



João Manuel Rodrigues Pires

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

Estudo do funcionamento dos secadores de propileno da refinaria de Sines

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

Orientador: Bruno Santos, Doutorado em Engenharia
Química, Refinaria de Sines

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor Auxiliar,
FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria Rôla Coelho, Professora
Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de
Lisboa

Arguente: Professor Doutor José Paulo Barbosa Mota, Professor Catedrático
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Vogal: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor Auxiliar da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março, 2016

João Manuel Rodrigues Pires
Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

**Estudo do funcionamento dos
secadores de propileno da refinaria de
Sines**

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

Orientador: Bruno Santos, Doutorado em Engenharia
Química, Refinaria de Sines

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor Auxiliar,
FCT/UNL

Março, 2016

Caso de Estudo: Estudo dos secadores de propileno da refinaria de Sines

Copyright © João Manuel Rodrigues Pires, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

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.

*Esta dissertação é dedicada os meus Pais, **Manuel Pires e Alice Rodrigues**, pelo apoio, amor e condições que me deram para concluir esta etapa. Obrigado!*

Agradecimentos

O estágio curricular realizado no âmbito da presente dissertação de mestrado apenas foi possível com a contribuição de várias entidades às quais faço questão de expressar o meu agradecimento.

À Galp Energia, por me ter dado a oportunidade de realizar a minha dissertação na refinaria de Sines. Foi sem duvida alguma, uma experiencia enriquecedora que contribui para o meu crescimento tanto a nível pessoal como profissional.

Ao meu orientador, Engenheiro Bruno Fonseca Santos, pela excelente orientação, por toda a vasta transmissão de conhecimentos e pelos desafios constantes que me foi propondo ao longo do estágio, dos quais fez questão de acompanhar e apresentar criticas construtivas que tiveram uma contribuição fundamental para aumentar o meu conhecimento.

Ao meu co-orientador, Professor Mário Eusébio, gostaria de agradecer todo o tempo que disponibilizou, apesar dos vários projectos e dissertações que tinha em paralelo, para me orientar em momentos cruciais deste trabalho apresentado sempre um sentido critico inegável.

Uma palavra de agradecimento ao Engenheiro José Góis, chefe da fábrica 2, e Engenheiro Paulo Fonseca, pelo acompanhamento e ajuda que me deram na realização deste trabalho.

Agradeço também a todos os chefes de turno e operadores de consola da fábrica 2, em especial aos Engenheiros Luis Rodrigues, Mauro Figueira e João Matos por toda a ajuda que me foram dando ao longo destes 6 meses ajudando-me a progredir no meu trabalho e a aprender mais acerca de outras unidades da refinaria. Uma palavra de agradecimento também, a todos os operadores de exterior, pela recolha de todas as amostras usadas neste trabalho.

Uma especial atenção à equipa do laboratório da refinaria de Sines:

Começando pela Engenheira Isabel Grilo, chefe do laboratório, por ter permitido a realização da componente laboratorial deste trabalho;

À Engenheira Carmen Canoa, pela transmissão de conhecimento acerca dos processos de validação de analisadores;

À Engenheira Daisy Geraldês, pela disponibilidade constante e pela realização do processo de validação do método analítico que foi fundamental para enriquecer este trabalho.

A todos os analistas, em especial à Mónica Pereira, João do Ó, Filipa Silva, Tânia Lopes e Lénia Pereira, pela simpatia constante e ajuda na realização dos ensaios laboratoriais. Não podia ter sido acolhido de melhor forma.

À equipa da manutenção dos analisadores, em especial ao Sr. Rogério da Costa, por toda a ajuda que me deu numa área que desconhecia e obviamente pela disponibilidade e simpatia.

Aos meus pais, pelos valores que me transmitiram e por todas as oportunidades que me proporcionaram. Sem eles obviamente não teria concluído esta etapa da minha vida.

Aos meus amigos e colegas de faculdade, por terem facilitado esta caminhada com momentos de boa disposição.

O meu sincero Obrigado a todos!

Resumo

Nos dias que correm, a indústria petroquímica é cada vez mais confrontada com a necessidade de excelência dos seus produtos. É desta necessidade, que surgiu o estudo realizado durante este estágio curricular na refinaria de Sines da Galp Energia. A presente dissertação visou o estudo dos secadores de propileno da refinaria de Sines, com o objetivo de identificar as causas potenciais que levam à produção de propileno, com concentrações de água fora de especificação - acima de 70 ppm (%wt), e também o estudo do analisador de humidade instalado na linha para armazenagem, uma vez que este apresentava indícios de sobressaturação.

Foram efetuados vários estudos, começando pelas variáveis processuais e de operação dos secadores de forma a identificar algum controlo defeituoso, bem como causas externas (procedimento de amostragem, tratamento das garrafas de amostragem e efeito da humidade e precipitação) que poderiam alterar os resultados. Também o método analítico (titulação de Karl Fischer) utilizado pela refinaria foi estudado com o objetivo de avaliar a repetibilidade e reprodutibilidade obtidas experimentalmente, com base nas previstas pelo próprio método. Por fim, testou-se um tipo de instalação diferente para o analisador de humidade de forma a registarem-se leituras corretas para se proceder à sua validação.

