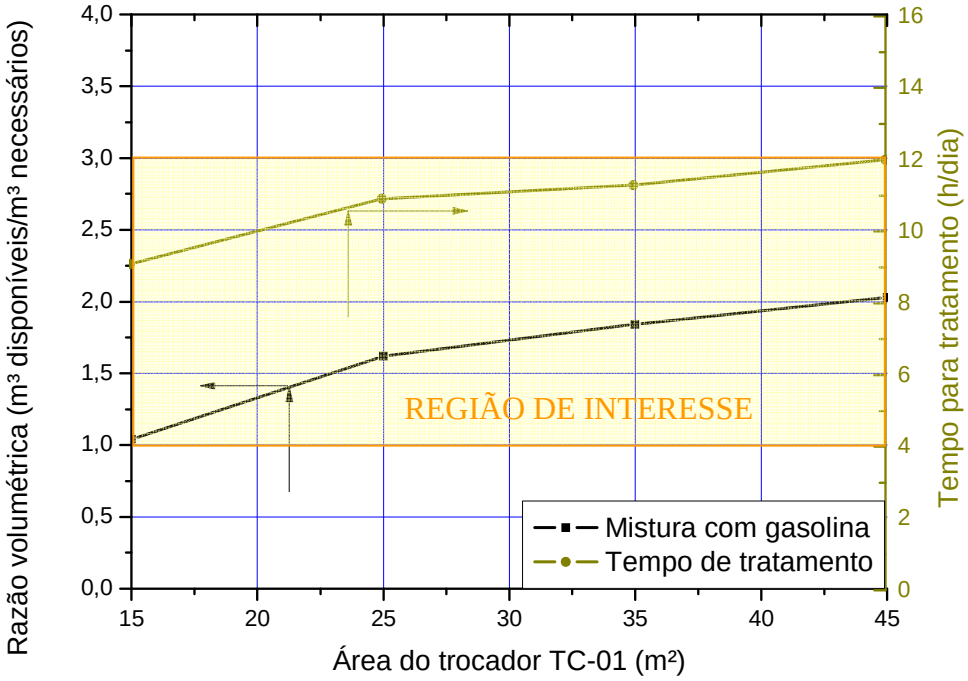

Figura 4.3.12 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,8 kgf/cm² processando interface pesada

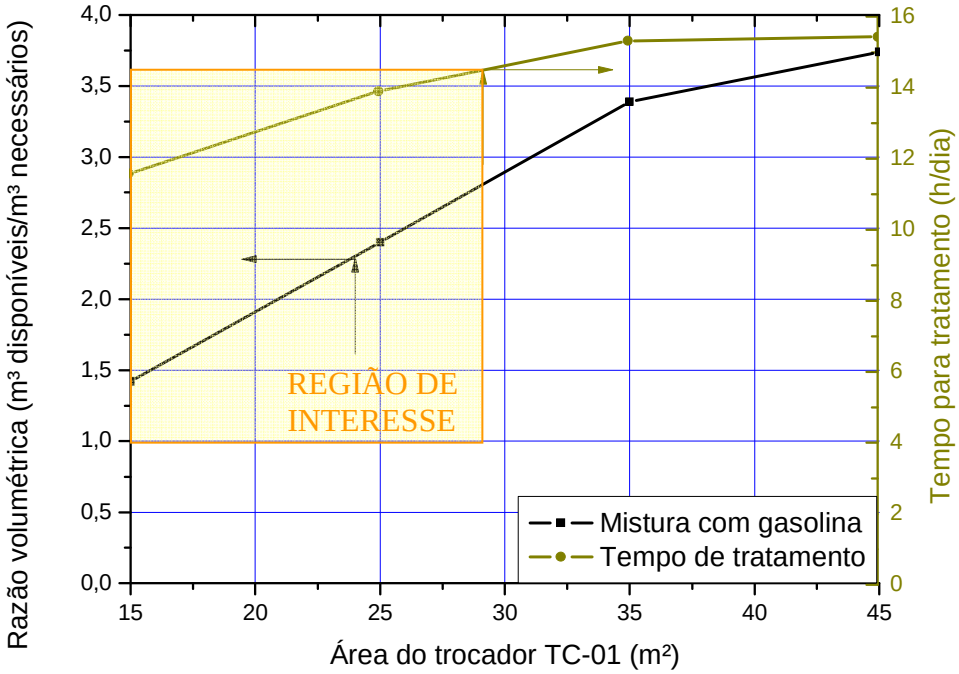

Figura 4.3.13 – Razão volumétrica e tempo de processamento em função da área do TC-01, com o sistema operando a 0,6 kgf/cm² processando interface pesada

Uma primeira conclusão importante dos resultados mostrados nas Figuras 4.3.2 a 4.3.13, referente à corrente de saída vapor do sistema de tratamento, deriva de o simulador ter encontrado soluções para as três composições da interface utilizadas. Uma premissa dos cálculos foi o resíduo de evaporação na corrente vapor de saída do sistema de tratamento ser 0,05%. Isto significa que esta configuração do sistema de tratamento pode produzir corrente de topo que pode ser misturada no GLP em qualquer proporção, sem risco de alterar o valor do resíduo de evaporação da mistura para valores maiores que o permitido pela legislação.

Referente à corrente líquida efluente do vaso V-5802, análise das Figuras 4.3.2 a 4.3.13 mostra que existem diversas combinações, de pressão de operação dos vasos, V-5801 e V-5802, e área de troca térmica do TC-01, que permitem misturar toda esta corrente em gasolina. Nestas situações, tanto as razões entre os volumes de gasolina disponíveis e os necessários para misturar o líquido produzido no sistema de tratamento são maiores do que 1, como os tempos necessários de tratamento são menores que 14,5 h/dia, para as três composições de interface utilizadas.

Para a interface leve, composta de 57,5% de GLP, 5% de gasolina e 37,5% de QINTER em volume, observa-se que para pressões entre 1,0 e 1,2 kgf/cm² encontram-se áreas do trocador TC-01 que fornecem resultados adequados de operação do sistema de tratamento.

Analisando a Figura 4.3.2 vê-se que para pressão de 1,2 kgf/cm² e para a área do trocador TC-01 variando de 27,5 m² até 32,5 m², tanto a razão entre os volumes disponíveis e necessários de gasolina é maior que a unidade, como o tempo de tratamento é menor que 14,5 h/dia. A maior razão volumétrica de 1,25 é obtida para área do TC-01 de 32,5 m² e o menor tempo de tratamento, de pouco mais que 13 h/dia, é obtido para área do TC-01 de 27,5 m².

Analisando a Figura 4.3.3 observa-se que para a pressão de 1,0 kgf/cm² e área do TC-01 de 24,0 m² obtêm-se razão volumétrica unitária e tempo de tratamento de 14,5 h/dia.

Para as pressões menores simuladas, mostradas nas Figuras 4.3.4 e 4.3.5, não se encontraram condições de trabalho fornecendo concomitantemente razão volumétrica maior que a unidade e tempo de tratamento menor que 14,5 h/dia.

Portanto para a interface leve a pressão que fornece os melhores resultados é 1,2 kgf/cm², com razão volumétrica máxima de 1,25 e tempo de tratamento mínimo de 13 h/dia.

Para a interface média, composta de 47,5% de GLP, 5% de gasolina e 47,5% de querosene intermediário, observa-se que para pressões entre 0,8 e 1,2 kgf/cm² encontram-se

áreas do trocador TC-01 que fornecem resultados adequados de operação do sistema de tratamento.

