



André Carmo Martins

Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica

***Fouling* em Permutadores de Calor na
Refinaria de Sines: Diagnóstico e
Recomendações**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professor Doutor José Paulo Barbosa Mota,
Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL
Co-orientador: Engenheira Maria Antónia Nunes
Guerreiro, Galp Energia

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de Oliveira Ricardo
Arguente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2013

Fouling em Permutadores de Calor na Refinaria de Sines: Diagnóstico e Recomendações © Copyright, André Carmo Martins, FCT/UNL.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

A realização da presente tese de mestrado não teria sido possível sem a fulcral contribuição de diversas pessoas que me acompanharam e auxiliaram ao longo dos últimos meses. A todas elas, quero expressar a minha profunda gratidão.

Aos meus pais e restante família, pelo duro e incansável processo de me criar, suportar e apoiar em cada decisão e momento da minha vida, de alegria ou de tristeza.

Ao Professor José Paulo Mota, pela abertura e disponibilidade demonstrada, bem como pelo constante incentivo que me prestou.

À Engenheira Maria Antónia Guerreiro, responsável pela secção de Tecnologia da Refinaria de Sines, pelo acompanhamento prestado a cada momento do meu estágio, pela vasta transmissão de conhecimentos e, claro, pela simpatia diária.

Aos restantes colaboradores da secção de Tecnologia da Refinaria de Sines, em especial ao Engenheiro Guilherme Gonçalves, pelo constante apoio e material fornecido, sem o qual o meu trabalho teria sido muito mais difícil.

Aos Engenheiros Rodrigo Vieira e Ana Filipa Mimoso, pela partilha dos seus dias, pela partilha de conhecimentos e por me terem acompanhado a cada dia desta jornada.

Ao Engenheiro Avelino Cardoso, pelo interesse que manifestou no meu trabalho e pela confiança que me depositou.

Também ao Engenheiro Bruno Barrias, pela sua disponibilidade para esclarecimentos, informação dispensada e boa-disposição.

Aos Senhores Rui Araújo e Luís Lima, pela amizade.

Aos meus amigos dos bons e maus momentos, este trabalho tem também, naturalmente, um pouco de vocês.

Abstract

The present thesis consists on the detailed report of the work performed during my internship at Galp Energia's Sines Refinery, during the first semester of 2013. This work aimed to relate the naphtha flow losses observed in the first heat exchanger of the crude pre-heat train, in both branch lines of the Crude Distillation Unit, with any irregularities with the operation of the unit. Therefore, it is expected that the knowledge achieved with this study allows the refinery to predict future events of similar behaviors and also prepare adequate prevention and/or mitigation mechanisms.

The fouling theory was initially confirmed by visual inspection of the interior of the heat exchanger tubes wherein naphtha flows. Thereafter, further troubleshooting actions were developed with the intent of gathering information regarding the origin of the fouling phenomena. Effectively, those actions were based on gathering and analyzing data from the Aspen® Process Explorer® software and also laboratorial analyses that were carried by Baker Hughes representatives.

The formation of amine salts at temperatures near that of the pumparound naphtha draw was identified as the main hypothesis for the fouling events in the studied heat exchangers. Nevertheless, many other factors such as the inadequacy of the amines used to control acid corrosion on the overhead equipment to the process parameters and an inefficient desalter operation are also believed to contribute to such phenomenon.

Lastly, some operational recommendations are made with the intent of minimizing the risk of future fouling events in the affected heat exchangers. Those recommendations are based on the observations and conclusions made throughout this work.

Keywords: troubleshooting, heat exchanger fouling, naphtha pumparound, amine chlorides.

Resumo

O presente trabalho foi desenvolvido na Refinaria de Sines da Galp Energia e decorreu no primeiro semestre de 2013. Visou relacionar as perdas de caudal de nafta, observadas no primeiro permutador de calor do trem de pré-aquecimento do crude em cada um dos dois ramais, com eventuais irregularidades na operação ou diferenças na qualidade de carga à unidade. Pretendeu-se adquirir conhecimento que permita antecipar futuros eventos de cariz similar bem como preparar mecanismos de prevenção e/ou mitigação adequados.

A ideia inicial de que na origem do problema estariam fenómenos de fouling cedo foi confirmada, por inspecção visual do interior dos tubos dos permutadores afectados. A partir daí, foram desenvolvidas diversas ações de troubleshooting com o intuito de recolher mais informações sobre a origem desses fenómenos. Com efeito, estas ações assentaram essencialmente na recolha e análise de dados operacionais através do software Aspen® Process Explorer® e de análises laboratoriais levadas a cabo por colaboradores da empresa Baker Hughes.

A deposição de sais de aminas à temperatura atingida pelo corte de nafta do circuito de pumparound naqueles permutadores foi identificada como a principal hipótese do fouling. Vários outros factores podem ter ainda contribuído para a ocorrência desse fenómeno, nomeadamente, a inadequação das aminas utilizadas para neutralizar a corrosão ácida provocada por moléculas de ácido clorídrico, o deficiente controlo de alguns parâmetros do processo, e ainda a operação dos desalters.

A finalizar o trabalho são indicadas várias recomendações, do ponto de vista operacional, que visam minimizar o risco futuro de ocorrência de depósitos naqueles permutadores, e que são sustentados pelas observações realizadas ao longo do trabalho.

Palavras-chave: *troubleshooting*, *fouling* de permutadores, *pumparound* de nafta, cloretos de aminas.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Abstract	v
Resumo	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Nomenclatura	xv
1. Motivação	1
2. Contextualização	3
2.1. Galp Energia.....	3
2.2. Refinaria de Sines	4
3. Introdução.....	7
3.1. Crude.....	7
3.1.1. Composição.....	7
3.1.2. Contaminantes e impurezas.....	8
3.2. Nafta	9
3.3. <i>Fouling</i>	9
3.4. Corrosão.....	10
4. Unidades em estudo.....	13
4.1. Destilação.....	13
4.2. <i>Desalter</i>	15
4.3. Trem de permutadores.....	15
4.3.1. CC-E1	15
5. Metodologia	17
6. Resultados e discussão	19
6.1. Histórico de perdas de caudal de nafta.....	19
6.2. Histórico de cargas de crude.....	22
6.2.1. Cargas Azeri e Azeri Light.....	27
6.3. Análises aos depósitos encontrados nos CC-E1	31
6.4. Funcionamento do <i>desalter</i>	35
6.4.1. Parâmetros de funcionamento	35
6.4.2. Eficiência de funcionamento dos <i>desalters</i>	40
6.5. CC-V1	41
6.5.1. Aditivos	41
6.5.2. Modelo Iónico	44
6.6. CC-V5 e CC-V7	49
7. Soluções e recomendações	53
7.1. Decantador	53

7.2. <i>Tube inserts</i>	54
7.3. Recomendações.....	56
8. Conclusões.....	59
9. Trabalho futuro	61
10. Referências bibliográficas	63
Anexo A - Folha de especificação do CC-E1	65
Anexo B - Métodos de análise utilizados	66
Anexo C - Caudais de nafta no CC-E1	67
Anexo D - Caudais de Azeri e Azeri Light.....	77
Anexo E - Outros parâmetros de funcionamento do <i>desalter</i> observados	98
Anexo F - Cálculos do dimensionamento do decantador	100

Lista de Figuras

Figura 1 - Atividade do grupo Galp Energia no mundo ^[1]	4
Figura 2 – Evolução da passivação de uma superfície (no sentido dos ponteiros do relógio) ^[4]	11
Figura 3 - Passivação óptima, insuficiente e em excesso (da esq. para a dir.) ^[4]	12
Figura 4 – Diagrama esquemático da Unidade de Destilação Atmosférica.	13
Figura 5 - Excerto de P&I com os permutadores CC-E1A1/2/3.....	16
Figura 6 - Diagrama causa-efeito ao longo do percurso do crude na CDU.....	20
Figura 7 – Exemplo de um momento de perda de caudal de nafta à entrada dos permutadores	21
Figura 8 - Interior do permutador de calor CC-E1A3, em Fevereiro de 2011.....	32
Figura 9 - Perfil de temperaturas à entrada do <i>desalter</i>	35
Figura 10 - Percentagem da água de lavagem adicionada ao <i>desalter</i>	37
Figura 11 - Partição de catiões na fase orgânica em função do pH da água de lavagem ^[6]	38
Figura 12 - Evolução dos valores de pH do efluente no <i>desalter</i>	38
Figura 13 - Quantidade de desemulsificante adicionado na <i>mixing-valve</i>	39
Figura 14 - Comparação da evolução do pH na água do CC-V7 e no efluente do <i>desalter</i>	40
Figura 15 - Sais à saída dos <i>desalters</i> vs linha 5 ppm sais à saída e 90% sais removidos.	40
Figura 16 - Adição de soda e amina substituinte ao crude processado (ppm).....	43
Figura 17 - Diagrama de fases para a formação de um sal amina:cloreto ^[11]	46
Figura 18 - Formação de cloretos de amónia em função da quantidade de ácido clorídrico e amónia. ^[12]	46
Figura 19 - Unidades que contribuem com água no acumulador CC-V7.	49
Figura 20 - Concentração de cloretos no acumulador de topo CC-V5.	50
Figura 21 - Concentração de ferro no acumulador de topo CC-V5.	50
Figura 22 - Evolução do pH observado na água acumulada no balão CC-V5.	51
Figura 23 - Evolução do valor de pH no acumulador de águas de topo CC-V7.....	51
Figura 24 - Esquema dos <i>tube inserts</i> no interior do tubo de um permutador ^[13]	54
Figura 25 - Comparação entre a utilização e não utilização de <i>tube inserts</i> ^[13]	55
Figura 26 - Comparação entre o funcionamento dos tubos Turbotal® e Spirelf® ^[13]	55
Figura 27 - Comparação entre a evolução de factores de <i>fouling</i> com e sem utilização de tubos Spirelf® ^[13]	56
Figura 28 – Folha de especificação dos permutadores de calor CC-E1A/B.	65
Figura 29 - Registos de 01.06.2010 a 06.06.2010.	67
Figura 30 - Registos de 06.08.2010 a 08.06.2010.	67
Figura 31 - Registos de 08.06.2010 a 13.06.2010.	68
Figura 32 - Registos de 08.09.2010 a 12.09.2010.	68
Figura 33 - Registos de 17.09.2010 a 20.09.2010.....	69
Figura 34 - Registos de 20.09.2010 a 23.09.2010.	69
Figura 35 - Registos de 23.09.2010 a 27.09.2010.	70
Figura 36 - Registos de 27.09.2010 a 02.10.2010.....	70
Figura 37 - Registos de 07.10.2010 a 09.10.2010.....	71
Figura 38 - Registos de 16.11.2010 a 20.11.2010.....	71
Figura 39 - Registos de 07.12.2010 a 11.12.2010.....	72
Figura 40 - Registos de 12.12.2010 a 17.12.2010.....	72
Figura 41 - Registos de 06.02.2012 a 13.02.2012.....	73
Figura 42 - Registos de 02.06.2012 a 07.06.2012.....	73
Figura 43 - Registos de 10.08.2012 a 14.08.2012.....	74
Figura 44 - Registos de 14.08.2012 a 18.08.2012.....	74
Figura 45 - Registos de 26.09.2012 a 29.09.2012.....	75
Figura 46 - Registos de 29.09.2012 a 02.10.2012.....	75
Figura 47 - Registos de 12.10.2012 a 15.10.2012.....	76

Figura 48 - Registos de 09.11.2012 a 14.11.2012.....	76
Figura 49 - Registos de 17.08.2010 a 21.08.2010.....	77
Figura 50 - Registos de 08.09.2010 a 12.09.2010.....	77
Figura 51 - Registos de 12.09.2010 a 17.09.2010.....	78
Figura 52 - Registos de 17.09.2010 a 20.09.2010.....	78
Figura 53 - Registos de 23.09.2010 a 02.10.2010.....	79
Figura 54 - Registos de 07.10.2010 a 11.10.2010.....	79
Figura 55 - Registos de 16.10.2010 a 24.10.2010.....	80
Figura 56 - Registos de 29.10.2010 a 02.11.2010.....	80
Figura 57 - Registos de 02.11.2010 a 07.11.2010.....	81
Figura 58 - Registos de 16.11.2010 a 20.11.2010.....	81
Figura 59 - Registos de 07.12.2010 a 11.12.2010.....	82
Figura 60 - Registos de 17.12.2010 a 23.12.2010.....	82
Figura 61 - Registos de 23.12.2010 a 30.12.2010.....	83
Figura 62 - Registos de 31.12.2011 a 04.01.2012.....	83
Figura 63 - Registos de 16.01.2012 a 22.01.2012.....	84
Figura 64 - Registos de 06.02.2012 a 13.02.2012.....	84
Figura 65 - Registos de 24.02.2012 a 28.02.2012.....	85
Figura 66 - Registos de 10.03.2012 a 15.03.2012.....	85
Figura 67 - Registos de 22.03.2012 a 26.03.2012.....	86
Figura 68 - Registos de 11.04.2012 a 15.04.2012.....	86
Figura 69 - Registos de 20.04.2012 a 24.04.2012.....	87
Figura 70 - Registos de 24.04.2012 a 01.05.2012.....	87
Figura 71 - Registos de 01.05.2012 a 05.05.2012.....	88
Figura 72 - Registos de 09.05.2012 a 18.05.2012.....	88
Figura 73 - Registos de 23.05.2012 a 26.05.2012.....	89
Figura 74 - Registos de 07.06.2012 a 10.06.2012.....	89
Figura 75 - Registos de 10.06.2012 a 13.06.2012.....	90
Figura 76 - Registos de 23.06.2012 a 29.06.2012.....	90
Figura 77 - Registos de 29.06.2012 a 05.07.2012.....	91
Figura 78 - Registos de 13.07.2012 a 19.07.2012.....	91
Figura 79 - Registos de 19.07.2012 a 23.07.2012.....	92
Figura 80 - Registos de 02.08.2012 a 06.08.2012.....	92
Figura 81 - Registos de 14.08.2012 a 18.08.2012.....	93
Figura 82 - Registos de 18.08.2012 a 26.08.2012.....	93
Figura 83 - Registos de 16.09.2012 a 20.09.2012.....	94
Figura 84 - Registos de 20.09.2012 a 26.09.2012.....	94
Figura 85 - Registos de 02.10.2012 a 06.10.2012.....	95
Figura 86 - Registos de 31.10.2012 a 06.11.2012.....	95
Figura 87 - Registos de 09.11.2012 a 14.11.2012.....	96
Figura 88 - Registos de 31.01.2013 a 05.02.2013.....	96
Figura 89 - Registos de 04.03.2013 a 07.03.2013.....	97
Figura 90 - Registos de 10.03.2013 a 15.03.2013.....	97
Figura 91 - Pressão de crude à saída do <i>desalter</i>	98
Figura 92 - Nível da interface no <i>desalter</i> ; relação entre caudal de crude e água à entrada do equipamento.....	98
Figura 93 - Perda de pressão na mixing-valve à entrada do <i>desalter</i>	99

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Intensidade relativa dos problemas observados de acordo com a perda total de caudal.	22
Tabela 2 - Intensidade relativa dos problemas observados de acordo com a média diária de perda de caudal.	22
Tabela 3 – Composição dos crudes utilizados à data em que ocorreram problemas e respectivas intensidades de problemas (Ramais A e B).	24
Tabela 4 - Condições operacionais registadas à data em que ocorreram problemas (Ramal A).	25
Tabela 5 - Condições operacionais registadas à data em que ocorreram problemas (Ramal B).	26
Tabela 6 –Histórico e percentagem das cargas com <i>blending</i> de Azeri e Azeri Light.	27
Tabela 7 - Características das cargas de Azeri e Azeri Light (continuação).	28
Tabela 8 - Avaliação de perdas de caudal em função das cargas de Azeri e Azeri Light.	29
Tabela 9 - Avaliação de perdas de caudal em função das cargas de Azeri e Azeri Light (continuação).	30
Tabela 10 - Tabela abreviada de Azeri Light em quantidades maioritárias no <i>blending</i>	30
Tabela 11 - Tabela abreviada de Azeri em quantidades maioritárias no <i>blending</i>	31
Tabela 12 – Resultados das análises aos depósitos dos permutadores (valores em %).	32
Tabela 13 - Análise à matéria inorgânica (valores em %).	32
Tabela 14 - Análises a catiões (valores em ppm).	33
Tabela 15 - Análise à concentração de catiões metálicos (valores em ppm).	34
Tabela 16 - Análises a aniões (valores em ppm).	34
Tabela 17 - Análise a aniões presentes na água de lavagem dos permutadores (valores em ppm).	34
Tabela 18 - Análise a catiões presentes na água de lavagem dos permutadores (valores em ppm).	35
Tabela 19 - Parâmetros previstos para o funcionamento do <i>desalter</i> ^[5]	39
Tabela 20 - Conformidade dos parâmetros avaliados com valores-limite da Tabela 19.	41
Tabela 21 - Cumprimento dos KPI's da dessalinização.	41
Tabela 22 - Aditivos químicos adicionados na unidade de destilação atmosférica.	42
Tabela 23 - Valores no sistema de topo no dia 21-04-2012.	45
Tabela 24 - Concentração de cloretos, aminas e respectivas temperaturas de formação.	45
Tabela 25 - Valores típicos no acumulador CC-V5 desde 2001.	47
Tabela 26 - Concentração de cloretos, amónia e temperaturas de formação de cloreto de amónia.	47
Tabela 27 - Concentração de cloretos, neutralizante e temperaturas de formação de cloretos de amina neutralizante.	48
Tabela 28 - Concentração de cloretos, neutralizante e temperaturas de formação de cloretos de amina neutralizante.	48
Tabela 29 - Valores limite dos parâmetros de controlo nos acumuladores de topo.	49
Tabela 30 - Análise ao cumprimento dos KPI's para os acumuladores de topo.	52
Tabela 31 - Parâmetros dimensionados.	53
Tabela 32 - Parâmetros utilizados para a Equação de Stokes.	101
Tabela 33 - Integração dos parâmetros dimensionais do decantador.	102
Tabela 34 - Parâmetros dimensionados.	103
Tabela 35 - Pressões e espessura.	104
Tabela 36 - Densidade e peso do decantador.	104

Nomenclatura

BS&W	Basic Sediments & Water (Água e sedimentos)
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
CDU	Crude Distillation Unit (Unidade de Destilação Atmosférica)
DEA	Dietanolamina
DMAPA	Dimetilaminopropilamina
DIC	Dionex Ion Chromatography
DV	Destilação a vácuo
EDA	Etilenodiamina
FCC	Fluid Catalytic Cracker (Unidade de Cracking Catalítico)
FeS	Sulfureto de Ferro
H ₂ S	Ácido Sulfídrico
HCl	Ácido Clorídrico
KPI	Key Performance Indicators
LGO	Light Gas Oil (Gasóleo Ligeiro)
LPG	Liquefied Petroleum Gas (Gases Liquefeitos do Petróleo)
MDEA	Metil-dietanol amina
MEA	Monoetanol amina
MgCl ₂	Cloreto de magnésio
MSA	Methanesulfonic acid (ácido metanosulfónico)
MV	Mixing-valve (Válvula misturadora)
NaCl	Cloreto de sódio
NH ₃	Amónia
NH ₄ Cl	Cloreto de amónia
P&I	Piping & Instrumentation
RAT BTE	Resíduo Atmosférico de Baixo Teor de Enxofre
RS	Refinaria de Sines
TETA	Trimetiletilenotetramina

“The best angle from which to approach any problem is the try-angle.” – Desconhecido

1. Motivação

Em meados de 2010, na Fábrica I da Refinaria de Sines (RS), fizeram-se sentir perdas de caudal de nafta à entrada dos primeiros permutadores de calor do trem de pré-aquecimento do crude. Por se ter encontrado uma solução provisória para o problema e por ter sido possível retomar o funcionamento normal dos equipamentos, na altura, não foi efectuado nenhum estudo mais aprofundado sobre o tema. O mesmo tipo de problema voltou a ser observado mais tarde, concretamente no decorrer do ano de 2012. Como a origem do problema continuava por conhecer e por ser desejável encontrar uma solução definitiva para o mesmo, surgiu a necessidade de realizar um estudo sobre os fenómenos que levaram à perda de caudal naquele ponto da unidade.

2. Contextualização

2.1. Galp Energia

A Galp Energia é uma das maiores empresas nacionais no ramo da energia, e líder no mercado dos combustíveis fósseis. A exploração, refinação e comercialização de produtos petrolíferos são os três principais ramos de actividade do grupo, que diariamente fornece energia a milhões de pessoas em todo o mundo.

As actividades da empresa estão distribuídas por todos os continentes. A Galp Energia está actualmente presente em actividades de exploração e produção em África (Angola, Moçambique, Suazilândia, entre outros) e na América do Sul (Brasil) mas também possui projectos de exploração para Portugal, Uruguai, Venezuela e Timor-Leste, entre outros (ver Figura 1).

Existem duas refinarias em Portugal, pertencentes ao grupo Galp Energia: a Refinaria de Sines e a Refinaria de Matosinhos. Toda a actividade refinadora em funcionamento em Portugal provém destas duas refinarias que em conjunto possuem uma capacidade de processamento de 330 mil barris de crude por dia. Os produtos refinados, além de serem consumidos internamente, são também exportados para vários países, com Espanha, Estados Unidos e alguns países africanos, à cabeça.

A Galp Energia possui ainda uma rede de abastecimento de Gás Natural e comercializa ainda, mais recentemente, energia eléctrica no mercado português.

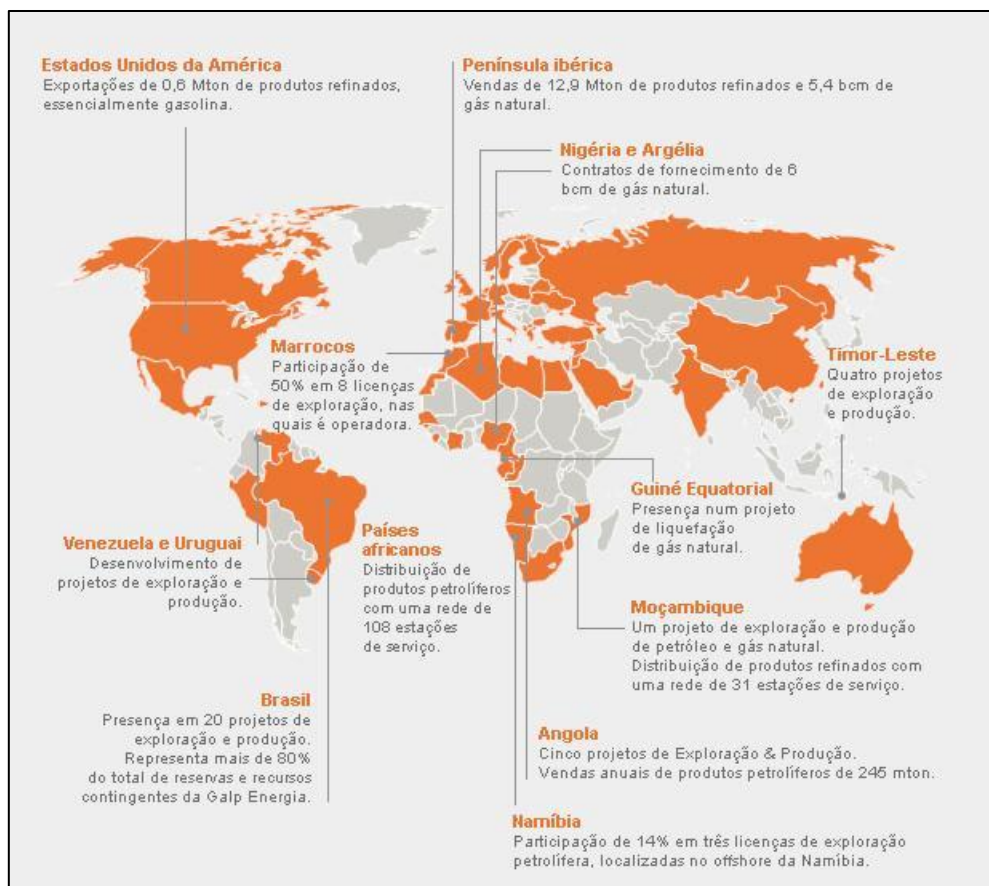


Figura 1 - Atividade do grupo Galp Energia no mundo^[1].

2.2. Refinaria de Sines

A Refinaria de Sines dispõe de uma capacidade de produção de produtos destilados de 10,8 milhões de toneladas por ano, o que equivale a cerca de 220 mil barris por dia. A costa de Sines possui um porto de águas profundas, o que permite que petroleiros de grande dimensão atraiam sem dificuldade e efectuem facilmente a carga e descarga de produtos e de crude, respectivamente.

A RS ocupa actualmente uma área de 320 hectares, que inclui tanques de armazenagem que perfazem um total de 3 milhões de metros cúbicos de capacidade. Desse valor, sensivelmente metade corresponde a armazenagem de crude, e a restante a armazenagem de destilados intermédios e de produtos finais, como LPG, nafta, gasolina automóvel, jet fuel, gasóleo e fuelóleo. A refinaria é composta por 27 unidades processuais, entre as quais o recente Hydrocracker, que representou um avultado investimento para o grupo Galp Energia e que permite maximizar o rendimento da instalação em destilados leves, como petróleo e gasóleo.

Existem três fábricas na RS, todas assistidas por outras áreas de apoio ao seu funcionamento, como Utilidades, Movimentação de Produtos, Tecnologia, Laboratório, Qualidade, Controlo Processual, Ambiente, Manutenção, entre outras. A área da Tecnologia tem como principais objectivos a melhoria do desempenho do aparelho processual, tendo em vista a maximização

operacional das unidades processuais, a minimização dos consumos e quebras e a implementação de inovações tecnológicas, bem como a realização de estudos processuais relevantes.

3. Introdução

3.1. Crude

Os produtos obtidos em refinarias através de processos físicos de separação e processos químicos de conversão têm origem num líquido oleoso frequentemente negro e brilhante, proveniente da extracção em diversas plataformas existentes por todo o mundo, vulgarmente designado por crude. Este não é mais que petróleo bruto, desgaseificado após extração do seu jazigo natural.

O crude é uma mistura de vários compostos, que se apresenta no estado líquido à temperatura ambiente. Devido à sua origem, esta mistura contém elementos sólidos, líquidos e gasosos e a sua consistência varia de líquido muito viscoso, por vezes quase sólido, até um líquido muito fluido. A sua composição determina as suas características físicas como a densidade e viscosidade, entre outras.

3.1.1. Composição

O crude é composto essencialmente por cadeias de hidrocarbonetos, de diferentes tamanhos, de acordo com o número de átomos de carbono, e de diferentes configurações. Estes hidrocarbonetos subdividem-se em quatro classes[2]:

- Parafinas: São moléculas de hidrocarbonetos saturados, de cadeias lineares. São os compostos maioritários na composição do crude. Moléculas como o metano (CH_4), etano (C_2H_6) ou propano (C_3H_8) fazem parte deste grupo. Contudo, as cadeias de carbono podem ser muito mais longas e, apesar de invulgares, podem chegar até aos 60 átomos de carbono ($\text{C}_{60}\text{H}_{122}$). Esta molécula designa-se por hexacontano e é sólida, a pressão e temperatura ambientes.
- Naftenos (ou cicloparafinas): Este grupo de hidrocarbonetos é o segundo cuja ocorrência é mais frequente no crude. Os átomos de carbono dispõem-se numa estrutura cíclica, sem no entanto possuir qualquer insaturação.
- Aromáticos: São hidrocarbonetos de estrutura cíclica, à semelhança dos naftenos, contudo, com ligações duplas entre átomos de carbono, formando um anel benzénico. Cada composto aromático possui pelo menos um destes anéis, ao qual pode estar ligada uma cadeia linear de hidrocarbonetos ou outro anel, por exemplo.
- Olefinas: Os hidrocarbonetos pertencentes a esta série são naturalmente pouco frequentes no crude, já que resultam da decomposição de outros hidrocarbonetos. São característicos pela sua deficiência em átomos de hidrogénio, o que se representa em insaturações entre os átomos de carbono. Devido à sua estrutura, e por serem muito reactivas, as olefinas formam frequentemente gomas indesejadas

e que são muitas vezes causadoras de problemas de sujamento nos equipamentos da fábrica.

3.1.2. Contaminantes e impurezas

Apesar de ser constituído, na sua larga maioria, pelos compostos hidrocarbonetos atrás referidos, o crude apresenta na sua composição inúmeros outros tipos de partículas e moléculas que advêm das condições naturais do leito onde o crude teve origem. Por serem indesejadas e praticamente não possuírem valor comercial, são classificadas como impurezas. As principais impurezas que se encontram no crude são^[2]:

- Sais: Predominantemente cloretos, sob a forma de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio (MgCl₂) e cloreto de cálcio (CaCl₂). Estes sais são problemáticos na destilação atmosférica do crude, uma vez que se decompõem facilmente por ação química do calor, originando radicais de cloro que formam moléculas de ácido clorídrico. Estas são responsáveis por fenómenos de corrosão observados tanto nos pratos superiores da coluna como no restante sistema de topo.
- Basic sediments and water (BS&W): normalmente designado por água e sedimentos, encontram-se em suspensão no crude. Geralmente constituem uma fatia inferior a 1% em volume do total de crude. Parte é separada por decantação no tanque de armazenagem de crude, sendo que as partículas mais finas são removidas na etapa de dessalinização.
- Enxofre: A maior parte das impurezas encontradas no crude são compostos de enxofre. Os crudes são diferenciados em *sweet crudes* (teor de enxofre inferior a 0,5% em peso) ou *sour crudes* (teor de enxofre superior a 0,5% em peso). Existem vários tipos de compostos de enxofre no crude, todos eles indesejáveis. Por exemplo, o ácido sulfídrico (H₂S) possui características corrosivas e é um gás potencialmente letal. Os compostos mercaptânicos, que pertencem à classe de hidrocarbonetos parafínicos, em que um dos átomos de hidrogénio foi substituído por um radical -SH, têm de ser tratados de modo a remover estes radicais, ou a transformá-los em dissulfuretos de forma a cumprir as especificações dos produtos finais, nomeadamente LPG e *jet fuel*. Outros tipos de compostos de enxofre são sujeitos a reações de dessulfuração catalítica, como as gasolinas e gasóleos.
- Metais: Alguns tipos de metais são encontrados em maior ou menor quantidade nos crudes, mas sempre em teores na ordem das partículas por milhão (ppm). Entre os metais mais frequentes estão o ferro, o vanádio, o arsénio, o níquel e o chumbo. Os metais aparecem em moléculas de estrutura complexa, normalmente de elevado peso molecular, pelo que se acumulam nos resíduos atmosféricos da Unidade de Destilação Atmosférica (CDU) e posteriormente nos resíduos de vácuo

das Destilações a Vácuo (DV). O níquel e o ferro são venenos para o catalisador da Unidade de *Cracking Catalítico* (FCC). Quantidades típicas destes metais no resíduo atmosférico variam em média até aos 50 ppm, podendo ascender pontualmente até cerca de 250 ppm, consoante o crude processado.

3.2. Nafta

As naftas são produtos incolores, fazem parte dos comumente designados “produtos brancos”, por oposição aos “produtos pretos” mais pesados. É retirada no patamar superior da coluna de destilação atmosférica, em conjunto com as frações mais leves, como o fuel gás e o LPG.

A nafta é uma mistura de hidrocarbonetos com número de átomos de carbono entre 5 e 12, tipicamente. Quanto maior a cadeia do hidrocarboneto, mais alta é a sua temperatura de ebulição. O intervalo de destilação das naftas situa-se entre os 30 a 200 °C. Na refinaria distinguem-se dois tipos de naftas: nafta leve e nafta pesada. A primeira engloba os hidrocarbonetos com 5 e 6 átomos de carbono enquanto a segunda engloba os restantes.

A nafta pesada contém os precursores de aromáticos e é utilizada como carga ao *Platforming*, unidade produtora de gasolina com elevado índice de octanas.

3.3. Fouling

O termo *fouling* refere-se à deposição de material indesejado na superfície de um equipamento. Uma das principais causas do *fouling* é a formação de suspensões de partículas como o sulfureto de ferro (FeS) formado na reação do ácido sulfídrico com óxidos de ferro resultantes de fenómenos de corrosão ocorridos a montante do local onde se verifica o *fouling*. Estas suspensões ocorrem após a formação de um filme de FeS nas superfícies dos equipamentos e linhas do processo atingir o nível de saturação.

Quando se realizam análises sobre os depósitos recolhidos, muitas vezes verifica-se um rácio atómico Fe/S > 1, o que indica que existem outros compostos de ferro além do FeS. Estes dados podem ser explicados pela formação de óxidos de ferro resultantes de produtos de corrosão *ex-situ*, isto é, provenientes de outros locais que não aquele onde se verifica a sua deposição.^[3]

Os fenómenos de *fouling* observados em permutadores de calor reduzem a taxa de transferência de calor, aumentam a perda de pressão do sistema e levam ao aumento dos custos energéticos.

Existem dois tipos de *fouling*, quanto à sua origem: orgânico e inorgânico.

i. Fouling orgânico

As principais causas responsáveis por *fouling* orgânico são a polimerização de olefinas e a existência de asfaltenos insolúveis.

É importante referir que os asfaltenos possuem um ponto de ebulição elevado e que, como consequência, são característicos das fracções mais pesadas do crude. Por esse motivo, em permutadores de calor onde circule esse tipo de fracções, o *fouling* do tipo orgânico é mais frequente e intenso.

ii. **Fouling inorgânico**

Várias são as causas de *fouling* do tipo inorgânico, que é essencialmente caracterizado por depósitos de sulfuretos e outros sais. Entre as principais causas encontram-se^[3]:

- a) Deposição de sais marinhos (NaCl, MgCl₂, CaCl₂; todos frequentes em crudes);
- b) Deposição de produtos de corrosão (sulfureto de ferro e óxidos de ferro);
- c) Deposição de cloretos de amónia e cloretos de aminas;
- d) Deposição de silicato de amónia (nomeadamente provenientes de argilas ou finos de catalisador).

O ferro responsável por este tipo de fenómenos tem dois tipos de origem possíveis: contaminante do próprio crude ou resultante da corrosão dos equipamentos. Contudo, a segunda opção é mais determinante na formação de depósitos nas superfícies dos tubos onde passam correntes de nafta, já que os metais contaminantes do crude ficam retidos nas fracções mais pesadas retiradas da coluna de destilação atmosférica.

Fouling inorgânico pode ocorrer por acumulação de partículas de produtos de corrosão e por precipitação de sais nessas correntes.

3.4. **Corrosão**

A degradação destrutiva e não-intencional de um equipamento causada pelo meio designa-se por corrosão. Para quase todos os metais que constituem os equipamentos e linhas do processo, praticamente todos os meios são passíveis de lhes causar corrosão, até certo ponto. Isto acontece pelo facto de o metal ser mais estável no seu estado oxidado do que no seu estado reduzido.^[4] Este fenómeno é o resultado da conjugação de diversos factores, tais como a composição dos materiais, tipo de contaminantes e agentes corrosivos presentes no meio, pH do meio, entre outros.

Existem diferentes tipos de corrosão, os quais são descritos nos pontos que se seguem.

i. **Corrosão quente**

Os problemas resultantes de corrosão a alta temperatura, na generalidade dos casos acima dos 200 °C, são de elevada importância, principalmente se envolverem circuitos a elevadas pressões, o que aumenta o risco de incêndio em caso de ruptura das linhas com fuga de hidrocarbonetos. A corrosão quente, na RS, deve-se essencialmente a ácidos resultantes de alguns contaminantes do crude, nomeadamente ácidos nafténicos e ácido sulfídrico.

Entre os locais mais susceptíveis a este tipo de fenómeno, estão:

- a) Linhas do trem de aquecimento do crude;

- b) Fornos;
- c) Linhas para os acumuladores de cortes laterais.

Devido à baixa volatilidade dos compostos de ferro, como o naftenato de ferro, estes produtos de corrosão são mais frequentemente encontrados em cortes laterais intermédios ou pesados.

ii. Corrosão fria

A corrosão designada fria compreende todos os ataques susceptíveis de ocorrer a temperaturas abaixo dos 200 °C. Ácido clorídrico, ácido sulfídrico e outros ácidos orgânicos são os principais responsáveis por este fenómeno.

Os locais mais susceptíveis a este tipo de corrosão são:

- a) Circuitos de *pumparound* das correntes de compostos mais leves;
- b) Equipamentos de topo da CDU.

iii. Corrosão a seco

Corrosão a seco refere-se ao tipo de corrosão ocorrida quando não existe presença de água que auxilie a oxidação do metal, pelo que este fenómeno decorre apenas devido à acção do oxigénio. Normalmente, este fenómeno dá-se a temperaturas elevadas.

A corrosão a seco não é, tipicamente, tão destrutiva como a corrosão húmida e quase todos os metais utilizados nos processos da refinaria possuem baixas taxas de corrosão quando em contacto com a atmosfera e à temperatura ambiente.^[4] A acção de corrosão a seco possui ainda a vantagem de ser protegida pelos próprios produtos de corrosão que, à medida que se acumulam à superfície do metal, limitam o acesso de mais moléculas de oxigénio ao metal, pelo que a sua oxidação deixa de acontecer. Este fenómeno é, portanto, desejável e frequentemente induzido por acção de agentes inibidores de corrosão. O fenómeno designa-se por “passivação” e é demonstrado pela Figura 2. Mais à frente este fenómeno é abordado em detalhe.

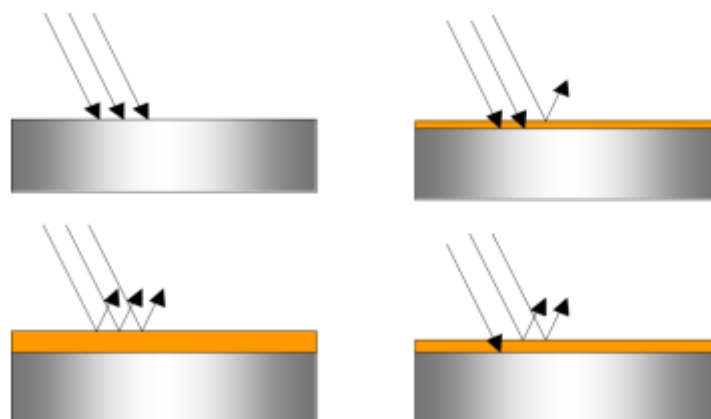


Figura 2 – Evolução da passivação de uma superfície (no sentido dos ponteiros do relógio)^[4]

A oxidação é acelerada pelo aumento da temperatura, já que a temperatura promove a mobilidade dos iões pela camada oxidada.

iv. Passivação

A passivação de um metal é caracterizada pela formação de uma película resultante de produtos de corrosão que o reveste e protege de novas acções de oxidação.