As evidências apontam para que, apesar do processo de produção do propileno, sugerir uma elevada variabilidade de causas, apresenta resultados bastante idênticos para os valores de propileno conformes e não conformes. Verificou-se que o método analítico não é acreditado através da determinação da incerteza associada, não se cumprindo assim a repetibilidade e reprodutibilidade previstas. Mostra-se ainda que a humidade e precipitação alteram de forma significativa os resultados da concentração de água no propileno, quando as garrafas de amostragem são expostas ao meio ambiente. O analisador de humidade não foi validado, uma vez que não se obtiveram garantias da fiabilidade das leituras após a nova instalação da sonda.

Recomenda-se que, seja feita uma simulação aos possíveis adsorventes a serem utilizados pelos secadores, de forma a obter uma redução de custos significativa, a implementação de um novo método analítico e também proceder à instalação final da montagem, para o analisador, de forma a garantir as condições ótimas de funcionamento.

Palavras-chave: Propileno, Secadores, Humidade, Secagem, Karl Fischer

Abstract

Nowadays, the petrochemical industry is increasingly faced with the need for excellence of its products. It is this need that the study during this traineeship in Sines Galp Energia's refinery emerged. This work aimed at the study of propylene dryers of the Sines refinery, in order to identify the potential causes that lead to the production of propylene, with water levels out of specification - above 70 ppm (wt%), and also the study of the moisture analyzer installed in the line for storage since it had evidence of supersaturation.

Several studies have been performed, starting with process variables and operating the drier in order to identify any defective control and external causes (sampling procedure, treating the sample bottles and the effect of humidity and precipitation) that could alter the results. Also the analytical method (Karl Fischer titration) used by the refinery was studied in order to evaluate the repeatability and reproducibility obtained experimentally with those provided by the method itself. Finally, a different type of installation for the moisture analyzer was tested in order to register accurate readings to carry out its validation.

The evidence suggests that, although the propylene production process, suggests a high variability of causes, it presents very similar results to compliant and non-compliant propylene values. It was found, by determining the associated uncertainty, that the analytical method is not accredited. Thus the provided repeatability and reproducibility are not achieved. It is also shown that moisture and rain significantly alter the results of the water concentration in the propylene when sampling bottles are exposed to the environment. The moisture analyzer was not validated, since no guarantees of reliability of the readings were received after the new installation of the probe.

It is recommended to perform a simulation to the possible adsorbents to be used by dryers in order to obtain a significant cost reduction, the implementation of a new analytical method and also to make the final installation for the analyzer to ensure the optimum operating conditions.

Keywords: Propylene, Dryers, Moisture, Drying, Karl Fischer

Índice

1- Enquadramento e Motivação	1
2- Caso de Estudo	5
2.1 Galp Energia	5
2.2 Refinaria de Sines	5
2.3 Abordagem	8
2.4 Plano inicial de Acções	9
3- Introdução	11
3.1 Propileno	11
3.2 Descrição do processo	13
3.3 Adsorventes	18
3.3.1 Alumina Activada.....	19
3.3.2 Sílica Gel	20
3.3.3 Peneiros Moleculares (zeólitos).....	20
3.4 Métodos de medição de água em LPG	21
3.4.1 Temperatura do bolbo húmido	21
3.4.2 Percentagem de humidade relativa	22
3.4.3 Método do ponto de orvalho	22
3.5 Armazenagem do Propileno.....	22
3.6 Operação dos Secadores de Propileno na Refinaria de Sines.....	24
4- Métodos e Materiais	27
4.1 Métodos	27
4.1.2 Métodos estatísticos.....	27
4.1.3 Métodos analíticos.....	28
5- Causas processuais da humidade no propileno.....	35
5.1 Introdução.....	35
5.2 Metodologia.....	35
5.3 Resultados e Discussão.....	44
5.3.1 Análise de Sensibilidade ao Processo	45
6- Medição da concentração de água no propileno	51
6.1 Introdução.....	51
6.2 Metodologia.....	52
6.3 Resultados e discussão	53
6.3.1 Validação do método ASTM E700.....	56
7- Análise das causas externas que influenciam a concentração de água no propileno.....	59
7.1 Recolha e análise da amostra	59
7.2 Tratamento das garrafas de amostragem.....	61
7.3 Exposição das garrafas ao meio ambiente	62
8- Analisador de Humidade.....	67
8.1 Introdução.....	67
8.2 Metodologia e Resultados.....	68

8.3 Verificação da regeneração dos leitos e adsorvente utilizado	74
9- Conclusões	77
9.1 Causas processuais da humidade no propileno	78
9.2 Medição da concentração de água no propileno.....	78
9.3 Causas externas.....	79
9.4 Analisador de humidade.....	79
10- Sugestões de Trabalho Futuro.....	81
Bibliografia	83
Anexo I.....	87