Analisando a Figura 4.3.6 observa-se para a pressão de 1,2 kgf/cm² e área do TC-01 maior que 27 m², obtêm-se razões volumétricas maiores que um e tempos de tratamento menores que 14,5 h/dia. A maior razão volumétrica é de 1,50 e o menor tempo de tratamento é de 10,5 h/dia.

Analisando a Figura 4.3.7 vê-se que para a pressão de 1,0 kgf/cm² e para a área do trocador TC-01 variando de 21 m² até 42 m², tanto a razão entre os volumes disponíveis e necessários de gasolina é maior que a unidade, como o tempo de tratamento é menor que 14,5 h/dia. A maior razão volumétrica de 2,1 é obtida para área do TC-01 de 42 m² e o menor tempo de tratamento, de aproximadamente 11 h/dia, é obtido para área do TC-01 de 21 m².

Observando a Figura 4.3.8 nota-se que para pressão de 0,8 kgf/cm² e área do TC-01 entre 16 e 24 m², obtêm-se razões volumétricas maiores que um e tempos de tratamento menores que 14,5 h/dia. A maior razão volumétrica de 1,5 é obtida para área do TC-01 de 24 m² e o menor tempo de tratamento de 12,5 h/dia é obtido para área do trocador TC-01 de 16 m².

Analisando a Figura 4.3.9 observa-se que para a pressão de 0,6 kgf/cm² não se encontra condição operacional que fornece tempo de tratamento menor que 14,5 h/dia para os valores da área do TC-01 utilizadas na simulação.

Portanto para a interface média a pressão que fornece os melhores resultados é 1,0 kgf/cm², com razão volumétrica máxima de 2,1 e tempo de tratamento mínimo de 11 h/dia.

Para a interface pesada, composta de 37,5% de GLP, 5% de gasolina e 57,5% de querosene intermediário, observa-se que para pressões entre 0,6 e 1,0 kgf/cm² encontram-se áreas do trocador TC-01 que fornecem resultados adequados de operação do sistema de tratamento.

Analisando a Figura 4.3.11 observa-se para a pressão de 1,0 kgf/cm² e área do trocador TC-01 maior que 22 m² as razões volumétricas são maiores que 1 e os tempos de tratamento são menores que 14,5 h/dia. A maior razão volumétrica de 1,25 é obtida para área do TC-01 de 45 m² e o menor tempo de tratamento, de 8,0 h/dia, é obtido para área do TC-01 de 22 m².

Analisando a Figura 4.3.12 observa-se para a pressão de 0,8 kgf/cm² e para qualquer das áreas do TC-01 simuladas, que os tempos de tratamento são menores que 14,5 h/dia e as

razões volumétricas são maiores que a unidade. A maior razão volumétrica de 2,0 é obtida para área do trocador TC-01 de 45 m² e o menor tempo de tratamento, de 9,0 h/dia, é obtido para área do TC-01 de 15 m².

Analisando a Figura 4.3.13 vê-se que a pressão de 0,6 kgf/cm² e para a área do trocador TC-01 variando de 15 m² até 28 m², tanto a razão entre os volumes disponíveis e necessários de gasolina é maior que a unidade, como o tempo de tratamento é menor que 14,5 h/dia. A maior razão volumétrica de 2,7 é obtida para área do TC-01 de 28 m² e o menor tempo de tratamento, de 11,5 h/dia, é obtido para área do TC-01 de 15 m².

Portanto para a interface pesada as pressões que fornecem os melhores resultados são 0,6 e 0,8 kgf/cm². A com razão volumétrica máxima de 2,7 e tempo de tratamento mínimo de 9,0 h/dia.

Resumindo, a terceira configuração simulada, representada na Figura 4.3.1, apresenta capacidade suficiente de processamento e boa flexibilidade operacional, apesar de ser mais complexa. Para as três composições de interface simuladas, encontram-se combinações da pressão de trabalho dos vasos V-5801 e V-5802 e da área do trocador de calor TC-01 que propiciam razões volumétricas, entre o volume de gasolina disponível e o necessário, maiores que a unidade e tempos de tratamento menores que 14,5 h/dia.

Esta configuração apresenta como vantagem em relação à segunda abordagem simulada, a garantia de que o efluente vapor do sistema possui resíduo de evaporação igual a 0,05% em volume. Esta característica propicia um aumento da robustez da solução ao eliminar a possibilidade de produção de mistura do efluente vapor em GLP fora de especificação devido a erro operacional.

Por outro lado, os tempos de tratamento nesta terceira abordagem são maiores que os necessários na anteriormente simulada. Isto se deve à recirculação de frações leves do V-5803 para o V-5801, que são comprimidas uma segunda vez no MC. Como a capacidade do sistema é limitada pela vazão máxima dos dois compressores, esta capacidade diminui. Outra desvantagem é o aumento da complexidade operacional.

O aumento de robustez conseguido do lado da corrente efluente vapor do sistema pode ser obtido também para o lado da corrente líquida efluente. A solução é montar um vaso idêntico ao V-5802 (denominado de gêmeo) dotado de interligações e válvulas de bloqueio que permitam que ele substitua o V-5802 no sistema de tratamento. Em um ciclo (por exemplo, um dia), um dos vasos gêmeos, sem conter líquido, seria ligado ao sistema de

tratamento no início do ciclo e acumularia líquido durante este ciclo. No ciclo subseqüente o outro vaso gêmeo é que seria ligado ao sistema de tratamento. Desta forma, enquanto um dos vasos gêmeos está trabalhando ligado ao sistema de tratamento, o líquido acumulado no outro vaso no ciclo anterior pode estar sendo misturado em gasolina. O procedimento utilizado para efetuar a mistura do líquido efluente do sistema de tratamento se desvincularia da operação do sistema de tratamento em si e eventuais problemas ocorridos neste não influenciariam a qualidade final do estoque de gasolina do terminal. Entretanto seria necessário simular o comportamento do vaso conectado ao sistema de tratamento ao longo do dia (simulação dinâmica), pois o inventário de produto contido no vaso aumentaria ao longo do dia.

Se o volume de gasolina disponível for pequeno, o sistema seria ajustado alterando a pressão de tratamento dos vasos V-5801 e V-5802 e a área do aquecedor TC-01, para fornecer alta razão volumétrica entre os volumes disponíveis e necessários para mistura. No outro extremo, se o volume de interface a ser tratada for grande, o sistema de tratamento seria ajustado para fornecer baixo tempo de tratamento diário.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

Nesta dissertação estudou-se a operação de um sistema de tratamento de interface existente no terminal de Senador Canedo, pertencente à Petrobras Transporte S.A. – TRANSPETRO. Este sistema foi projetado e construído para processar a interface (mistura de GLP e gasolina) formada no transporte dutoviário, produzindo correntes efluentes que podiam ser misturadas em GLP e em gasolina, de forma que estas misturas atendessem a todos os quesitos de qualidade prescritos nas legislações vigentes. Mudanças nestas legislações ocorrida em 2004 tornaram o sistema original incapaz de atender todos os quesitos de qualidade.

O objetivo desta dissertação foi, através da análise da operação do sistema de tratamento existente e da inclusão nele de pequenas modificações, torná-lo capaz de obter a qualidade necessária nas misturas finais e de processar os volumes mensais de interface recebidos durante os períodos de tempo de trabalho disponíveis.

Com utilização do simulador de processos Petrox foram analisadas três abordagens.