Contudo, a eficácia que se pretende de um fenómeno deste tipo é difícil de alcançar pois para garantir a completa protecção das paredes do equipamento seria também necessário garantir que estas seriam completamente revestidas pela película de corrosão. Caso isto não se verifique, existem duas possibilidades:

- a) A área da película é inferior à área do equipamento, pelo que se observam falhas entre a película por onde o agente corrosivo pode agir;
- b) A área da película é superior à área do equipamento, vai-se formar uma bolha facilmente quebrável e a superfície do equipamento volta a ficar exposta (Figura 3).

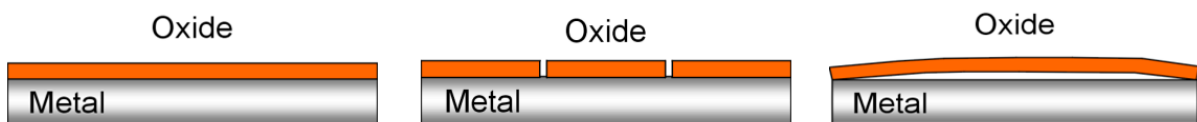


Figura 3 - Passivação óptima, insuficiente e em excesso (da esq. para a dir.)^[4]

4. Unidades em estudo

O seguinte diagrama esquemático representa os equipamentos e linhas da unidade de destilação atmosférica.

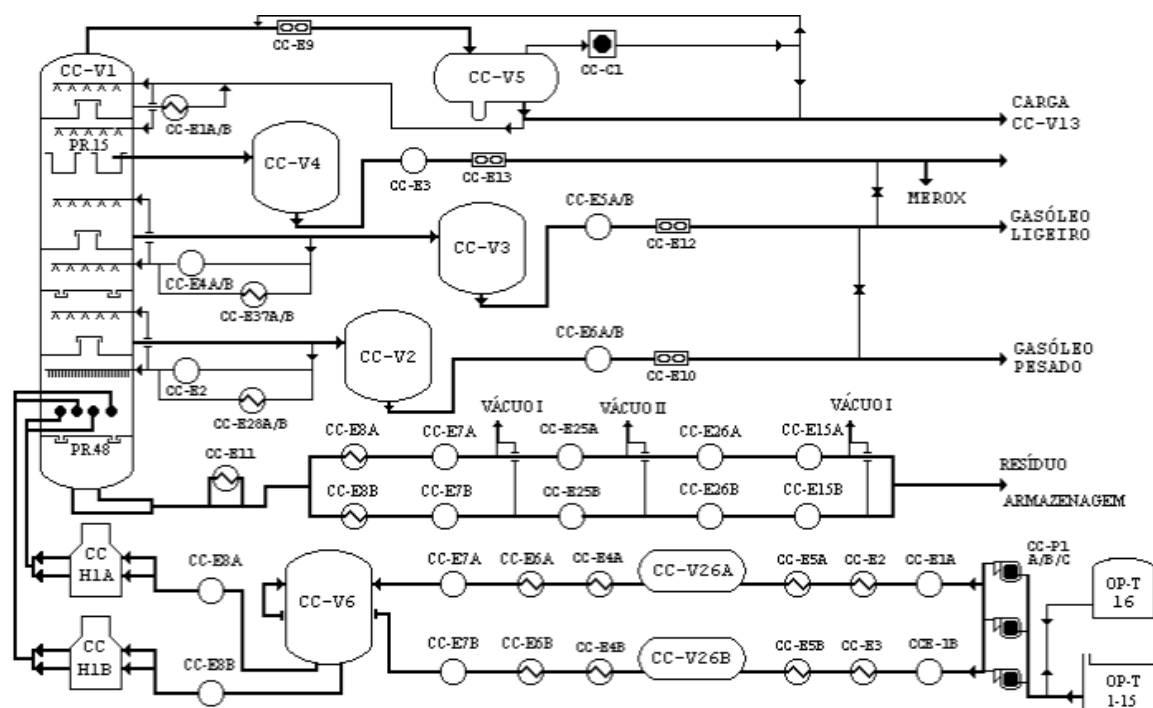


Figura 4 – Diagrama esquemático da Unidade de Destilação Atmosférica.

4.1. Destilação

Os princípios da Unidade de Destilação Atmosférica baseiam-se num processo de separação física de algumas fracções do crude por diferenças nas respectivas temperaturas de ebulição, a pressão atmosférica.

O crude vem em petroleiros e é descarregado para os tanques de armazenagem por *pipelines* que interligam o terminal petrolífero de Sines à refinaria.

Em função das necessidades de produção para um dado período de tempo, de forma a responder às necessidades de mercado, e da disponibilidade de crudes, é determinado o *blending* de crude a processar. Crudes *sour* originam fuelóleo com teor em enxofre superior a 1% w/w, enquanto crudes *sweet* permitem a produção de fuelóleo com teor em enxofre inferior a 1% w/w.

Os crudes seleccionados são alimentados por dois ramais idênticos A e B, em cada um dos quais vai sendo progressivamente aquecido, em permutadores de calor, com produtos da destilação. Até dar entrada na coluna de destilação, o crude passa num *desalter* que tem o objectivo de remover a maioria dos contaminantes, sais e sedimentos, evitando que estes passem para a coluna de destilação atmosférica.

Existem três permutas de calor antes da entrada do crude no *desalter*. No ramal A, o crude passa pelos permutadores de calor CC-E1A, CC-E2 e CC-E5A, onde permuta calor com nafta, gasóleo pesado e gasóleo ligeiro para armazenagem, respectivamente. No ramal B, o crude passa pelos permutadores de calor CC-E1B, CC-E3 e CC-E5B, onde permuta calor com nafta, petróleo e gasóleo ligeiro para armazenagem, respectivamente. Estas medidas de integração permitem melhorar a eficiência do *desalter*.

O crude chega à dessalinização com uma temperatura de aproximadamente 125 °C. A montante do *desalter* é injetada água numa proporção de cerca de 6% v/v, através de uma válvula misturadora que promove a dispersão da água em gotas de pequena dimensão, aumentando a superfície de contacto entre as fases orgânica e aquosa. Assim, os contaminantes do crude são extraídos pela fase aquosa. Durante este processo é formada uma emulsão que é quebrada por aplicação de um campo eléctrico. Pode ser utilizado um agente desemulsificante para facilitar esta separação. À saída dos *desalters*, o teor de cloretos no crude deve ser inferior a 5 ppm e o teor de água, inferior 0,5% v/v. Os sedimentos, normalmente são arrastados pela fase aquosa, normalmente designada como “efluente”.

Após a etapa de dessalinização, o crude passa por nova bateria de permutadores (CC-E4, CC-E6 e CC-E7, iguais em ambos os ramais e onde permuta calor com gasóleo ligeiro de circulação, gasóleo pesado para armazenagem e resíduo atmosférico, respectivamente) até atingir cerca de 175 °C. A esta temperatura, dá entrada no balão pré-*flash* CC-V6, onde se dá uma vaporização parcial da mistura, por redução de pressão. A fase gasosa é enviada directamente para a coluna de destilação atmosférica, para a zona de *flash*, enquanto a fase líquida segue para os fornos após nova passagem por permutadores de calor, CC-E8, onde permuta com resíduo atmosférico.

Os fornos CC-H1 A e B permitem elevar a temperatura do crude até aos 380 °C, temperatura à qual dá entrada na coluna de destilação atmosférica CC-V1.

Na CC-V1, dá-se o primeiro fraccionamento do crude em diversos componentes: gasolina, nafta, petróleo, gasóleo ligeiro, gasóleo pesado e resíduo atmosférico. Existem três balões de refluxo laterais (CC-V2, CC-V3 e CC-V4, de gasóleo pesado, gasóleo ligeiro e gasolina). Na zona inferior tanto da coluna de destilação principal como dos balões de corte lateral, é introduzido vapor a 3,5 bar, designado por vapor de *stripping*, de forma a facilitar o fraccionamento dos produtos. Os produtos vaporizados nos balões de corte lateral regressam à coluna de destilação principal, para o prato imediatamente superior aquele de onde foram retirados, enquanto o condensado é enviado para armazenagem.

Finalmente, a mistura gasolina-vapor que é retirada pelo topo da coluna, passa por um aeroarrefecedor, CC-E9, e é acumulada num balão acumulador de topo, CC-V5, onde se faz a separação entre fase gasosa e fase líquida. A fase líquida é composta por gasolina e água resultante da condensação do vapor de *stripping* introduzido na coluna de destilação, a água é removida pela bota do balão, por decantação, e a gasolina segue para o fraccionamento ou refluxo de topo e lateral à CDU. O gás é reenviado para a coluna por meio de um compressor.

A fase aquosa recolhida na bota do CC-V5 é enviada para outro acumulador de águas, CC-V7, que recebe fases aquosas de várias outras unidades da refinaria e que são utilizadas para posterior injeção nos *desalters*. Esta injeção pode ser feita com ou sem aquecimento prévio da corrente de água.

4.2. Desalter

O *design* do *desalter* consiste num balão disposto na horizontal e os seus princípios de funcionamento assemelham-se ao de um decantador, já que ocorre uma bipolarização das fases constituintes da mistura que se pretendem separar, conseguida por diferenças de densidade. Após o início da operação, o nível da interface entre a fase de água e a fase de óleo deve ser seguido com atenção pois não se pretende que sigam quantidades apreciáveis de água no crude e vice-versa.

4.3. Trem de permutadores

Os permutadores de calor são equipamentos utilizados nas refinarias onde problemas de fouling são frequentemente observados e cujos efeitos são mais facilmente identificados, principalmente pela perda de eficiência de transferência de calor que traduzem.

Isto deve-se a diversos factores: desde logo, os tubos localizados no interior dos permutadores possuem um diâmetro muito inferior ao diâmetro das linhas da unidade, pelo que uma determinada quantidade de depósitos observada nos tubos do permutador é muito mais sensível do ponto de vista operacional do que quando a mesma quantidade de depósitos é observada numa linha regular. Além disso, em permutadores de calor existem sempre mudanças drásticas na temperatura das correntes, o que no caso de uma corrente que arrefeça se pode traduzir na precipitação de algumas substâncias contaminantes da corrente que permuta calor.

4.3.1. CC-E1

Para a presente dissertação, apenas as características dos permutadores CC-E1 têm relevância.

Com efeito, os permutadores de calor CC-E1 consistem num conjunto de três permutadores dispostos em cada um dos ramais, conforme se pode ver na Figura 5.

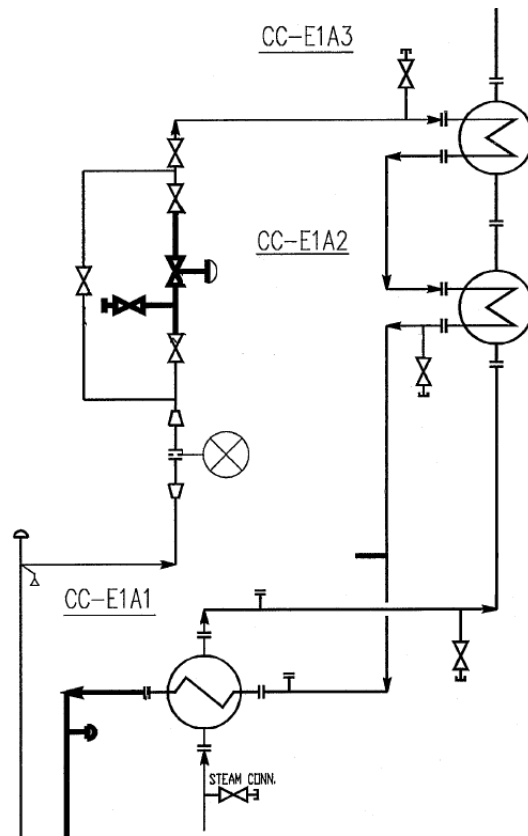


Figura 5 - Excerto de P&I com os permutadores CC-E1A1/2/3

De facto, o efeito de *fouling* que se faz sentir é especialmente intenso no permutador CC-E1A3, que é o primeiro a receber a nafta proveniente da coluna de destilação. Estes permutadores são do tipo caixa e tubos, em forma de U. A nafta circula nos tubos, em contra-corrente com o crude que circula na caixa.

5. Metodologia

A lista que se segue resume os métodos que foram seguidos na tentativa de obter uma relação entre os fenómenos de *fouling* observados nos permutadores CC-E1 e as variáveis possivelmente relacionadas, bem como o raciocínio por trás desses métodos.

- Relacionar tendências de perda de caudal no permutador com o processamento de alguma(s) carga(s) específica(s).
- Relacionar as perdas de caudal com utilização de soda/amina à saída do *desalter*.
- Caracterizar os depósitos observados nos permutadores afectados.
- Determinar se se verificaram condições anormais de funcionamento dos *desalters*, que permitissem o arrastamento anormal de contaminantes para a coluna de destilação atmosférica.
 - Analisar evolução do pH da água de alimentação ao *desalter* e seu efluente;
 - Verificar se as variáveis de funcionamento dos *desalters* se encontram dentro dos valores previstos.
- Avaliar fenómenos de corrosão no equipamento e linhas de topo da CDU.
 - Avaliar indícios de corrosão nas ligas de monel do topo da coluna e linhas de topo de aço carbono;
 - Determinar valores de pH no topo da coluna de destilação;
 - Avaliar potencial de formação de sais de cloretos;
 - Avaliar a eficiência dos agentes químicos utilizados para controlar e mitigar fenómenos de corrosão, bem como a verdadeira extensão da sua acção química (despistar possíveis reacções secundárias indesejáveis).

6. Resultados e discussão

De forma a interpretar o problema da perda de caudal nos permutadores de calor de nafta, foi efetuado o levantamento de dados relativos a diversos factores que se julgou poderem ter influência na causa raiz da acumulação de sais ou sedimentos nos permutadores de calor CC-E1A/B.

Considerando o percurso do crude desde que chega à refinaria até ao momento em que é separado em diferentes produtos na coluna de destilação atmosférica, que são circulados por permutadores de calor dispostos no trem de pré-aquecimento por ordem crescente de temperatura, elaborou-se um diagrama que distingue as diferentes fases de processamento do crude e indica para cada uma delas as possíveis fontes de contaminação (Figura 6). A informação contida em quadrados de moldura preta representa uma causa primária e independente de qualquer outra. A informação contida em quadrados azuis resulta da combinação de outros factores cuja influência se observa num determinado local. Assim, tanques de armazenagem, *desalters*, topo da coluna, equipamentos de topo e acumulador de águas são pontos críticos para controlar corrosão e *fouling* na unidade. Os tanques de armazenagem e o acumulador de topo CC-V7 são ainda os principais pontos de contacto da CDU com o exterior. O quadrado de moldura vermelha indica o foco do presente trabalho, enquanto que os de moldura verde representam equipamentos da unidade.

6.1. Histórico de perdas de caudal de nafta

Com recurso à ferramenta Aspen Process Explorer®, que historiza o valor das variáveis operatórias ao longo do tempo, fez-se o levantamento do histórico, desde o início de 2010, do caudal de nafta arrefecido nos permutadores CC-E1A/B (Anexo C).

Uma análise cuidada permite verificar as perdas de caudal de nafta, como é ilustrado na Figura 7.

Nas curvas a vermelho e a laranja observam-se os caudais de nafta, em m^3/h , medidos à entrada dos permutadores CC-E1A e CC-E1B, respectivamente. As linhas castanha e verde (a última sobreposta pela primeira) visíveis no topo do gráfico representam a abertura da válvula que admite nafta nos referidos permutadores; estes valores vêm em unidades percentuais. A linha azul representa a evolução do nível no tanque de crude, em metros, que alimenta a unidade de destilação durante aquele período de tempo. Finalmente, a linha branca indica a posição ON/OFF da bomba doseadora de soda, sendo que a posição 1 observada no gráfico indica que a bomba está desligada e a posição 0 indica que a bomba se encontra ligada. As barras amarelas verticais, denominadas “*scooters*”, permitem ler os valores das *tags* representadas num dado momento no tempo. Os valores lidos são representados verticalmente à direita da barra, na mesma cor atribuída à linha a que corresponde a medição.

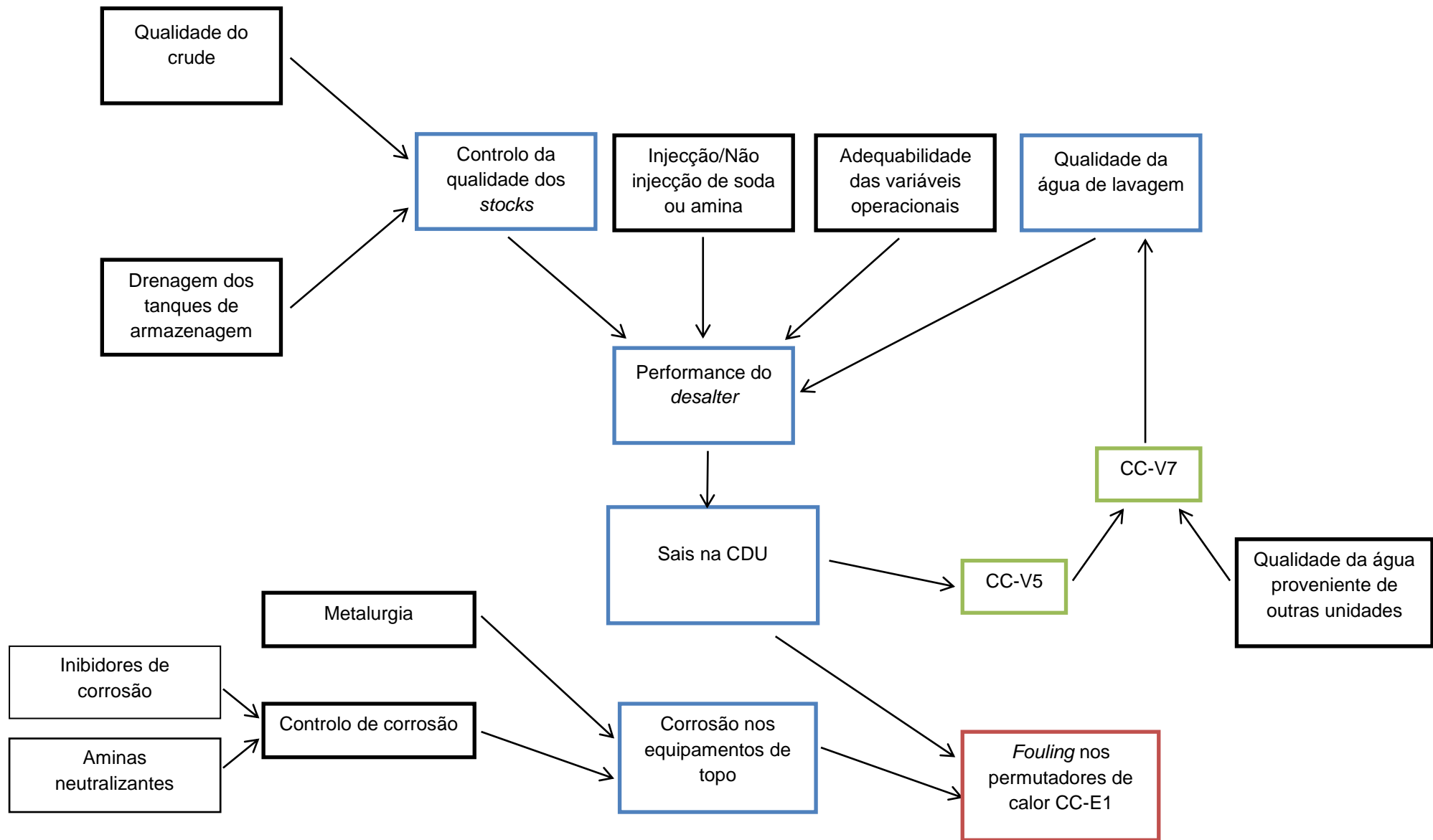


Figura 6 - Diagrama causa-efeito ao longo do percurso do crude na CDU

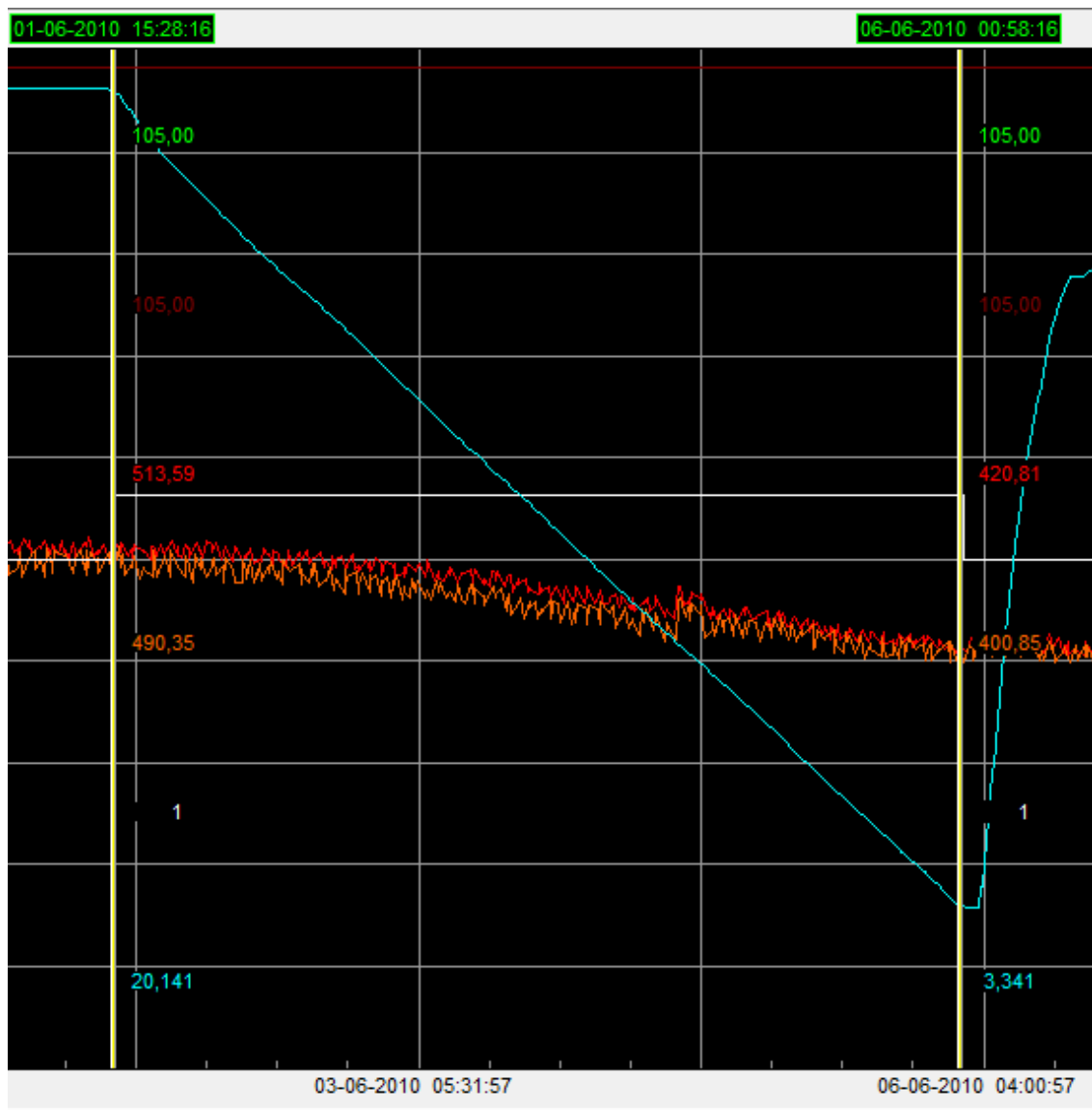


Figura 7 – Exemplo de um momento de perda de caudal de nafta à entrada dos permutadores

Na Figura 7 pode observar-se que quando as válvulas dos ramais A e B estão totalmente abertas (105%) e o tanque de crude inicia a carga ao processo, ocorre uma redução bastante significativa no caudal de nafta em ambos os ramais, cerca de 93 m³/h e 90 m³/h, nos ramais A e B, respectivamente. Numa primeira análise nada justifica este comportamento (note-se que as válvulas permanecem totalmente abertas). Este fenómeno decorreu entre os dias 1 de junho de 2010, às 15:28 até e dia 6 de junho de 2010, às 00:58. Foi analisado todo o histórico de redução brusca de caudal de nafta desde o início do ano de 2010, e foram encontradas várias ocorrências. Nos Anexo C podem ser consultados todos os registos de perda de caudal de nafta superiores a 5 m³/h. Convém referir que no início de 2011 decorreu um *revamping* da Fábrica I passando o grau de abertura das válvulas de admissão de nafta aos permutadores CC-E1 a variar constantemente; desta forma, foi impossível avaliar fenómenos de perda de caudal, pois poderia ser sempre relacionada com o fecho da válvula.

As perdas de caudal foram categorizadas com base na sua intensidade por diminuição de caudal entre início e fim de *run* (Tabela 1) e diminuição do caudal por dia de processamento (Tabela 2).

Tabela 1 - Intensidade relativa dos problemas observados de acordo com a perda total de caudal.

Perda total de caudal (m ³ /h)	Designação atribuída	Nomenclatura
0 - 20	Muito Ligeiro	1
20 - 40	Ligeiro	2
40 - 60	Moderado	3
60 - 80	Intenso	4
> 81	Muito Intenso	5

Tabela 2 - Intensidade relativa dos problemas observados de acordo com a média diária de perda de caudal.

Declive (m ³ h ⁻¹)/dia carga	Designação atribuída	Nomenclatura
0 – 5	Muito Ligeiro	1
5 - 10	Ligeiro	2
10 - 20	Moderado	3
20 - 50	Intenso	4
> 50	Muito Intenso	5

Com esta classificação pretende-se associar a intensidade da perda de caudal com fenómenos e parâmetros processuais como o tipo de *blending* utilizado, a quantidade total de crude processada, o processamento da carga em simultâneo com introdução de soda e a injeção simultânea de amina neutralizante e de inibidor de corrosão.

6.2. Histórico de cargas de crude

Para associar o tipo ou mistura de crudes em utilização quando se verifica perda de caudal de nafta, recorreu-se ao plano de fabrico para fazer o histórico de *blending* de crude. O plano de fabrico estabelece qual o *blending* de crudes a processar em função dos produtos que se pretendem obter durante um período de tempo que ronda, em média, uma semana.

As tabelas 3, 4 e 5 reúnem a informação referente ao *blending* de crude utilizado desde o início de 2010 quando: a válvula de admissão de nafta se encontrava totalmente aberta e a perda de caudal é superior a 5 m³/h, entre o início e o fim do run. Contudo, apenas quando a diferença medida entre o início e o fim de um *run* é superior a 20 m³/h se admite a existência de uma

anomalia processual, uma vez que existem sempre pequenas oscilações nos valores de caudal medidos.

Ainda digno de registo é o facto de se registarem problemas intensos em especial quando se produz resíduo atmosférico de baixo teor de enxofre (RAT BTE) para carga à unidade de FCC, o que se traduz na ausência de introdução de soda, que envenena o catalisador dessa unidade, e na introdução de uma amina neutralizante quaternária, a trietilenotetramina (TETA).

Tabela 3 – Composição dos crudes utilizados à data em que ocorreram problemas e respectivas intensidades de problemas (Ramais A e B).

# Carga	Data de início	Data de fim	Crude Maioritário	Ramal A		Ramal B	
				Intensidade do declive	Intensidade da diferença de caudais	Intensidade do declive	Intensidade da diferença de caudais
1	01-06-2010	06-06-2010	Zarzaitine (78%)	4	5	3	5
2	06-06-2010	08-06-2010	Roncador (34%)	2	2	2	2
3	08-06-2010	13-06-2010	Leona (58%)	1	1	1	1
4	08-09-2010	13-09-2010	Azeri (60%)	3	3	3	4
5	17-09-2010	20-09-2010	Azeri (50%)	4	4	3	3
6	21-09-2010	23-09-2010	Leona (52%)	2	1	1	1
7	23-09-2010	27-09-2010	Azeri Light (25%)	3	4	3	4
8	27-09-2010	03-10-2010	Azeri Light (25%)	3	4	3	4
9	07-10-2010	07-10-2010	Azeri Light (60%)	4	2	4	1
10	07-10-2010	08-10-2010	Azeri Light (60%)	5	3	5	3
11	08-10-2010	10-10-2010	Azeri Light (60%)	4	3	4	4
12	16-11-2010	20-11-2010	Azeri Light (60%)	4	5	3	3
13	07-12-2010	11-12-2010	Azeri Light (60%)	4	5	3	3
14	12-12-2010	17-12-2010	Qua Iboe (31%)	2	2	2	2
15	08-02-2012	13-02-2012	Brass River (34%)	2	3	2	3
16	10-03-2012	13-03-2012	Azeri (48%)	3	1	4	2
17	04-06-2012	05-06-2012	Isthmus (60%)	1	1	1	2
18	14-08-2012	15-08-2012	Azeri Light (60%)	3	2	1	1
19	15-08-2012	17-08-2012	Azeri Light (60%)	2	1	-	-
20	26-09-2012	29-09-2012	Marlim (41%)	1	1	2	1
21	29-09-2012	02-10-2012	Bonny Light (79%)	1	1	1	1
22	12-10-2012	15-10-2012	Zueitina (79%)	2	2	1	1
23	09-11-2012	14-11-2012	Kuito (34%)	1	2	1	1

Tabela 4 - Condições operacionais registadas à data em que ocorreram problemas (Ramal A).

# Carga	Neutralizante de topo	Soda	F_{in} (início)	F_{in} (final)	Diferença	Declive médio
			(m^3h^{-1})	(m^3h^{-1})	(m^3h^{-1})	(m^3/dia)
1	Sim	Não	513	420	93	21
2	Sim	Sim	417	396	21	8
3	Não	Sim	456	443	13	2
4	Não	Não	506	447	59	14
5	Não	Não	540	470	70	25
6	Sim	Não	528	508	20	9
7	Sim	Não	509	439	70	18
8	Sim	Não	537	465	72	14
9	Não	Não	503	478	25	48
10	Não	Não	530	481	49	68
11	Não	Não	517	464	53	25
12	Sim	Não	527	436	91	22
13	Sim	Não	514	417	97	24
14	Sim	Sim	555	517	38	8
15	Sim	Não	442	389	53	10
16	Sim	Não	328	314	14	18
17	Não	Sim	353	334	19	5
18	Não	Não	332	299	33	19
19	Não	Não	308	296	12	9
20	Sim	Não	347	338	9	3
21	Sim	Não	343	333	10	3
22	Não	Não	350	319	31	9
23	Sim	Sim	364	340	24	5

Tabela 5 - Condições operacionais registadas à data em que ocorreram problemas (Ramal B).

# Carga	Neutralizante de topo	Soda	F _{in} (início)	F _{in} (final)	Diferença	Declive médio
			(m ³ h ⁻¹)	(m ³ h ⁻¹)	(m ³ h ⁻¹)	(m ³ /dia)
1	Sim	Não	490	400	90	20
2	Sim	Sim	417	394	23	9
3	Não	Sim	441	421	20	4
4	Não	Não	503	434	69	17
5	Não	Não	514	471	43	16
6	Sim	Não	494	482	11	3
7	Sim	Não	483	422	61	16
8	Sim	Não	516	447	69	13
9	Não	Não	515	498	17	32
10	Não	Não	568	516	52	73
11	Não	Não	575	510	65	31
12	Sim	Não	523	464	59	14
13	Sim	Não	503	450	53	13
14	Sim	Sim	561	525	36	7
15	Sim	Não	448	397	51	9
16	Sim	Não	411	384	27	32
17	Não	Sim	419	398	21	5
18	Não	Não	397	392	5	3
19	Não	Não	385	389	-4	-3
20	Sim	Não	404	384	20	6
21	Sim	Não	400	385	15	4
22	Não	Não	404	393	11	3
23	Sim	Sim	402	384	18	4

6.2.1. Cargas Azeri e Azeri Light

Conforme se pode observar nas tabelas anteriores, verifica-se que ocorrem perdas de carga de maior intensidade quando se processaram *blendings* com crudes Azeri ou Azeri Light em maior percentagem. Para estudar esta tendência, foi feito o histórico de quando estes crudes fazem parte do *blending* a processar, numa percentagem que varia entre os 5% e os 60% (Tabela 6 e 7). Nas Tabela 10 e 11 são atribuídas as intensidades na redução de caudal de nafta em *blendings* onde os crudes Azeri Light e Azeri, respectivamente, se encontram em percentagens superiores a 25%. Estas tabelas apresentam os valores de caudais de crude correspondente ao ramal A apenas.

Tabela 6 –Histórico e percentagem das cargas com *blending* de Azeri e Azeri Light.

# Carga	Data de início	Data de fim	Carga		Percentagem (%)
			Azeri	Azeri Light	
1	17-08-2010	21-08-2010		X	60
2	08-09-2010	12-09-2010	X		60
3	12-09-2010	17-09-2010	X		5
4	17-09-2010	20-09-2010	X		50
5	23-09-2010	02-10-2010		X	25
6	06-10-2010	10-10-2010		X	60
7	16-10-2010	25-10-2010		X	11
8	29-10-2010	03-11-2010		X	8
9	02-11-2010	06-11-2010		X	5
10	16-11-2010	20-11-2010		X	60
11	07-12-2010	11-12-2010		X	60
12	17-12-2010	23-12-2010		X	5
13	23-12-2010	29-12-2010		X	10
14	31-12-2011	04-01-2012	X		60
15	16-01-2012	22-01-2012	X		7
16	06-02-2012	13-02-2012	X		5
17	24-02-2012	28-02-2012	X		60
18	10-03-2012	15-03-2012	X		48
19	22-03-2012	26-03-2012	X		18
20	11-04-2012	15-04-2012	X		8
21	19-04-2012	23-04-2012	X		5
22	24-04-2012	01-05-2012	X		36

Tabela 7 - Características das cargas de Azeri e Azeri Light (continuação).

# Carga	Data de início	Data de fim	Carga		Percentagem (%)
			Azeri	Azeri Light	
23	01-05-2012	05-05-2012	X		59
24	09-05-2012	16-05-2012	X		5
25	22-05-2012	25-05-2012	X		60
26	07-06-2012	10-06-2012	X		43
27	10-06-2012	15-06-2012		X	25
28	23-06-2012	29-06-2012	X		49
29	29-06-2012	05-07-2012	X		5
30	13-07-2012	19-07-2012	X		11
31	19-07-2012	23-07-2012	X		6
32	01-08-2012	06-08-2012		X	3
33	14-08-2012	18-08-2012		X	60
34	18-08-2012	26-08-2012	X		6
35	16-09-2012	20-09-2012	X		5
37	20-09-2012	25-09-2012	X		55
36	02-10-2012	06-10-2012	X		13
38	31-10-2012	05-11-2012	X		8
39	09-11-2012	13-11-2012	X		8
40	31-01-2013	05-02-2013	X		6
41	04-03-2013	08-03-2013	X		9
42	10-03-2013	15-03-2013	X		60

Tabela 8 - Avaliação de perdas de caudal em função das cargas de Azeri e Azeri Light.

# Carga	Neutralizante de topo	Soda	F _{in} nafta (início) (m ³ h ⁻¹)	F _{in} nafta (final) (m ³ h ⁻¹)	Diferença (m ³ h ⁻¹)	Intensidade da diferença de caudais
1	Sim	Não	452	397	55	3
2	Sim	Não	513	450	63	4
3	Não	Não	559	526	33	3
4	Não	Não	535	464	71	4
5	Sim	Não	506	437	69	4
	Sim	Não	540	466	74	4
6	Não	Não	496	461	35	2
7	Sim	Não	517	520	-3	-
8	Sim	Não	533	527	6	1
9	Sim	Não	527	525	2	-
10	Sim	Não	515	435	80	4
11	Sim	Não	503	425	78	4
12	Sim	Sim	517	495	22	2
13	Sim	Sim	493	498	-5	-
14	Sim	Sim	438	450	-12	-
15	Sim	Não	435	433	2	-
16	Sim	Não	447	388	59	3
17	Sim	Não	413	419	-6	-
18	Sim	Não	398	414	-16	-
19	Sim	Não	273	178	95	5
20	Não	Não	274	293	-19	-
21	Sim	Não	311	293	18	1
22	Sim	Sim	321	310	11	1

Tabela 9 - Avaliação de perdas de caudal em função das cargas de Azeri e Azeri Light (continuação).

# Carga	Neutralizante de topo	Soda	F _{in} nafta (início) (m ³ h ⁻¹)	F _{in} nafta (final) (m ³ h ⁻¹)	Diferença (m ³ h ⁻¹)	Intensidade da diferença de caudais
23	Não	Não	310	302	8	1
24	Sim	Sim	339	348	-9	-
25	Sim	Sim	339	335	4	-
26	Sim	Sim	327	329	-2	-
27	Sim	Sim	329	339	-10	-
28	Sim	Não	337	336	1	-
29	Sim	Sim	332	327	5	-
30	Sim	Sim	320	337	-17	-
31	Sim	Sim	354	360	-6	-
32	Sim	Sim	366	352	14	1
33	Sim	Não	329	298	31	1
34	Sim	Sim	349	335	14	1
35						
36	Sim	Não	333	341	-8	-
37	Sim	Não	329	350	-21	-
38	Sim	Sim	356	343	13	1
39	Sim	Sim	358	341	17	1
40	Não	Sim	533	535	-2	-
41	Sim	Sim	537	539	-2	-
42	Sim	Não	541	536	5	-

Tabela 10 - Tabela abreviada de Azeri Light em quantidades maioritárias no *blending*.

# Carga	Porcentagem no <i>blending</i> (%)	Soda	F _{in} nafta (início) (m ³ h ⁻¹)	F _{in} nafta (final) (m ³ h ⁻¹)	Diferença (m ³ h ⁻¹)	Intensidade (m ³ h ⁻¹)
1	60	Não	452	397	55	3
5	25	Não	506	437	69	4
		Não	540	466	74	4
7	60	Não	496	461	35	2
11	60	Não	515	435	80	4
12	60	Não	503	425	78	4
33	60	Não	329	298	31	2

Tabela 11 - Tabela abreviada de Azeri em quantidades maioritárias no *blending*.