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Plano inicial de acções.....	9
Tabela 2 - Diâmetro dos poros de diferentes peneiros moleculares com as respectivas moléculas adsorvidas	20
Tabela 3 - Especificação dos tubos de detecção para mercaptanos	33
Tabela 4 - Especificação dos tubos de detecção para amónia	33
Tabela 5 - Concentração das várias aminas utilizadas numa refinaria. (Adaptado de “Selecting Amines for Sweetening Units”)	36
Tabela 6 – Valores utilizados como referência no estudo das possíveis problemáticas processuais.....	37
Tabela 7 – Número de amostras conformes e não conformes estudadas.....	39
Tabela 8 – Percentagem relativa das possíveis causas nas amostras conformes e não conformes.....	43
Tabela 9 - Valores utilizados como referência no estudo de sensibilidade das possíveis problemáticas processuais.....	45
Tabela 10 – Desvios relativos previstos pelo método E700	53
Tabela 11 – Tipos de ensaios realizados	53
Tabela 12 – Resumo da repetibilidade, reprodutibilidade e incerteza do método ASTM E700	57
Tabela 13 – Incerteza associada ao método ASTM E700	57
Tabela 14 – Cálculo da Repetibilidade e Reprodutibilidade – ASTM E700	88
Tabela 15 – Repetibilidade e Reprodutibilidade até 10 ppm (%wt)	94
Tabela 16 - Repetibilidade e Reprodutibilidade de 10 a 200 ppm (% wt).....	96

Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama geral do processo da refinaria de Sines.....	6
Figura 2 - Perfil de produção da Refinaria de Sines	7
Figura 3 – Diagrama de Causa-e-Efeito: Causas potenciais relativas à produção de propileno fora de especificação	8
Figura 4 - Estrutura da molécula de propileno	11
Figura 5 – Cadeia de valor do propileno via refinação do crude (Adaptado de “Industry – Chemical for Beginners”).....	12
Figura 6 – Fontes de produção do propileno.....	13
Figura 7 – Diagrama simplificado de uma unidade de FCC	14
Figura 8 - Reacções da Unidade do FCC (LCO = <i>Light Cycle Oil</i>).....	15
Figura 9 - Exemplo de uma unidade de concentração de gases.....	15
Figura 10 - Exemplo de um processo típico de tratamento com aminas.....	16
Figura 11 - Exemplo típico de um processo MEROX	17
Figura 12 – Esquema dos secadores de propileno da refinaria de Sines	18
Figura 13 – Esboço de uma estrutura genérica de uma partícula adsorvente com as respectivas resistências à adsorção de moléculas de um fluido	19
Figura 14 – Estrutura 3D de um peneiro molecular do tipo A.....	21
Figura 15 – Esferas para armazenagem de propileno totalmente pressurizadas	23
Figura 16 - Passos de construção de uma caverna para armazenagem de gás a partir de uma salmoura	23
Figura 17 - Esquema de armazenagem de gás em cavernas de granito.....	24
Figura 18 – Secador A de propileno da refinaria de Sines	25
Figura 19 - Exemplo de um Diagrama de Causa-e-Efeito.....	27
Figura 20 - Exemplo de um diagrama de Pareto	28
Figura 21 – Titulação de Karl Fischer através do método ASTM E700	30
Figura 22 – Exemplo de um tubo de detecção.....	31
Figura 23 - Exemplo de uma bomba detectora de gás	32
Figura 24 – Ensaio para a determinação da quantidade de mercaptanos	33
Figura 25 – Ensaio para a determinação da quantidade de amónia	34
Figura 26 – Circuito do LPG na refinaria de Sines.....	38
Figura 27 – Exemplo de valores de carga alimentadas ao FCC de acordo com o valor de projecto.	39
Figura 28 – Exemplo de uma paragem do FCC	40
Figura 29 – Caudais de LPG na unidade de tratamento com amina	40
Figura 30 - Caudal de LPG na unidade MEROX.....	41
Figura 31 – Caudal de propileno à entrada do coalescedor com bota.....	41
Figura 32 – Caudal de propileno em excesso, relativamente ao valor de projecto, à entrada do coalescedor com bota	42
Figura 33 – Temperatura de regeneração: exemplo de regenerações bem efectuadas	42
Figura 34 – Temperatura de regeneração: exemplo regenerações mal efectuadas.....	43
Figura 35 - Diagrama de Pareto: possíveis causas processuais com base no histórico de amostras não conformes	44
Figura 36 - Diagrama de Pareto: possíveis causas processuais com base no histórico de amostras conformes	45
Figura 37 – Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade à humidade nas amostras não conformes.	46
Figura 38 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade à humidade nas amostras conformes.	46
Figura 39 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade às temperaturas de regeneração nas amostras não conformes.	47
Figura 40 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade às temperaturas de regeneração nas amostras conformes.	47
Figura 41 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade ao caudal de LPG na unidade de aminas nas amostras não conformes.....	48
Figura 42 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade ao caudal de LPG na unidade de aminas nas amostras conformes.	48
Figura 43 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade ao caudal de propileno à entrada do coalescedor com bota nas amostras não conformes.....	49
Figura 44 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade ao caudal de propileno à entrada do coalescedor com bota nas amostras conformes.	49