Na primeira abordagem analisou-se se alterações na forma de operar o sistema existente seriam capazes de torná-lo capaz de tratar toda a interface gerada obtendo a qualidade necessária. A forma de alimentação do sistema foi alterada de bateladas para contínua durante os períodos diários de trabalho usuais do terminal, e a pressão e a temperatura do vaso de “flash” foram variadas. Foram encontradas condições operacionais que fornecem a qualidade necessária nas misturas dos produtos efluentes do sistema em GLP e gasolina. Entretanto os tempos diários de tratamento necessários para processar toda a mistura formada no transporte de bateladas de GLP pelo duto foram superiores ao período diário disponível proporcionado pelo regime de trabalho existente. Concluiu-se que alterar somente a forma de operar o sistema de tratamento existente é insuficiente para readequá-lo às novas necessidades operacionais.

Na segunda abordagem foi inserido um novo vaso recebendo o líquido efluente do fundo do vaso existente e um novo trocador de calor, para aquecer esta corrente líquida com a corrente vapor quente da descarga do compressor, antes dela alimentar o novo vaso. O vapor produzido neste novo vaso é reenviado para o vaso existente. Os dois vasos operam na mesma pressão e com temperaturas diferentes, o novo vaso mais quente que o existente. Desta forma

a corrente do topo do vaso existente que é misturada em GLP e a corrente de fundo do novo vaso que é misturada em gasolina são mais leve e mais pesada, respectivamente, podendo ser misturadas em quantidades menores de GLP e de gasolina.

Esta abordagem foi simulada com alimentação contínua do sistema de tratamento em várias condições operacionais, variando a composição da mistura formada no transporte no duto, a pressão de trabalho dos vasos e a área de troca do trocador de calor. Os resultados obtidos mostram que seria possível processar toda a interface gerada no duto dentro das 14,5 h/dia de operação do sistema de tratamento que o regime de trabalho usual do terminal proporciona. As razões entre os volumes disponíveis e necessários de GLP e de gasolina variam em torno de 1,5 (com o sistema equilibrado, ou seja, a razão volumétrica é a mesma nas misturas com GLP e com gasolina).

O ponto fraco desta segunda abordagem é que os produtos efluentes do sistema de tratamento são continuamente misturados nos estoques de produtos finais, o mais leve em esferas de GLP e o mais pesado em tanques de gasolina. Descontroles no sistema de tratamento, erros operacionais ou variações nas propriedades da interface poderiam ocasionar grandes volumes de produtos finais com quesitos de qualidade fora de especificação.

Na terceira abordagem foram acrescentados mais dois vasos, dois trocadores de calor e um conjunto de válvulas ao sistema de tratamento existente. Um dos novos vasos recebe a corrente de topo efluente do vaso existente, parcialmente condensada após ceder calor em um trocador de calor. A corrente de topo deste novo vaso é misturada no estoque de GLP e a corrente de fundo é reenviada para o vaso existente. O segundo novo vaso recebe a corrente de fundo do vaso existente, envia a corrente de topo para o vaso existente e a corrente de fundo para mistura nos tanques de armazenamento de gasolina. Um dos novos permutadores de calor é instalado na entrada do vaso existente, aquecendo a carga deste vaso com parte da corrente quente da descarga do compressor. O segundo trocador de calor aquece a corrente que entra no segundo novo vaso com a corrente quente da descarga do compressor. O conjunto de válvulas é utilizado para direcionar o líquido formado no primeiro novo vaso para o vaso existente ou para as esferas de armazenamento de GLP.

Nesta abordagem é possível obter produto efluente leve possuindo resíduo de evaporação igual ao valor máximo permitido pelas legislações, de 0,05% em volume. Em outras palavras, o sistema de tratamento pode ser operado sem preocupação com a qualidade da mistura final do produto efluente leve com GLP. Esta característica aumenta a robustez do

sistema de tratamento e da operação do terminal como um todo, já que o contínuo abastecimento do mercado local de GLP poderia ser afetado por problemas de qualidade na mistura final de GLP com a corrente leve do sistema de tratamento.

Uma desvantagem desta terceira abordagem, comparada com a segunda que contém dois vasos, é que os tempos de tratamento são maiores e a razão entre os volumes disponíveis e necessários de gasolina menores para mesma condição operacional, ou seja, mesma pressão e mesma área do trocador de calor TC-01. Isto se deve à recirculação do líquido do vaso V-5803 para o V-5801, que tem de ser novamente comprimida no compressor.

O conjunto de válvulas tem a função de permitir que o sistema de tratamento proposto nesta terceira abordagem seja operado como na segunda abordagem.

Propõe-se como melhor solução para restabelecer ao sistema de tratamento a capacidade de processar os volumes de interface formados no transporte de bateladas de GLP no duto, a montagem da terceira abordagem. A configuração ótima do sistema em cada momento dependerá da composição da interface a ser tratada, de seu volume e dos volumes de GLP e gasolina em estoque e disponíveis para mistura dos produtos produzidos no sistema de tratamento.

Admitindo que a operação do terminal de Senador Canedo seja aproximadamente estável, ou seja, os volumes, composições e qualidades dos produtos recebidos, da interface e dos produtos efluentes do sistema de tratamento variem pouco em função do tempo, é possível vislumbrar a operação futura típica do sistema. O sistema seria operado conforme a terceira abordagem, que proporcionaria operação diária segura com relação à interferência do sistema na qualidade final do GLP. Nas ocasiões em que por algum motivo, o inventário de interface estivesse grande, o sistema de tratamento seria configurado para trabalhar conforme a segunda abordagem, que proporcionaria menores tempos de tratamento diário, e conseqüente maior capacidade de processamento. A configuração da segunda abordagem também poderia ser empregada se os estoques de gasolina para diluição estiverem baixos, devido às maiores razões entre volumes disponíveis e necessários fornecidos por esta configuração.

CAPÍTULO 6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

O desenvolvimento deste trabalho permitiu identificar duas linhas de pesquisa que poderiam ser exploradas, descritas a seguir como sugestões.

A primeira sugestão é a realização de um estudo econômico, comparando os valores do investimento e dos custos de operação e manutenção, desta solução com outras, como a citada torre de destilação. Os resultados deste estudo poderiam indicar outras possíveis aplicações da solução encontrada nesta tese.

A segunda sugestão é estudar a inserção de mais um vaso idêntico ao V-5802 na terceira configuração desta solução. Este novo vaso seria interligado ao sistema de forma que ele pudesse substituir aquele vaso em determinados períodos, por exemplo, nos dias ímpares. Desta forma, em determinado período, um dos dois vasos idênticos poderia estar interligado ao sistema executando sua função no processo e acumulando o líquido a ser posteriormente misturado em gasolina, enquanto o outro vaso estaria sendo utilizado para misturar o líquido formado no período anterior. A operação do sistema de tratamento de interface ficaria completamente independente da operação dos demais sistemas do terminal, evitando que oscilações naquele pudessem ocasionar problemas de qualidade em produtos. Este estudo teria que contemplar a simulação dinâmica do vaso que está interligado ao sistema de tratamento, já que o volume de produto nele armazenado variaria no tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbott, M. M. O'Connell, J. P. and Twenty Rensselaer Students. *A Field Guide to the Excess Functions.* Chemical Engineering Education, vol. 28, pag. 18-23 and 77, 1994.

Affens, W.A. and McLaren, G.W.. *Flammability properties of hydrocarbon solutions in air*. J. Chem. Eng. Data, 17(4): 482–488, 1972.

ANP – Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. *Portaria Nº 310 de 27.12.2001*. ANP, Brasília, 2001.

ANP – Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. *Portaria Nº 18 de 02.09.2004.* ANP, Brasília, 2004.