# Carga	Percentagem no <i>blending</i> (%)	Soda	F _{in} nafta (início) (m ³ h ⁻¹)	F _{in} nafta (final) (m ³ h ⁻¹)	Diferença (m ³ h ⁻¹)	Intensidade (m ³ h ⁻¹)
2	60	Não	513	450	63	4
4	50	Não	535	464	71	4
14	60	Sim	438	450	-12	-
17	60	Não	413	419	-6	-
18	48	Sim	398	414	-16	-
22	36	Sim	321	310	11	1
23	59	Não	310	302	8	1
25	60	Sim	339	335	4	-
26	43	Sim	327	329	-2	-
28	49	Não	337	336	1	-
36	55	Não	333	341	-8	-

Comparando a Tabela 10 e a Tabela 11, verifica-se que a utilização do crude Azeri Light resultou em perdas de caudal de nafta muito mais acentuadas do que as que ocorreram quando o crude processado foi Azeri. Todas as cargas com Azeri Light em quantidades acima dos 25% resultaram em problemas mais ou menos intensos, enquanto que com Azeri apenas em menos de metade das vezes se observaram problemas e apenas em menos de 20% das vezes esses problemas foram intensos.

Uma análise profunda à composição dos *blendings* cujo tratamento originou problemas de perda de caudal de nafta revelou que existem alguns crudes em comum nesses *blendings*, em concentrações significativas. Uma análise mais particular aos mesmos revelou que, de facto, a sua utilização em percentagens relevantes (superiores a 25%) originou sempre este tipo de problemas. Sem que isso permita concluir de forma imediata e definitiva sobre a sua contribuição para a deposição de sais nos permutadores de calor afectados, a verdade é que estes dados indicam uma possibilidade muito forte de que este crude contivesse elevados teores de contaminantes capazes de prejudicar a eficiência da etapa de dessalinização.

6.3. Análises aos depósitos encontrados nos CC-E1

A perda de caudal nos tubos do permutador pode ser resultado da deposição de partículas que impedem a passagem do fluido. Para averiguar se é esta a causa e quais os depósitos encontrados procedeu-se à abertura do permutador, no dia 4 de Dezembro de 2012. No dia 22 de Novembro do mesmo ano já tinha sido recolhida uma amostra da água introduzida para remover os sais. Como é visível na Figura 8, verificou-se a presença de depósitos. Foi recolhida

uma amostra desses depósitos para análise laboratorial. Os resultados são apresentados da Tabela 12 em diante.



Figura 8 - Interior do permutador de calor CC-E1A3, em Fevereiro de 2011.

Tabela 12 – Resultados das análises aos depósitos dos permutadores (valores em %).

Tipo de análise	Interior do tubo do CC-E1B	Água após lavagem do CC-E1A
Matéria volátil (a 100 °C)	0,64	51,63
Solúveis em pentano	0,31	2,47
Solúveis em xileno	0,48	0,01
Perda por ignição (a 550 °C)	30,03	20,02
Resíduo de cinza (Matéria inorgânica)	68,54	25,87

A água de lavagem dos permutadores apresenta maior teor de matéria orgânica porque o permutador ainda contém nafta quando se faz a lavagem. A matéria inorgânica recolhida foi novamente analisada de forma a caracterizar os compostos depositados que fazem parte deste grupo. A Tabela 13 contém a informação obtida dessa análise.

Tabela 13 - Análise à matéria inorgânica (valores em %).

Composto	Interior do tubo do CC-E1B	Água após lavagem do CC-E1A
Ferro	59,63	75,68
Níquel	6,78	1,69
Cobre	4,09	1,27
Expresso como Sulfato(SO ₄ ²⁻)	8,01	2,09

A análise à matéria inorgânica (Tabela 13) indica que mais de metade dessa matéria é ferro. Os compostos de ferro podem ter duas origens: corrosão das linhas de aço carbono que levam a nafta até aos permutadores CC-E1 ou arrastamento de FeS, resultante da acção do inibidor de corrosão introduzido na linha de topo da coluna de destilação atmosférica, que segue para o acumulador de topo CC-V5 e que pode ser recirculado de volta para a coluna e assim acumular-se no prato de corte de nafta.

Além do ferro, também foram identificadas percentagens significativas de cobre e níquel. Estes compostos estão presentes na liga de monel, material que reveste os quatro pratos do topo da coluna de destilação atmosférica assim como as paredes do topo da coluna. Esta liga é resistente ao ácido clorídrico mas degrada-se na presença de aminas e sais de amónia. A presença de cobre e níquel nos depósitos analisados poderá ser resultado da degradação desta liga por presença de compostos de amina e sais de amónia na zona de corte da nafta. Na Tabela 14 apresentam-se os resultados das análises para determinação de aminas presentes nos depósitos recolhidos.

Tabela 14 - Análises a catiões (valores em ppm).

Composto observado	Interior do tubo do CC-E1B	Água após lavagem do CC-E1A
Amónia	1,12	2,93
Monoetanolamina (MEA)	65,77	3,75
Dietanolamina (DEA)	66,43	2,89
Metildietanolamina (MDEA)	116,23	2,92
Etilenodiamina (EDA)	0,05	0,61

Foram identificadas algumas aminas em teores consideráveis, nomeadamente a MEA, DEA e MDEA. As aminas DEA e MDEA são utilizadas nas unidades de aminas. Uma vez que a DEA funciona em circuito fechado, não se prevê a possibilidade de vir a aparecer na água de lavagem do crude recolhida no CC-V7. O acumulador de águas CC-V7 possui ligação à coluna de destilação atmosférica por via do *desalter*, já que a água ali acumulada é utilizada na unidade de dessalinização do crude. A MEA pode resultar da degradação da DEA.

De facto, as elevadas concentrações de aminas, juntamente com elevada concentração de cloretos e associados ao níquel e cobre encontrados na fracção inorgânica dão força à teoria da formação de cloretos de aminas, responsáveis pela perda de caudal nos permutadores.

Tabela 15 - Análise à concentração de catiões metálicos (valores em ppm).

Composto observado	Interior do tubo do CC-E1B	Água após lavagem do CC-E1A
Sódio	23,21	2,58
Manganésio	9,58	0,99
Ferro	306,6	62,6
Níquel	8,4	12,87

Crê-se que a presença de sódio esteja relacionada com a utilização da bomba de soda utilizada para bombear a água de lavagem que foi utilizada para remover os sais depositados anteriormente nos permutadores e resulta da impossibilidade de drenar na totalidade a linha. A elevada concentração de ferro e a presença de enxofre sugerem a formação de FeS, resultante da acção dos inibidores de corrosão.

Tabela 16 - Análises a aniões (valores em ppm).

Composto observado	Interior do tubo do CC-E1B	Água após lavagem do CC-E1A
Fluoretos	3,49	0,01
Cloretos	464,43	68,73
Sulfatos	17,32	85,7
Tiosulfatos	27,84	1,44

A presença de cloretos registada em valores mais elevados vem dar força à hipótese de formação de sais de cloro, que podem assumir a forma de cloreto de sódio, cloretos de amina e cloretos de amónia.

A encerrar este capítulo, foi feita uma análise aos catiões e aniões de uma amostra da água utilizada para lavagem dos permutadores CC-E1, no dia 1 de Novembro de 2012. Os resultados são apresentados nas Tabela 17 e 18.

Tabela 17 - Análise a aniões presentes na água de lavagem dos permutadores (valores em ppm).

Composto observado	Água de lavagem em linha dos permutadores CC-E1
Flúor (F)	1,3
Cloro (Cl)	513,82
Bromo (Br)	3,06
Fosfato (PO ₄)	4,51
Sulfato (SO ₄)	115,25
Tiosulfato (S ₂ O ₃)	6,17

Tabela 18 - Análise a catiões presentes na água de lavagem dos permutadores (valores em ppm).

Composto observado	Água de lavagem em linha dos permutadores CC-E1
Amónia (NH3)	13,83
Monoetanolamina (MEA)	29,14
Dietanolamina (DEA)	45,22
Metildietanolamina (MDEA)	139,13

Mais uma vez se confirmam a presença de cloretos, MEA, DEA e MDEA.

6.4. Funcionamento do *desalter*

6.4.1. Parâmetros de funcionamento

A etapa de dessalinização é muito importante para o bom funcionamento da CDU como de todas as unidades localizadas a jusante. Diferentes cargas à CDU traduzem-se em diferentes características físico-químicas, diferentes tipos e quantidades de contaminantes e diferentes teores em água. Sendo que existem vários parâmetros que definem a qualidade desta operação, estes devem ser otimizados de forma a garantir a eficiência desejada.

- Temperatura: Uma temperatura demasiado baixa aumenta a viscosidade do crude, o que induz a estabilização da emulsão, dificultando o aumento do tamanho das gotas de águas dispersas no crude por coalescência devido ao aumento da resistência do filme interfacial. Assim, o contacto entre a água de lavagem e os cloretos existentes no crude verifica-se ser ineficiente. Uma temperatura muito elevada pode representar um aumento na eficiência da etapa, no entanto este aumento pode não justificar o gasto energético necessário para aquecimento do crude.

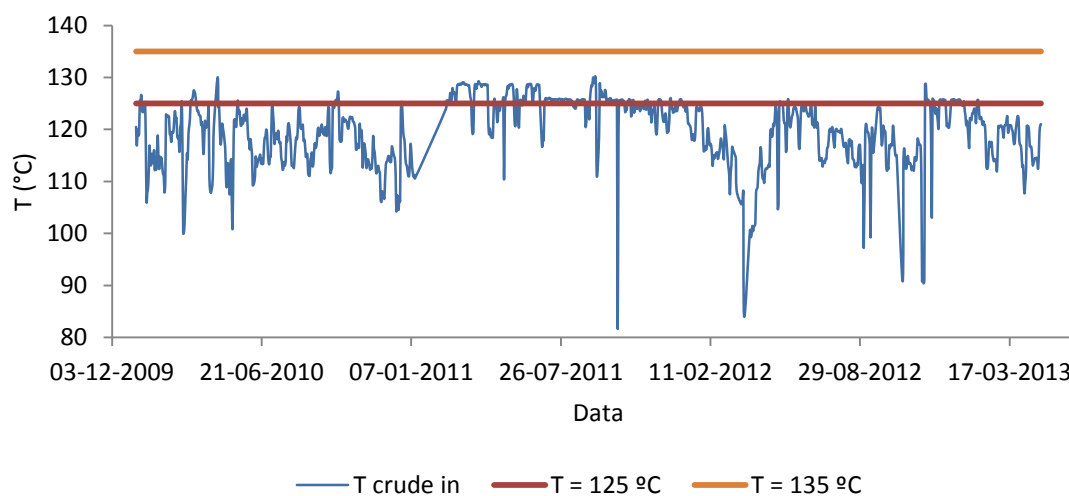


Figura 9 - Perfil de temperaturas à entrada do *desalter*.

A temperatura de entrada da mistura água e crude no *desalter*, é determinada pelas trocas entálpicas nos vários permutadores a montante da unidade. A quantidade de fluido quente correspondente aos diferentes produtos retirados na coluna de destilação atmosférica é definida pelas características pretendidas como especificação e da natureza do crude processado. Deste modo, a temperatura de entrada do crude no *desalter* não é uma variável operatória possível de ajustar. Em Janeiro de 2011, foi efectuada uma alteração ao trem de permuta de carga combinada da CDU, que consistiu na instalação de um novo permutador a montante dos CC-E1 e assim foi possível aumentar a temperatura de entrada do crude nos *desalters*.

- Pressão: Deve ser alta para evitar a formação de gás no equipamento, o qual poderia levar ao corte de fornecimento de energia aos eléctrodos.

- Perda de pressão na válvula de mistura: Uma perda de pressão demasiado baixa impede uma eficiente dessalinização já que o contacto entre a água e o crude não é devidamente promovida. Por outro lado, uma perda de pressão na válvula de mistura demasiado elevada causará dificuldade na separação da emulsão crude/água, o que se traduziria tanto num efluente aquoso com maior teor em óleos, como num maior arrastamento de água, sais e sedimentos na fase orgânica. Em função disso, também o consumo de corrente eléctrica seria maior.

- Nível da interface: A posição da interface óleo/água, apesar de não ser crítica do ponto de vista do desempenho da unidade, deve ser controlada de forma a evitar contaminações de água na fase de óleo e vice-versa. De modo a evitar que isto aconteça, existem linhas de tomas de amostra situadas a diferentes alturas no *desalter* que permitem determinar a que níveis se obtêm crude “limpo” e água “limpa”. Idealmente, estas fracções são recolhidas na linha de toma superior e inferior, respectivamente. Não existem registos destes parâmetros, no entanto, se o nível da interface estiver demasiadamente elevado, a grelha indutora do campo eléctrico desliga, e se o nível estiver demasiadamente baixo, existe arrastamento de fase orgânica para o efluente aquoso.

- Caudal de água de lavagem: A quantidade de água injectada tem influência na diluição do sal no crude e, como consequência, no teor de sal presente no crude à saída do *desalter*. Se a quantidade de água de lavagem for demasiado baixa, a população de gotas dispersas no crude é demasiado ténue e cada gota de água, em média, encontra-se demasiado distante de uma outra gota sua vizinha, dificultando a coalescência. Se a quantidade de água exceder um determinado valor, a condutividade eléctrica da emulsão é afectada e isso pode trazer problemas a nível de coalescência ainda mais difíceis de corrigir.

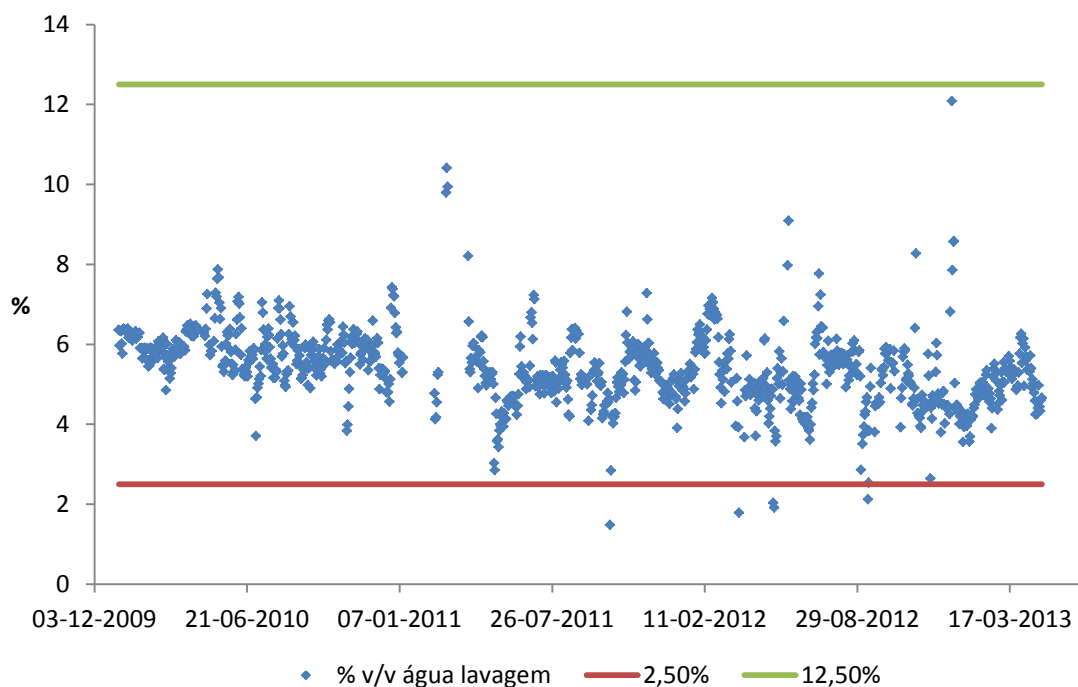


Figura 10 - Percentagem da água de lavagem adicionada ao *desalter*.

A percentagem de água de lavagem (Figura 10) adicionada ao *desalter*, cumpre os valores-limite. É interessante observar que existe uma tendência nos últimos três anos para reduzir essa quantidade de água, o que de certa forma vai contra o que seria esperado, já que a tendência global do mercado é o processamento de crudes mais pesados e ricos em contaminantes, que requerem uma maior quantidade de água para garantir a sua remoção.

- pH da água de lavagem: O pH da água de lavagem deve ser devidamente controlado de forma a garantir que a qualidade da água é adequada ao tratamento do crude. Valores de pH demasiado elevados podem levar a uma ineficiente separação no *desalter*. Na Figura 11 verifica-se que um aumento do pH do meio conduz ao arrastamento de aminas para a coluna de destilação atmosférica.

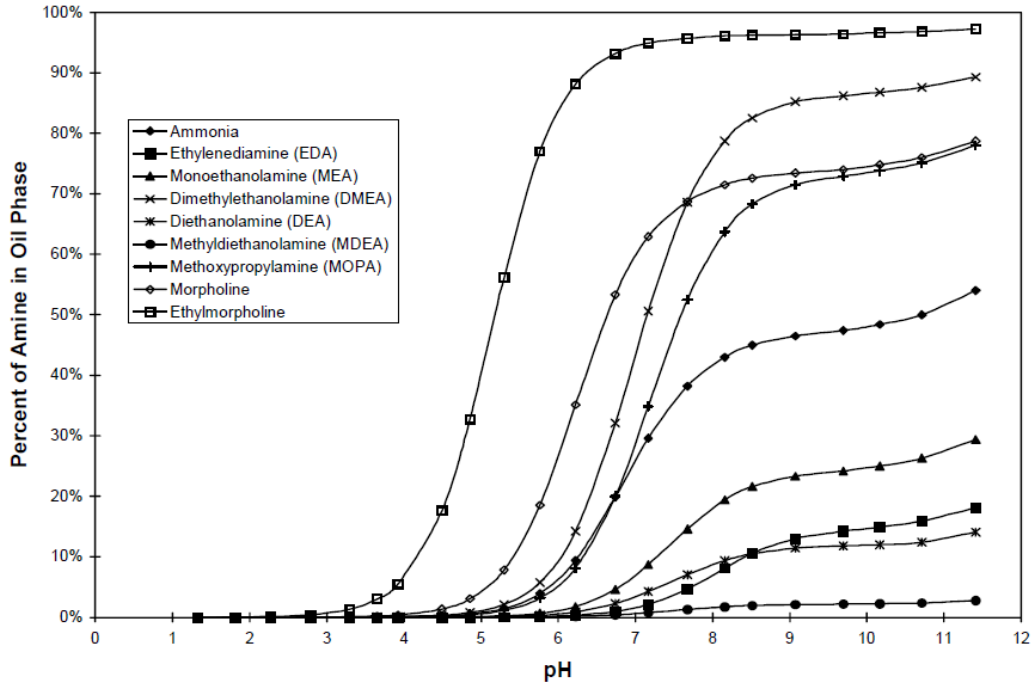


Figura 11 - Partição de cátions na fase orgânica em função do pH da água de lavagem^[6].

É ainda importante não esquecer que o *desalter* possui uma capacidade prevista para tratamento dos crudes que deve sempre ser respeitada. A Tabela 19 resume os parâmetros previstos para o funcionamento otimizado do *desalter*.

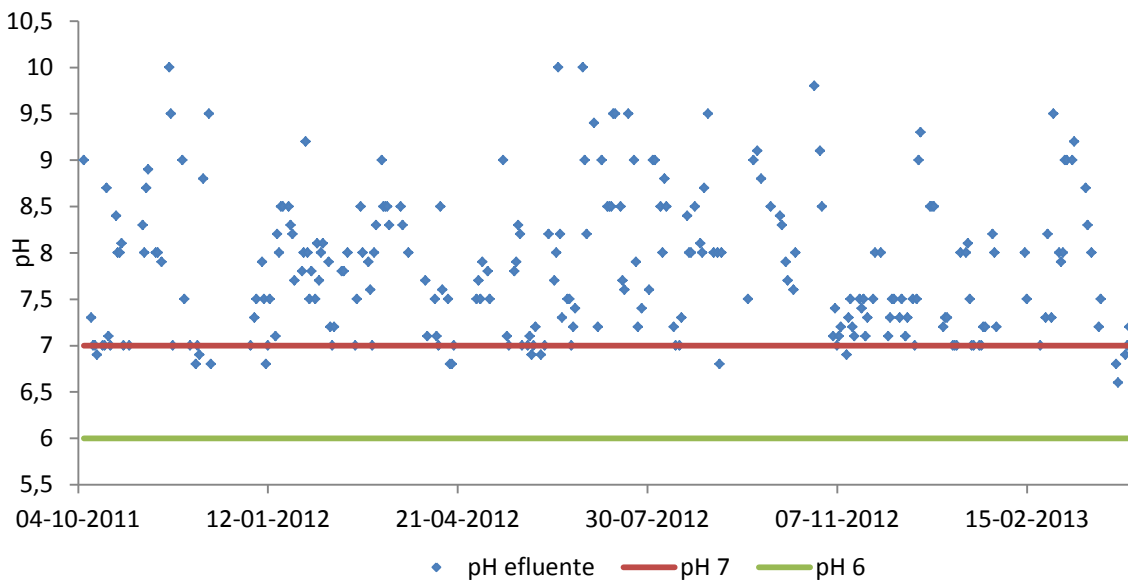


Figura 12 - Evolução dos valores de pH do efluente no *desalter*.

Verifica-se que raramente o pH cumpre os limites ótimos de funcionamento. Os valores de pH são normalmente mais elevados.

- Concentração e qualidade do agente desemulsificante: Um bom desemulsificante permite controlar rapidamente condições adversas de funcionamento.

Emulsões fortes podem facilmente ser reduzidas e o efluente aquoso sair menos contaminado com matéria oleosa. A quantidade de desemulsificante deve ser administrada em função do caudal de água de lavagem, tipo de crude e tempo de operação.

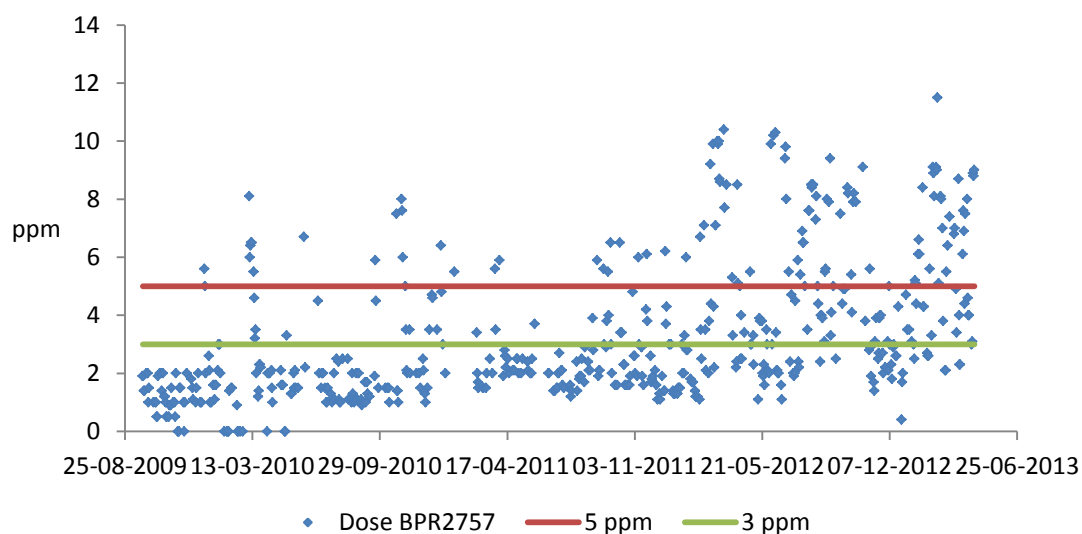


Figura 13 - Quantidade de desemulsificante adicionado na *mixing-valve*.

Embora existam recomendações de adição de desemulsificante, este deve ser doseado de acordo com a avaliação da estabilidade da interface, cujo ajuste é feito como descrito anteriormente. As elevadas adições são efectuadas normalmente quando se processam crudes de elevadas massas volúmicas e ou viscosidades, onde a formação de emulsões estáveis são mais frequentes.

Tabela 19 - Parâmetros previstos para o funcionamento do *desalter*^[5]

Parâmetros	Mínimo	Máximo
Temperatura <i>desalter</i> (°C)	125	135
Carga (ton/h)	690	780
P entrada da MV (bar)	10	20
Viscosidade do crude (cSt)	5	15
Teor de sais na água de lavagem (ppm)	0	10
ΔP na MV (kg/cm ²)	0,5	2
pH efluente	6	7
Caudal de água (% v/v Q crude)	2,5	12,5
Total BS&W (% v/v)	0	0,3

Os elevados valores de pH verificados no efluente dos *desalters* podem ser justificados com o igualmente elevado valor de pH da água de lavagem. A Figura 14 representa a comparação da evolução do pH da água no acumulador de águas CC-V7 com a evolução do pH do efluente do

desalter. Verifica-se uma tendência na evolução de ambas curvas, pelo que se conclui que o pH da água de lavagem tem influência directa no pH do efluente.

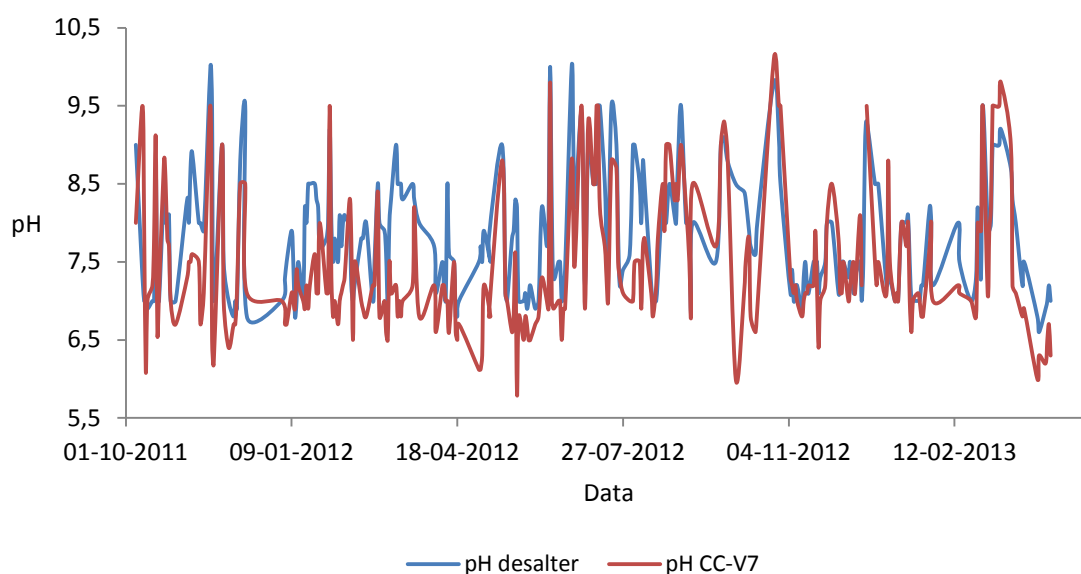


Figura 14 - Comparação da evolução do pH na água do CC-V7 e no efluente do *desalter*.

6.4.2. Eficiência de funcionamento dos *desalters*

Como já foi referido, existem vários factores que definem a eficiência da operação de dessalinização. No entanto, esta pode ser resumida a dois aspectos fundamentais: a quantidade de sais removidos e a quantidade de água removida da fase de crude. Enquanto há métodos implementados para determinar o primeiro aspecto mencionado, para o segundo isso não acontece. Desta forma, a eficiência da etapa de dessalinização será considerada em função da quantidade de sais removidos no *desalter*.

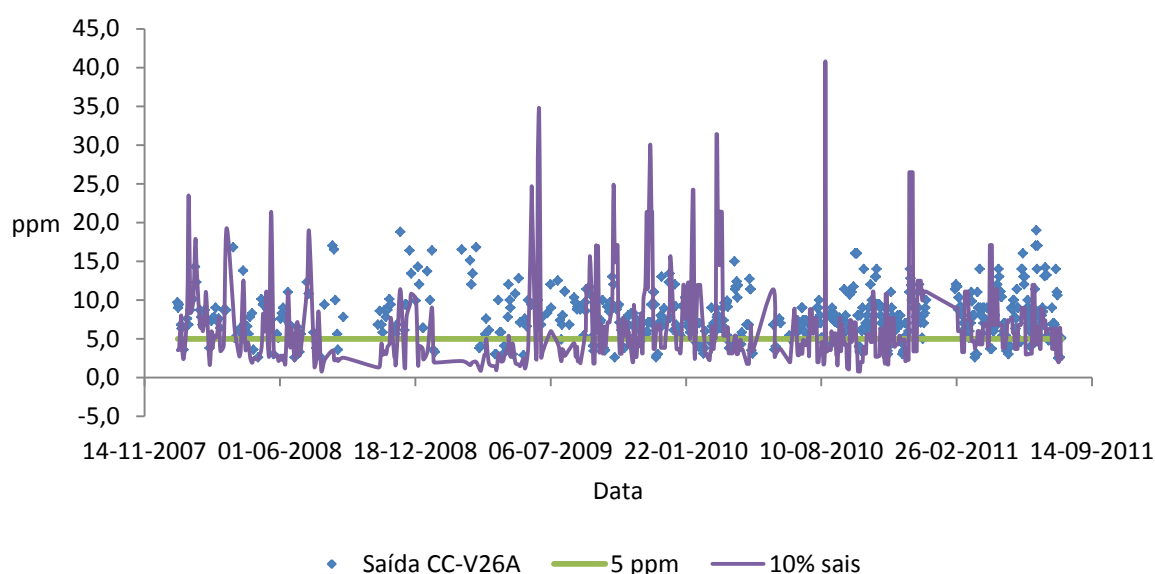


Figura 15 - Sais à saída dos *desalters* vs linha 5 ppm sais à saída e 90% sais removidos.

A Figura 15 representa a dispersão da quantidade de sais à saída do *desalter* A contra as linhas correspondentes a 5 ppm de sais e 10% da totalidade de sais introduzidos, valores correspondentes aos KPI da operação. Desta forma, é intuitivo que sempre que os valores registados se situam acima das duas linhas de controlo mencionadas, a operação do *desalter* foi ineficiente.

A Tabela 20 resume a conformidade ou não-conformidade dos parâmetros-chave de operação do *desalter* apurados.

Tabela 20 - Conformidade dos parâmetros avaliados com valores-limite da Tabela 19.

Parâmetro	Parâmetros não conformes	Parâmetros conformes	% Não conformes
Temperatura <i>desalter</i> (°C)	858	281	75,33
Carga (ton/h)	0	1139	0
P entrada da MV (bar)	4	1135	0,35
Caudal de água (% v/v Q crude)	92	1047	8,08
ΔP na MV (Kg/cm ²)	63	1076	5,53
pH efluente	213	51	80,68

Apesar de não ter sido medido o teor de sais na água de lavagem, foi possível determinar o pH da mesma. Essa análise será realizada no capítulo seguinte.

Relativamente à eficiência de remoção de sais, obtiveram-se os resultados descritos na Tabela 21, tendo em conta que a operação é considerada bem-sucedida se se verificar que a quantidade de sais à saída do equipamento é inferior a 5 ppm ou a 10% do total de sais à entrada.

Tabela 21 - Cumprimento dos KPI's da dessalinização.

KPI	Sim	Não	% Ineficiência
A – Menor que 10%	189	491	72,21
B - Menos que 5 ppm	111	569	83,67
C - A e/ou B	251	429	63,09

6.5. CC-V1

6.5.1. Aditivos

É importante olhar de forma crítica para os aditivos que são introduzidos nas linhas da unidade, com o intuito de avaliar se estes são passíveis de causar algum tipo de problemas noutros locais da fábrica, ainda que resolvam ou mitiguem aqueles para os quais foram desenhados.

Desde a entrada do crude nas linhas de pré-aquecimento até à saída dos seus produtos na coluna de destilação atmosférica, são utilizados seis aditivos químicos, listados na Tabela 22.

Tabela 22 - Aditivos químicos adicionados na unidade de destilação atmosférica.

Produto	Composição	Dose prevista (ppm/h)	Conhecidos produtos da decomposição	Utilização
Soda	NaOH			Regular
Substituto de soda	TETA		EDA, DMAPA ^(*)	Produção de carga para o FCC
Neutralizante orgânico (1)	EDA, imidazolina			Descontínua
Neutralizante orgânico (2)	Metiliminodietanol			Descontínua
Inibidor de corrosão	Imidazolina	3		Contínua
Desemulsificante	Alquil-benzenos, álcoois alifáticos, naftaleno, trimetilbenzeno	3		Contínua
		a		
		5		

^(*) Apesar de quimicamente estável a ensaios laboratoriais a 370 °C.

Na Figura 16 é possível observar em que alturas foi utilizado substituinte de soda; nessas alturas pretendeu-se produzir carga para o FCC. Por observação do gráfico não se encontra nenhuma tendência nas quantidades de soda ou amina substituinte utilizadas ao longo do tempo. Essa quantidade está dependente das características do *blending* e outros factores que possam levar a um arrastamento anormal de contaminantes para a coluna de destilação atmosférica.

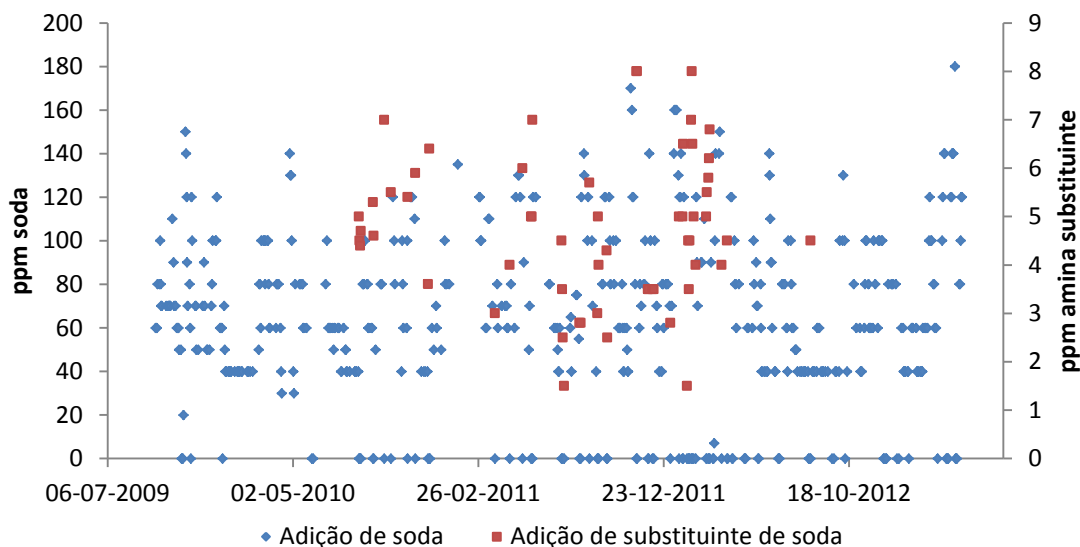
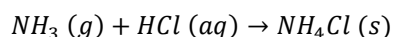


Figura 16 - Adição de soda e amina substituinte ao crude processado (ppm).

De acordo com os dados referidos anteriormente, que indiciam a formação de cloretos de aminas e cloretos de amónia, foi realizado um breve estudo sobre as principais propriedades deste último composto, já que possui uma maior quantidade de informação disponível.

O cloreto de amónia é um composto sólido a temperaturas inferiores a 338 °C, solúvel em água quente e água fria. É extremamente corrosivo na presença de cobre (constituente maioritário das ligas de monel utilizadas no topo da coluna de destilação atmosférica) e o seu pH típico é ligeiramente ácido.^[7]

Os cloretos de amónia são formados segundo a seguinte reacção:



Os sais de cloretos de amónia podem precipitar quando correntes quentes são arrefecidas, em quantidades que dependem da concentração de ácido clorídrico e de amónia, provocando corrosão dos equipamentos a temperaturas até aos 149 °C, aproximadamente.^[8] Este valor é constantemente superior ao registado no prato de corte de nafta, pelo que é, de facto, possível a presença de sais de cloreto de amónia nesta corrente.

Os sais de cloreto de amónia, à semelhança de cloretos de amina, são higroscópicos e absorvem água com facilidade, levando a fenómenos de corrosão agressivos, tipicamente na ordem dos 360 mpy. Estes são igualmente bastante solúveis em água e formam soluções ácidas. Algumas aminas utilizadas como neutralizantes podem reagir com cloretos de forma similar, formando sais de características e propriedades idênticas^[8], pelo que é necessário assegurar desde o início as condições de pressão, temperatura e concentração de cloretos necessárias para evitar que isto se verifique.

Fenómenos de *fouling* e de corrosão provocados por sais de cloreto de amónia são usualmente difíceis de prever e controlar devido à larga gama de temperaturas sob as quais estes podem ocorrer e à constante variação das pressões parciais de ácido clorídrico e amónia. A tendência

das aminas para reagir com cloretos e a corrosividade dos sais formados varia com o tipo de amina.^[9] Além disso, os cloretos de amina têm a capacidade de reter partículas de corrosão.^[10]

6.5.2. Modelo Iónico

Nos últimos anos, em função da crescente necessidade de processamento de crudes mais pesados, observou-se uma tendência no decréscimo das temperaturas de controlo do topo da CDU, o que leva a uma necessidade de reconfiguração das variáveis operacionais, as quais estão intimamente relacionadas com a formação de sais e subsequentes fenómenos de corrosão.

De acordo com os resultados observados anteriormente, que apontam como uma das prováveis causas da origem do *fouling* nos permutadores a formação de sais de amónia e aminas, foram desenvolvidos métodos de cálculo que permitissem avaliar o potencial de formação destes sais no topo da coluna. Estes métodos consideram essencialmente os seguintes factores^[11]:

- a) Ponto de orvalho da água em diversos pontos do circuito;
- b) Distribuição líquido-vapor das espécies iónicas quando a água condensa;
- c) Interação entre ácidos e bases presentes nas fases líquida e gasosa;
- d) Temperatura e cinética da formação de sais cloreto: neutralizante;
- e) Condições iniciais de ponto de orvalho da água, como pH e concentração.

Os cálculos foram desenvolvidos pela empresa A e não são públicos. É sabido, contudo, que factores termodinâmicos como a Energia de Gibbs e constantes de dissociação dos sais formados, entre outros, estão na génese da tecnologia que estuda o Modelo Iónico.^[9] Além disso, não está previsto um método que permita a medição on-line deste potencial de formação de sais.

Um responsável desta empresa deslocou-se à RS em Abril de 2012 e em função dos dados recolhidos obteve os resultados referentes ao potencial de formação de sais de cloretos apresentados nas tabelas seguintes.

Análises iniciais foram realizadas aos parâmetros de funcionamento do topo da coluna, conforme se pode verificar na Tabela 23. O valor medido de temperatura no topo da coluna vai ser considerado nas tabelas seguintes, para efeito de cálculo de diferença de temperatura relativamente à temperatura de formação de sais, conforme previsto pelo Modelo Iónico. Naturalmente, a temperatura de formação de sais considerada está intimamente ligada aos restantes parâmetros indicados, o que significa que para a mesma temperatura medida no topo da coluna, com diferentes valores de pressão e caudais obter-se-iam valores de temperatura de formação de sais igualmente diferentes.