Figura 45 - Metodologia de abordagem ao estudo do método ASTM E700.....	52
Figura 46 – Ensaios realizados na primeira amostra, de 10 em 10 minutos.....	53
Figura 47 - Ensaios realizados na segunda amostra, de 10 em 10 minutos.....	54
Figura 48 – Média das concentrações de água obtidas por ensaio em cada amostra analisada.....	55
Figura 49 – Concentrações de água (média), mercaptanos e amónia determinadas nas amostras normais de propileno.....	55
Figura 50 – Taxa de falha dos turnos de operação da fábrica II na recolha das amostras de propileno.....	60
Figura 51 – Taxa de falha dos turnos de laboratório na análise das amostras de propileno.....	60
Figura 52 – Ensaios realizados numa amostra recolhida com garrafa não tratada.....	61
Figura 53 – Ensaios realizados numa amostra recolhida com garrafa não tratada.....	61
Figura 54 – Dopagem com água nos conectores da garrafa de amostragem utilizada nos ensaios.....	62
Figura 55 – Ensaios realizados da mesma amostra com dopagem de água nos conectores das garrafas de amostragem.....	63
Figura 56 – Ensaios realizados na mesma amostra com dopagem de água nos conectores das garrafas de amostragem.....	63
Figura 57 – Garrafa totalmente mergulhada em água (esquerda) e com os conectores não mergulhados (direita).....	64
Figura 58 – Ensaios realizados na mesma amostra após deixar a garrafa de amostragem totalmente mergulhada em água durante 30 minutos.....	64
Figura 59 - Ensaios realizados na mesma amostra após deixar a garrafa de amostragem mergulhada em água com os conectores de fora durante 30 minutos.....	65
Figura 60 – Causas das amostras de propileno não conforme após o início do estágio.....	65
Figura 61 – Procedimento Específico: Amostragem do propileno para determinação de água.....	66
Figura 62 – Mala de transporte para as garrafas de amostragem do propileno.....	66
Figura 63 – Leituras transmitidas pelo analisador de humidade no início do estágio. Valores em ppm (%wt).....	68
Figura 64 – Instalação do analisador de humidade directamente na linha.....	68
Figura 65 – Leituras transmitidas pelo analisador de humidade após passagem de azoto pela sonda. Valores em ppm (%wt).....	69
Figura 66 – Montagem teste em <i>by pass</i> do analisador de humidade.....	69
Figura 67 – Ponto de descarga da corrente de <i>by pass</i> do analisador de humidade.....	70
Figura 68 – Leituras do analisador de humidade após a instalação em <i>by pass</i>	70
Figura 69 – Comparação das leituras do analisador de humidade com os resultados laboratoriais.....	71
Figura 70 – Comparação das leituras do analisador de humidade com os resultados laboratoriais e respectivas incertezas.....	71
Figura 71 – Esquema da montagem final “em caixa” para o analisador de humidade.....	73
Figura 72 – Comportamento das temperaturas de regeneração de um secador. (Gráfico fornecido e usado com permissão da UOP).....	74
Figura 73 – Comportamento das temperaturas de regeneração do secador A da refinaria de Sines.....	75
Figura 74 – Comportamento das temperaturas de regeneração do secador B da refinaria de Sines.....	75
Figura 75 – 875 KF Gas Analyzer.....	82
Figura 76 – Repetibilidade com todos os dados até 10 ppm (%wt).....	93
Figura 77 – Reprodutibilidade com todos os dados até 10 ppm (%wt).....	93
Figura 78 – Repetibilidade com o melhor conjunto de dados até 10 ppm (%wt).....	93
Figura 79 – Reprodutibilidade com o melhor conjunto de dados até 10 ppm (%wt).....	94
Figura 80 – Repetibilidade com todos os dados entre 10 e 200 ppm.....	94
Figura 81 – Reprodutibilidade com todos os dados entre 10 e 200 ppm.....	95
Figura 82 – Repetibilidade com o melhor conjunto de dados entre 10 e 200 ppm.....	95
Figura 83 – Reprodutibilidade com o melhor conjunto de dados entre 10 e 200 ppm.....	95

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

AB – Unidade de tratamento com aminas

C₃ - Propileno

CO₂ – Dióxido de carbono

COS – Sulfureto de carbonilo

DEA - Dietanolamina

FCC – *Fluid Catalytic Cracking*

GC – Unidade de concentração de gases

H₂O - Água

H₂S – Sulfureto de hidrogénio

KF – Karl Fischer

LCO – *Light Cycle Oil*

LPG – *Liquefied Petroleum Gas*

MB – Unidade de MEROX

MDEA - Metildietanolamina

MEA - Etanolamina

MEROX – *Mercaptan Oxidation*

ppm (% wt) – partes por milhão em massa

r - Repetibilidade

R – Reprodutibilidade

V72 – Decantador com bota à entrada da corrente de alimentação dos secadores da refinaria de Sines

VGO – *Vacuum Gas Oil*

Enquadramento e Motivação

Esta dissertação de mestrado insere-se no estudo processual dos secadores de propilenos ($C_3=$) da refinaria de Sines, a jusante das unidades do *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), Aminas (AB) e Merox (MB). Atualmente é necessário garantir uma corrente de saída nos secadores de propilenos com um teor de água inferior a 70 ppm (wt%), de forma a que este subproduto esteja conforme para ser armazenado e posteriormente vendido. Contudo, com alguma frequência, é produzido propileno fora da especificação.

A presença de água em produtos petroquímicos, levanta diversas problemáticas numa refinaria, como por exemplo, corrosão dos equipamentos, bloqueios em permutadores de calor e na qualidade/especificação dos produtos [1]. Após a secagem, o propileno é um produto acabado da refinaria de Sines, ou seja, tem de ser produzido dentro de especificação para venda, caso isso não aconteça, ou é vendido com uma redução significativa no preço ou então é feita a sua degradação para propano comercial que também significa uma venda a um custo inferior ao do produto conforme. No caso de o propileno não apresentar a especificação de concentração de água abaixo do limite máximo, pode gerar consequências como a perda no controlo dos lotes de armazenagem; custos acrescidos à refinaria podendo incluir a perda de oportunidades de venda e em casos muito excecionais a perda de produto para a *flare*.