API – American Petroleum Institute. *Technical Data Book, Chapter 8 - Vapor-Liquid Equilibrium K-Values.* API, P.A., 1992.

ASTM – American Society for testing and Materials. *D2158 Standard Test method for Residues in Liquefied Petroleum (LP) Gases.* ASTM, P.A., 2005.

ASTM – American Society for testing and Materials. *D86 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.* ASTM, P.A., 2009.

Beggs, H. Dale. *Gas production operations.* Oil&Gas Consultant International Inc., 1984.

Brown, G. G. Katz, Donald Foust, Alan S. Schneidewind, Richard. *Unit operation.* John Wiley & Sons, N.Y., 1950.

CENPES. *PETROX – Manual do usuário.* PETROBRAS – CENPES, 2008.

Choe, M.H. and Schecker, H.G.. *Flash points of multicomponent liquid mixtures—comparison of experimental and calculated values.* Chem-Ing-Tech, 60(2): 124–125, 1988.

Ellis, W.H.. *Solvent flash points—expected and unexpected.* J. Coating Technol., 48(614): 44–57, 1976.

Ferreira, Aurélio B. H.. *Novo dicionário Aurélio da língua portuguesa.* 2ª ed., Editora Nova Fronteira, R.J. 1986

Gmehling, J. and Rasmussen, P.. *Flash points of flammable liquid mixtures using unifac*. Ind. Eng. Chem. Fund., 21(2): 186–188, 1982.

Hanley, B. *A model for the calculation and the verification of closed cup flash points for multicomponent mixtures*. Process Saf Prog, 17(2): 86–97, 1998.

Hua, J. Z, Brennecke, J. F. e Stadtherr, M. A.. *Reliable Phase Stability Analysis for Cubic Equation of State Models.* Computer Chemical Engineering, 20, p. 395-400, 1996.

Katz D. L. and Firoozabadi A.. *Predicting Phase Behavior Of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients.* Journal Petroleum Technology 20, p. 1649, 1978.

Niederberger, J. Ingrid, A. Z. Silva J. A., Takeshi, F. M., Aires, J. S. S.. *PETROX – PETROBRAS' PROCESS SIMULATOR.* Anais do 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, ENPROMER, 2005.

Lenoir, J.M.. *Predict flash points accurately.* Hydrocarb Process, 54(1): 95–99, 1975.

Liaw, H. J. and Chiu, Y. Y.. *The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions.* J Hazard Mater, A101: 83–106, 2003.

Liaw, H. J., Lee, Y. H., Tang, C. L., Hsu, H. H. and Liu, J. H.. *A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions.* J. Loss Prevent Proc., 15(6): 429–438, 2002.

Liaw, H. J., Lee, T. P., Tsai, J. S., Hsiao, W. H., Chen, M. H. and Hsu, T. T. *Binary liquid solutions exhibiting minimum flash-point behavior.* J. Loss Prevent Proc., 16(3): 173–186, 2003.

McGovern, J.L.. *A method for estimating the flash points of coatings containing mixtures of oxygenated and hydrocarbon solvents and petroleum distillates 2.* J. Coating Technol., 64(810): 39–44, 1992b.

Prada, J. Fernandez, A.. *Avaliação do tratamento da interface GLP-querosene intermediário no terminal de Senador Canedo.* PETROBRAS – CENPES, 2005.

Perry, Robert H. Don Green. *Perry's chemical engineering handbook.* 6ª ed. McGraw-Hill, Singapore, 1984.

Rodrigues, F. F.. *Relatório de acompanhamento do tratamento de interface de GLP do OSBRA – RL-4300.58.6300-940-PTD-002.* PETROBRAS –TRANSPETRO, 2005.

Rybicky, J. and Stevens, J.R.. *Deceptive closed cup flash points of solvent mixtures containing chlorinated solvents.* J Coating Technol, 53(676): 40–42, 1981.

Sandler, S. I.. *Chemical and engineering thermodynamics.* 2ª ed. John Wiley, N.Y., 1989.

Santos, J. A.. *Apostilas da disciplina Processamento de Fluídos.* PETROBRAS, setor de ensino da Bahia, 1985.

Smith J. M. Van Ness, H. C. Abbott, M. M.. *Introduction to Chemical engineering thermodynamics.* 5ª ed. McGraw-Hill, N.Y., 1996.

Treybal, R. E.. *Mass-transfer operations.* 3ª ed. McGraw-Hill, Tokio, 1980.

Vázquez-Román, R García-Sánchez,F. G. Salas-Padrón, A. Hernández-Garduza, O. Eliosa-Jiménez, G.. *An efficient flash procedure using cubic equations of state*. Chemical Engineering Journal 84, 201–205, 2001

Vidal, M. Rogers, W. J. and Mannan, M. S.. *Prediction of Minimum Flash Point Behaviour For Binary Mixtures*. Process Safety and Environmental Protection, 84(B1): p. 1–9, 2006.

Walas, S. M.. *Phase equilibria in chemical engineering.* Butterworth, Boston, 1985.

Wei Y., Kontogeorgis, G.M., and Stenby, E. H.. SPE, Technical University of Denmark *Application of the CPA Equation of State to Reservoir Fluids in Presence of Water and Polar Chemica.* SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 11-14 November 2007, Anaheim, California, U.S.A.

Wu, D.T. and Finkelman, R.. *A mathematical model for the prediction of closed cup flash points*. Organic Coatings and Plastics Chemistry, 38: 61–67, 1978.

APÊNDICE A. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO DA TEORIA DAS SOLUÇÕES

A primeira lei da termodinâmica estabelece para um sistema fechado que:

$$d(nU) = dQ + dW \tag{A.1}$$

onde *d(nU)* é a variação total da energia interna *U* do sistema, *n* é o número de mols existente no sistema, *dQ* é o calor transferido ao sistema e *dW* é o trabalho exercido no sistema pela vizinhança. Desprezam-se variações nas energias cinética e potencial do sistema.

A segunda lei da termodinâmica estabelece que para um processo reversível, a variação total da entropia (*S*) pode ser calculada por:

$$d(nS) = \frac{dQ}{T} \tag{A.2}$$

sendo *Q* o calor transferido ao sistema pela vizinhança ou vice-versa, *n* o número de mols contidos no sistema e *T* a temperatura absoluta do sistema.

Para um processo reversível, o trabalho (*W*) pode ser calculado por:

$$dW = -Pd(nV) \tag{A.3}$$

Na qual *P* e *V* são a pressão e o volume do sistema, respectivamente.

Substituindo (A.2) e (A.3) em (A.1) encontra-se:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) \tag{A.4}$$

Desta equação deduz-se que:

$$T = \left.\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)}\right|_{V,n} = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,n} \tag{A.5}$$

e:

$$-P = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,n} \tag{A.6}$$

A energia livre de Gibbs (*G*) é definida por:

$$G = U - TS + PV \tag{A.7}$$

Multiplicando as propriedades intensivas por *n* e diferenciando esta equação, a composição (*n*) constante, obtêm-se:

$$d(nG) = d(nU) - Td(nS) - (nS)dT + Pd(nV) + (nV)dP \tag{A.8}$$

Substituindo a equação (A.4) na (A.8) e simplificando obtêm-se:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \tag{A.9}$$

Esta relação entre a energia interna de Gibbs com a pressão e a temperatura, num sistema fechado e sem reações químicas, é a base do desenvolvimento teórico do equilíbrio de fases.