Tabela 23 - Valores no sistema de topo no dia 21-04-2012.

	Parâmetro	Unidades	Valores medidos	Modelo
CC-V1	T topo	°C	111,17	115,73
	p topo	bar	0,7872	0,7872
CC-V5	Refluxo nafta	m ³ /h	398,75	401,44
	Nafta p/ armazenagem	m ³ /h		
	Taxa off-gas	Nm ³ /h	3837,95	3363
	Vapor stripping	ton/h	19,899	19,899
	H ₂ O no crude	m ³ /h	2,9953	2,9953

A Tabela 24 considera as diferentes aminas encontradas numa amostra recolhida no balão acumulador de topo CC-V5 e define as temperaturas previstas de formação de sais e respectiva diferença relativamente à temperatura observada no topo da coluna.

Tabela 24 - Concentração de cloretos, aminas e respectivas temperaturas de formação.

		Sal				
	Cl (mg/L)	NH3 (mg/L)	Topo da coluna		Ponto de orvalho	
			ΔT₁	T_{f1}	ΔT₂	T_{f2}
Amina	6,55	17,12	26,1	85,1	-0,4	87,5
	MA	2,34	49,3	61,8	23	64
	MEA	12,5	1,6	109,5	-25	112,1
	DEA	1,67	8,4	102,7	-17,6	104,7
	MDEA	2,13	45,4	65,7	19,3	67,5
	MeMor	1,27	63,7	47,5	37,5	49,6
	DMA	0,86	49,5	61,7	3,3	63,8
	MOPA	0,13	43,1	68	17,7	69,3

Os valores de ΔT são obtidos através das seguintes expressões:

$$\Delta T_1 = T_{\text{topo da coluna}} - T_{\text{formação do sal}}$$

Equação 1

$$\Delta T_2 = T_{\text{ponto de orvalho}} - T_{\text{formação do sal}}$$

Equação 2

Onde T_{topo da coluna} é 111,17 °C, T_{formação do sal} é um valor calculado pelo técnico (em °C) e T_{ponto de orvalho} é 87,1 °C, conforme calculado.

Conforme se pode observar na Figura 17, quanto maior é a força básica da amina neutralizante, maior será a temperatura para a qual ocorrerá formação de sais.

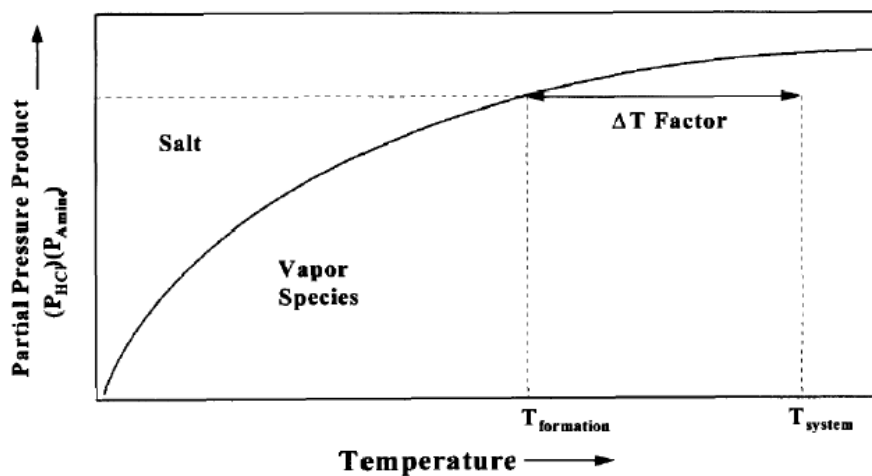


Figura 17 - Diagrama de fases para a formação de um sal amina:cloreto^[11].

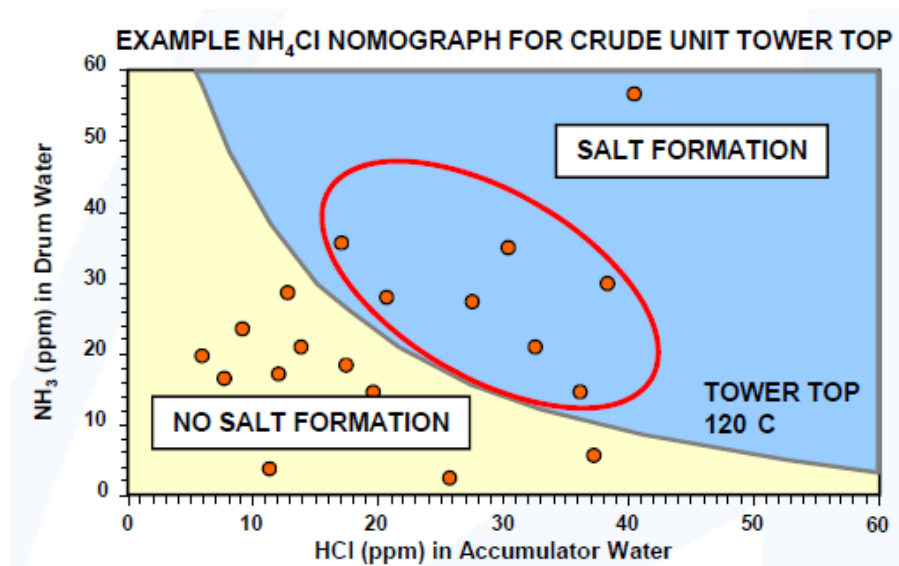


Figura 18 - Formação de cloretos de amônia em função da quantidade de ácido clorídrico e amônia.^[12]

Com o intuito de relacionar os dados obtidos com os valores de cloretos e amônia registados na refinaria na última década, consideraram-se os valores máximos, mínimos e médios considerados no respectivo período de tempo, indicados na Tabela 25.

Tabela 25 - Valores típicos no acumulador CC-V5 desde 2001.

	pH	Cloretos (mg/L)	NH ₃ (mg/L)
Máximo	8	120	250
Média	6,4	11,9	64,4
Mínimo	5,3	1	15
Nº de pontos	45	46	43

Seguindo a fórmula utilizada para calcular a temperatura prevista para formação de sais de aminas, foi realizado o mesmo exercício para os valores da Tabela 25:

Tabela 26 - Concentração de cloretos, amónia e temperaturas de formação de cloreto de amónia.

	Cl (mg/L)	NH ₃ (mg/L)	NH ₄ Cl			
			Topo da coluna		Ponto de orvalho	
			ΔT_1	T _{f1}	ΔT_2	T _{f2}
11.04.2012	6,55	17,12	26,1	85,1	-0,4	87,5
Mín./Mín.	1	15	37,9	73,3	11,5	75,6
Média/Média	11,9	64,4	14	97,2	-12,7	99,8
Máx./Máx.	120	250	-11,4	122,6	-38,5	125,6
~95%/~88%	30	100	5	106,2	-21,9	109

A Tabela 26 permite concluir que existe probabilidade de formação de cloretos de amónia no topo da coluna, especialmente quando se registam valores próximos dos máximos de cloretos e amónia no acumulador de topo. Mesmo para valores médios das concentrações desses compostos, a margem de segurança é inferior a 15 °C, o que significa que existe um risco permanente de formação deste tipo de sais no topo da coluna.

Novamente considerando os valores da Tabela 23, foi estudado o potencial de formação de cloretos de EDA (amina neutralizante utilizada no topo da coluna). Os valores de concentração da amina considerados são equimolares aos apresentados para os cloretos.

Tabela 27 - Concentração de cloretos, neutralizante e temperaturas de formação de cloretos de amina neutralizante.

	Cl (mg/L)	BPR81100 (L/h)	BPR81100:Cl			
			Topo da coluna		Ponto de orvalho	
			ΔT_1	T_{f1}	ΔT_2	T_{f2}
Mínimo	1	0,056	-69,7	180,9	-95,8	182,8
Média	11,9	0,661	-95,3	206,5	-121,6	208,7
Máximo	120	6,661	-122	233,1	-148,5	235,6
~95%	30	1,665	-105,6	216,8	-132	219,1

Como se pode observar pela análise da Tabela 27, existem riscos severos associados à utilização desta amina à base de EDA, como neutralizante no topo da coluna, já que as diferenças de temperatura entre temperatura de formação de sal e temperatura registada no topo da coluna são muito negativas. Significa isto que a temperatura de formação dos sais é muito superior às temperaturas verificadas habitualmente no topo da coluna, o que indica que se registam na coluna de destilação fenómenos de formação de cloretos de aminas fortemente perigosos para a integridade do equipamento de topo da CDU.

Em virtude dos fracos resultados obtidos com a utilização da amina neutralizante BPR81100, procurou-se uma alternativa que fosse viável à utilização da mesma. As aminas que possuem uma elevada capacidade neutralizante asseguram um bom controlo de pH mas apresentam tendência para formação de sais. Por outro lado, as aminas muito fracas apresentam baixo potencial de formação de sais mas não elevam o pH suficientemente. É, portanto, claro que o sistema tem de ser rigorosamente modelado de forma a escolher a amina neutralizante cujas características permitam um bom ajuste a cada parâmetro. Realizaram-se os mesmos cálculos para uma nova amina neutralizante (BPR 81156) e obtiveram-se os dados indicados na Tabela 28.

Tabela 28 - Concentração de cloretos, neutralizante e temperaturas de formação de cloretos de amina neutralizante.

	Cl (mg/L)	BPR81156 (L/h)	BPR81156:HCl			
			Topo da coluna		Ponto de orvalho	
			ΔT_1	T_{f1}	ΔT_2	T_{f2}
Mínimo	1	0,085	57	54,1	31,1	56
Média	11,9	1,017	29,5	81,6	6,3	80,8
Máximo	120	10,252	-0,7	111,9	-20,5	107,6
~95%	30	2,563	18	93,1	-4	91,1

Com efeito, os resultados obtidos com esta nova amina são muito mais adequados aos parâmetros operacionais verificados na coluna de destilação atmosférica, uma vez que à

excepção de quando existe uma elevada concentração de cloretos, o risco de formação de sais é muito mais reduzido. Além disso, esta amina garante igualmente os efeitos de neutralização pretendidos com a sua utilização.

6.6. CC-V5 e CC-V7

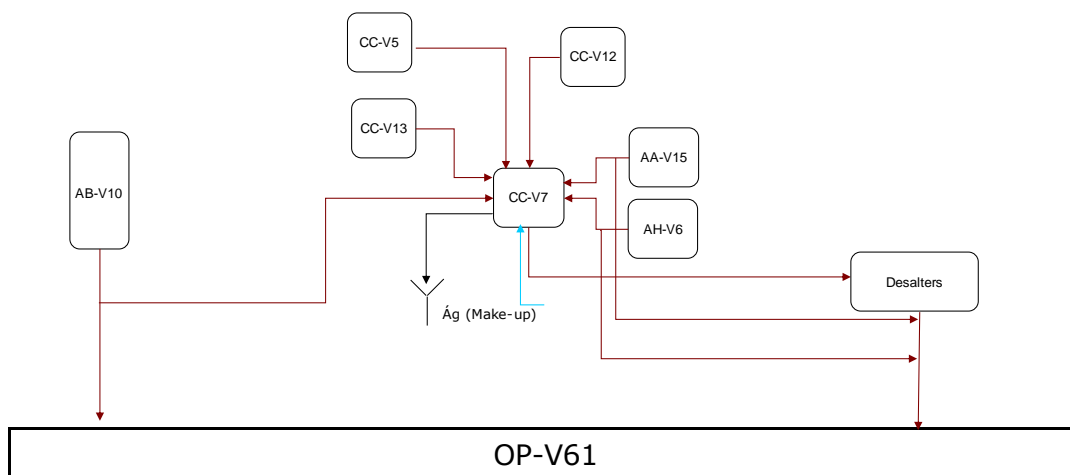


Figura 19 - Unidades que contribuem com água no acumulador CC-V7.

De forma a evitar fenómenos de corrosão em todo o sistema de topo da coluna de destilação atmosférica, os níveis de cloretos e ferro são medidos periodicamente. Esta medida permite avaliar a evolução da ocorrência desse tipo de fenómenos.

Tabela 29 - Valores limite dos parâmetros de controlo nos acumuladores de topo.

Parâmetro	Mínimo	Máximo
CC-V5 - Cloretos de topo (ppm)	-	20
CC-V5 - Ferro de topo (ppm)	-	2
CC-V5 - pH	5,5	6,5
CC-V7 - pH	6	8

Os valores observados nos últimos três anos para os parâmetros considerados na tabela anterior são apresentados nos seguintes gráficos.

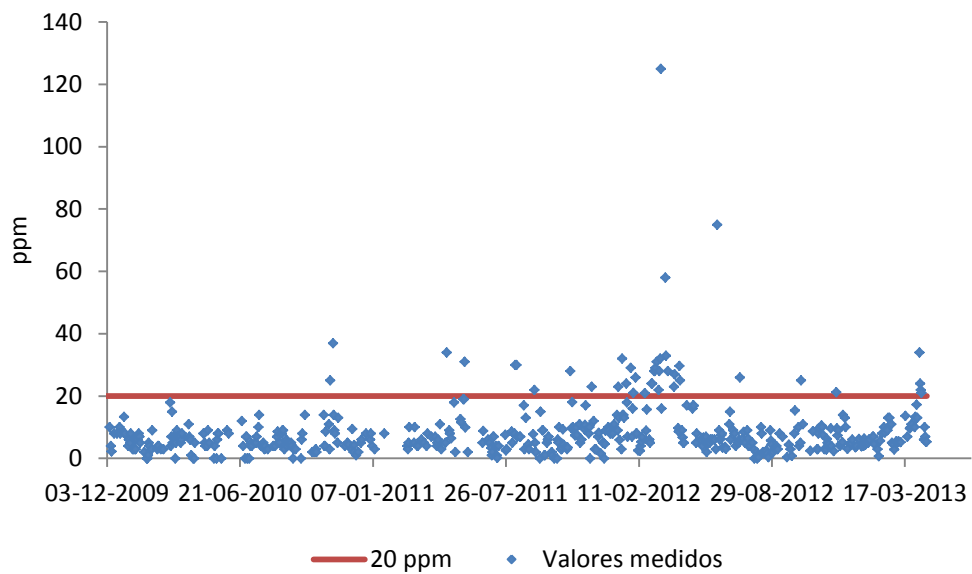


Figura 20 - Concentração de cloretos no acumulador de topo CC-V5.

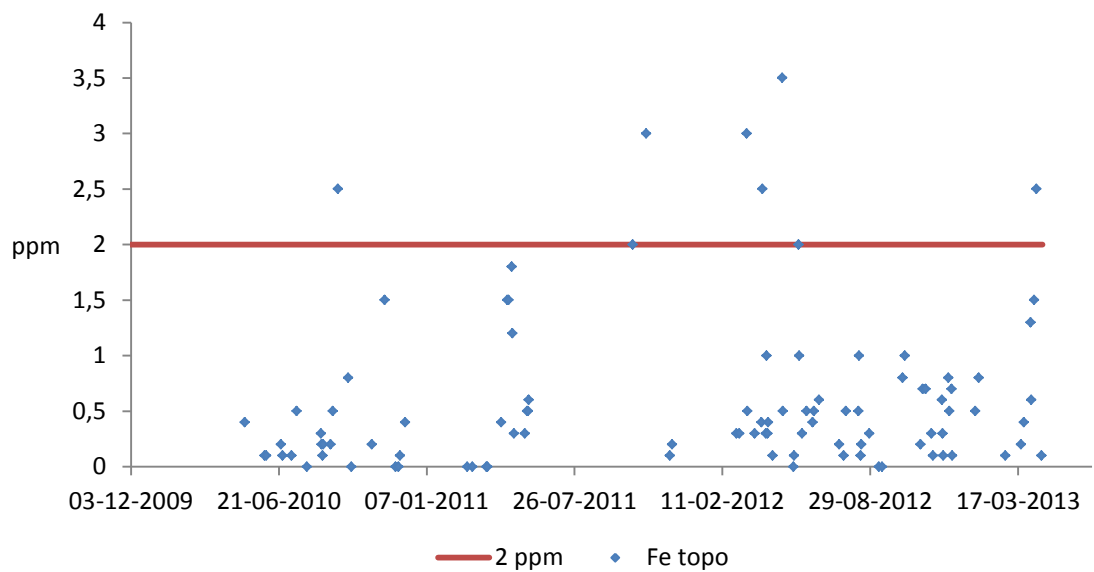


Figura 21 - Concentração de ferro no acumulador de topo CC-V5.

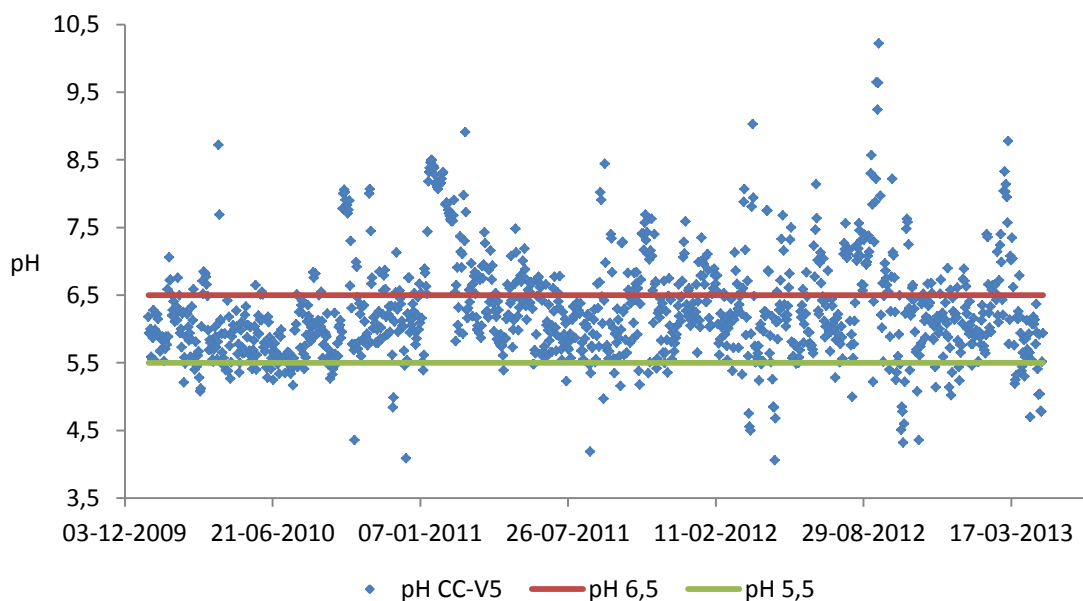


Figura 22 - Evolução do pH observado na água acumulada no balão CC-V5.

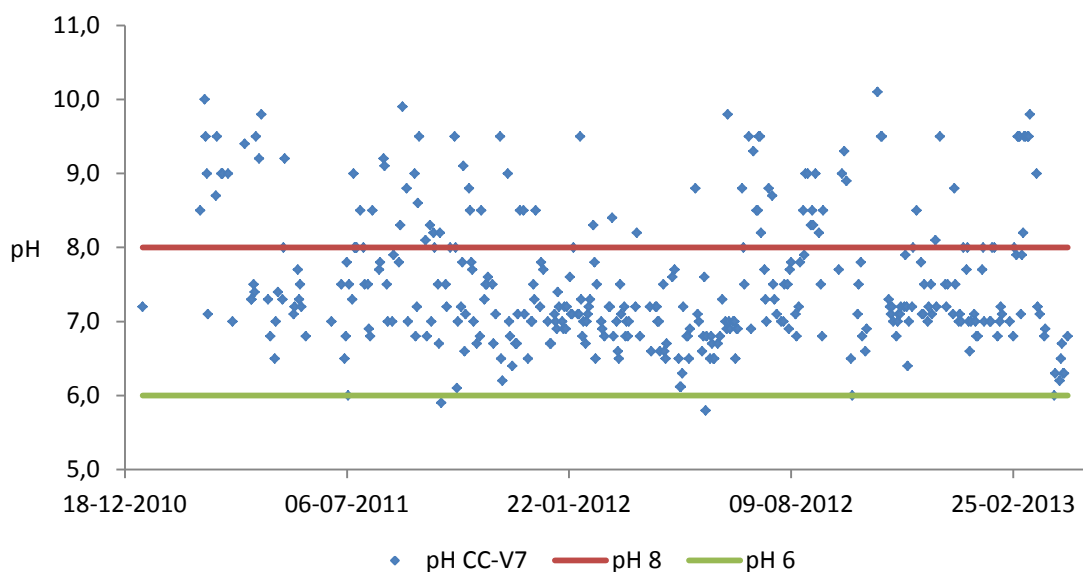


Figura 23 - Evolução do valor de pH no acumulador de águas de topo CC-V7.

O pH do CC-V7 é normalmente mais elevado porque recebe águas dos *strippers* de águas ácidas que podem conter amónia que não é completamente separada nestas unidades. Os crudes que têm vindo a ser processados ao longo do tempo são cada vez mais ricos em compostos de azoto que se transformam na sua maioria em amónia nas unidades de dessulfuração e FCC.

A Tabela 30 resume o cumprimento ou incumprimento dos parâmetros considerados, segundo os valores medidos nos acumuladores de topo.

Tabela 30 - Análise ao cumprimento dos KPI's para os acumuladores de topo.

KPI	Parâmetros não conformes	Parâmetros conformes	% Não conformes
Cloretos de topo (ppm)	102	438	19
Ferro de topo (ppm)	8	89	8
pH acumulador de topo (CC-V5)	466	739	39
pH CC-V7	101	275	27

Conforme indicado na Tabela 30, os valores de pH medidos tanto no CC-V5 como no CC-V7 apresentam não-conformidades com uma tendência regular ao longo do tempo e a uma percentagem bastante considerável (39% e 27%, respectivamente). Se a água do CC-V7 justifica valores elevados de pH com a quantidade de contaminantes que recebe provenientes de outras unidades, já o pH do CC-V5 resulta directamente da qualidade da etapa de dessalinização e da concentração de contaminantes presentes no crude que daí advém.

É importante notar que a água do CC-V5 é posteriormente reencaminhada para o CC-V7, fechando um ciclo. Quer isto dizer que se a qualidade da dessalificação não for garantida, fecha-se um círculo de efeitos negativos à volta do *desalter* e dos acumuladores de topo. Valores de pH elevados na água de lavagem do *desalter* potenciam a transferência das aminas para o crude em vez de ficarem retidas na fase aquosa, como apresentado na Figura 11.

Com efeito, o controlo deficiente das variáveis processuais do topo da coluna de destilação atmosférica traz problemas a nível de formação de sais de amina, condensação de ácido clorídrico e consequentes fenómenos de *fouling* e corrosão.

7. Soluções e recomendações

O presente capítulo vem na sequência lógica do resumo dos problemas de operação encontrados. Com a identificação de anomalias na operação da CDU, surge a necessidade de mitigar ou corrigir as mesmas, numa extensão tão larga quanto possível. Desta forma, os seguintes subcapítulos apresentam algumas alterações e reconfigurações processuais que se julga terem a capacidade de resolver parte ou a totalidade dos problemas encontrados.

7.1. Decantador

Uma vez que a injeção de condensado (água quente resultante de condensação de vapor de água) efectuada na nafta circulante nos tubulares nos CE1, no sentido de remover os sólidos que lá se encontravam depositados e impediam a passagem de nafta se revelou frutífera, desde logo surge a ideia de remover os sais através deste método, sempre que se registem perdas de caudal indesejadas e fora do previsto. O problema deste método é que ao solubilizar os sais na água, estes vão ser reencaminhados de volta para o topo da coluna de destilação, ao entrar na corrente de *pumparound* de nafta. Assim, os sais continuam em circulação como anteriormente referido.

Para evitar que isto aconteça, propõe-se a instalação de um balão decantador a colocar entre a saída de nafta dos permutadores de calor CC-E1 e a entrada dessa corrente de volta na coluna de destilação atmosférica, de forma a permitir a separação eficiente da nafta da água introduzida com os sais dissolvidos.

A Tabela 31 resume os parâmetros dimensionados necessários para o devido funcionamento do decantador projectado. Os cálculos que levam a estes valores podem ser consultados no Anexo F.

Tabela 31 - Parâmetros dimensionados.

Parâmetro		Valor	Unidade
Volume nominal	V_{nom}	14,08	m^3
Volume real	V_{real}	14,79	m^3
Diâmetro interno	$d_{i,dec}$	1,22	m
Área da interface (a 50%)	A_i	14,76	m^2
Área do círculo	A_c	1,16	m^2
Comprimento	L_{dec}	12,15	m
Velocidade média de sedimentação	u_c	124,59	$m.h^{-1}$
Tempo médio de sedimentação	t_c	35,11	s
Tempo médio de residência	t_{res}	35,17	s
Velocidade média axial	u_{ax}	1243,70	$m.h^{-1}$
Velocidade ascensional de leves média	u_s	95,99	$m.h^{-1}$

7.2. *Tube inserts*

Os *tube inserts* (Figura 24) são dispositivos metálicos ou poliméricos em forma de espiral cilíndrica que são inseridos no interior dos tubos dos permutadores e têm como objectivo impedir a acumulação de sais nas paredes internas dos tubos, garantindo desta forma um aumento da eficiência da operação de transferência de calor bem como da vida útil do equipamento.



Figura 24 - Esquema dos *tube inserts* no interior do tubo de um permutador^[13].

O funcionamento destes aparelhos baseia-se em princípios de acção mecânica, em que o movimento de entrada do fluido no permutador activa o movimento de rotação ou vibração dos tubos. O seu movimento contínuo impede a aderência de sais às paredes dos tubos.

É esperado que nos permutadores de calor onde sejam utilizados estes equipamentos se verifiquem os seguintes resultados:

- Redução no *fouling* até 80%;
- Melhoramento na transferência de calor (até 100% da capacidade do permutador);
- Aumento do tempo total de serviço do permutador sem necessidade de ser intervencionado superior a duas vezes o actual (Figura 27);
- Aumento na temperatura da corrente de saída, de 3 a 10 °C.^[13]

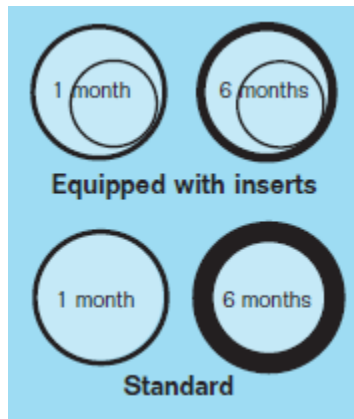


Figura 25 - Comparação entre a utilização e não utilização de *tube inserts*^[13].

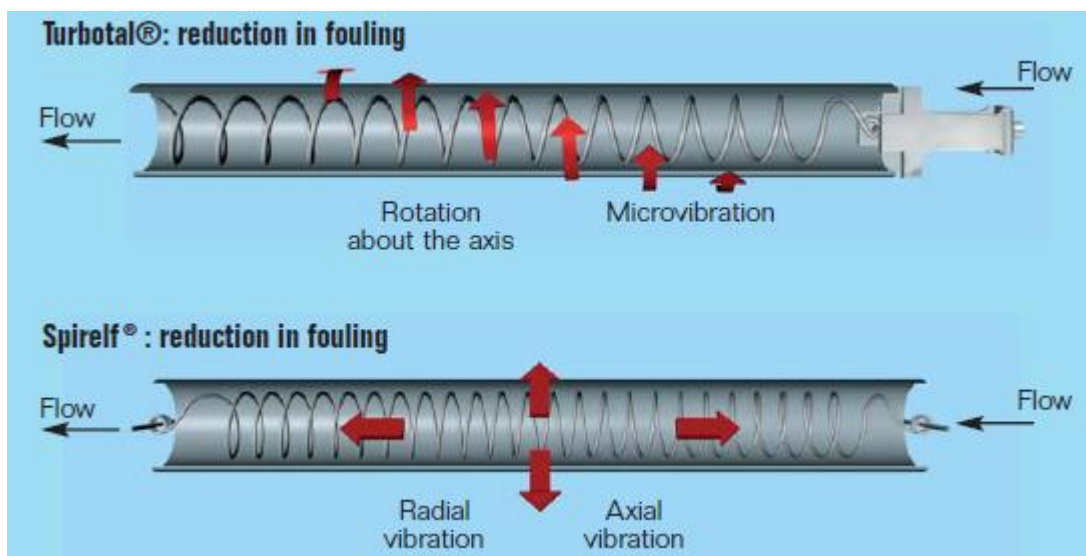


Figura 26 - Comparação entre o funcionamento dos tubos Turbotal® e Spirelf®^[13].

A Figura 26 exemplifica os movimentos dos tubos Turbotal® e Spirelf®. O *tube insert* Turbotal® apresenta um tipo de movimento rotacional enquanto o Spirelf® utiliza movimentos axiais e radiais. Na Figura 27 pode-se comparar a evolução dos factores de *fouling* num permutador, primeiro sem utilização de qualquer acessório para mitigar o *fouling* e a partir do terceiro ano de operação com a utilização de tubos Spirelf®.

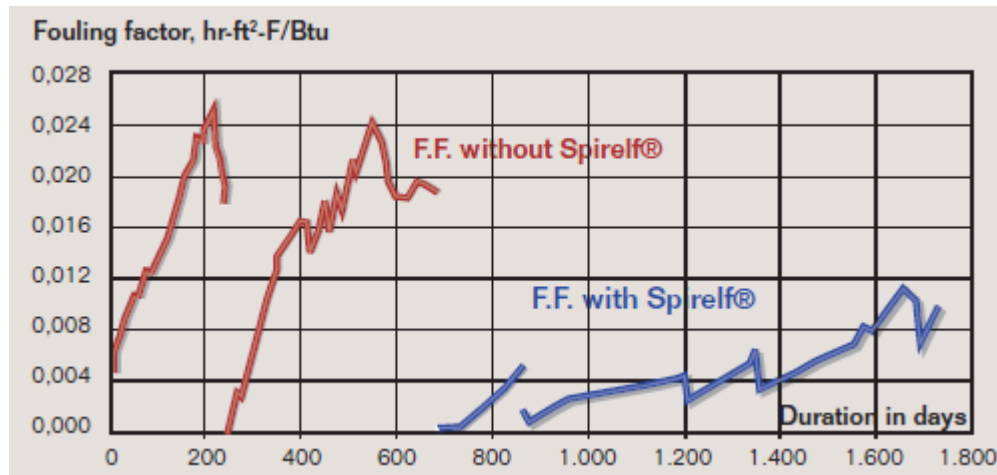


Figura 27 - Comparação entre a evolução de factores de *fouling* com e sem utilização de tubos Spirelf®^[13].

7.3. Recomendações

Outras alterações e modificações processuais que não envolvem a aquisição de equipamento mas que contribuiriam para evitar a formação e deposição de sais nos permutadores de calor CC-E1 são mencionadas a seguir.

- Optimizar o funcionamento das unidades adjacentes à CDU, cujos efluentes são reencaminhados para o CC-V7;
- Garantir a eficácia da drenagem inicial dos crudes armazenados nos tanques de armazenagem antes do seu processamento, funcionando assim como uma etapa adicional de separação de água, sais e sedimentos.
- Aumentar a eficiência da operação de dessalinização. Para isso, aumentar a qualidade da água de lavagem, regular o caudal em função das características do crude (encontrar um modelo que relacione o caudal de água a utilizar em função de factores como BS&W e outros contaminantes, de forma a garantir que os sais são dissolvidos e arrastados no efluente aquoso, de forma a cumprir as especificações de operação do equipamento). A temperatura, embora seja muito difícil de controlar como anteriormente explicado, deve ser otimizada por lavagens periódicas do permutador CC-E53.
- Saber junto das empresas exportadoras de crude quais aqueles que foram previamente tratados com sequestrantes de ácido sulfídrico, tipicamente sais de aminas, de forma a poder preparar eficientemente a sua etapa de dessalinização.
- Controlar o pH da água de lavagem. O processo de acidificação pode ser conseguido com eficácia recorrendo a ácidos tipicamente fracos, como alguns ácidos orgânicos.
- Avaliar a possibilidade de aumentar a temperatura de topo da CDU de forma a evitar tanto a formação de espécies ácidas corrosivas como a formação de sais de amina responsáveis por fenómenos de corrosão sob depósito.

- Evitar processar *slops* em grande percentagem na mistura; em alternativa, tentar incorporá-los em pequenas quantidades em cada *blending*. Para isso é necessário encontrar solução para não ter *slops* contaminados com MTBE.
- Análises laboratoriais diárias de aminas nos acumuladores de topo CC-V5 e CC-V7. Providenciar equipamento laboratorial permita a sua especificação.
- Implementar no topo da coluna e nos equipamentos de topo como o CC-V5 e o CC-V7 sistemas de detecção de corrosão como detecção por ultra-sons ou cupões de perda de massa. Cruzar os valores obtidos com outros dados processuais que permitam estabelecer uma relação causa-efeito.
- Desenvolver um estudo que vise analisar as condições de degradação da amina TETA, bem como a eventual formação de cloretos de aminas resultantes da degradação desta.
- Injectar água quente na corrente de nafta de circulação a montante dos CC-E1 quando se verificar tendência de perda de caudal, ou periodicamente de forma preventiva. Para isso deve ser instalado um decantador a jusante deste ponto de modo a remover a água de lavagem antes do retorno da nafta à CDU.

8. Conclusões

Tendo em consideração a dimensão da refinaria de Sines, a sua complexidade e a grande variedade de crudes processados, é normal a ocorrência de fenómenos processuais imprevisíveis. Alguns alteram a operação regular dos equipamentos, como o avaliado neste trabalho. Como consequência de tais fenómenos, a refinaria pode ser afetada com perdas financeiras que podem advir tanto da afectação da produção (em termos de quantidade e de qualidade dos produtos finais), como da necessidade de reparação ou substituição do equipamento afectado por corrosão.

Os estudos desenvolvidos revelaram que os fenómenos de perda de caudal de nafta registados nos tubos dos primeiros permutadores de calor de cada ramal do trem de pré-aquecimento do crude estão relacionados com a deposição de sais nos tubulares dos permutadores de calor. Os estudos indicaram que os sais encontrados consistiam predominantemente em cloretos de aminas, cujas características permitem agregar ainda partículas de corrosão provenientes do equipamento e linhas localizados a montante dos permutadores.

A perda de caudal de nafta é uma consequência do que foi anteriormente referido e tem custos para a refinaria. A acumulação de sais prejudica a transferência de calor entre as duas correntes de permuta, principalmente pela redução de caudal de circulação do produto quente. Este facto traduz-se na necessidade de aumentar a quantidade de fuelóleo a queimar no forno localizado a montante da coluna de destilação atmosférica de forma a garantir a entrada de carga na coluna à temperatura prevista.

Quando se pesquisou sobre os motivos que se encontram na origem da formação dos sais que se depositam naqueles permutadores, chegou-se à conclusão que o *desalter*, equipamento responsável pela remoção dos sais contaminantes do crude, nem sempre funciona de acordo com todos os parâmetros de funcionamento previstos, o que tem implicações nesta eficiência da etapa de separação. O controlo de outros parâmetros de funcionamento da CDU, tais como a temperatura de topo e pH no topo da coluna também não cumpre sempre aos parâmetros pré-estabelecidos, o que faz com que os agentes neutralizantes utilizados no sistema de topo da destilação atmosférica se encontrem sob condições às quais dão lugar à formação de sais corrosivos.

Por outro lado, não foi possível concluir quanto à relação existente entre a formação de cloretos de aminas e a utilização de determinados tipos de crudes (nomeadamente Azeri e Azeri Light) no *blending* a processar ou a utilização de amina substituinte de soda para controlar o pH na coluna de destilação atmosférica, apesar de ambas as hipóteses surgirem fortemente associadas às perdas de caudal de nafta nos permutadores afectados.

Em virtude dos resultados referidos, pesquisou-se sobre métodos úteis e eficazes que prevenissem ou mitigassem os problemas registados. Além de uma lista de recomendações que resume algumas alterações de condições operatórias que se julga contribuir para retomar a operação regular do processo, reduzindo a probabilidade de formação de sais de amina, foram ainda sugeridas duas alterações processuais para mitigar a acumulação de sais nos permutadores de nafta. São elas: o dimensionamento de um decantador que permita a

separação da nafta da fase aquosa de lavagem da nafta que contém os sais de amina dissolvidos e ainda a utilização de *tube inserts* nos tubos dos permutadores afectados.

9. Trabalho futuro

No seguimento do que foi apresentado neste trabalho, algumas questões ficam pendentes e podem ser um futuro objecto de estudo.

O presente trabalho concluiu que parte dos factores que se julga terem motivado a perda de caudal de nafta nos permutadores de calor CC-E1 não se encontram ainda devidamente controlados, o que leva a que não exista a garantia de que estes eventos não se venham a fazer sentir de futuro.

Como tal, seria interessante que se desenvolvessem estudos sobre a matéria, nomeadamente no que diz respeito às condições de formação de cloretos de aminas utilizadas na refinaria e ao comportamento químico e físico dos sais formados. Também uma eventual melhoria no tratamento das águas acumuladas no CC-V7 justificaria acções de investigação.

Todos os temas supracitados careceriam ainda de um estudo de viabilidade económica que permitisse determinar quais as soluções encontradas que justificassem o investimento.

10. Referências bibliográficas

- [1] Website Galp Energia, www.galpennergia.com, consultado em Junho de 2013.
- [2] Manual de Operação da Destilação Atmosférica, Carlos Gaudêncio.
- [3] Srinivasan, M., *Heat Exchanger Fouling of Some Canadian Crude Oils*, August 2008.
- [4] University of New South Wales, School of Materials Science and Engineering webpage:<http://www.hsctut.materials.unsw.edu.au/Corrosion/corrosion1a.htm>, consultada em Junho de 2013.
- [5] Manual de Operação dos Dessalinizadores, Galp Energia, Refinaria de Sines.
- [6] Rechten, R.; Duggan, G.; *Identifying the Impacts of Amine Contamination on Crude Units*, NACE Corrosion 2006, Paper no. 6581.
- [7] *Ammonium Chloride Material Safety Data Sheet (MSDS)*: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927431>, consultada em Junho de 2013.
- [8] Hendrix Group, Materials & Corrosion Engineers webpage: <http://hghouston.com/resources/special-corrosion-topics/ammonium-chloride.aspx>, consultada em Junho de 2013.
- [9] Duggan, G. G., Rechten, R. G., *Application of Ionic Equilibria process simulation for atmospheric distillation overhead systems*, NACE Corrosion 98, Paper no. 586.
- [10] CLI Houston – Corrosion and Materials Technology webpage: <http://www.clihouston.com/news/method-for-preventing-fouling-and-corrosion-caused-by-ammonium-chloride-ammonium-sulphate.html>, consultada em Junho de 2013.
- [11] Chambers, B., et al, *Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: A Comprehensive Review*, 2011.
- [12] Baker Hughes Downstream Chemicals, *Relatório do Modelo Iônico, Topo da CC-V1, Refinaria de Sines*, Julho de 2012.
- [13] Brochura informativa Petroval, *Inserts for tubular heat exchangers: Turbotal®, Fixotal®, Spirelf®*.