Os principais objetivos deste trabalho são, identificar as causas potenciais que levam a que a concentração de água no propileno esteja fora de especificação e também tentar perceber o motivo pelo qual o analisador de humidade à saída dos secadores apresenta indícios de sobressaturação, não transmitindo leituras corretas desde 2013.

De forma a cumprir os objetivos propostos, serão estudadas as unidades a montante que possam apresentar problemas com a concentração de água, avaliando variáveis processuais e variáveis de operação dos secadores. Serão também avaliadas causas externas como a humidade atmosférica, precipitação e o impacto dos operadores de exterior e analistas de laboratório na recolha e análise das amostras. Em paralelo, no sentido de validar o método analítico para a determinação da concentração de água (titulação de Karl-Fischer), será realizada uma bateria de ensaios de amostras diárias, com o objetivo de determinar a incerteza associada. De forma a

estudar o analisador de humidade em linha, com base em bibliografia e contactos com pessoal especializado, várias hipóteses serão identificadas e analisadas como a localização da instalação atual e possível saturação/contaminação da sonda. Uma eventual melhoria no processo de secagem de propilenos, resultaria num melhor controlo dos secadores (evitar formação de propileno *off-spec*); num melhor controlo dos lotes de armazenagem; numa poupança de tempo a nível de trabalho fabril e laboratorial e também uma eventual redução de custos para a refinaria.

A presente dissertação, tem a seguinte estrutura:

No **capítulo 1**, expõe-se o contexto motivador do estudo, com o enquadramento e objetivos.

No **capítulo 2**, apresenta-se o caso de estudo, com uma breve descrição do universo da empresa onde este estudo irá ser realizado, apresentando-se a sua gama de produtos bem como a abordagem e o respetivo plano de ações utilizada de forma a cumprir os objetivos propostos.

No **capítulo 3**, efetua-se uma contextualização do problema, incluindo a cadeia de valor do propileno, as principais fontes de produção, a descrição do processo de obtenção do propileno no FCC, o processo de secagem, métodos de medição de humidade e armazenamento.

No **capítulo 4**, são apresentados todos os métodos (estatísticos e analíticos) a utilizar no âmbito do estudo.

No **capítulo 5**, serão abordadas e estudadas as causas que possam estar directamente relacionadas com os secadores de propileno. Através da ferramenta Sample Manager, será realizado um levantamento de todas as amostras de propileno analisadas em laboratório entre Setembro de 2013 e Novembro de 2015. Com o auxílio da ferramenta Aspen® Process Explorer®, serão analisados os caudais mínimo, máximo e médio de LPG em todas as unidades a montante dos secadores (FCC, AB e MB) bem como do coalescedor à entrada dos mesmos para posteriormente serem comparados com os valores de projeto. Serão também estudadas as temperaturas e o tempo de ciclo de regeneração, de forma a avaliar a regeneração dos leitos e se o adsorvente utilizado é apropriado para a aplicação.

No **capítulo 6**, será estudado o método analítico utilizado pelo laboratório da refinaria de Sines (titulação de Karl Fischer), de forma a serem abordadas as problemáticas e desvantagens associadas à utilização desta técnica na indústria petroquímica bem como as possíveis interferências associadas ao método atualmente utilizado (ASTM E700). Realizar-se-á uma bateria de ensaios a amostras de propileno diárias, de modo a verificar o cumprimento ou não da

repetibilidade e reprodutibilidade previstas e também com o objetivo de se proceder ao processo de validação do método, que será realizado pelo laboratório da refinaria de Sines.

No **capítulo 7**, serão analisadas potenciais causas externas, como o procedimento de recolha e análise de amostras, tratamento das garrafas de amostragem e a exposição das mesmas garrafas ao meio ambiente em contacto com humidade e precipitação, com o intuito de avaliar se estas variáveis adulteram os resultados da concentração de água no propileno.

No **capítulo 8**, é explicada a metodologia usada para colocar o analisador em funcionamento e são apresentados os resultados obtidos na aplicação dessa metodologia.

No **capítulo 9**, são apresentadas as conclusões com base em todos os estudos realizados no âmbito da presente dissertação.

No **capítulo 10**, apresentam-se as sugestões de trabalho futuro mais relevantes para a temática em foco.

2

Caso de Estudo

2.1 Galp Energia

A Galp Energia é a empresa portuguesa com mais experiência no sector energético, contando já com três séculos de história, tendo como pilares fundamentais de actividade empresarial o trabalho em equipa e a valorização individual, o empreendedorismo, a orientação para resultados, a inovação e melhoria contínuas e a segurança humana e ambiental [2].

A génese do grupo Galp Energia remonta aos primórdios da indústria nacional do petróleo e do gás natural. Construída da fusão, aquisição e integração de empresas que, nos mais diversos momentos, lhe permitiram crescer e expandir a sua actividade, a Galp Energia é hoje um operador integrado multi-energia, presente em todas as etapas da cadeia de valor do petróleo, gás natural e electricidade [2].