Desta relação pode-se deduzir as seguintes relações para um sistema fechado de composição constante, em uma única fase em que não ocorrem reações químicas:

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_{T,n} = nV \tag{A.10}$$

e,

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_{P,n} = -nS \tag{A.11}$$

Para um sistema aberto, onde matéria pode entrar e sair, ou que possua reações químicas, a energia livre de Gibbs também é função dos números de mols das espécies químicas presentes no sistema, ou seja:

$$nG = f(P, T, n_1, n_2, ...)$$

Diferenciando esta função, vê-se que a diferencial total da energia livre de Gibbs é:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} dn_i \tag{A.12}$$

A derivada parcial de nG com relação ao número de mols da espécie i, a T, P e n_j constantes, é definida como o potencial químico μ_i da espécie i:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \tag{A.13}$$

Substituindo as equações (A.10), (A.11) e (A.13) na (A.12), obtêm-se:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \tag{A.14}$$

Em um sistema fechado contendo duas fases, α e β, esta equação se transforma em:

$$\begin{aligned} d(nG) &= d(n^\alpha G^\alpha) + d(n^\beta G^\beta) = (n^\alpha V^\alpha + n^\beta V^\beta)dP - \\ &(n^\alpha S^\alpha + n^\beta S^\beta)dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \end{aligned} \tag{A.15}$$

No equilíbrio, a pressão e a temperatura constantes, a energia de Gibbs é mínima ($dG=0$) e a equação (A.15) se resume a:

$$0 = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \tag{A.16}$$

Considerando que a conservação da massa implica que $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$, chega-se a:

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \qquad \text{(A.17)}$$

Como os dn_i^α são arbitrários e independentes, a única forma de o somatório ser zero é todos os valores entre parênteses serem nulos, o que implica que no equilíbrio o potencial químico de cada componente possui o mesmo valor em cada uma das duas fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \qquad (i = 1,2,...,N) \qquad \text{(A.18)}$$

onde N é o número total de componentes.

O mesmo raciocínio pode ser realizado para número de fases maior que dois e leva à mesma conclusão, no equilíbrio o potencial químico de cada componente é igual em todas as fases existentes.

A propriedade parcial molar de um componente i em uma mistura, $\overline{M}_i$, é definida como a derivada parcial desta propriedade em relação ao número de mols n_i a T, P e n_j constantes, sendo j diferente de i:

$$\overline{M}_i = \left[\frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \qquad \text{(A.19)}$$

Portanto, a propriedade parcial molar representa a alteração da propriedade nM devido à adição de uma quantidade diferencial da espécie i a uma quantidade finita de solução.

Assim, o potencial químico (equação A.13), é a energia livre de Gibbs parcial molar:

$$\mu_i = \overline{G}_i \qquad \text{(A.20)}$$

Assim, a partir de expressões para a propriedade molar da Mistura (M) é possível determinar a propriedade parcial molar de cada componente i pela aplicação da equação (A.19). No entanto, é necessário desenvolver meios matemáticos que permitam a determinação da propriedade da mistura a partir das propriedades parciais molares.

A propriedade termodinâmica total de uma mistura (nM) é função da temperatura, da pressão e da composição da mistura:

$$nM = f(P, T, n_1, n_2, ...)$$

A diferencial total desta propriedade é:

$$d(nM) = \left[\frac{d(nM)}{dP} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{d(nM)}{dT} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{d(nM)}{dn_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \qquad \text{(A.21)}$$

Considerando que as duas primeiras derivadas parciais são calculadas com *n* constante e utilizando a equação (A.19) tem-se:

$$d(nM) = n\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + n\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \sum_i \overline{M}_i dn_i \qquad \text{(A.22)}$$

Como $n_i = x_i n$, então $dn_i = x_i dn + n dx_i$.

Substituindo dn_i na equação (A.22), utilizando também a identidade $d(nM) = ndM + Mdn$ e rearranjando, obtêm-se:

$$\left[dM - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} - \sum_i \overline{M}_i dx_i\right] n + \left[M - \sum_i x_i d\overline{M}_i\right] dn = 0 \qquad \text{(A.23)}$$

Como *n* e *dn* são ambos arbitrários e independentes, ou seja, podem variar livremente, a única forma da equação (A.23) ser sempre nula é que os termos entre colchetes sejam sempre nulos. Assim têm-se as seguintes igualdades:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} + \sum_i \overline{M}_i dx_i \ , \qquad \text{(A.24)}$$

e

$$M = \sum_i x_i \overline{M}_i \qquad \text{(A.25)}$$

A diferencial total desta última equação, denominada de relação de troca, fornece:

$$dM = \sum_i x_i d\overline{M}_i + \sum_i \overline{M}_i dx_i \qquad \text{(A.26)}$$

Que substituído na equação (A.24) fornece:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_i x_i d\overline{M}_i = 0 \qquad \text{(A.27)}$$

A equação (A.27) é conhecida como equação de consistência de Gibbs-Duhem.

Utilizando o critério da exatidão de equações diferenciais, é possível provar que as propriedades parciais molares possuem paralelismo com o equacionamento das propriedades termodinâmicas de misturas de composição constante que possuem relações lineares. Por exemplo, para uma solução de composição constante:

$$G = H - TS \qquad \text{(A.28)}$$

e

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \qquad \text{(A.29)}$$

Para uma categoria de misturas, a de mistura de gases ideais, pode-se obter relações entre as propriedades molares dos gases puros e as propriedades parciais molares destes gases em mistura a uma dada *T* e *P*. Para deduzir estas relações é necessário relembrar que a pressão

parcial p_i, de uma espécie *i* numa mistura de gases ideais, é definida como aquela que os n_i mols da espécie *i* exerceriam, ocupando sozinhos o volume total da mistura na mesma temperatura desta. Desta forma a pressão do sistema, constituído por uma mistura de gases ideais, é igual à soma das pressões parciais de cada um dos gases que compõem a mistura.

Gibbs estabelece o seguinte teorema para uma mistura de gases ideais:

"Uma propriedade parcial molar (que não seja o volume) de uma espécie em uma mistura de gases ideal é igual à propriedade molar da espécie pura M_i^{gi} como gás ideal na mesma temperatura da mistura, mas na pressão parcial da espécie na mistura" (SMITH et al, 1996, pág. 330):

$$\overline{M}_i^{gi}(T,P) = M_i^{gi}(T, p_i) \tag{A.30}$$

Onde o sobrescrito *gi* simboliza uma propriedade de gás ideal.

Como a entalpia de um gás ideal é independente da pressão:

$$\overline{H}_i^{gi} = H_i^{gi} \tag{A.31}$$

Utilizando a equação (A.25) chega-se a:

$$H^{gi} = \sum_i x_i H_i^{gi} \tag{A.32}$$

Equações análogas são verdadeiras para outras propriedades do gás ideal que são independentes da pressão, como a energia interna U^{gi} e o poder calorífico à pressão constante C_P^{gi}.

A entropia de um gás ideal depende da pressão, além da temperatura e sua derivada ordinária a *T* constante é escrita como:

$$dS_i^{gi} = -R\ d\ln P \tag{A.33}$$

Integrando esta equação da pressão parcial da espécie *i* até a pressão da mistura obtêm-se:

$$\overline{S}_i^{gi}(T,P) \equiv S_i^{gi}(T, p_i) = S_i^{gi}(T,P) - R\ln x_i \tag{A.34}$$

Utilizando a equação (A.25) e o teorema de Gibbs aplicado à propriedade entropia, equação (A.34), chega-se a:

$$S^{gi} = \sum_i x_i S_i^{gi} - R\sum_i x_i \ln x_i \tag{A.35}$$

O último termo à direita nesta equação é a variação da entropia de mistura. Como x_i é menor que 1, a variação da entropia devido à mistura é sempre positiva, indicando que os

gases ideais sempre se misturam independentemente das condições de temperatura, pressão e composição.