Anexo A - Folha de especificação do CC-E1

Procon-Technip

PETROSUL - SINES REFINERY - PORTUGAL

SHELL AND TUBE EXCHANGER - DATA SHEET

REQ. N° L-DA-50-5377V
- HL-0610-08

SHEET 12 OF 13

JOB N° L5377V

APPROVED G. Mac DONALD

DATE 5/11/74

REVISION	0	1						
PREPARED		MPD						
APPROVED	RG	TK						
DATE	11-10-74	29.7.76						
CLIENT	PETROSUL		N° OF UNITS 2		ITEM N° C-E1A/B			
PLANT LOCATION	SINES - PORTUGAL				SIZE 1093 x 7315 MM			
SERVICE OF UNIT	CRUDE CIRCULATING NAPHTHA EXCH ²				TYPE AES			
SHELLS PER UNIT	3		(HORIZONTAL) 1/2		CONNECTED IN		PARALLEL 3 IN SERIES	
SURFACE PER UNIT	1449 M ²		SURFACE PER SHELL		483 M ²			

			Shell Side		Tube Side	
	lb/h	kg/h	CRUDE	S.R. NAPHTHA	In	Out
Fluid circulated	(HWY. ARABIAN CASE)		CRUDE		S.R. NAPHTHA	
Total fluid entering			631178		412020	
liquid	631178	631178	631178	631178	412020	412020
vapour						
steam						
water						
non-condensables						
Gravity - Liquid	*API	SG. 4644	0.864	0.816	0.641	0.71
Mol. Wt. - Vapour						
Mol. Wt. - Non-condensables						
Viscosity Liquid	cP	cP	32.8	3.51	0.23	0.53
Latent heat	BTU/lb	kcal/kg				
Specific heat	BTU/lb °F	kcal/kg °C				
Thermal conductivity	BTU/hr ft °F	kcal/hr m °C				
Temperature	°F	°C	29.4	93.3	143.3	65.6
Operating pressure	psi	kg/cm ²	22.9		8.4	
Velocity	ft/s	m/s				
Number of passes			1 (ONE)		2 (TWO)	
Pressure drop	psi	kg/cm ²	Allow 2.1	Calc 1.76	Allow 1.4	Calc 1.05
Fouling resistance	h ft ² °F/Btu	h m ² °C/Kcal	0.00072		0.00041	
Heat exchanged	18766500		kcal/h		M.T.O. (corrected) 40.4 °C	
Transfer rate - service	320.7		kcal/h m ² °C			
Design pressure	psi	kg/cm ²	29.9		17.6	
Test pressure	psi	kg/cm ²	45.7		23.0	
Design temperature	°F	°C	121		Tube sheet 177	
Tubes	C.S.	N° 1182	OD 3/4"	Bag/min 14	Length 7315 mm	Pitch 4"
Shell	C.S.		ID 1093	MM	Shell cover C.S.	
Channel	C.S.		Channel cover	C.S.	Floating head cover C.S.	
Tube sheet - Stationary	C.S.				Floating C.S.	
Baffles / support plates	C.S.	Type	SEG. 4-0		Spacing 563 MM 1/2 Cut 35 N.F.A.	
Long baffle	-	Type			Seal	
Impingement baffle	C.S.				Deflector strips required	
Type of joint - Shell	CONFINED		Tube CONFINED		Tube attachment EXPANDED	
Gaskets - Shell to cover	IRON CLAD ASS		Shell to T.S. IRON CLAD ASS		T.S. to channel IRON CLAD ASS	
Connections - Shell in	12" NB		Interconn 14" NB		Shell out 12" NB - 300° RF ANSI	
Channel in	10" NB		Interconn 10" NB		Channel out 10" NB - 300° RF ANSI	
Corrosion allowance - shell side	3.2 MM				Tube side 3.2 MM	
Code requirements	ASME VIII & U.O.P. SPEC 251-REV 9				T.E.M.A. Class 150 (REV 1970)	
Weights:- each shell	19600 Kg		Bundle 9740 Kg		Full of water 29200 Kg	
Shell Metal Temperature	°F / °C				Shell arrangement	
Tube Metal Temperature	°F / °C					
Remarks					U.O.P. PROCESS DATA SHEET 9952-A-401 REV 3, SHEET 1.	
					LUMMAS BILL OF MATL REV 2	

Figura 28 – Folha de especificação dos permutadores de calor CC-E1A/B.

Anexo B - Métodos de análise utilizados

Para a obtenção dos valores apresentados na Tabela 14 foi utilizado um método de análise DIC em colunas CS-17 e CS-14 com um gradiente de ácido metanosulfônico (MSA).

Para a obtenção dos valores apresentados na Tabela 17, foi utilizado um método de análise DIC IonPac utilizando uma coluna AS-14 e outra AS-16 com um eluente isocrático de carbonato de sódio e um eluente isocrático de hidróxido de sódio, respectivamente.

Para a obtenção dos valores apresentados na Tabela 18, foi utilizado um método experimental de análise DIC IonPac utilizando colunas CS-17 e CS-14 com eluente de MSA.

Anexo C - Caudais de nafta no CC-E1

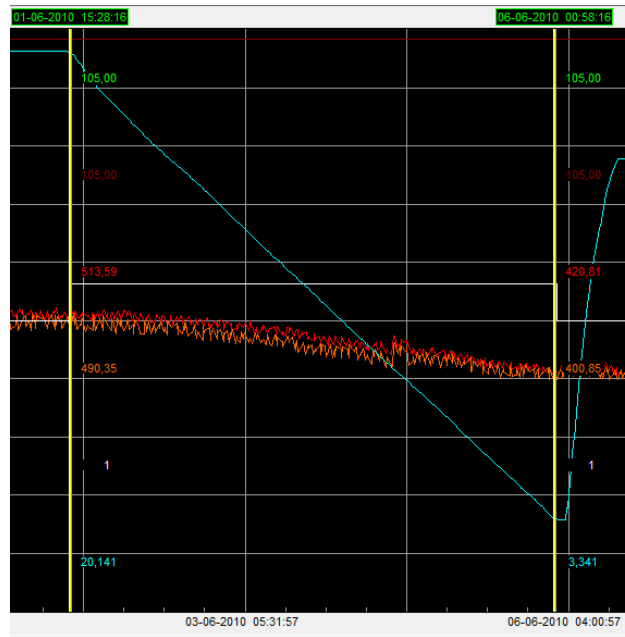


Figura 29 - Registos de 01.06.2010 a 06.06.2010.

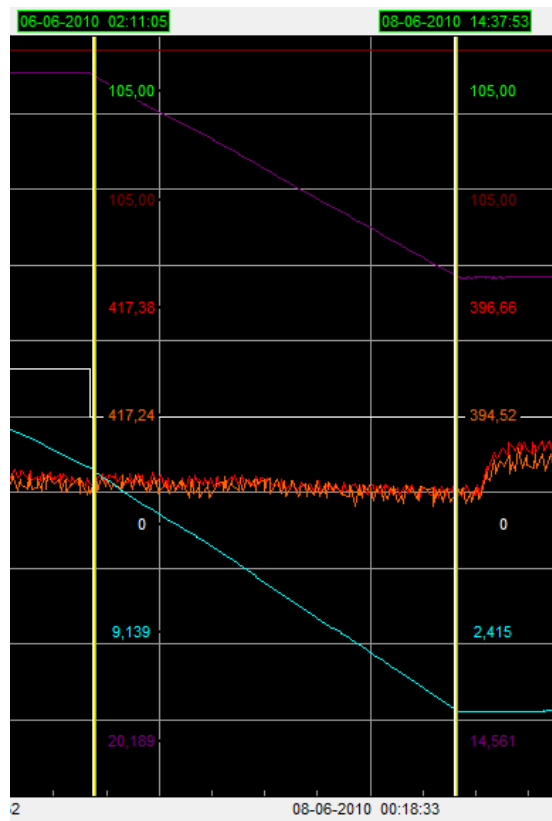


Figura 30 - Registos de 06.08.2010 a 08.06.2010.

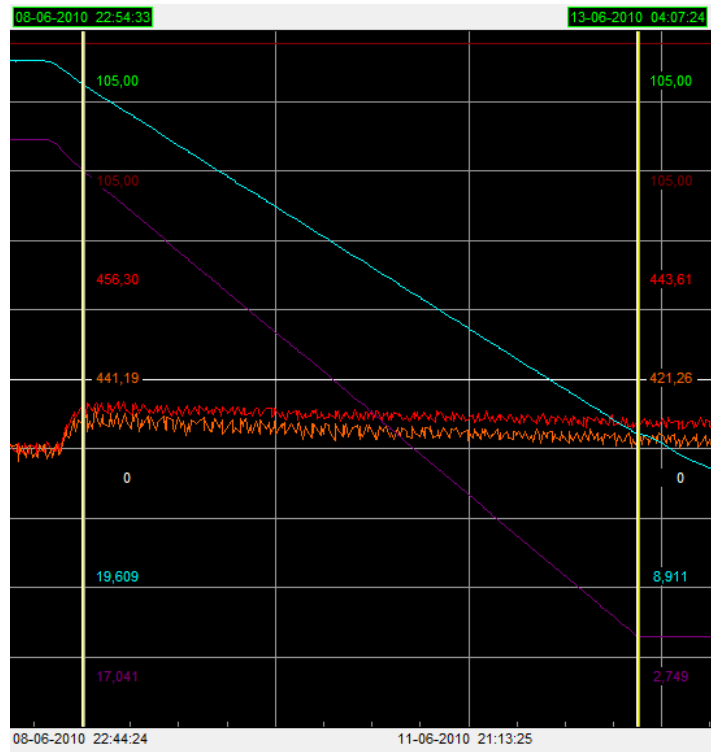


Figura 31 - Registos de 08.06.2010 a 13.06.2010.

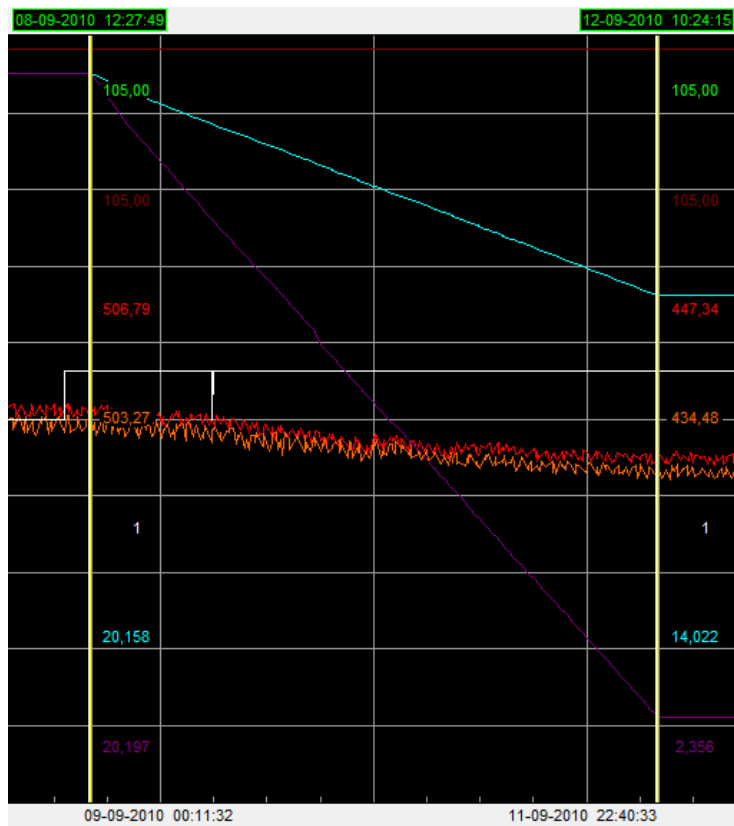


Figura 32 - Registos de 08.09.2010 a 12.09.2010.

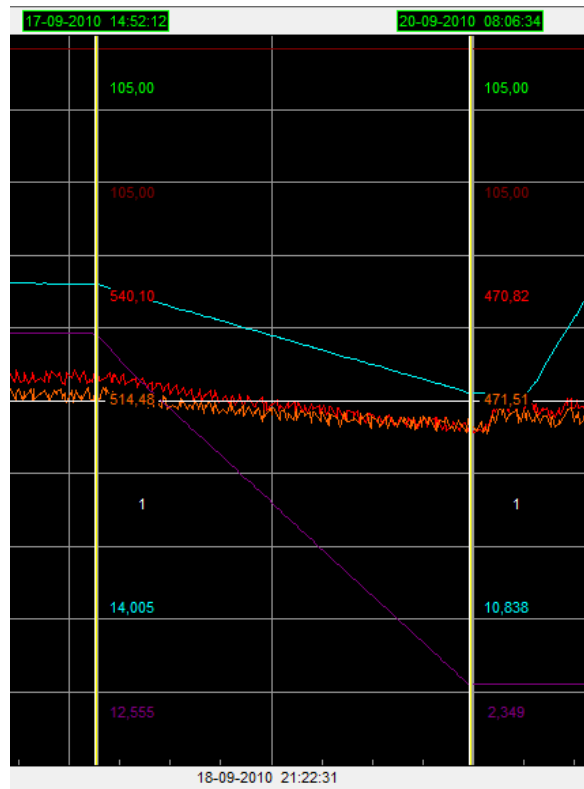


Figura 33 - Registos de 17.09.2010 a 20.09.2010

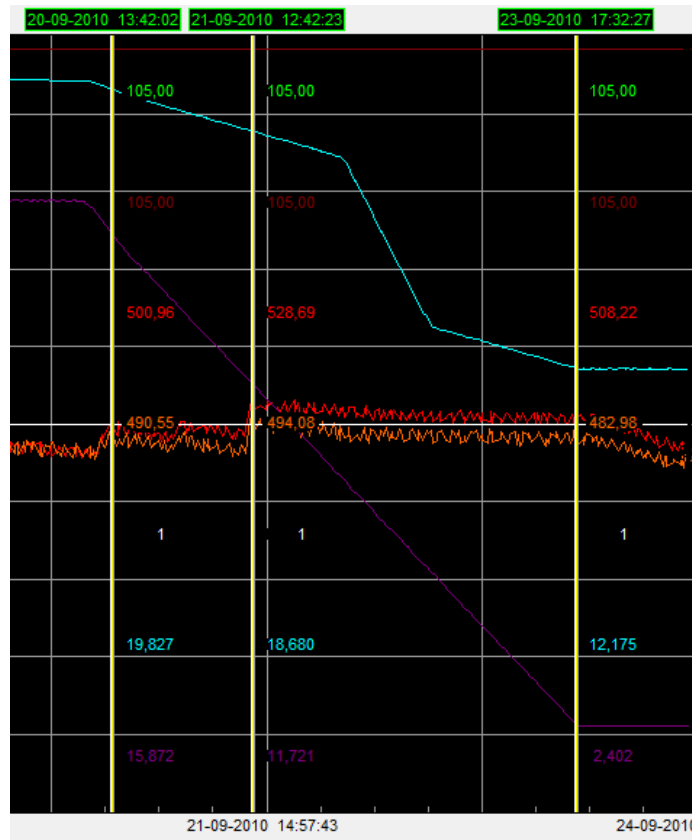


Figura 34 - Registos de 20.09.2010 a 23.09.2010.

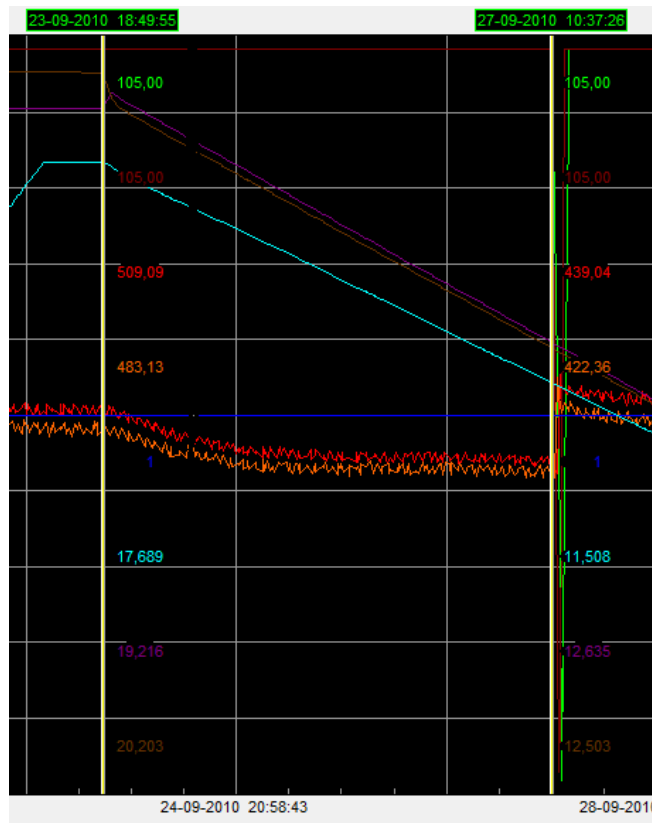


Figura 35 - Registos de 23.09.2010 a 27.09.2010.

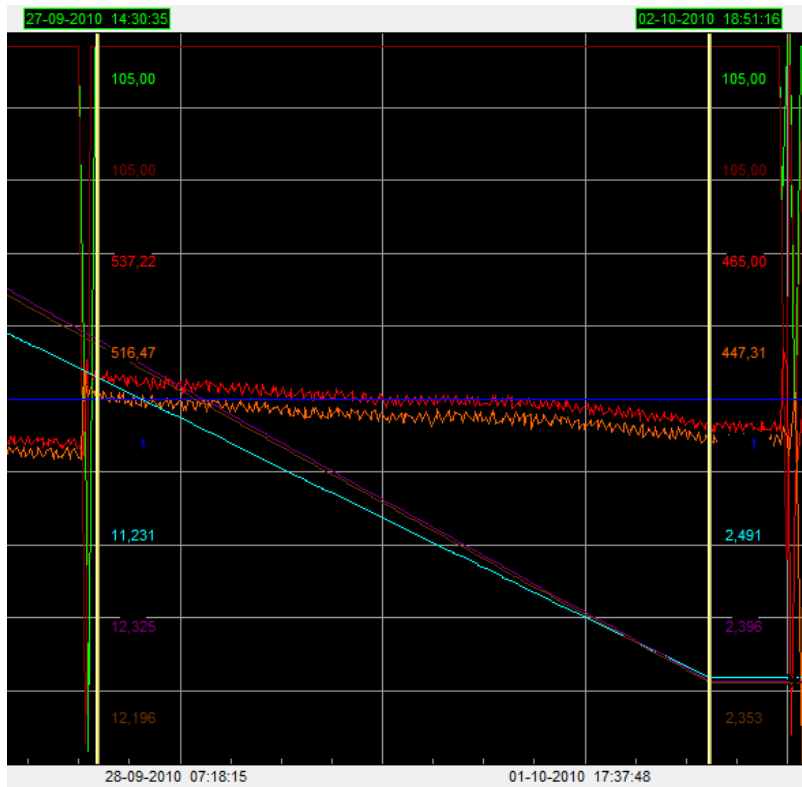


Figura 36 - Registos de 27.09.2010 a 02.10.2010.

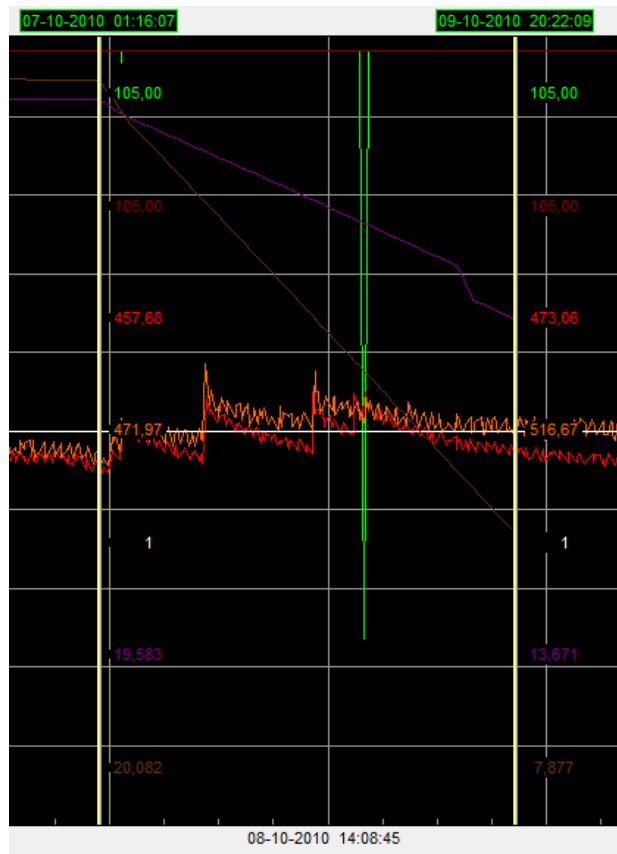


Figura 37 - Registos de 07.10.2010 a 09.10.2010.

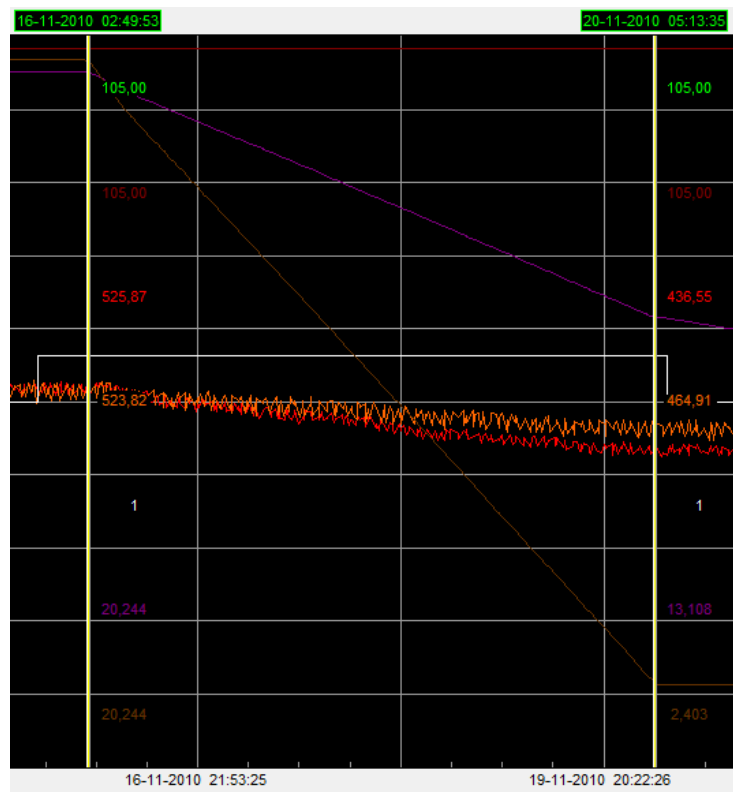


Figura 38 - Registos de 16.11.2010 a 20.11.2010.

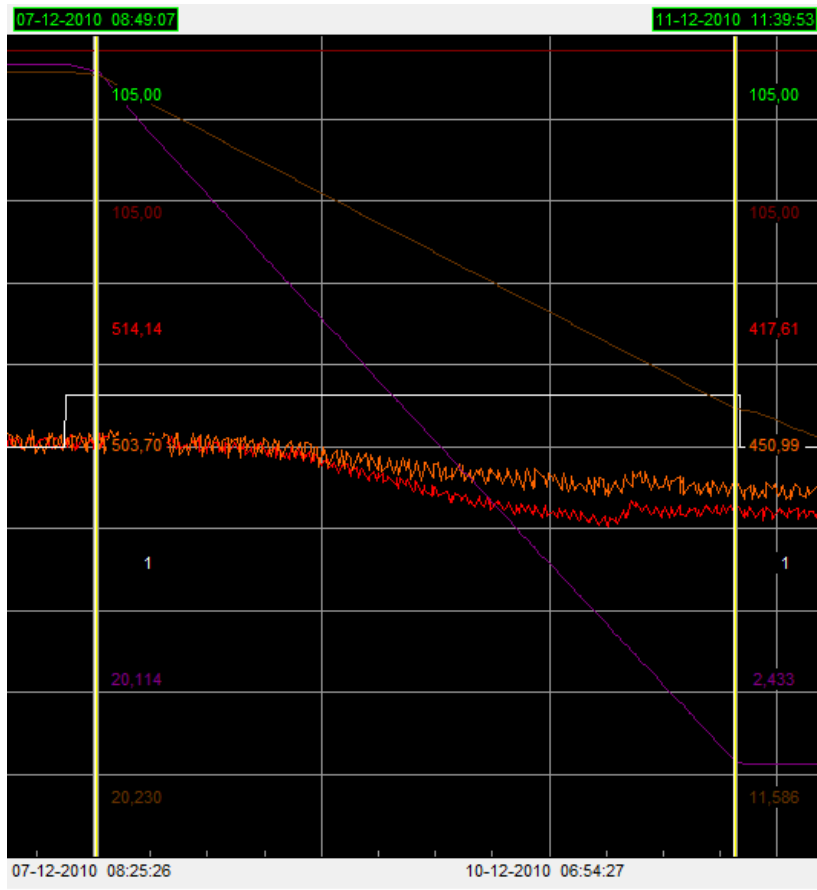


Figura 39 - Registos de 07.12.2010 a 11.12.2010.

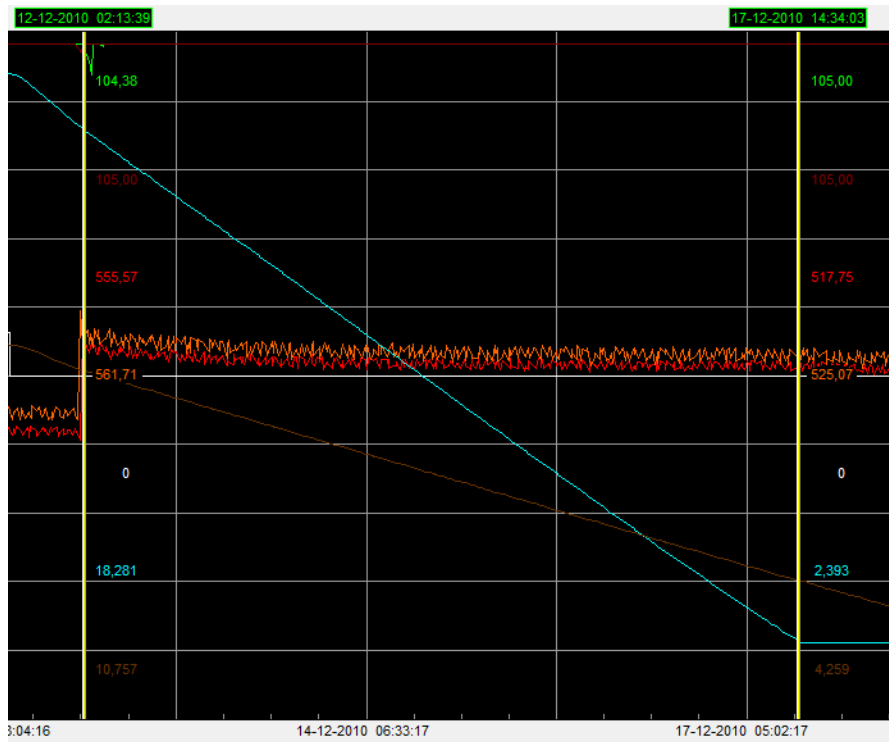


Figura 40 - Registos de 12.12.2010 a 17.12.2010.

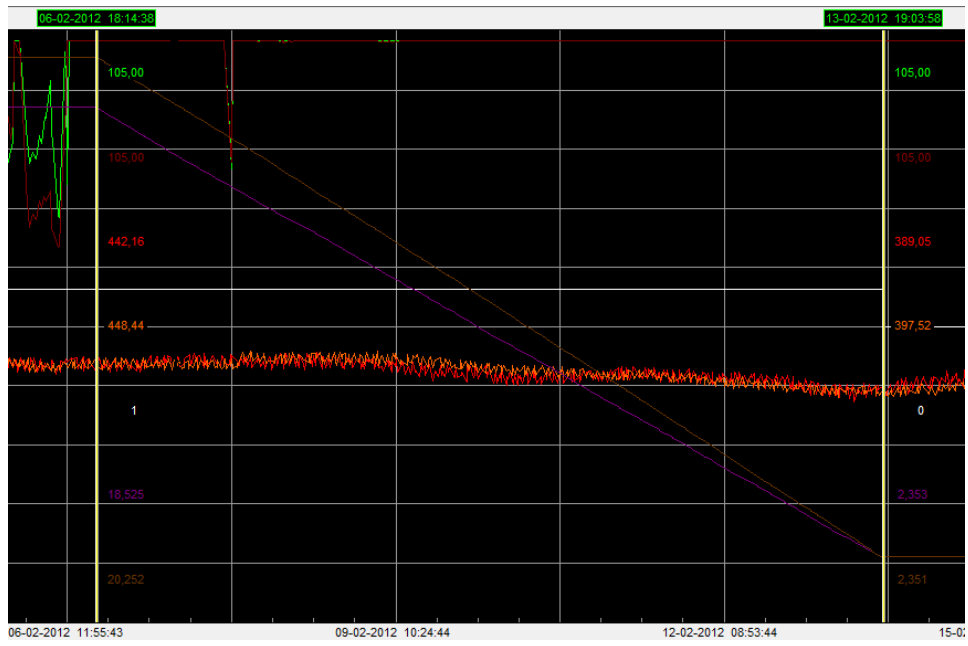


Figura 41 - Registos de 06.02.2012 a 13.02.2012.

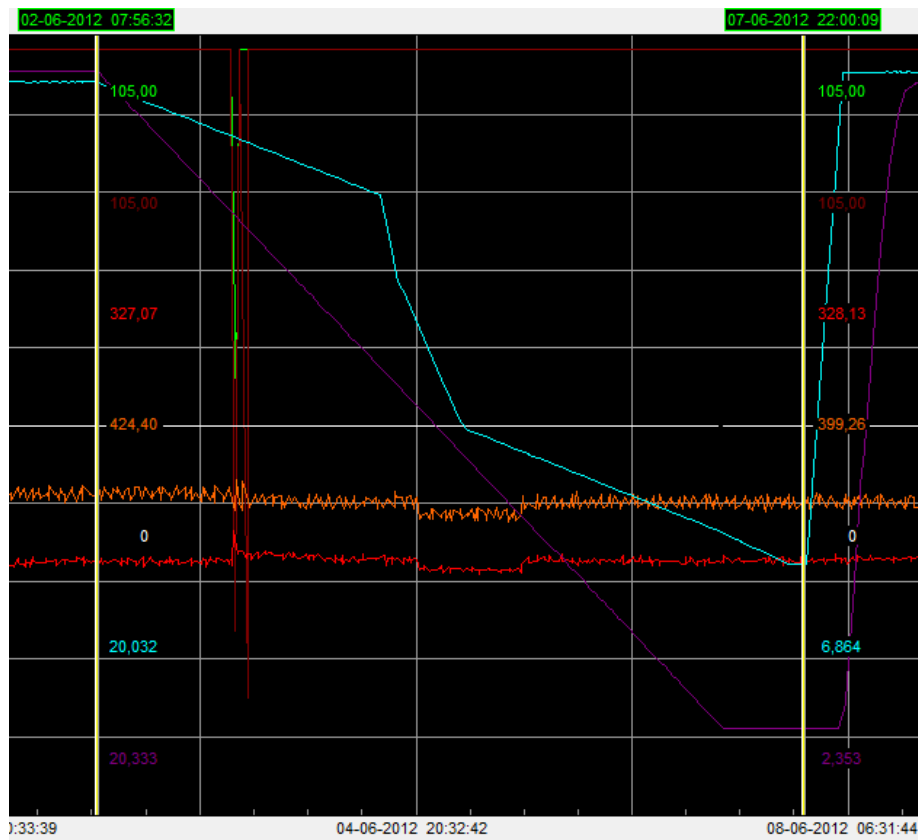


Figura 42 - Registos de 02.06.2012 a 07.06.2012.

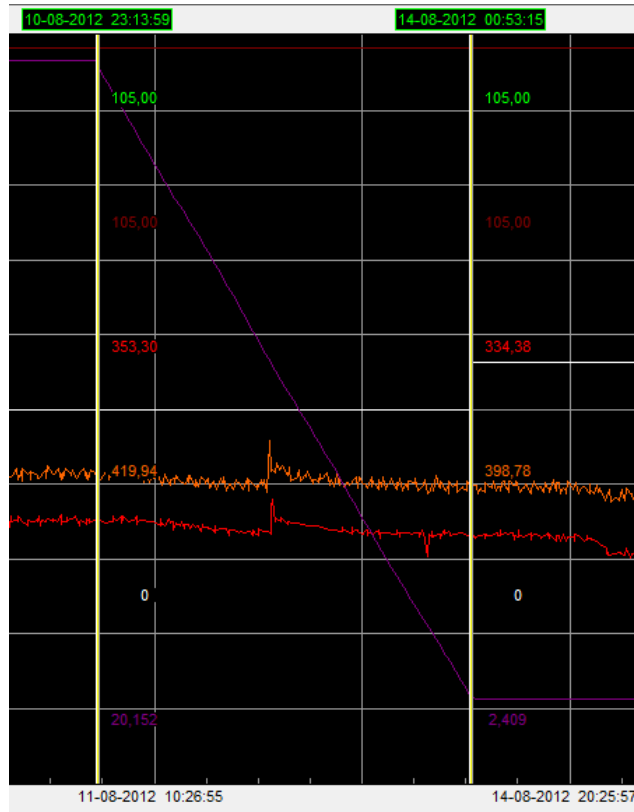


Figura 43 - Registos de 10.08.2012 a 14.08.2012.

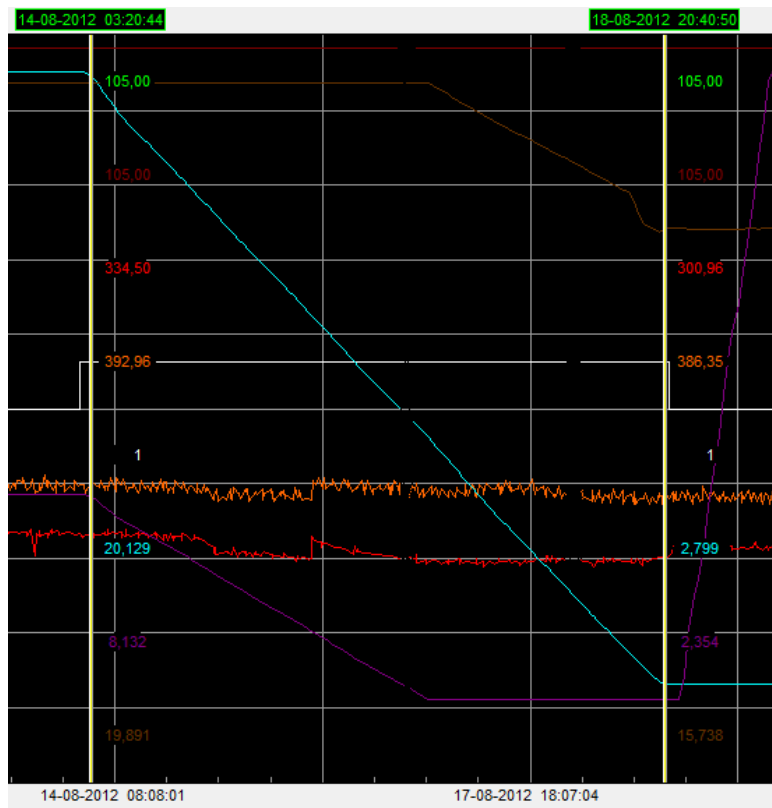


Figura 44 - Registos de 14.08.2012 a 18.08.2012.

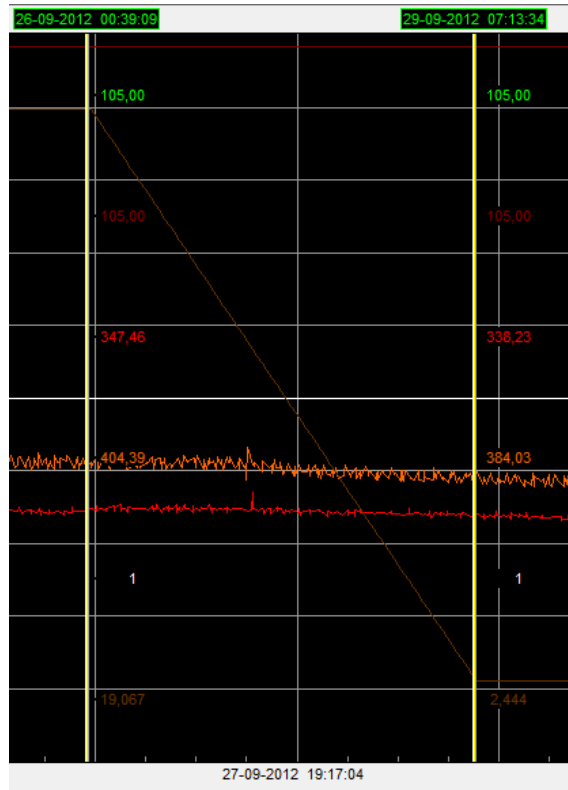


Figura 45 - Registos de 26.09.2012 a 29.09.2012.

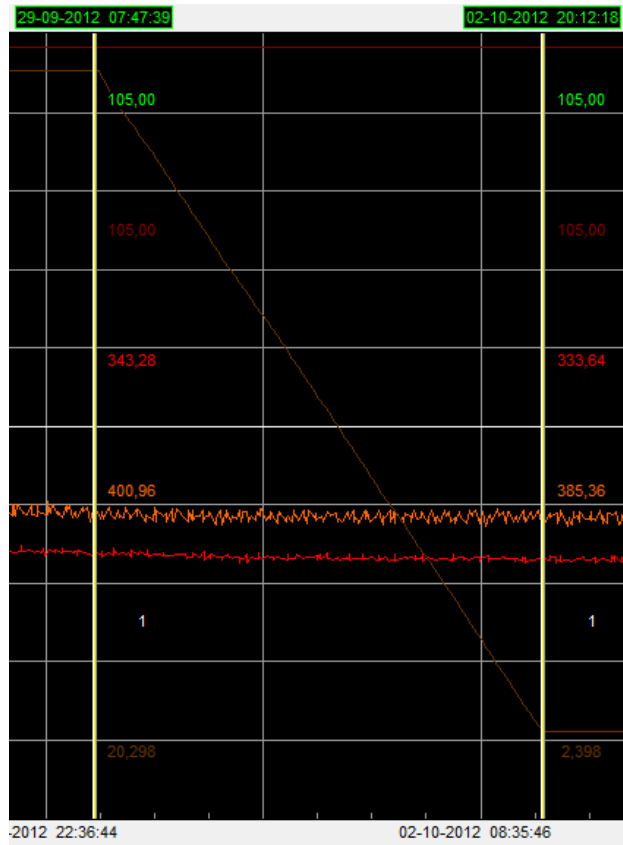


Figura 46 - Registos de 29.09.2012 a 02.10.2012.