Existem duas refinarias em Portugal, pertencentes ao grupo Galp Energia: a Refinaria de Sines e a Refinaria de Matosinhos. O petróleo bruto que processa nas suas refinarias é adquirido a diferentes fornecedores de cerca de 15 países diferentes. O seu sistema refinador complexo e integrado que compreende estas duas refinarias, possui uma capacidade de refinação total de 330 mil barris de petróleo bruto por dia, cerca de 20% da capacidade de refinação Ibérica [2].

Através da sua vasta rede de distribuição de produtos petrolíferos, os produtos refinados são distribuídos predominantemente em Portugal e Espanha, mas também em mercados seleccionados em África. A Empresa detém ainda uma vasta rede de activos logísticos que não só suporta a posição relevante que a Galp Energia assume na Península Ibérica, como lhe confere um importante conhecimento nesta área [2].

2.2 Refinaria de Sines

A Galp Energia tem uma refinaria de *hydrocracking* em Sines, que iniciou a sua laboração em 1978. Com uma capacidade actual de destilação de aproximadamente 220 kbopd, é a principal

refinaria de Portugal e também uma das maiores da Península Ibérica, sendo responsável por aproximadamente 70% do total da capacidade de refinação portuguesa. A localização costeira e as infra-estruturas portuárias de Sines são privilegiadas tanto para o aprovisionamento de crude como para a exportação de produtos [3].

Ocupa uma área de 320 hectares, com uma capacidade de armazenagem de 3 milhões de m³, dos quais 1,5 milhões de petróleo bruto e o restante de produtos intermédios e finais, como o gás, a gasolina ou o gasóleo. A refinaria compreende 34 unidades processuais, como é possível de observar na figura 1 [4].

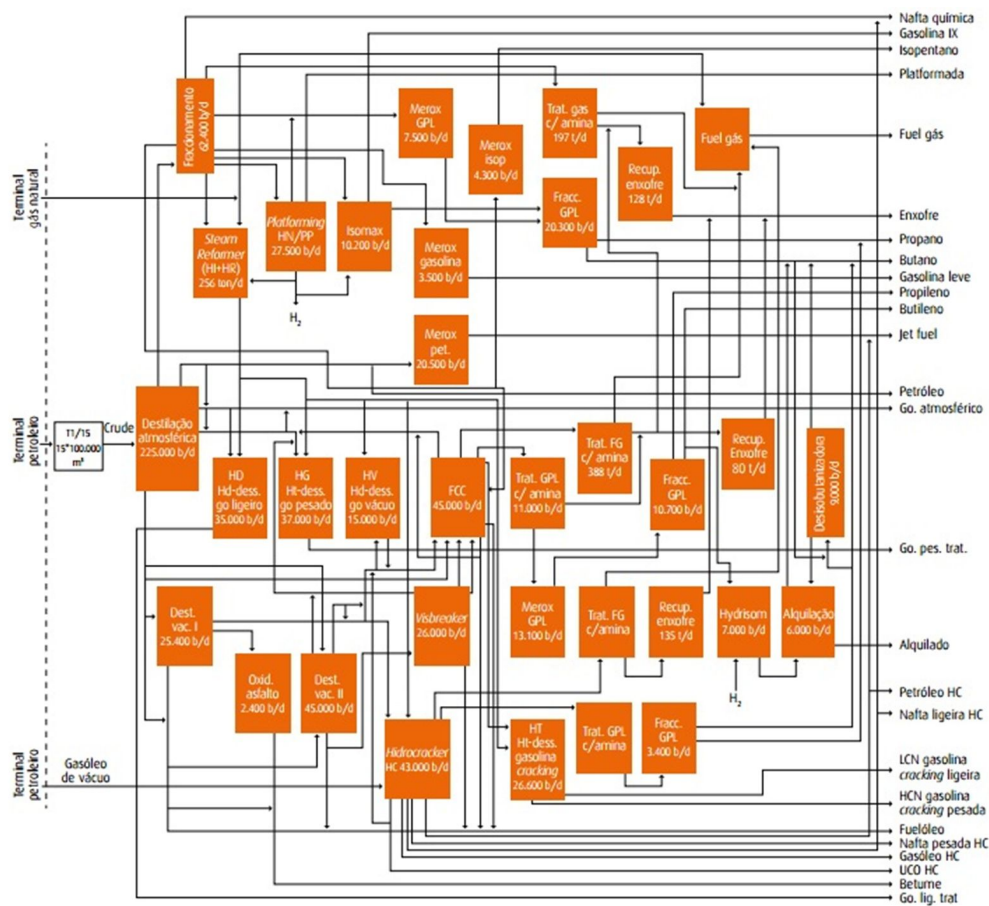


Figura 1 – Diagrama geral do processo da refinaria de Sines [4]