Para a energia de Gibbs, partindo da equação (A.29) aplicada a um gás ideal tem-se:

$$\overline{G}_i^{gi} = \overline{H}_i^{gi} - T\overline{S}_i^{gi} \tag{A.36}$$

e substituindo nela as equações (A.31) e (A.34) encontra-se:

$$\mu_i^{gi} \equiv \overline{G}_i^{gi} = H_i^{gi} - T(S_i^{gi} - R\ln x_i) = G_i^{gi} + RT\ln x_i \tag{A.37}$$

Assim, aplicando-se a equação (A.25) para a propriedade molar energia livre de Gibbs (*G*), e substituindo nesta a equação (A.37), obtém-se a energia livre de Gibbs para uma mistura de gases ideais.

$$G^{gi} = \sum_i x_i \left(G_i^{gi} + RT\ln x_i\right) \tag{A.38}$$

Observa-se que a energia livre de Gibbs de uma mistura de gases ideais, a uma dada *T* e *P* será sempre menor que a soma dos produtos entre as frações molares das espécies e suas propriedades molares como gases ideais puros, a mesma *T* e *P*. Isto indica que no processo de mistura de gases ideais ocorre a minimização da energia livre de Gibbs (critério necessário ao equilíbrio).

O modelo de gás ideal é o modelo mais simples disponível para representar o comportamento de fluidos. Em conseqüência, toda a formulação termodinâmica aplicada a estes fluidos também o é, o que faz com que o comportamento de gás ideal seja utilizado como referência para o cálculo do comportamento real de outros fluidos. Para tal define-se uma nova categoria de propriedade, a Propriedade Residual, definida como a diferença entre a propriedade molar do fluido real e a propriedade molar de um gás ideal à mesma temperatura (*T*) e pressão (*P*):

$$M^R = M - M^{gi} \tag{A.39}$$

A aplicação da relação fundamental (*dG=VdP-SdT)*, a um gás ideal puro a temperatura constante é:

$$dG_i^{gi} = V_i^{gi}dP = RT\frac{dP}{P} = RTd\ln P \qquad (T \quad \text{cte}) \tag{A.40}$$

A simplicidade da equação (A.40) levou à criação de uma função auxiliar denominada fugacidade *f*, de forma que a seguinte equação pudesse ser aplicada a qualquer fluido real a uma temperatura constante:

$$dG_i = V_i\, dP = RTd\ln f_i \qquad (T \text{ cte}) \tag{A.41}$$

Então f_i é a fugacidade do fluido i a uma dada temperatura e pressão. Como a equação (A.41) deve ser válida para qualquer fluido, incluindo os gases ideais, tem-se que a fugacidade de um gás ideal puro é igual à pressão do sistema ($f_i^{gi} \equiv P$).

Aplicando a definição de propriedade residual à energia livre de Gibbs, e a verdade matemática que a derivada da diferença é igual à diferença das derivadas tem-se:

$$dG_i^R = d(G_i) - d(G_i^{gi}) = RTd \ln \frac{f_i}{P_i} \tag{A.42}$$

Sendo G_i^R a energia livre de Gibbs residual do componente i. Define-se em seqüência uma nova função auxiliar denominada coeficiente de fugacidade (ϕ_i) definida como a razão entre a fugacidade de um fluido real e a fugacidade de um gás ideal (a fração no lado direito da equação A.42), ambos a mesma T e P.

Segundo o modelo de gás ideal, qualquer fluido, no limite de pressão nula comporta-se como um gás ideal. Assim, toda propriedade residual no limite da pressão nula será nula. Portanto, a integração da equação (A.42) do limite de pressão nula até a pressão P do sistema leva a:

$$G_i^R = RT \ln \frac{f_i}{P_i} = RT \ln \phi_i \tag{A.43}$$

Aplicando-se a definição do fator de compressibilidade:

$$Z \equiv \frac{PV}{RT}, \tag{A.44}$$

nas equações (A.41) e (A.40). Após a integração sobre a equação da diferença entre elas, tem-se:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (T \text{ cte}) \tag{A.45}$$

Assim, os coeficientes de fugacidade, e a própria fugacidade, podem ser calculadas a partir de dados experimentais ou modelos do comportamento PVT de um dado fluido:

$$\ln \phi_i = \int_o^P (Z_i - 1)\frac{dP}{P} \tag{A.46}$$

Em um sistema constituído de uma única espécie pura e duas fases, uma líquida e outra vapor, em equilíbrio na temperatura T e na pressão de saturação P_i^{sat}, pode-se aplicar a equação (A.41) separadamente nas duas fases:

$$dG_i^v = RTd \ln f_i^v \tag{A.47}$$

$$dG_i^l = RTd\ln f_i^l \tag{A.48}$$

Aplicando a equação (A.9) a esta situação (*T* e *P* constantes) encontra-se que:

$$d(G_i^v - G_i^l) = 0 = d\ln f_i^v - d\ln f_i^l \tag{A.49}$$

Portanto, conclui-se que:

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{sat} \tag{A.50}$$

$$\phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{sat} \tag{A.51}$$

A equação descreve o critério geral de equilíbrio em um processo a *T* e *P* constantes, o que revela que a energia livre de Gibbs deve ser um mínimo nestas condições. Portanto, a aplicação do critério geral a sistemas de equilíbrio de fases leva à equação (A.50), que muitas vezes é denominada de iso-fugacidade.

A fugacidade de líquido comprimido pode ser avaliada de duas formas. A primeira envolve a aplicação direta da equação (A.46), em conjunto com uma equação cúbica, que descreve o comportamento *PVT*, inclusive de líquidos. A segunda forma é realizada pela aplicação da equação (A.41) do limite da pressão de saturação até a pressão de interesse. Considerando-se o líquido um fluido incompressível tem-se:

$$RT(\ln f_i^l - \ln f_i^{l,sat}) = \int_{P_i^{sat}}^{P} V_i dP = \frac{V_i^{l,sat}(P - P_i^{sat})}{RT} \tag{A.52}$$

Sabemos do critério de equilíbrio que:

$$f_i^{l,sat} = f_i^{v,sat} = f_i^{sat} \tag{A.53}$$

Substituindo-se a equação (A.53) na equação (A.52) encontra-se:

$$f_i^l = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\frac{V_i^{l,sat}(P - P_i^{sat})}{RT} \tag{A.54}$$

A exponencial na equação acima é conhecida com o *fator de Poynting.*

Para uma mistura de espécies no estado de gás real ou líquido, a fugacidade $\hat{f}_i$ da espécie *i* em solução é definida da mesma forma que a fugacidade de uma espécie pura, utilizando a equação (A.41):

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \Gamma_i + RT\ln \hat{f}_i \tag{A.55}$$

O acento circunflexo é utilizado para identificar que a propriedade se refere à espécie *i* em solução.

Como no equilíbrio todas as fases estão na mesma temperatura, a equação (A.18) conduz a:

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta} = ... = \hat{f}_i^{\pi} \tag{A.56}$$

Portanto o mesmo critério encontrado para espécies puras pode ser aplicado para soluções, ou seja, o equilíbrio de múltiplas fases nas mesmas *P* e *T* é atingido quando a fugacidade de cada espécie química em solução atinge o mesmo valor em todas as fases.