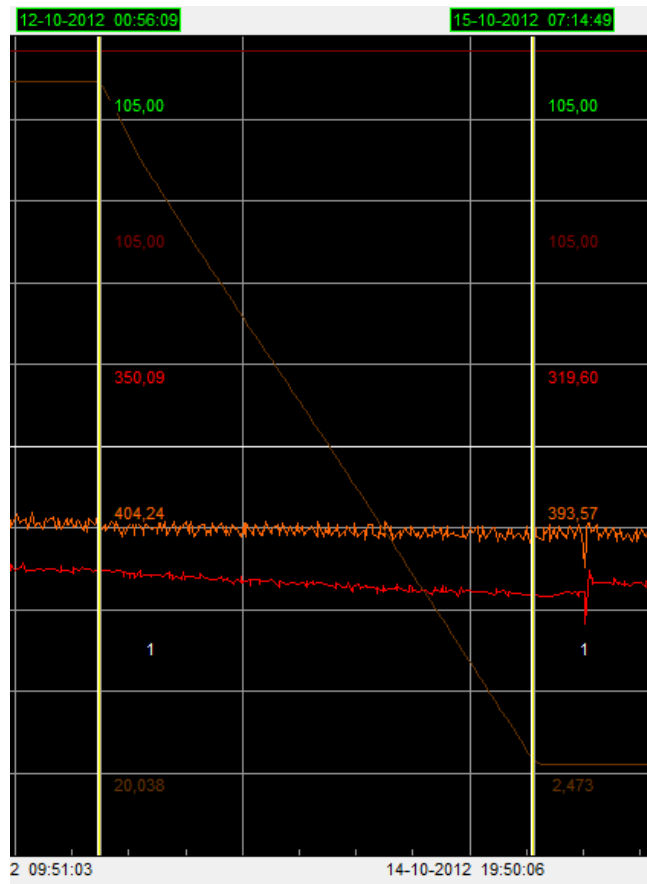


Figura 47 - Registos de 12.10.2012 a 15.10.2012.

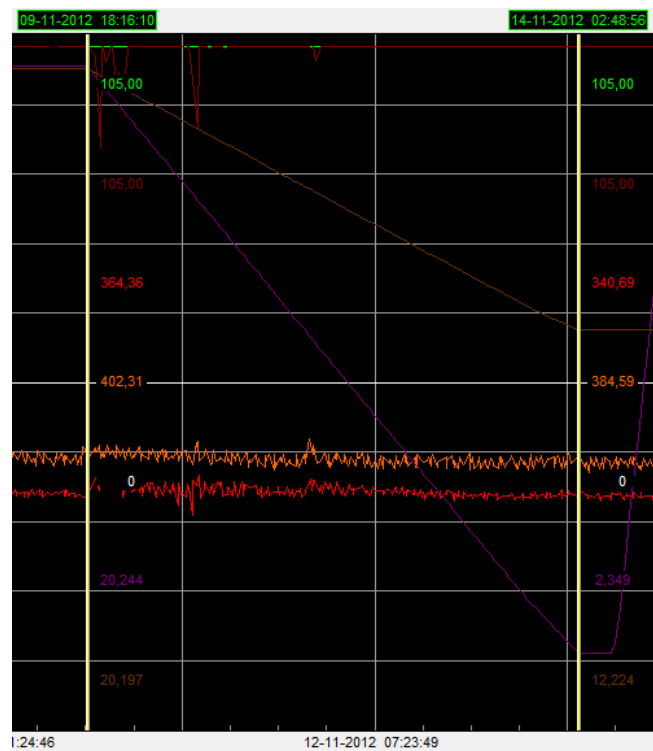


Figura 48 - Registos de 09.11.2012 a 14.11.2012.

Anexo D - Caudais de Azeri e Azeri Light

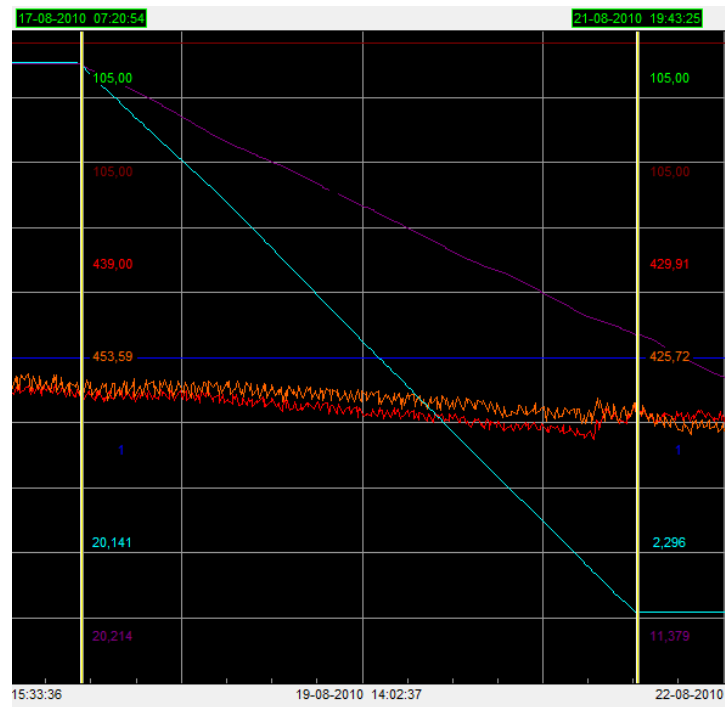


Figura 49 - Registos de 17.08.2010 a 21.08.2010.

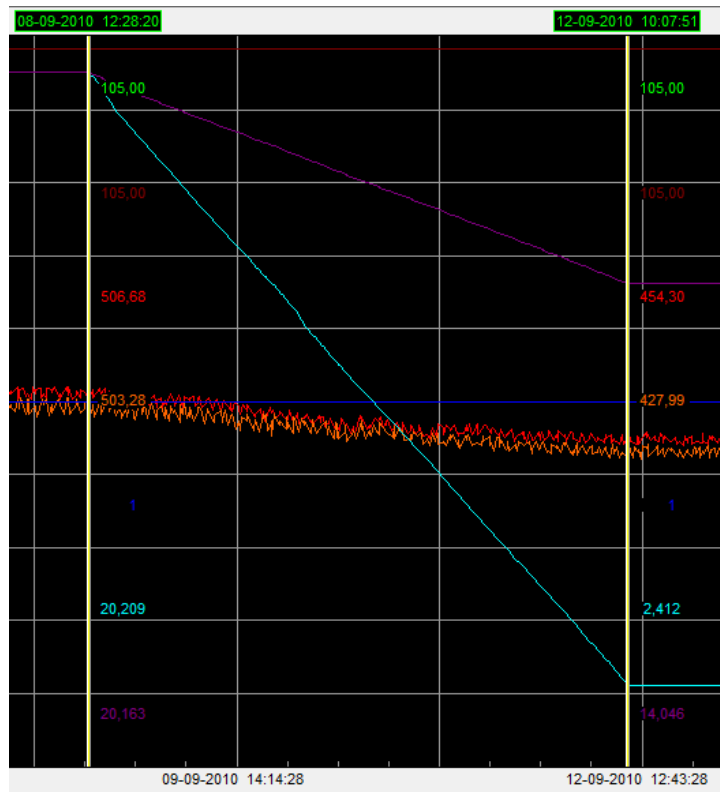


Figura 50 - Registos de 08.09.2010 a 12.09.2010.

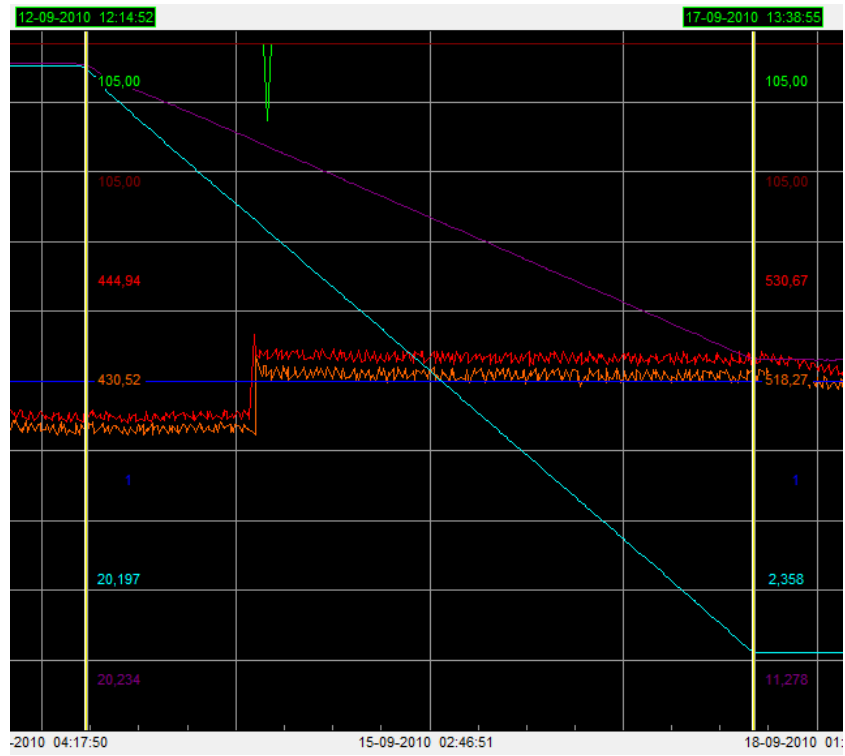


Figura 51 - Registos de 12.09.2010 a 17.09.2010.

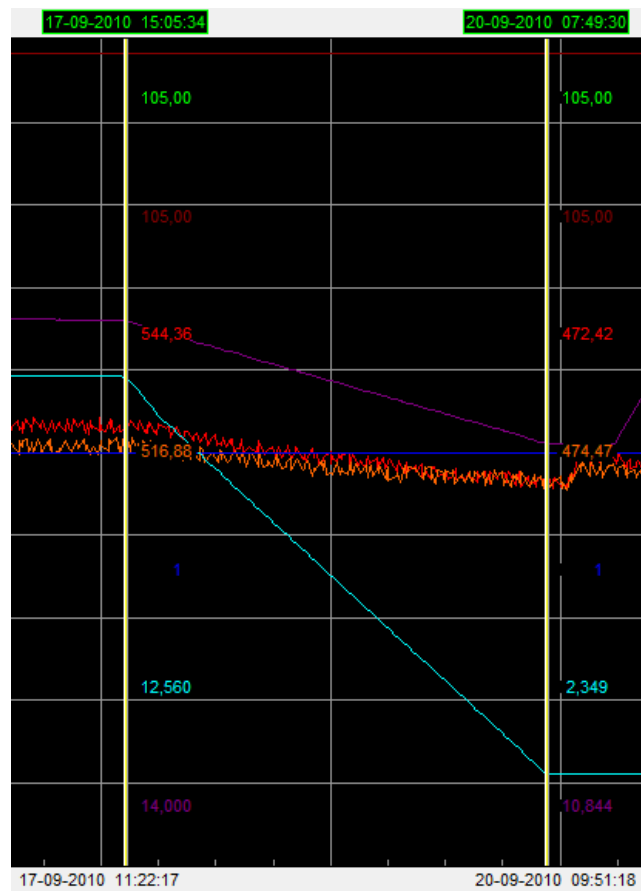


Figura 52 - Registos de 17.09.2010 a 20.09.2010.

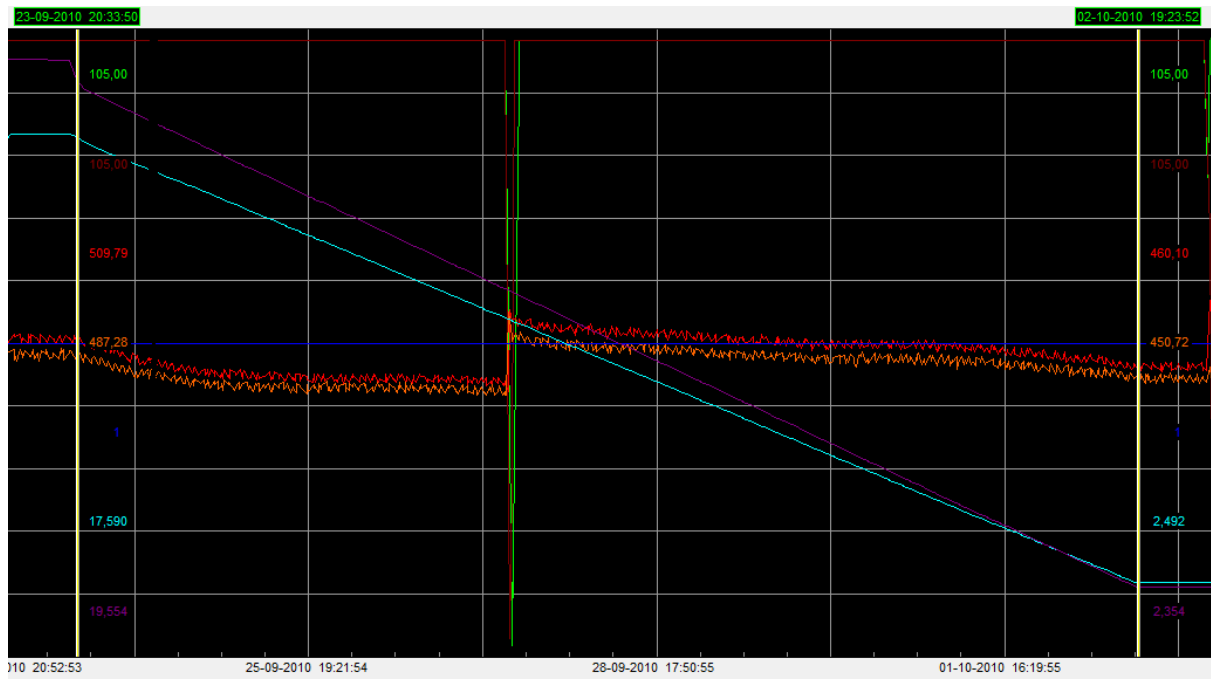


Figura 53 - Registos de 23.09.2010 a 02.10.2010.

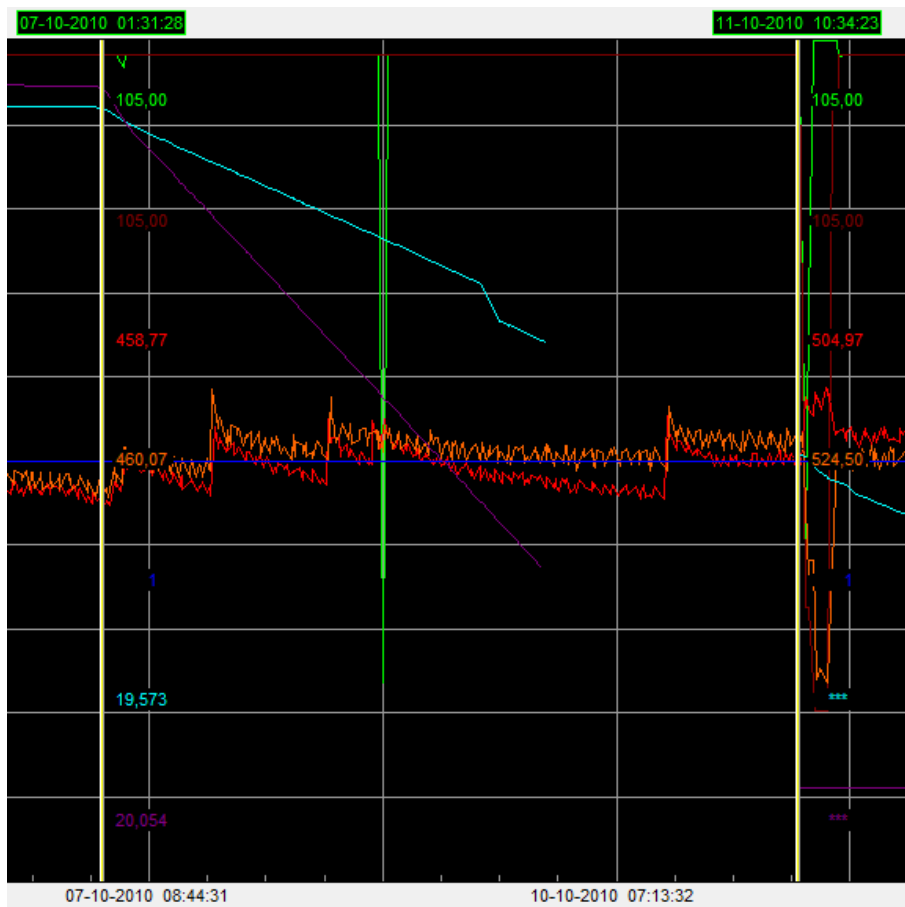


Figura 54 - Registos de 07.10.2010 a 11.10.2010.

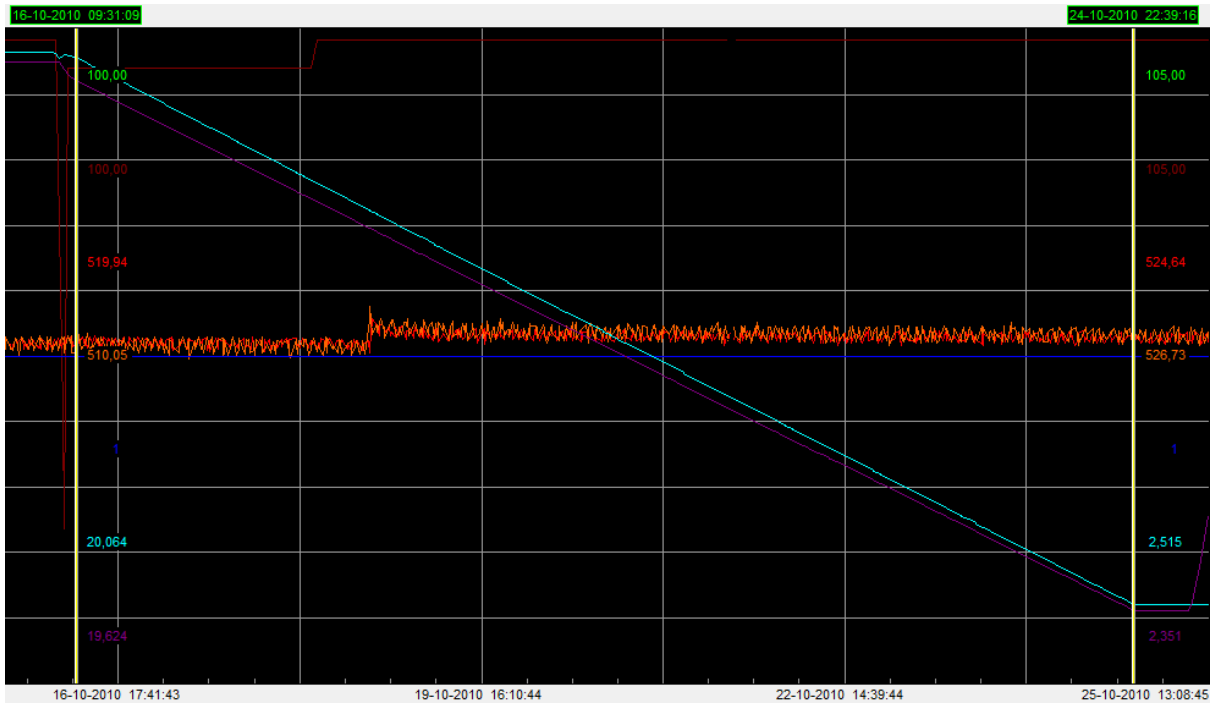


Figura 55 - Registos de 16.10.2010 a 24.10.2010.

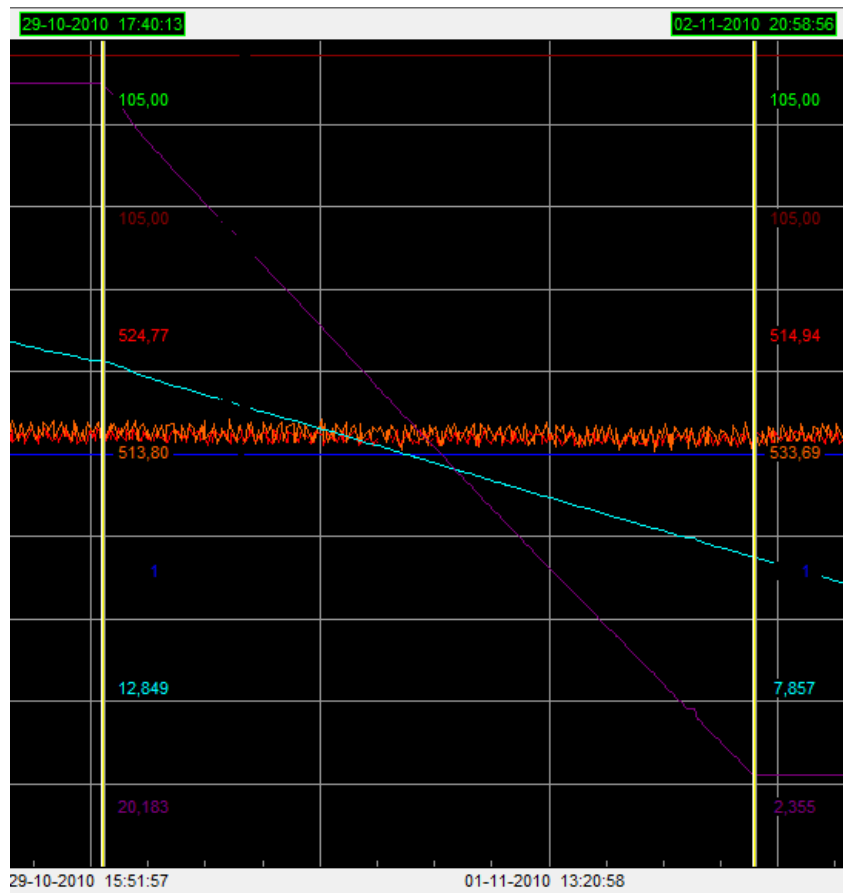


Figura 56 - Registos de 29.10.2010 a 02.11.2010.

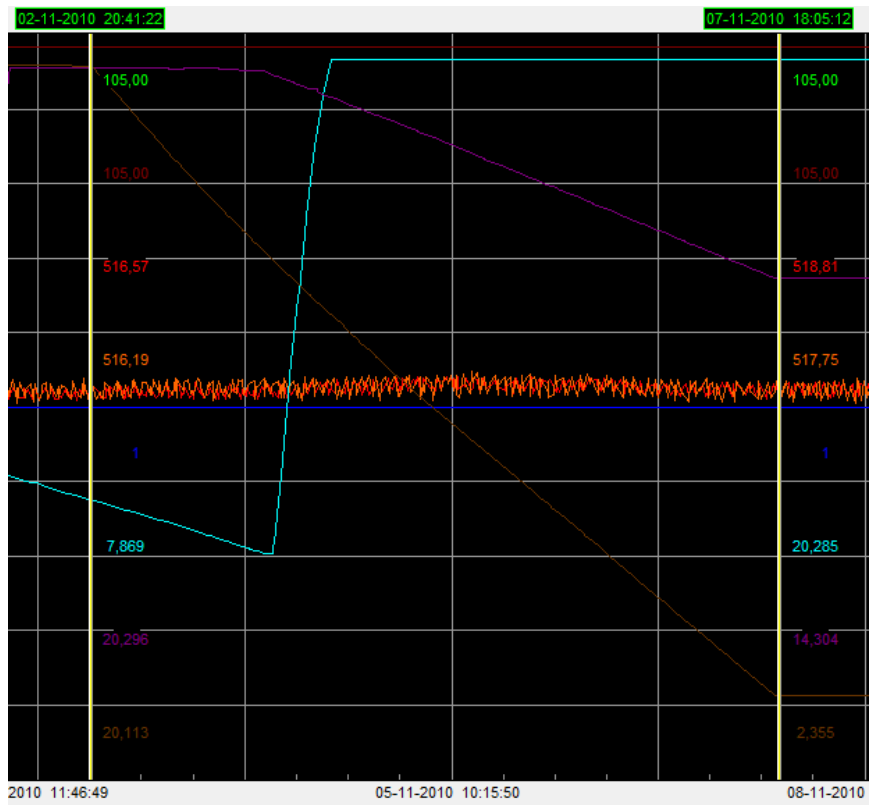


Figura 57 - Registos de 02.11.2010 a 07.11.2010.

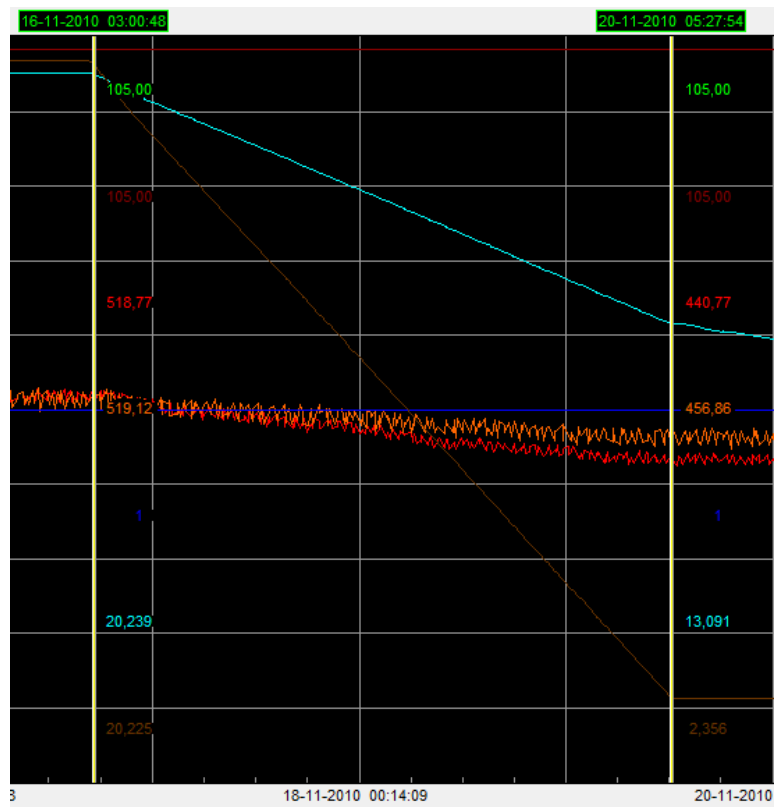


Figura 58 - Registos de 16.11.2010 a 20.11.2010.

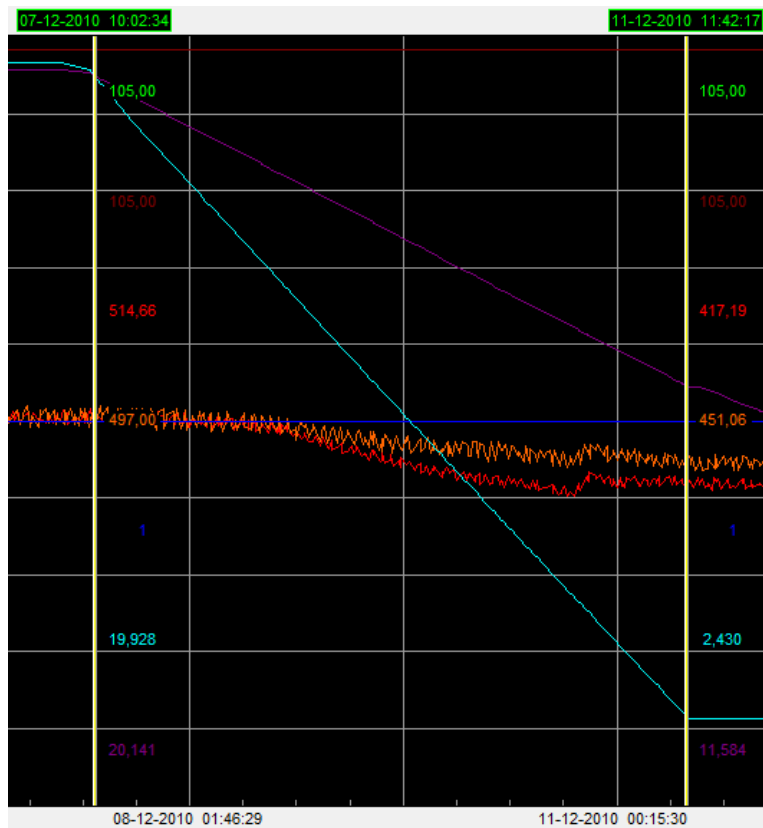


Figura 59 - Registos de 07.12.2010 a 11.12.2010.

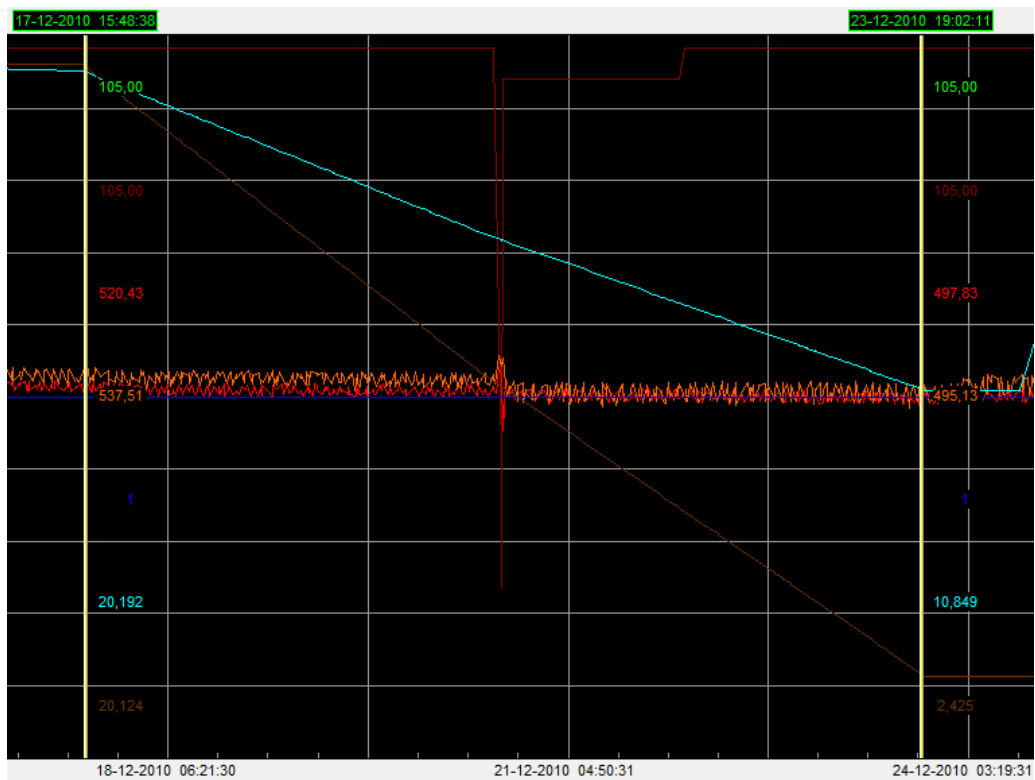


Figura 60 - Registos de 17.12.2010 a 23.12.2010.

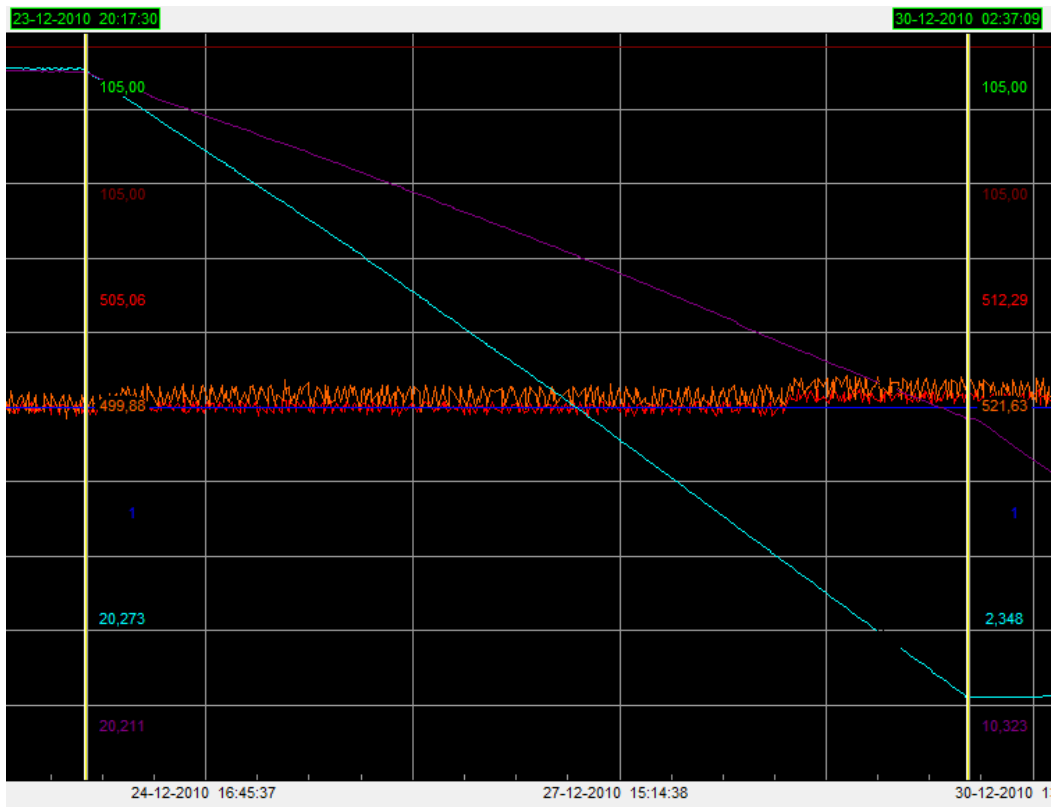


Figura 61 - Registos de 23.12.2010 a 30.12.2010.

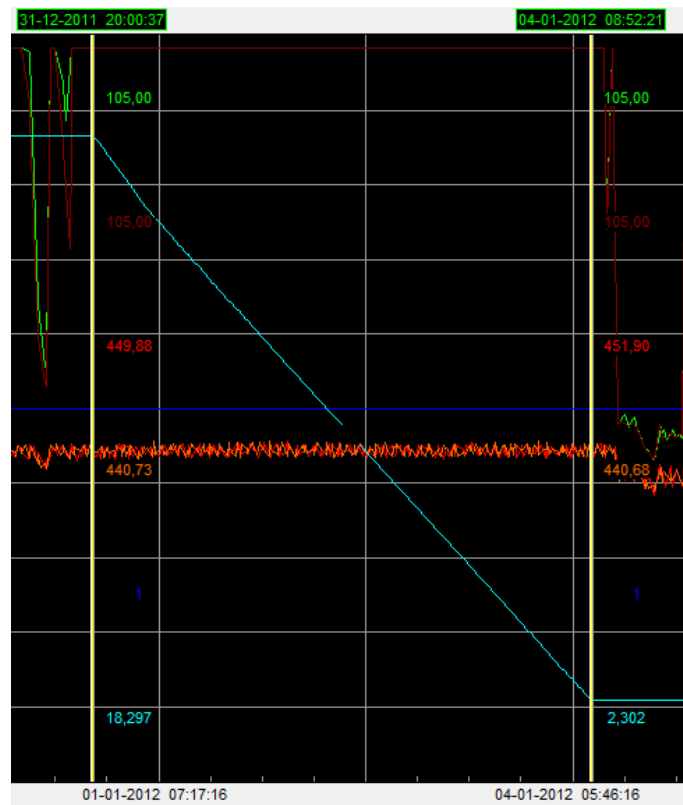


Figura 62 - Registos de 31.12.2011 a 04.01.2012.

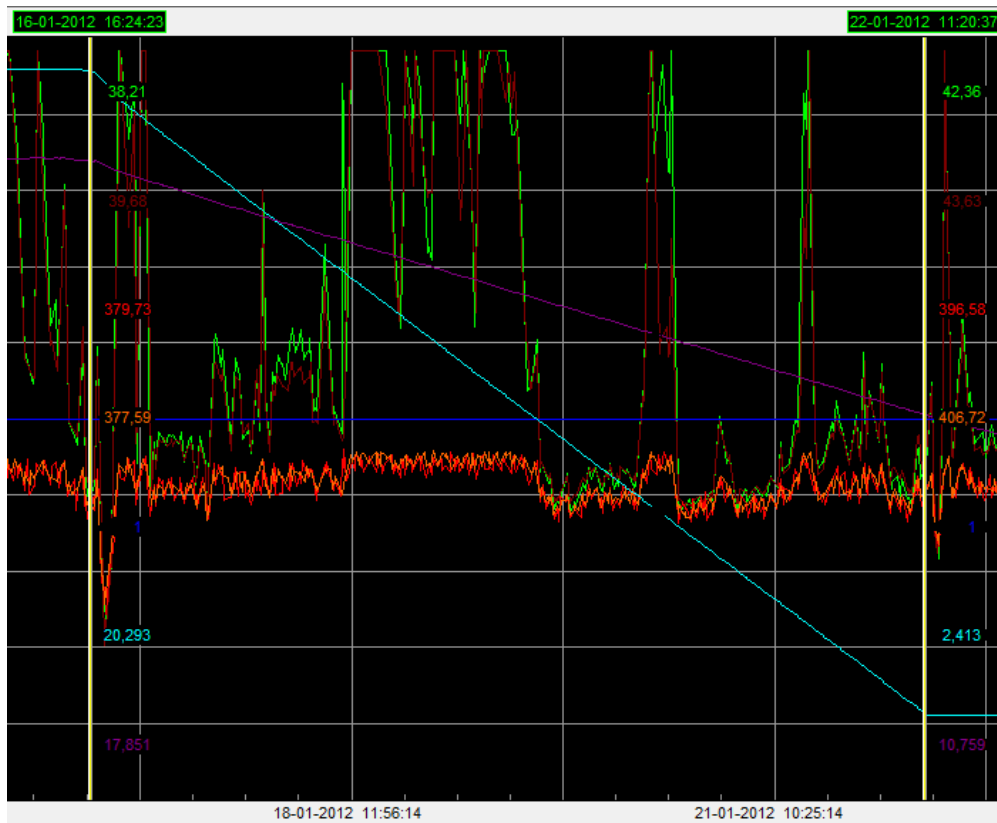


Figura 63 - Registos de 16.01.2012 a 22.01.2012.