A refinaria de Sines compreende actualmente 34 unidades processuais, que incluem uma destilação atmosférica e duas destilações de vácuo – nas quais se faz a separação física inicial do petróleo bruto nas suas fracções de gases, nafta, petróleo, gasóleo, fuelóleo, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo – complementadas por duas unidades de dessulfuração de gasóleo. Nas unidades de conversão molecular – como a unidade de craqueamento catalítico de gasóleo de vácuo (FCC), a unidade de hidrocraqueamento de gasóleo de vácuo e a unidade de

craqueamento térmico de resíduo de vácuo ou visbreaker – produzem-se produtos mais leves e “limpos”, para o que também contribuem as unidades de dessulfuração de gasóleo de vácuo e de dessulfuração de gasolina do FCC. Na unidade de conversão molecular de reformação catalítica ou *platforming*, melhora-se o índice de octano da gasolina, com produção simultânea de hidrogénio. Na unidade de alquilação (ALK) é produzida uma gasolina sem aromáticos nem olefinas (a partir de correntes gasosas) e nas duas unidades de reformação por vapor produz-se hidrogénio a partir de gás natural, sendo este fundamental para as unidades de hidrocraqueamento e de dessulfuração. Como suporte e complemento de todas estas unidades principais de produção, existem na refinaria de Sines diversas unidades de fraccionamento, de MEROX e de tratamento de gases, bem como três unidades de tratamento para remoção de enxofre, que permitem assegurar a minimização dos impactes ambientais e que os produtos cumprem as especificações exigidas pelos mercados a que se destinam [4].

A refinaria de Sines dispõe de uma configuração processual que permite tanto a elevada produção de gasolinas dispondo, para isso, de uma unidade de FCC (*Fluidic Catalytic Cracking*), bem como a maximização da produção de gasóleos, através da sua mais recente unidade *Hydrocracker*, que iniciou produção em Janeiro de 2013 [4]. A figura 2 mostra o perfil de produção da Refinaria de Sines.

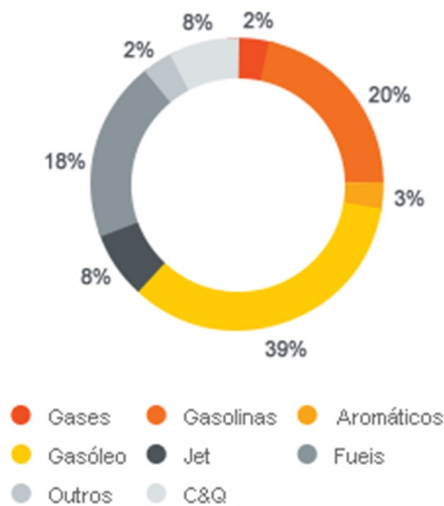


Figura 2 - Perfil de produção da Refinaria de Sines [4]

2.3 Abordagem

Para a realização desta dissertação de mestrado, foi necessário efectuar uma metodologia de abordagem, de forma a cumprir todos os objectivos propostos. Começou-se por uma familiarização de todos os assuntos e parâmetros relevantes ao problema em questão para de seguida ser possível executar um plano de acções e hipóteses de trabalho. A tabela 1 mostra o plano inicial de acções, que foi sendo alterado durante o desenvolvimento da tese. Seguiu-se a sua realização e posteriormente a análise dos resultados obtidos.

Por fim, com base nos objectivos propostos e aplicação das hipóteses de trabalho, fornecem-se as conclusões e sugestões necessárias relativas aos secadores de propilenos. A figura 3, mostra o diagrama de causa-e-efeito que foi elaborado no início do estágio, com base em reuniões de *brainstorming*, que incluiu a participação dos orientadores da tese, engenheiros de processo, chefes de turno, operadores, equipa responsável pelas análises em laboratório e equipa responsável pela manutenção dos analisadores da refinaria de Sines. Todos os tópicos incluídos no diagrama da figura 3, foram analisados ao longo do estágio.