Efetuando desenvolvimento semelhante ao realizado para uma espécie pura, que resultou nas equações (A.43) e (A.46), encontram-se equações análogas para o coeficiente de fugacidade de espécies em solução:

$$\overline{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \tag{A.57}$$

onde,

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{gi}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \tag{A.58}$$

é o coeficiente de fugacidade da espécie *i* em solução.

Analogamente se encontra:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\overline{G}_i^R}{RT} \equiv \left[\frac{\partial \left(nG^R / RT \right)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \tag{A.59}$$

Ou seja, o coeficiente de fugacidade da espécie *i* em solução é uma propriedade parcial molar. A equação (A.25) aplicada a ela fornece:

$$\frac{G^R}{RT} = \sum_i x_i \ln \hat{\phi}_i \tag{A.60}$$

A aplicação da equação (A.27) conduz a:

$$\sum_i x_i d \ln \hat{\phi}_i = 0 \tag{A.61}$$

A substituição da equação (A.45) na equação (A.59) fornece uma forma de calcular o coeficiente de fugacidade em solução a partir de dados *PVT* ou de equações de estado:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left(\overline{Z}_i - 1 \right) \frac{dP}{P} \tag{A.62}$$

Quando se trata de soluções, uma importante classe merece destaque: as soluções ideais. Uma solução ideal difere de uma mistura de gases ideais em relação ao comportamento do fluido puro. No caso de gases ideais, os componentes puros comportam-se como gases ideais na mesma *T* e *P* da mistura, enquanto em uma solução ideal as espécies podem possuir

um comportamento distinto do de gás ideal. Assim, toda mistura de gases ideais é uma solução ideal, mas nem toda solução ideal é uma mistura de gases ideais.

Uma solução ideal é aquela em que a propriedade parcial molar energia livre de Gibbs do componente *i* é calculada como:

$$\overline{G}_i^{id} = G_i + RT \ln x_i \tag{A.63}$$

Onde o sobrescrito *id* identifica solução ideal.

As outras propriedades parciais molares da espécie *i* em solução ideal são obtidas a partir desta equação:

$$\overline{S}_i^{id} = S_i - R \ln x_i \tag{A.64}$$

$$\overline{V}_i^{id} = V_i \tag{A.65}$$

$$\overline{H}_i^{id} = H_i \tag{A.66}$$

As propriedades molares de uma solução ideal podem então ser calculadas, a partir da substituição das propriedades parciais molares na equação (A.25):

$$G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \tag{A.67}$$

$$S^{id} = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i \tag{A.68}$$

$$V^{id} = \sum_i x_i V_i \tag{A.69}$$

$$H^{id} = \sum_i x_i H_i \tag{A.70}$$

Reescrevendo a equação (A.55) para uma espécie *i* numa solução ideal, obtêm-se:

$$\mu_i^{id} = \overline{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i^{id} \tag{A.71}$$

Substituindo a equação (A.41) após integrada na (A.63) e igualando com a equação acima, encontra-se:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \tag{A.72}$$

Esta equação é conhecida como regra de *Lewis/Randall.* A divisão da equação (A.72) por Px_i conduz à forma alternativa:

$$\hat{\phi}_i^{id} = \phi_i \tag{A.73}$$

Nas soluções líquidas, freqüentemente é mais fácil medir variações de propriedades reais do comportamento de solução ideal do que do comportamento de gás ideal, como nos gases. Para tal fim utilizam-se as *propriedades de excesso*, definidas como:

$$M^E = M - M^{id} \tag{A.74}$$

Multiplicando todos os termos desta equação pelo número de mols *n* e derivando com relação ao número de mols da espécie *i*, mantendo constantes a pressão, a temperatura e a composição de todas as outras espécies, encontramos:

$$\overline{M}_i^E = \overline{M}_i - \overline{M}_i^{id} \tag{A.75}$$

A equação (A.55) reescrita para uma solução ideal e utilizando a equação (A.72) é:

$$\overline{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i \tag{A.76}$$

Subtraindo a equação (A.55) da equação (A.76) encontra-se:

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = \overline{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \tag{A.77}$$

A diferença do lado esquerdo desta equação é a energia de Gibbs de excesso parcial molar e a fração do lado direito é denominado de coeficiente de atividade da espécie *i*, γ_i, na solução:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} \tag{A.78}$$

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \tag{A.79}$$

Assim, pode-se escrever que:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(nG^E / RT \right)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \tag{A.80}$$

ou seja, o logaritmo do coeficiente de atividade é a propriedade parcial molar (G^E/RT) do componente *i*, de forma análoga ao que acontece com o logaritmo do coeficiente de fugacidade, ver equação (A.59).

Portanto, a propriedade molar energia livre de Gibbs de excesso de uma mistura qualquer pode ser calculada como:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \tag{A.81}$$

Como $\ln\gamma_i$ é propriedade parcial molar, esta está sujeita ao critério de consistência de Gibbs-Duhen:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \qquad P,T \text{ cte} \tag{A.82}$$

Uma utilização prática desta teoria é a resolução de problemas reais de equilíbrio líquido/vapor através do uso do critério de equilíbrio (iso-fugacidade das espécies químicas presente nas duas fases):

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \tag{A.83}$$

Devido à impossibilidade de determinação prática dos valores da fugacidade de cada espécie em todas as temperaturas, pressões e composições de mistura possíveis, utilizando os dados conhecidos foram desenvolvidos modelos ao longo do tempo. Estes permitem determinar o comportamento dos fluídos nas situações típicas encontradas na indústria.

Existem duas abordagens clássicas, na resolução de problemas envolvendo equilíbrio líquido-vapor, denominadas assimétrica ou Φ-γ e simétrica ou Φ-Φ.

Na abordagem assimétrica as fugacidades das espécies na fase vapor são determinadas a partir do coeficiente de fugacidade:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \tag{A.84}$$

sendo os valores destes coeficientes obtidos a partir de modelos para o cálculo do fator de compressibilidade da mistura, Z, através da equação:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\overline{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \tag{A.85}$$

Nesta equação $\overline{Z}_i$ é o fator de compressibilidade parcial molar do componente i na mistura.

Os valores de Z podem ser obtidos de equações de estado ou de modelos como o de Lee-Kesler.

Ainda no caso da abordagem assimétrica ou Φ-γ, as fugacidades das espécies na fase líquida são determinadas a partir de modelos de G^E, e sua correlação com os coeficientes de atividade das espécies, expressas através da relação:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^L(T,P) \tag{A.86}$$

$$f_i^L(T,P) = f_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^{L,sat}(P - P_i^{sat})}{RT}\right] \tag{A.87}$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial\left(nG^E/RT\right)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \tag{A.88}$$

Os modelos de G^E foram desenvolvidos para líquidos (que apresentam pequenas variações em suas propriedades com a variação da pressão) em função somente da

temperatura e da composição da mistura. Vários destes modelos foram desenvolvidos para misturas binárias, tais como os modelos de Margules e de Van Laar, e que por força de sua formulação puramente empírica, não podem ser estendidos a misturas multicomponentes. Outros modelos, que utilizam uma fundamentação teórica, em especial os modelos de composição local, tais como os modelos de Wilson, NRTL (Non-Random-Two-Liquid) e UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical), apesar de desenvolvidos para misturas binárias permitem extensão a misturas multicomponentes, embora utilizando apenas parâmetros de interação binária. O modelo UNIFAC (Functional-group Activity Coefficients) apresenta como grande vantagem o caráter preditivo. Neste modelo todos os parâmetros de qualquer sistema multicomponente podem ser determinados através da "construção" das moléculas a partir de subgrupos funcionais.