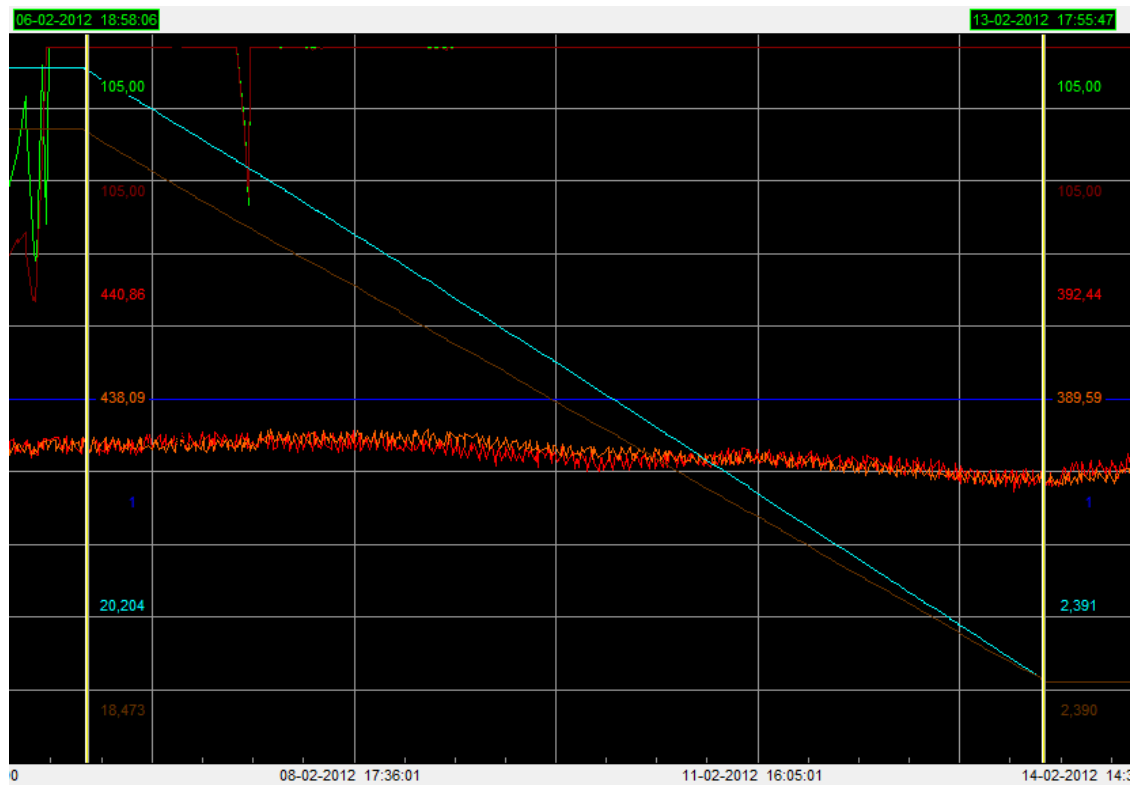


Figura 64 - Registos de 06.02.2012 a 13.02.2012.

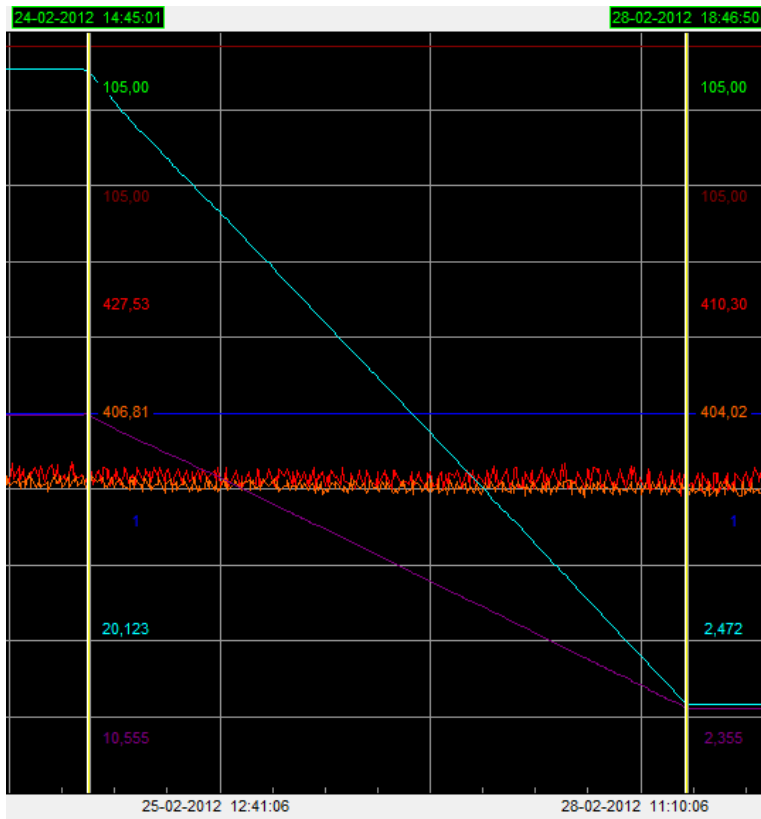


Figura 65 - Registos de 24.02.2012 a 28.02.2012.

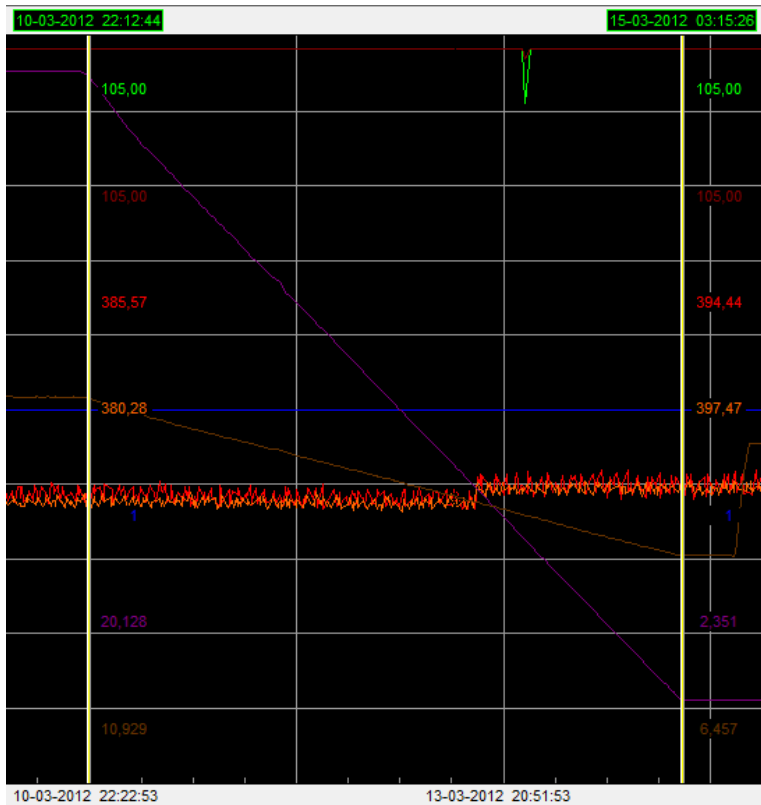


Figura 66 - Registos de 10.03.2012 a 15.03.2012.

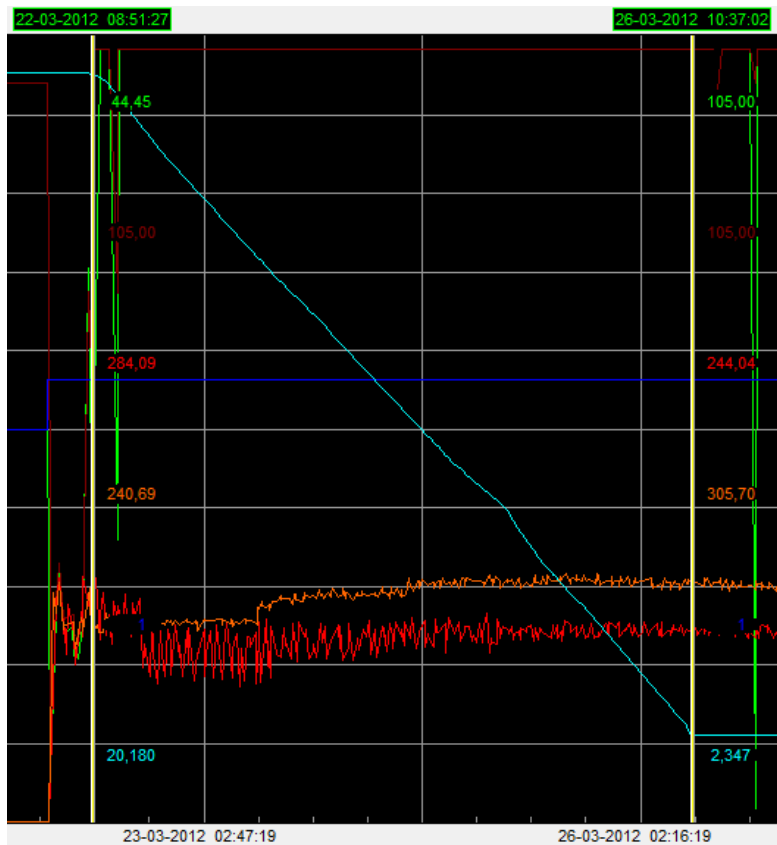


Figura 67 - Registos de 22.03.2012 a 26.03.2012.

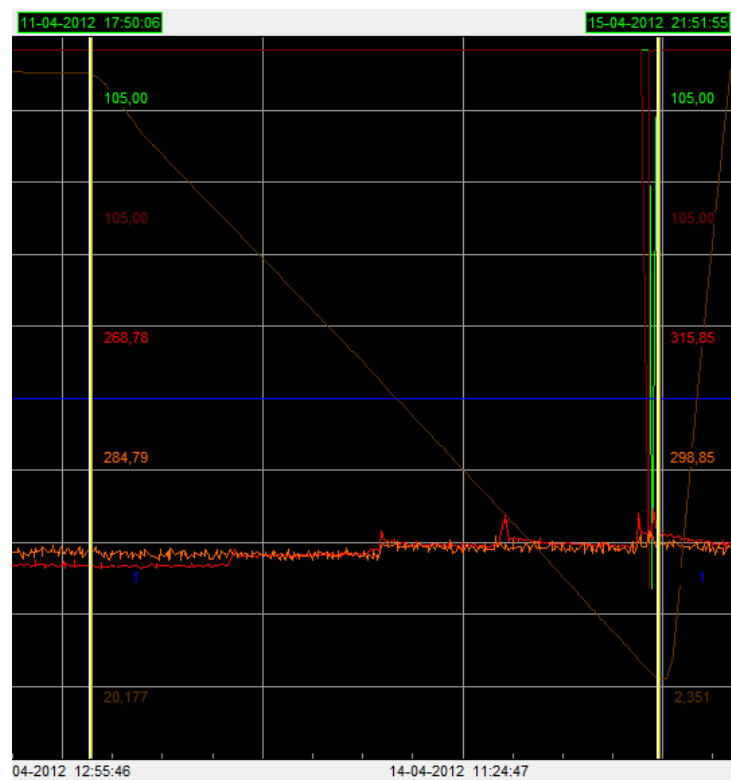


Figura 68 - Registos de 11.04.2012 a 15.04.2012.

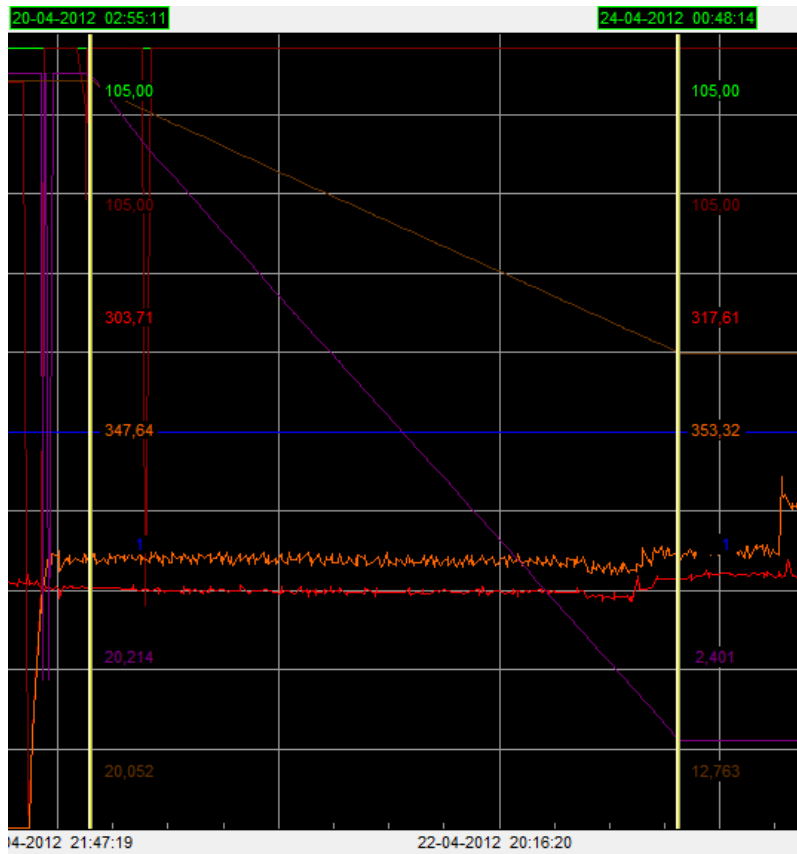


Figura 69 - Registos de 20.04.2012 a 24.04.2012.

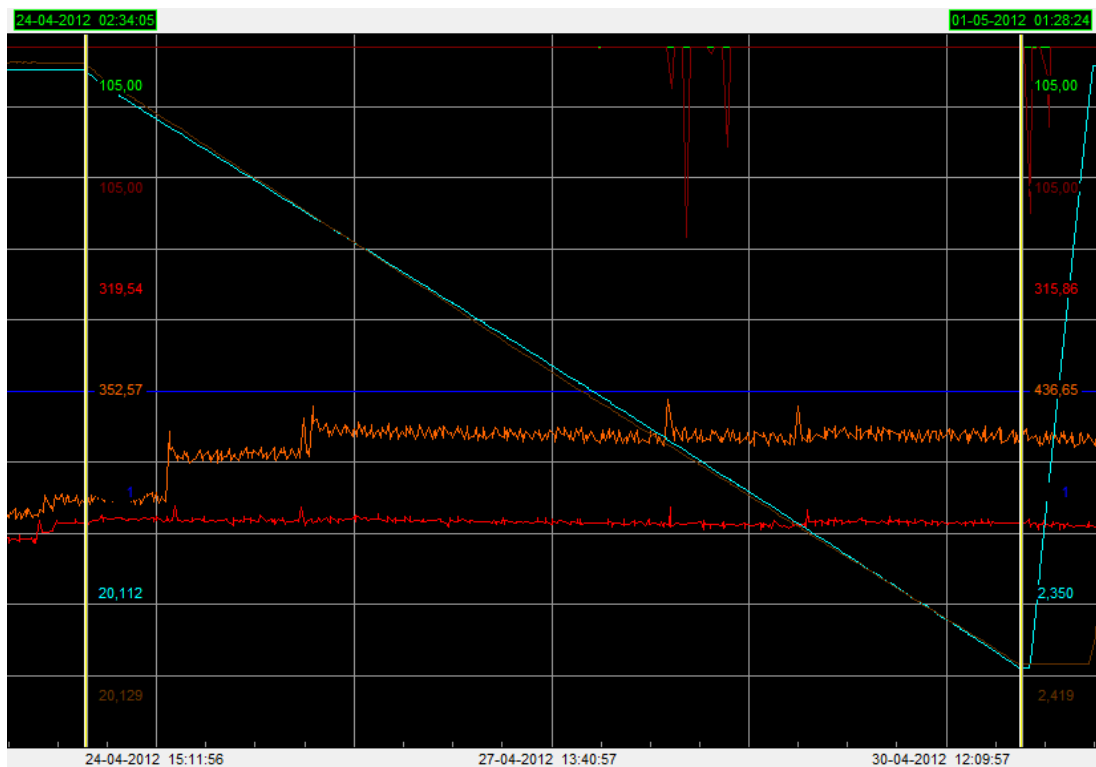


Figura 70 - Registos de 24.04.2012 a 01.05.2012

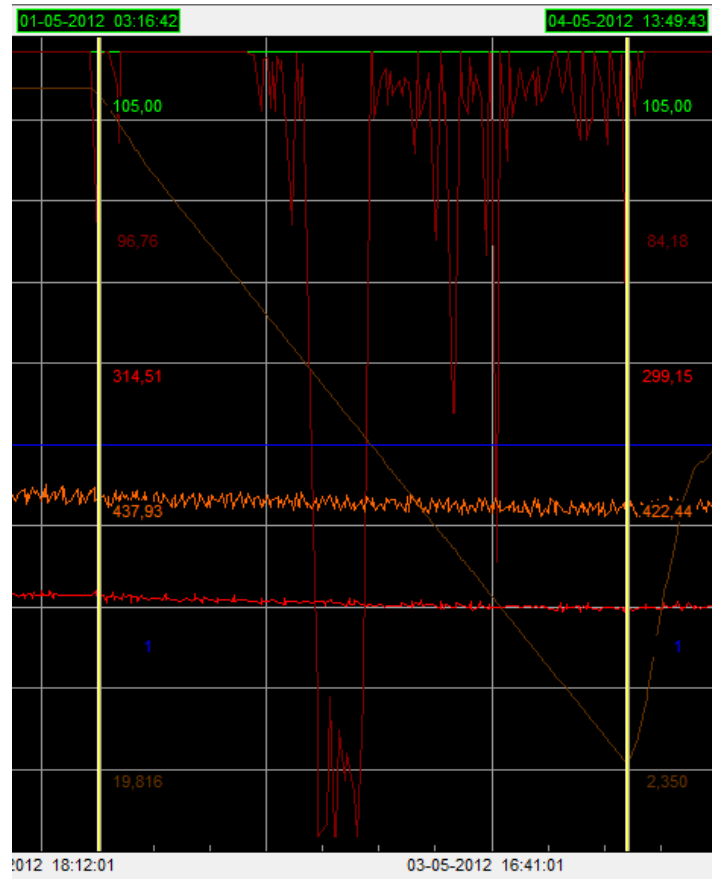


Figura 71 - Registos de 01.05.2012 a 05.05.2012.

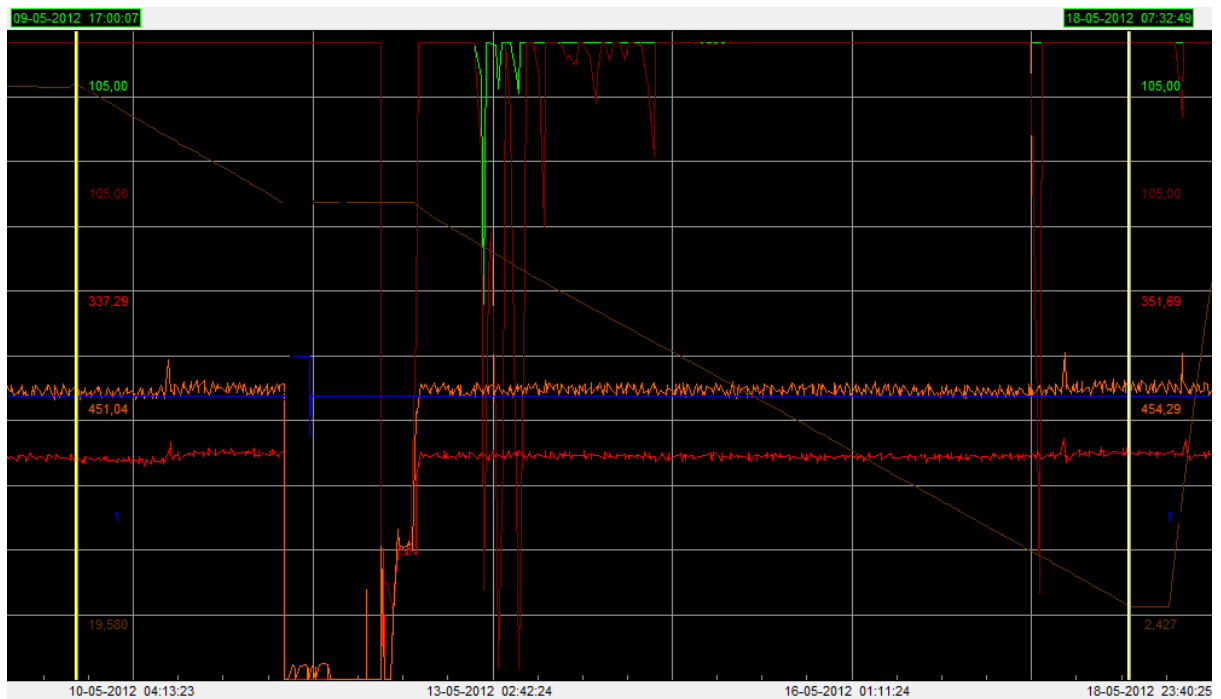


Figura 72 - Registos de 09.05.2012 a 18.05.2012.

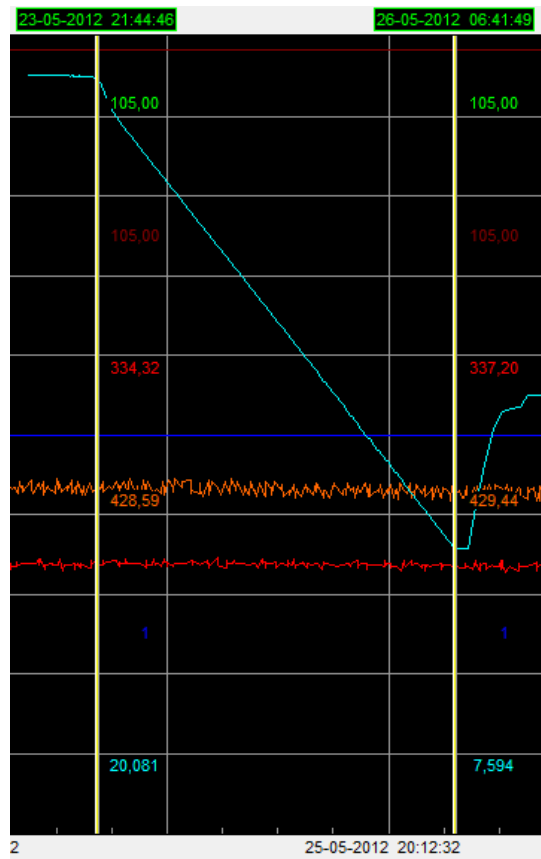


Figura 73 - Registos de 23.05.2012 a 26.05.2012.

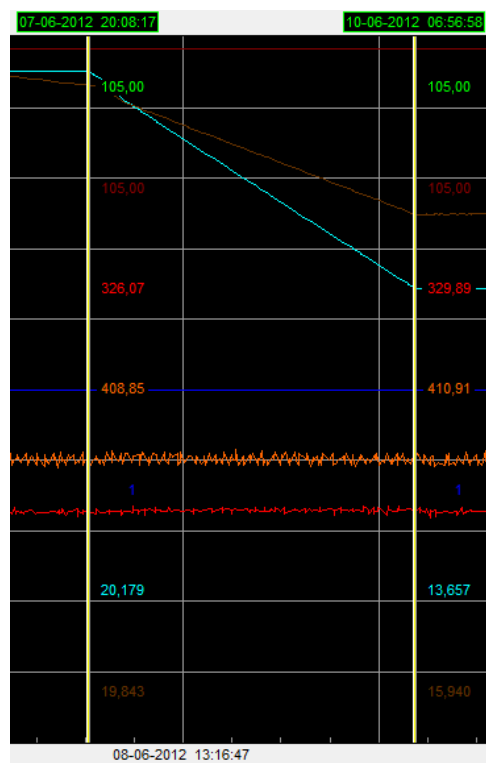


Figura 74 - Registos de 07.06.2012 a 10.06.2012.

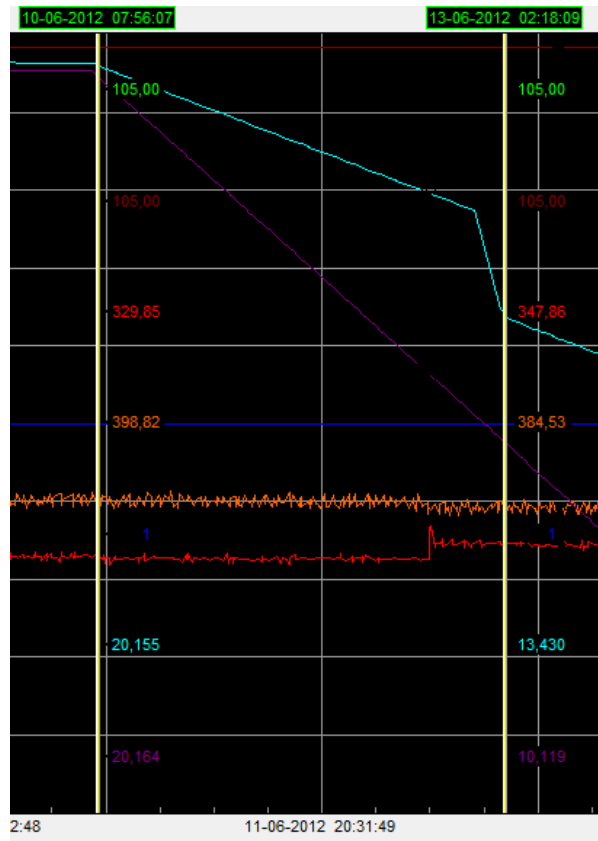


Figura 75 - Registos de 10.06.2012 a 13.06.2012.

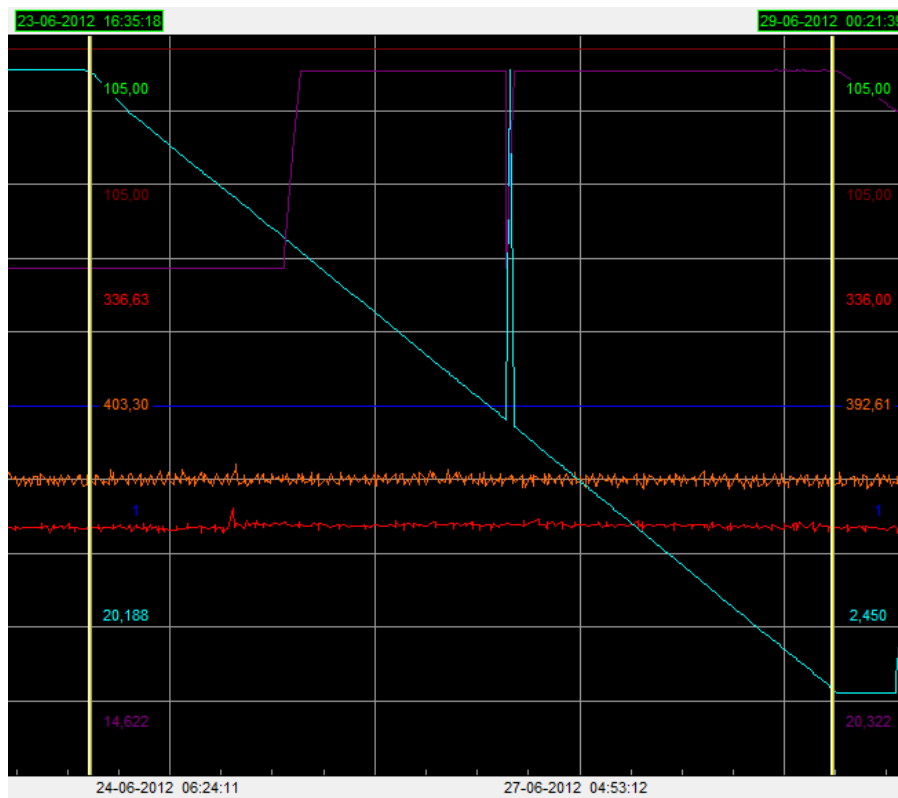


Figura 76 - Registos de 23.06.2012 a 29.06.2012.

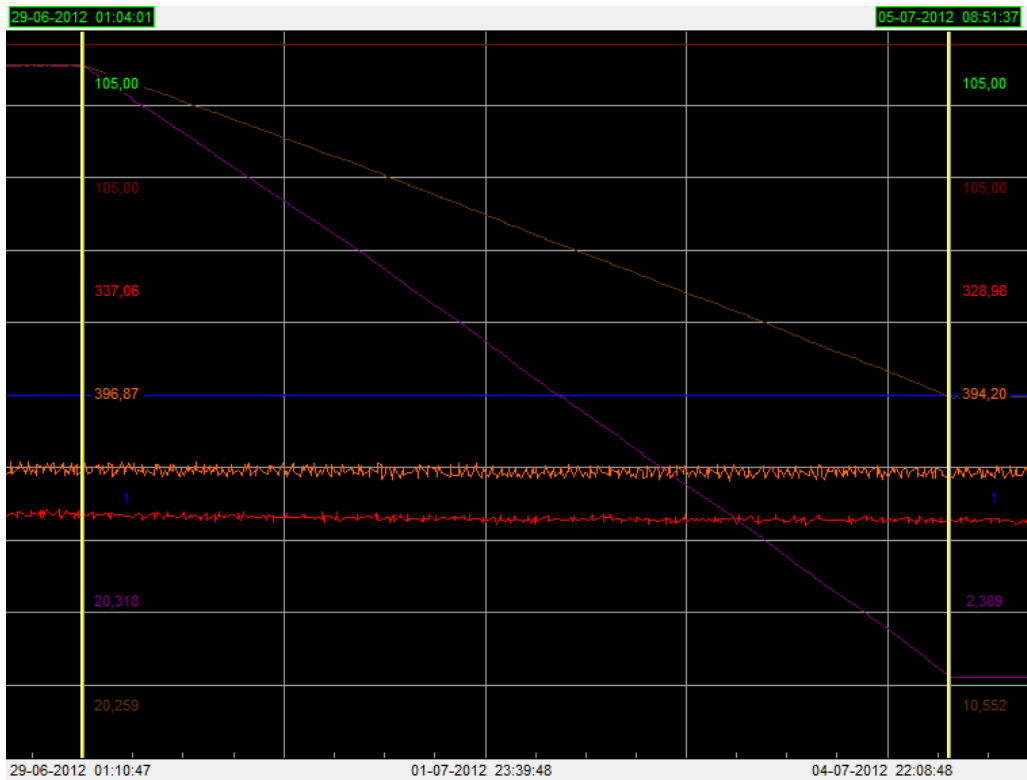


Figura 77 - Registos de 29.06.2012 a 05.07.2012.

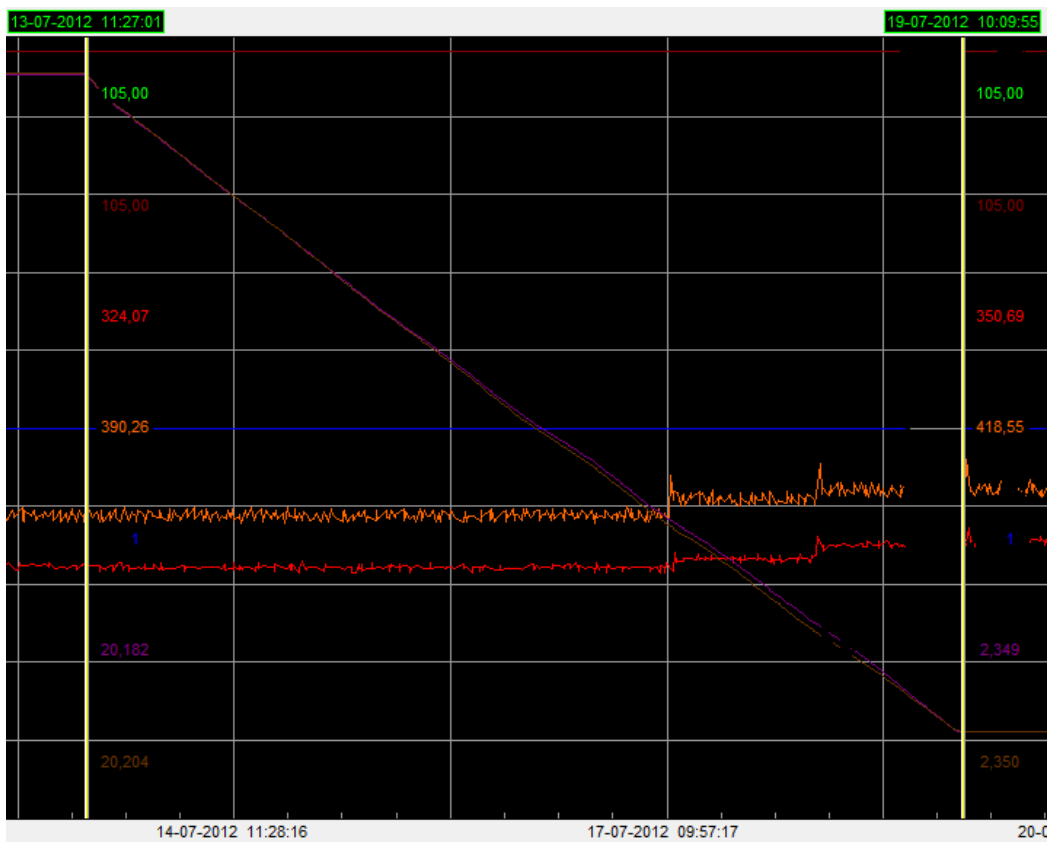


Figura 78 - Registos de 13.07.2012 a 19.07.2012.

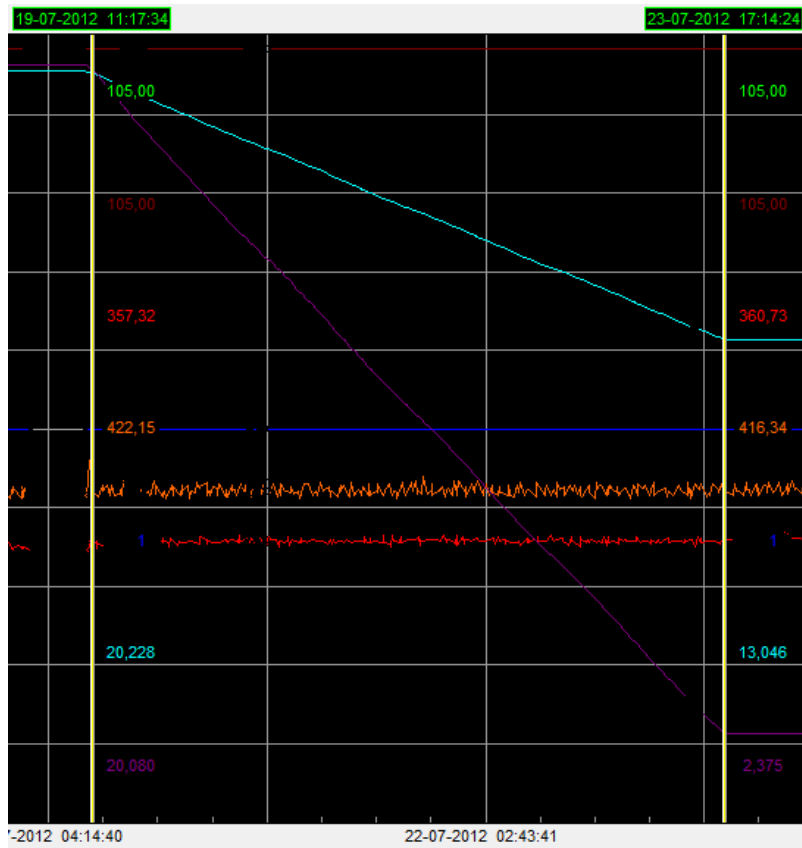


Figura 79 - Registos de 19.07.2012 a 23.07.2012.

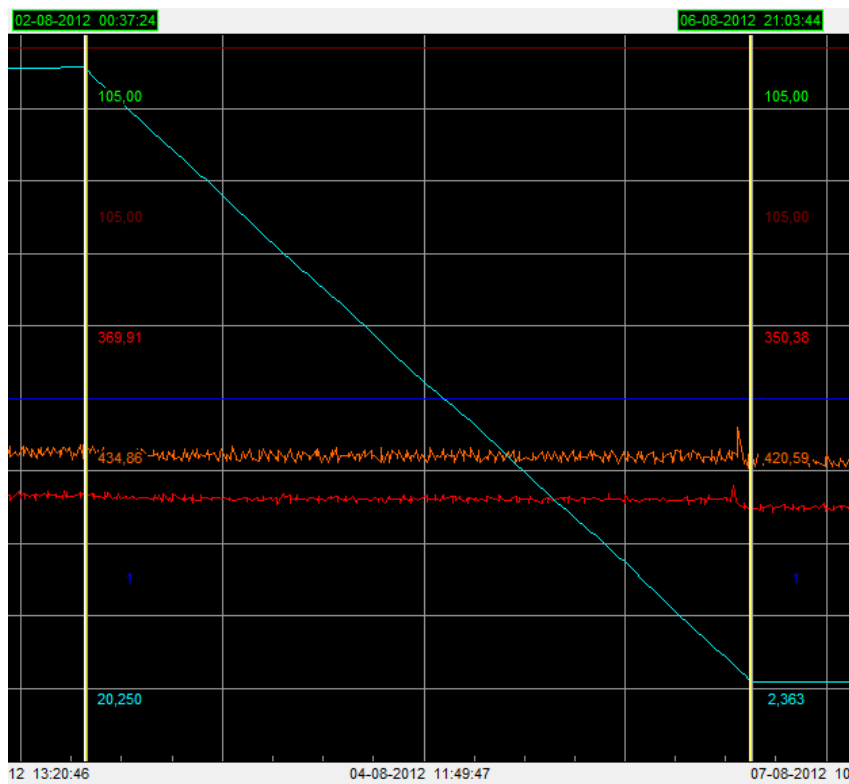


Figura 80 - Registos de 02.08.2012 a 06.08.2012.

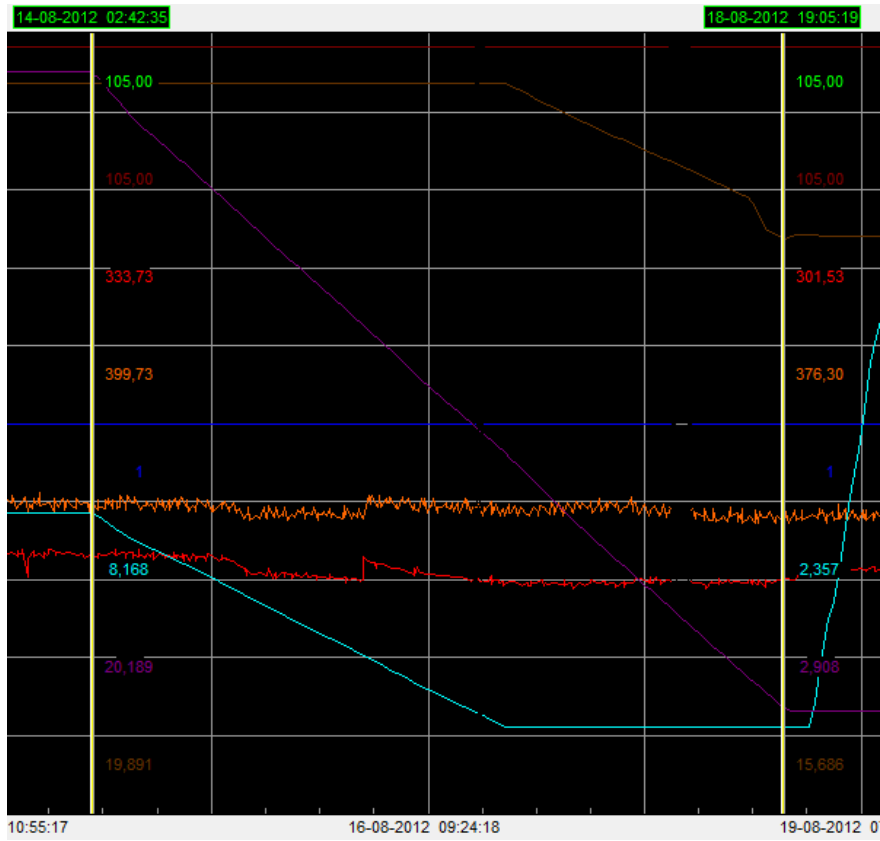


Figura 81 - Registos de 14.08.2012 a 18.08.2012.

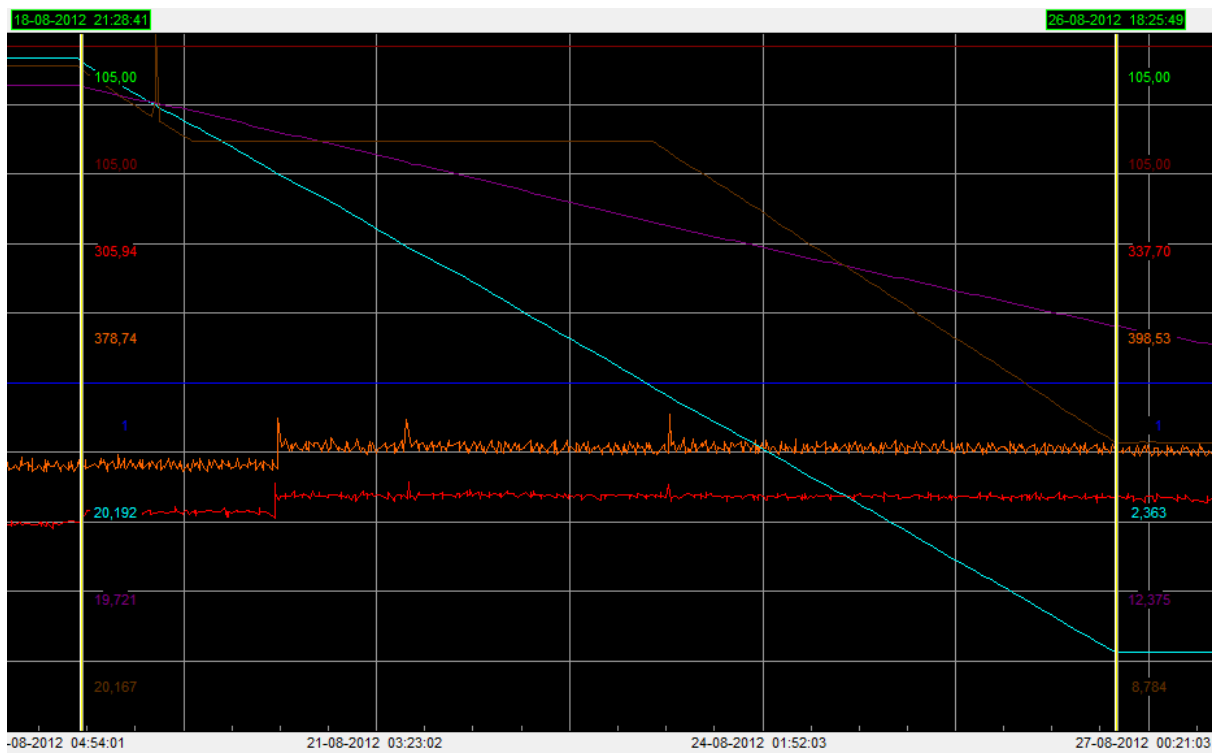


Figura 82 - Registos de 18.08.2012 a 26.08.2012.

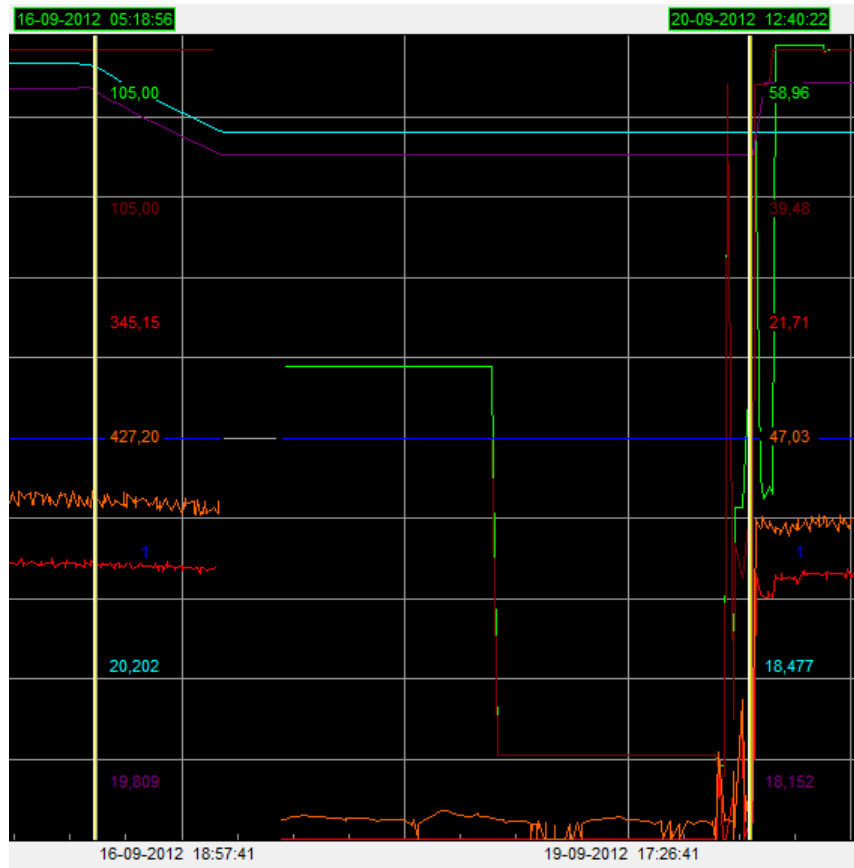


Figura 83 - Registos de 16.09.2012 a 20.09.2012.

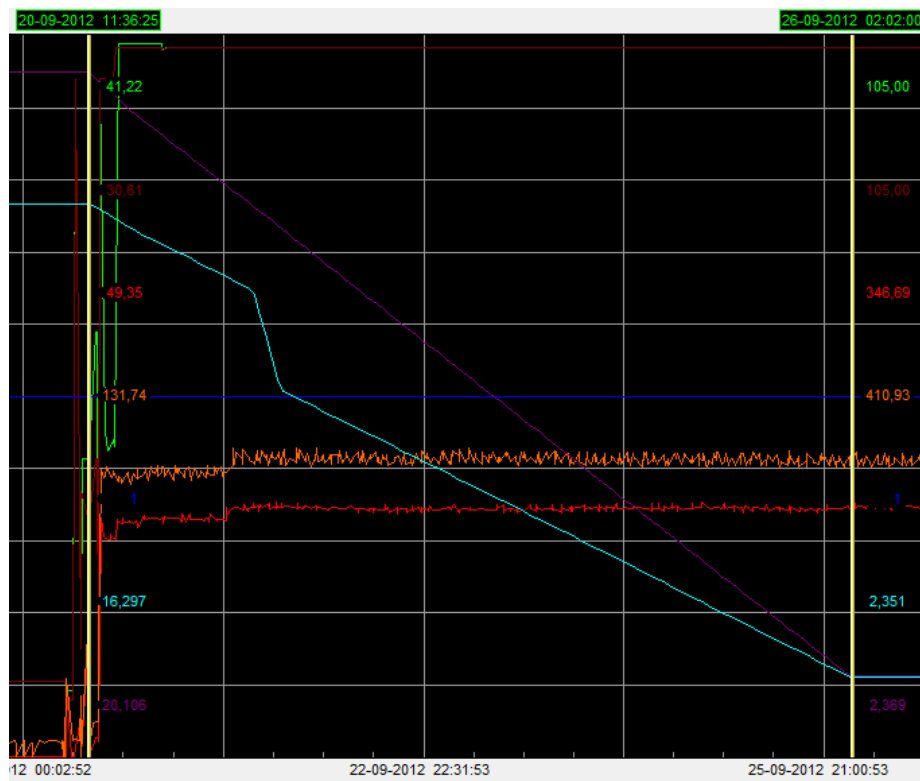


Figura 84 - Registos de 20.09.2012 a 26.09.2012.

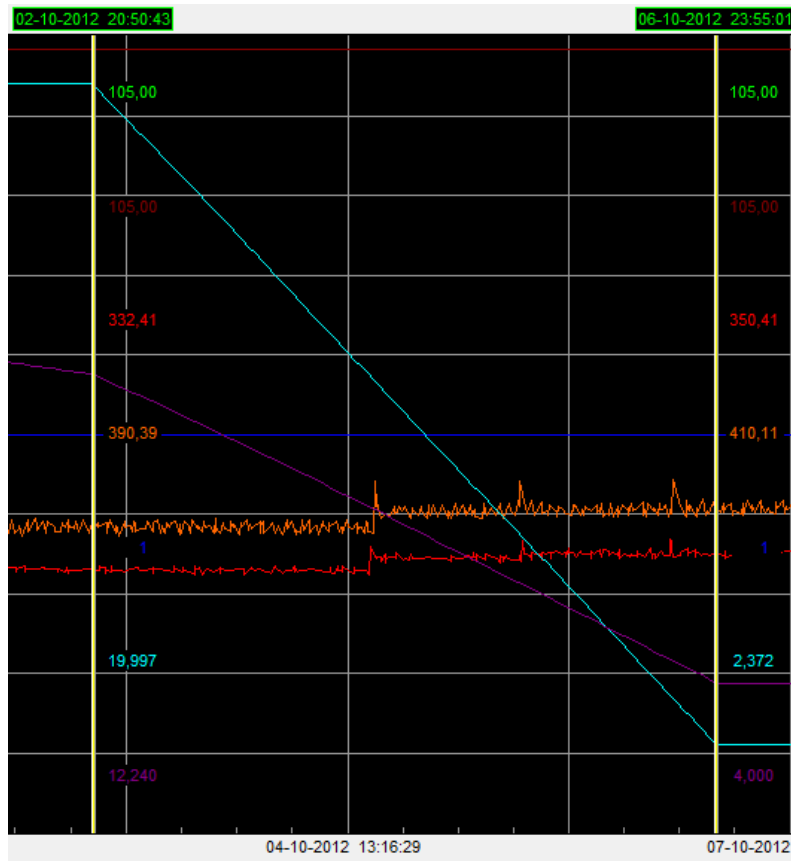


Figura 85 - Registos de 02.10.2012 a 06.10.2012.

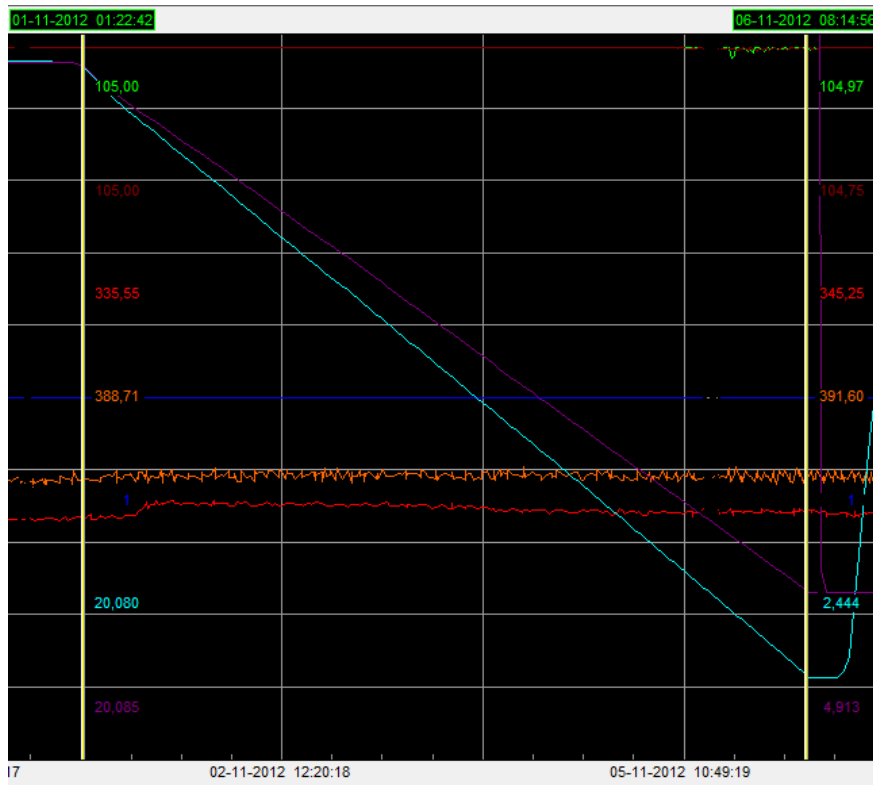


Figura 86 - Registos de 31.10.2012 a 06.11.2012.

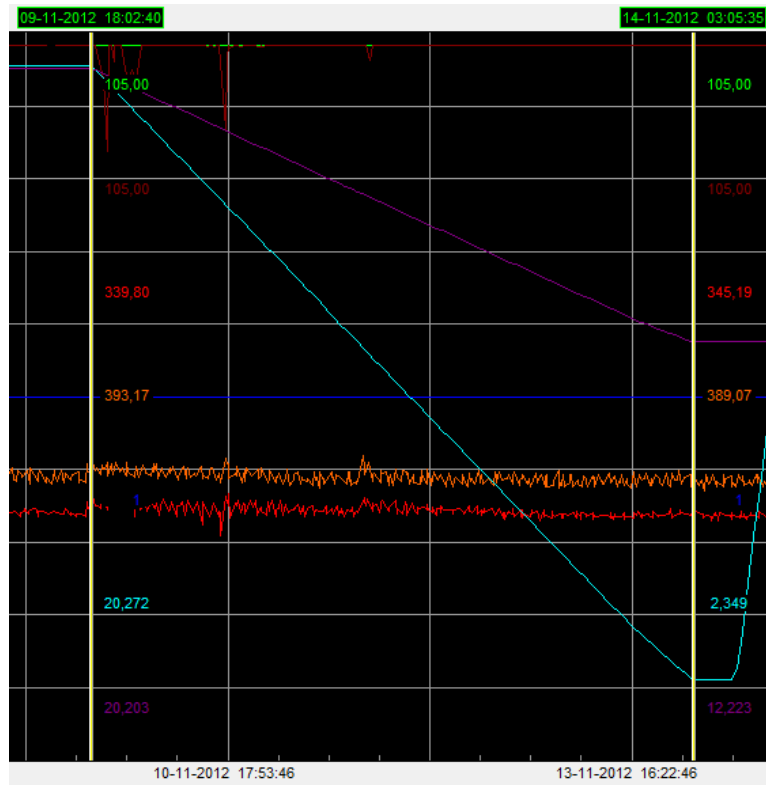


Figura 87 - Registos de 09.11.2012 a 14.11.2012.

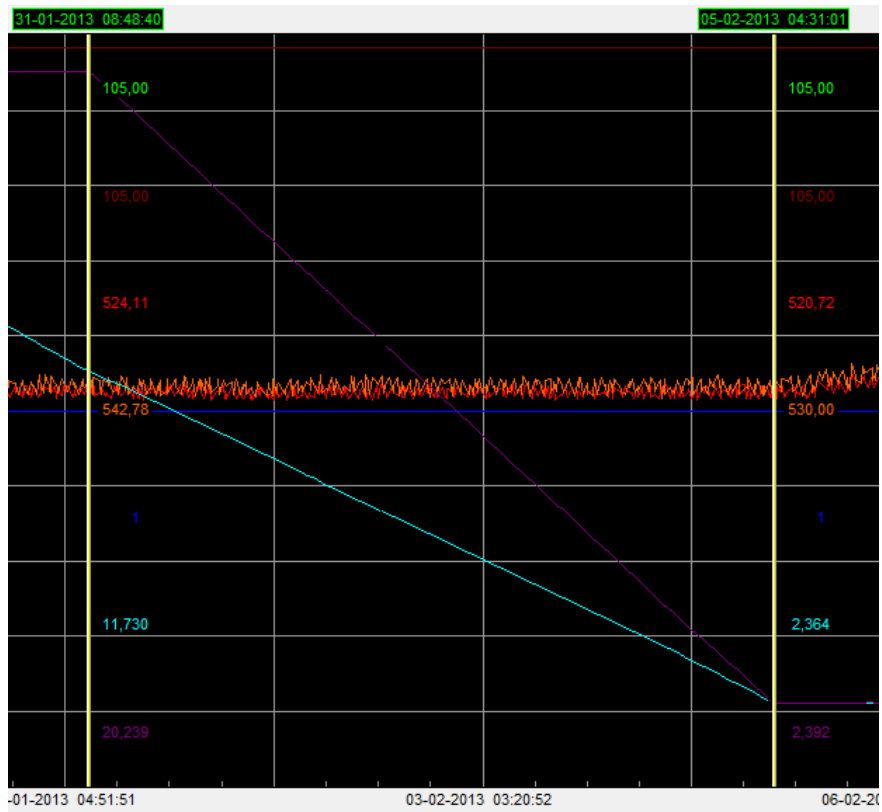


Figura 88 - Registos de 31.01.2013 a 05.02.2013.

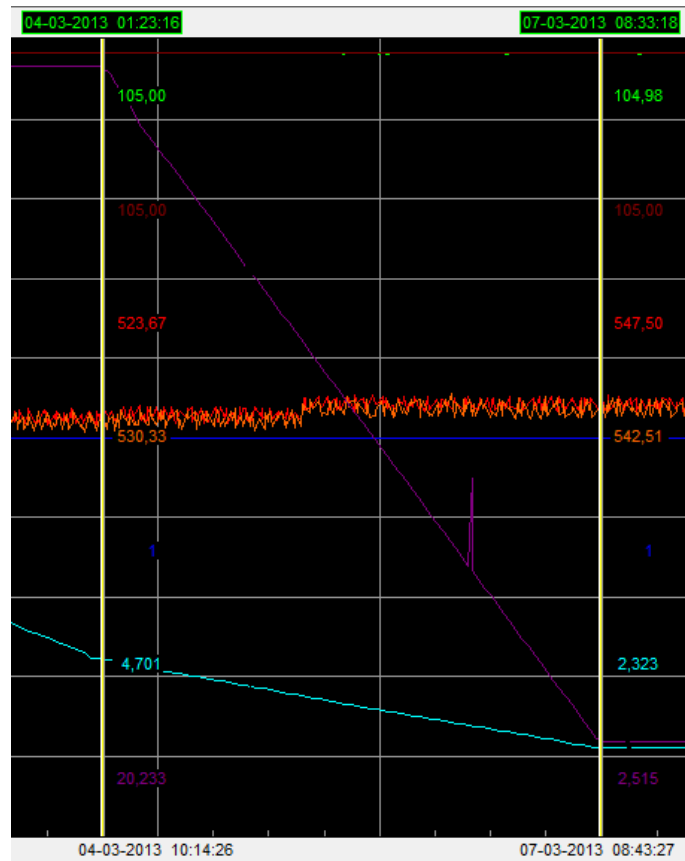


Figura 89 - Registos de 04.03.2013 a 07.03.2013.

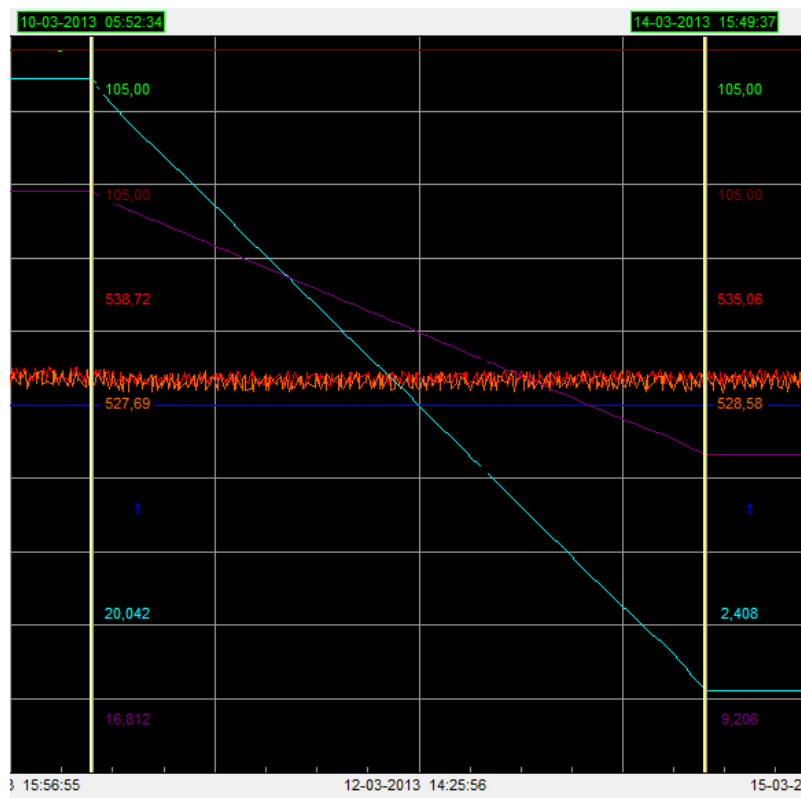


Figura 90 - Registos de 10.03.2013 a 15.03.2013.

Anexo E - Outros parâmetros de funcionamento do *desalter* observados

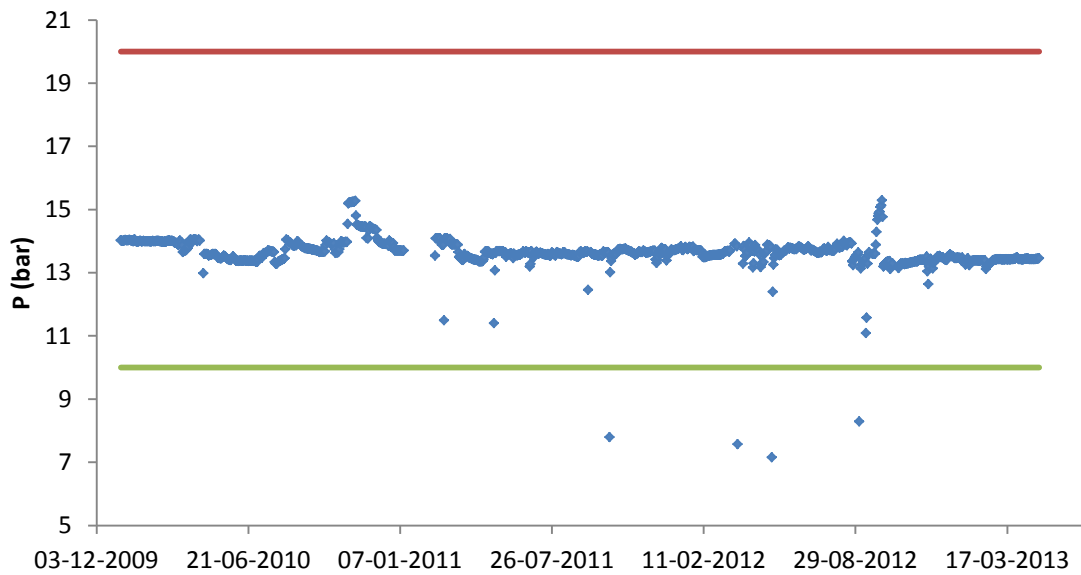


Figura 91 - Pressão de crude à saída do *desalter*.

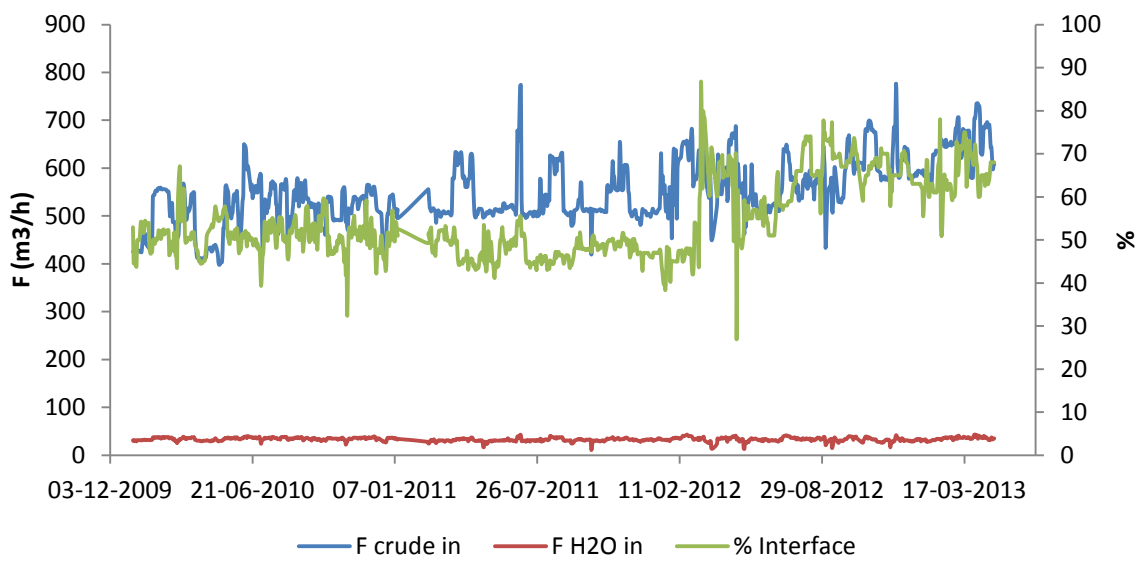


Figura 92 - Nível da interface no *desalter*; relação entre caudal de crude e água à entrada do equipamento.

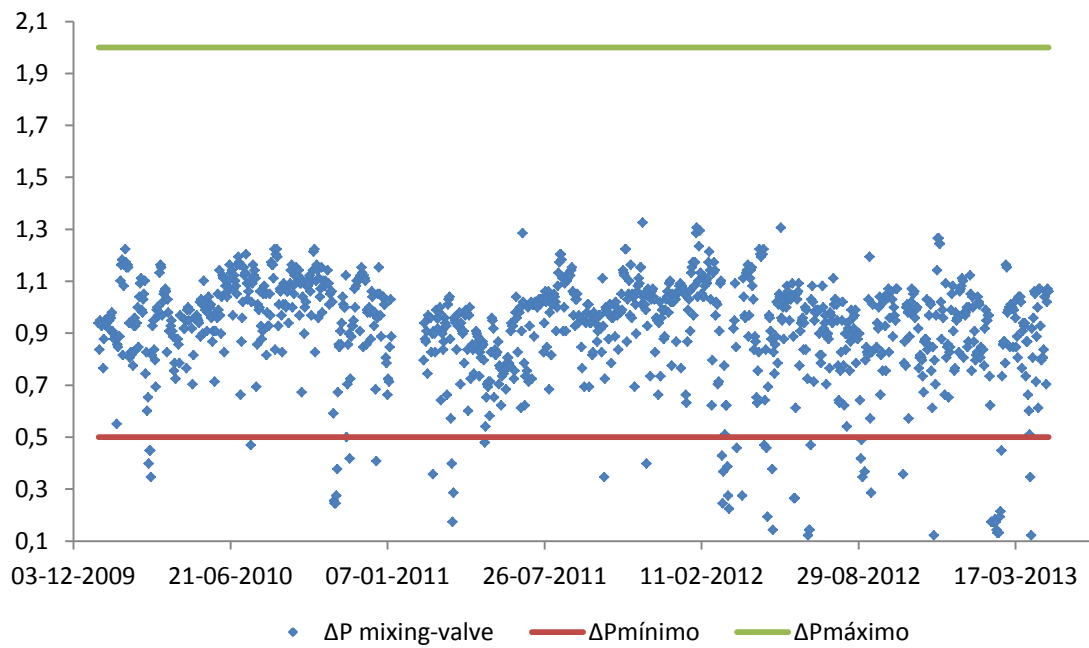


Figura 93 - Perda de pressão na mixing-valve à entrada do *desalter*.

Anexo F - Cálculos do dimensionamento do decantador

O dimensionamento de um decantador está assente no princípio de que o tempo que a(s) fase(s) mais densa(s) demora(m) a assentar no fundo do balão deve ser inferior ao tempo de residência médio de cada molécula que dá entrada no decantador. Além disso, a velocidade de deposição das fracções mais densas deve ser superior ao fluxo ascendente da fracção menos densa. Isto é:

$$(1) \quad t_{decantação} < t_{residência}$$

$$(2) \quad u_{queda} > u_{subida}$$

Para analisar a anterior premissa, é necessário dimensionar convenientemente o decantador. Para tal, numa primeira instância é necessário determinar o volume necessário para o decantador.

$$V_{nominal} = Q_{in} \times t_{res}$$

Equação 3

Considerou um factor de sobredimensionamento de 5%. Considerando uma relação 5:1 entre comprimento e diâmetro do decantador e considerando um formato cilíndrico, tem-se:

$$d_{i,dec} = \sqrt[3]{\frac{V_{real} \times 4}{5 \times \pi}}$$

Equação 4

O comprimento do decantador é calculado pela expressão seguinte.

$$L_{dec} = \frac{V_{real}}{\frac{\pi \times d_{i,dec}^2}{4}}$$

Equação 5

É necessário agora compreender a dinâmica de deposição das fracções mais pesadas que se pretende separar da nafta. A Lei de Stokes representa os princípios da sedimentação desimpedida, em que se efectua um balanço de forças a uma gotícula dispersa na fase de nafta de forma a determinar a sua velocidade de queda da partícula.

$$u_q = \frac{d_p^2 \times g \times (\rho_p - \rho_l)}{18\mu}$$

Equação 6

Onde d_p é o diâmetro de cada partícula da fracção mais densa (m), g é a aceleração da gravidade ($m \cdot s^{-2}$), ρ_p é a densidade da fracção mais pesada ($kg \cdot m^{-3}$), ρ_l é a densidade da fracção mais leve ($kg \cdot m^{-3}$) e μ é a viscosidade dinâmica da mistura ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$).

Para o efeito de dimensionar o decantador e determinar a velocidade de sedimentação das partículas, foram considerados os seguintes valores:

Tabela 32 - Parâmetros utilizados para a Equação de Stokes.

Parâmetro	Valor (unidade)
$d_p =$	0,0005 m
$g =$	$9,8 m \cdot s^{-2}$
$\rho_p =$	$1000,01 kg \cdot m^{-3}$
$\rho_l =$	$850 kg \cdot m^{-3}$
$\mu =$	$0,00059 kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$

No caso específico da fracção mais pesada, foi considerada uma quantidade horária de água na ordem das 20 toneladas e assumiu-se ainda que era removido 1 Kg de sais (cloreto de amónia) por hora. Por outro lado, a fracção mais leve é constituída apenas por nafta, que é recirculada de volta para a coluna de destilação atmosférica. O valor da densidade deste composto é variável, de acordo com as características do *blending* processado. Para efeitos de dimensionamento, foram considerandos os valores de “*worst case scenario*”.

Por fim, determinou-se o valor da viscosidade da mistura. Para esse efeito, e tendo em conta que a nafta representa 96%(p/p) da corrente de entrada no decantador, consideraram-se as características previstas para a nafta segundo as condições de pressão e temperatura previstas para aquele local da unidade. Dois estudos foram levados a cabo para determinar as características das diferentes correntes do processo, onde ficou revelado que a maior viscosidade para a nafta encontrada era na ordem dos 0,59 cP.

Conhecendo o valor da velocidade de sedimentação, segundo a Lei de Stokes, é possível saber o tempo de queda para o pior caso possível, ou seja, para uma partícula localizada no ponto mais elevado do interior do decantador.

$$t_{decantação} = \frac{d_{i,dec}}{u_q}$$

Equação 7

Este tempo de decantação deve ser inferior ao tempo de residência, conforme indicado anteriormente. O tempo de residência é dado pela expressão

$$t_{res} = \frac{V_{real}}{Q_{in}}$$

Equação 8

Finalmente, é necessário determinar a velocidade de ascensão da fracção de nafta, que é dada pela seguinte expressão:

$$u_s = \frac{Q_{leve}}{A_{interface}}$$

Equação 9

Considerou-se que o nível da interface se situa tipicamente a 50%, à semelhança do que acontece no *desalter*. Neste ponto, o valor da área interfacial é dado pelo rectângulo longitudinal que divide o cilindro em duas metades, e é dada pela fórmula:

$$A_i = L_{dec} \times d_{i,dec}$$

Equação 10

Tendo em conta as equações anteriormente descritas para dimensionamento do decantador, fez-se uma integração de forma a determinar o valor de comprimento mínimo que verifica as premissas consideradas inicialmente: tempo de sedimentação *versus* tempo de residência e de velocidade de sedimentação *versus* velocidade ascendente da fracção menos densa.

A integração foi feita para um passo de 0,05 m e obteve-se a Tabela 33, abreviada:

Tabela 33 - Integração dos parâmetros dimensionais do decantador.

L_{dec} (m)	V_{nom} (m ³)	A_c (m ²)	d_c (m)	t_{dec} (s)	t_{res} (s)	Teste Lógico
12,1	13,91	1,15	1,21	34,9633	34,73676	Mau
12,105	13,93	1,15	1,2105	34,97775	34,77984	Mau
12,11	13,95	1,15	1,211	34,9922	34,82295	Mau
12,115	13,97	1,15	1,2115	35,00664	34,8661	Mau
12,12	13,98	1,15	1,212	35,02109	34,90929	Mau
12,125	14,00	1,15	1,2125	35,03554	34,95251	Mau
12,13	14,02	1,16	1,213	35,04999	34,99577	Mau
12,135	14,03	1,16	1,2135	35,06443	35,03906	Mau
12,14	14,05	1,16	1,214	35,07888	35,08239	Bom
12,145	14,06	1,16	1,2145	35,09333	35,12576	Bom
12,15	14,09	1,16	1,215	35,10778	35,16916	Bom

A verde está representado o comprimento mínimo necessário para o funcionamento normal do decantador, ou seja, quando o tempo de sedimentação das partículas mais densas se torna menor que o tempo de residência médio das partículas no decantador.

Através da integração atrás demonstrada e tendo em conta as considerações realizadas para as dimensões do decantador, obtêm-se os seguintes parâmetros de dimensão e funcionamento:

Tabela 34 - Parâmetros dimensionados.

Parâmetro		Valor	Unidade
Volume nominal	V_{nom}	14,08	m^3
Volume real	V_{real}	14,79	m^3
Diâmetro interno	$d_{i,dec}$	1,22	m
Área da interface (a 50%)	A_i	14,76	m^2
Área do círculo	A_c	1,16	m^2
Comprimento	L_{dec}	12,15	m
Velocidade média de sedimentação	u_q	124,59	$m.h^{-1}$
Tempo médio de sedimentação	t_{dec}	35,11	s
Tempo de residência	t_{res}	35,17	s
Velocidade média axial	u_{ax}	1243,70	$m.h^{-1}$
Velocidade ascensional de leves média	u_s	95,99	$m.h^{-1}$

Por fim, foi determinado o peso total do decantador, de acordo com a espessura das suas paredes e peso do material.

A pressão de operação é revelada num estudo que teve o objectivo de determinar os parâmetros de todas as correntes da destilação atmosférica. A altura do líquido corresponde a 95% do diâmetro interno do permutador. A pressão hidrostática é dada pela expressão:

$$P_{hidrostática} = \frac{\rho_{mistura} \times g \times h_{líquido}}{10^5}$$

Equação 11

Considerando um factor de segurança de 2, a pressão total a suportar pelas paredes do decantador correspondem a duas vezes a soma da pressão de operação mais a pressão hidrostática. Visto que não é de prever a ocorrência de corrosão significativa neste equipamento, considera-se que este é constituído por ligas de aço carbono ASTM A36 cuja elasticidade possui uma carga limite de 2500 bar.

A espessura é dada pela seguinte equação:

$$e = e_{min} + \frac{d_{i,dec}}{2} \times \frac{P_{Total}}{k}$$

Equação 12

Onde e_{min} representa a espessura mínima, $d_{i,dec}$ o diâmetro interno do decantador, P_{Total} a pressão total a suportar pelas paredes do decantador e k a constante de elasticidade do aço carbono ASTM A36. Note-se que a pressão total do sistema corresponde à soma das pressões hidrostática e de operação, multiplicada por um factor de segurança, arbitrado 2.

A Tabela 35 compreende os diferentes valores de pressão utilizados para dimensionar o equipamento e espessuras adequadas.

Tabela 35 - Pressões e espessura.

Parâmetro	Valor	Unidade
h_{liq}	1,15	m
P hidrostática	0,097	bar
P operação	12,9	bar
Factor de segurança	2	
P Total	25,99	bar
k	2500	bar
e min	0,002	m
e	8,31	mm

Por fim, o peso total do decantador é dado segundo a seguinte expressão:

$$W = 2 \times \pi \times e \times \rho_{mistura} \times \left(\left(\frac{d_{i,dec}}{2} \right)^2 + \left(\frac{d_{i,dec}}{2} \right) \times L_{dec} \right)$$

Equação 13

A Tabela 36 apresenta o peso compreendido para o decantador, em função da densidade do material que o constitui, neste caso, como foi referido, aço carbono ASTM 36.

Tabela 36 - Densidade e peso do decantador.

Parâmetro	Valor	Unidade
$\rho_{material}$	8,2	ton.m ⁻³
W	3,32	ton
W (cheio com água)	18112,1	Kg