A substituição das fugacidades dos componentes em fase vapor (equação A.84) e das fugacidades dos componentes em fase líquida (equação A.86) na equação do critério de equilíbrio (equação A.83) leva a forma geral da configuração assimétrica:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^{l,sat}\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right] \tag{A.89}$$

Este tipo de configuração tem sido historicamente útil em misturas fortemente não ideais. Isto ocorre quando a mistura apresenta espécies dissimilares. Exemplos comuns de misturas fortemente não ideais envolvem soluções formadas por espécies polares (associativas e não associativas) e apolares, e também polares-polares, como reportado por ABBOT et al. (1994). Exemplos comuns são: benzeno-etanol, tolueno-etanol, etanol-água, acetona-água, clorofórmio-etanol, água-1,4-dioxano, entre outros.

Na abordagem simétrica, as fugacidades tanto na fase líquida como na fase vapor são obtidas a partir de equações de estado, assim a substituição das fugacidades no critério de equilíbrio leva a:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \hat{\phi}_i^L P \tag{A.90}$$

$$y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \hat{\phi}_i^L \tag{A.91}$$

Os coeficientes de fugacidade de cada espécie *i* em solução podem ser obtidos de equações de estado. Esta determinação necessita de cálculos longos e complexos, pois envolve diversos parâmetros da formulação da equação de estado escolhida, regras de mistura, etc.

Uma vez que as equações de equilíbrio são altamente não lineares e funções implícitas da temperatura, pressão e composição, a resolução dos problemas de equilíbrios, mesmo para misturas binárias, envolve processos iterativos, na grande maioria dos casos.

Exemplos de equações de estado que fornecem bons resultados para misturas que se desviam pouco da solução ideal na fase líquida são a de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e a de Peng-Robinson (PR), WALAS (1985).

A equação SRK é:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \tag{A.92}$$

Parâmetros:

$$a = 0{,}42747 R^2 T_c^2 / P_c \tag{A.93}$$

$$b = 0{,}08664 R T_c / P_c \tag{A.94}$$

$$\alpha = \left[1 + \left(0{,}48508 + 1{,}55171\omega - 0{,}15613\omega^2\right)\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right]^2 \tag{A.95}$$

Misturas:

$$a\alpha = \sum\sum y_i y_j (a\alpha)_{ij} \tag{A.96}$$

$$b = \sum y_i b_i \tag{A.97}$$

Parâmetros cruzados:

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \tag{A.98}$$

A equação PR é:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2Vb - b^2} \tag{A.99}$$

Parâmetros:

$$a = 0{,}45724 R^2 T_c^2 / P_c \tag{A.100}$$

$$b = 0{,}07780 R T_c / P_c \tag{A.101}$$

Misturas:

$$\alpha = \left[1 + (0{,}37464 + 1{,}54226 w - 0{,}26992 w^2)(1 - T_r^{1/2})\right]^2 \tag{A.102}$$

$$a\alpha = \sum\sum y_i y_j (a\alpha)_{ij} \tag{A.103}$$

$$b = \sum y_i b_i \tag{A.104}$$

Parâmetros cruzados:

$$(a\alpha) = (1 - k_{ij})\sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \tag{A.105}$$

Os valores de k_{ij} em soluções podem ser obtidos de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. A Tabela A.1 apresenta valores propostos por KATZ e FIROOZABADI (1978) para os parâmetros de ajuste de interação binária envolvendo misturas de hidrocarbonetos.

Tabela A.1 – Exemplos de valores do coeficiente de iteração binária

Mistura	k_{ij} na equação de SRK	k_{ij} na equação de PR
N_2 + HC		0,12
CO_2 + HC		0,15
Etano + HC		0,01
Propano + HC		0,01
Metano + *n*C4		0,02
H_2S + CO_2	0,102	
Metano + H_2S	0,0850	
Etano + CO_2	0,0338	

HC – hidrocarbonetos

Muitos são os trabalhos publicados na literatura que envolvem o uso destas equações de estado no equilíbrio de fases. Cita-se, por exemplo, os trabalhos de VÁZQUEZ-ROMÁN et al (2001) e HUA et al (1996), que utilizaram as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong na avaliação do equilíbrio de fases envolvendo cálculo de "flash".

Na avaliação do equilíbrio de fases observa-se que independentemente da configuração adotada (assimétrica ou simétrica) para a resolução do problema é necessário especificar algumas variáveis, pois o sistema envolve N equações e $2N$ incógnitas, sendo N o número de espécies químicas presentes na mistura. As equações são as igualdades das fugacidades das espécies (N) e as incógnitas são P, T e as $2(N\text{-}1)$ frações das espécies em cada fase. Assim, o número de variáveis a serem fixadas é igual aos graus de liberdade do sistema, que pode ser escrito como $F=2+N-\pi$, para sistemas sem reação, na qual π é o número de fases.

Dependendo das variáveis fixadas o problema é nomeado diferentemente. No caso de se fixar a temperatura T do sistema e a composição da fase líquida o problema é denominado

Ponto de Bolha em *P*. Caso seja fixada a composição da fase gasosa: Ponto de Orvalho em *P*. Quando se fixa a pressão e a composição de uma das fases o problema é denominado Ponto de Bolha em *T* e Ponto de Orvalho em *T*. Quando são fixadas a pressão *P* e a temperatura *T* do sistema, o problema é denominado "Flash". Segundo VIDAL et al. (2006) a disponibilidade de dados experimentais de pontos de "flash" para misturas líquidas é extremamente limitada. Os autores reportam que a maioria dos dados são disponibilizados na forma gráfica (AFFENS e McLAREN, 1972; GMEHLING e RASMUSSEN, 1982; LIAW and CHIU, 2003; LIAW et al., 2002 e LIAW et al., 2003) ou em cartas (AFFENS e McLAREN, 1972; CHOE e SCHECKER, 1988; ELLIS, 1976; HANLEY, 1998; LENOIR, 1975; McGOVERN, 1992a e b; RYBICKY e STEVENS, 1981; WU e FINKELMAN, 1978), o que leva a diferentes interpretações. Neste trabalho, VIDAL et (2006), apresentam um método baseado na química quântica para o cálculo preditivo de "flash" envolvendo misturas e o compara com outros modelos teóricos, tais como a configuração assimétrica na predição do ponto de "flash" de misturas metanol-água e etanol-água.

É comum em processos industriais conhecer a composição da corrente total, antes da ocorrência da separação de fases. Neste caso, o balanço de massa de cada uma das espécies químicas fornece mais *N* equações, que permitem a determinação do estado de equilíbrio.

Esta tarefa é normalmente executada utilizando processos iterativos.

No passado o processo iterativo era executado com auxílio de métodos gráficos e ábacos (WALAS, 1985; BROWN et al., 1950 e TREYBAL, 1980). Um ábaco que foi muito utilizado é o que fornece o valor *K*, ou constante de equilíbrio, para hidrocarbonetos em função da pressão e da temperatura (BEGGS, 1984). A constante de equilíbrio é definida por:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{A.106}$$

Partindo-se de valores estimados da composição de uma das fases, por exemplo a líquida, e dos valores de K_i, e utilizando a condição de que $\Sigma K_i x_i = 1$ no equilíbrio, pode-se construir processo iterativo que permite calcular as composições das duas fases no equilíbrio.

Com o advento dos computadores e de sua capacidade de execução rápida de cálculos, foram desenvolvidos softwares que permitem determinar o estado de equilíbrio com enorme economia de tempo e trabalho.