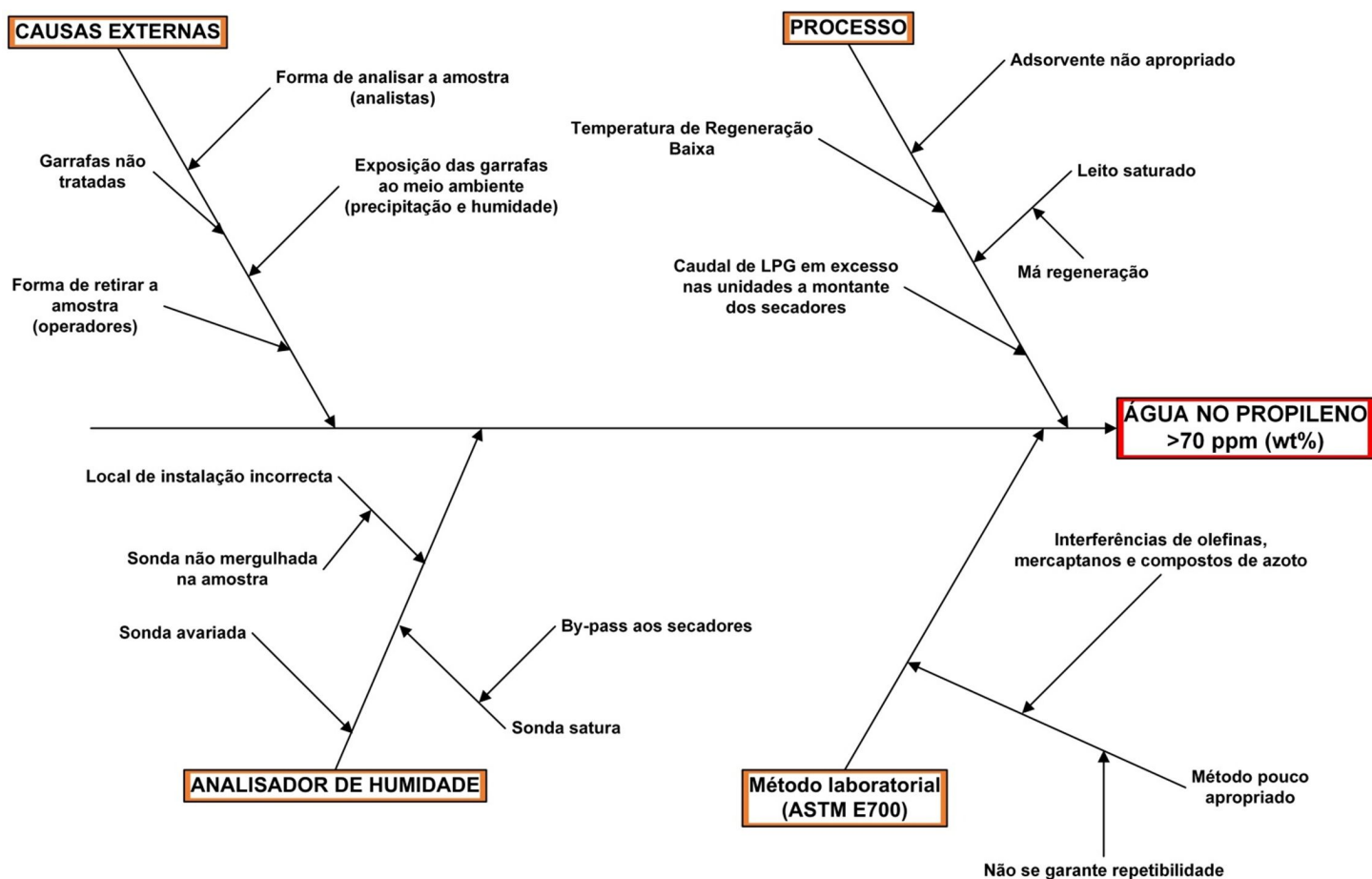


Figura 3 – Diagrama de Causa-e-Efeito: Causas potenciais relativas à produção de propileno fora de especificação

2.4 Plano inicial de Acções

Tabela 1 – Plano inicial de acções

Acções	Descrição	Tempo de ocupação previsto	Tempo de ocupação real
Pesquisa bibliográfica	- Pesquisa bibliográfica para todos os objectivos a concluir de forma a ter conhecimento dos princípios teóricos.	2 meses	2 meses
Estudo do Analisador	- Visitas ao exterior da fábrica para recolha de informações; - Reuniões semanais acerca do ponto de situação do analisador; - Estudo e escolha de um ponto de baixa pressão com vista a testar uma instalação “em caixa” e colocar o analisador em funcionamento; - Reunião com um representante da marca do analisador instalado, de forma a discutir o funcionamento do mesmo bem como ter conhecimento de novos equipamentos a instalar em refinarias.	3 meses	3 meses
Parte Laboratorial	- Visitas ao exterior da fábrica para recolha de amostras; - Realização de ensaios nas amostras recolhidas através do método actualmente utilizado - ASTM E700; - Ensaios a cada amostra recolhida com tubos de detecção para determinar a concentração de mercaptanos e amónia; - Processo de validação do método E700 (realizado pelo laboratório da refinaria de Sines);	2 meses	1 mês
Estudo das causas processuais	- Contacto com a empresa representante dos adsorventes para esclarecimento de dúvidas e simulação do adsorvente a utilizar nos processo de secagem de propileno. - Análise de todas as variáveis processuais através da ferramenta Aspen® Process Explorer®	2 meses	2 meses
Escrita	- Escrita de todos os capítulos planeados.	1 mês	1 mês

3.1 Propileno

O propileno (C_3H_6) é um composto orgânico insaturado, classificado como um alceno ou olefina, sendo uma importante matéria prima, para a produção de outros produtos químicos orgânicos.

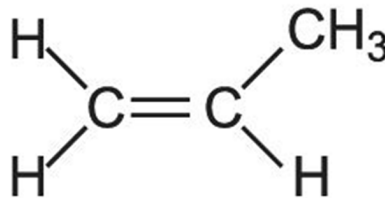


Figura 4 - Estrutura da molécula de propileno

As principais fontes de produção de propileno são, como subproduto da refinação do petróleo e através do craqueamento térmico da nafta, gás de xisto ou carvão. Pode também ser produzido por exemplo, através da desidrogenação de propano. É um composto industrial intermediário de enorme valor uma vez que é utilizado, para a produção de uma grande variedade de produtos químicos e plásticos.

A comercialização do propileno é feita com base em diferentes tipos de grau de pureza [5]:

- Polimérico: 99,5%
- Químico: 90-96%
- Refinação: 50-70%

O propileno obtido através de processos de refinação, é principalmente utilizado em Gás de Petróleo Liquefeito (GPL) para uso térmico ou como componente para o aumento do índice de octanas em gasolinas. No entanto, o mercado mais significativo para o propileno de refinação, exige um aumento no grau de pureza. Em 2015, cerca de 67% da produção total de propileno foi utilizada para a produção de resinas de polipropileno. Cerca de 8% do propileno produzido, foi

utilizado para a produção do óxido de propileno, enquanto que a terceira maior aplicação, o acrilonitrilo, é contabilizado em cerca de 7%. O restante é utilizado para o fabrico de produtos intermediários como o ácido acrílico, cumeno e isopropanol [6]. Na figura 5, está representada a cadeia de valor do propileno.

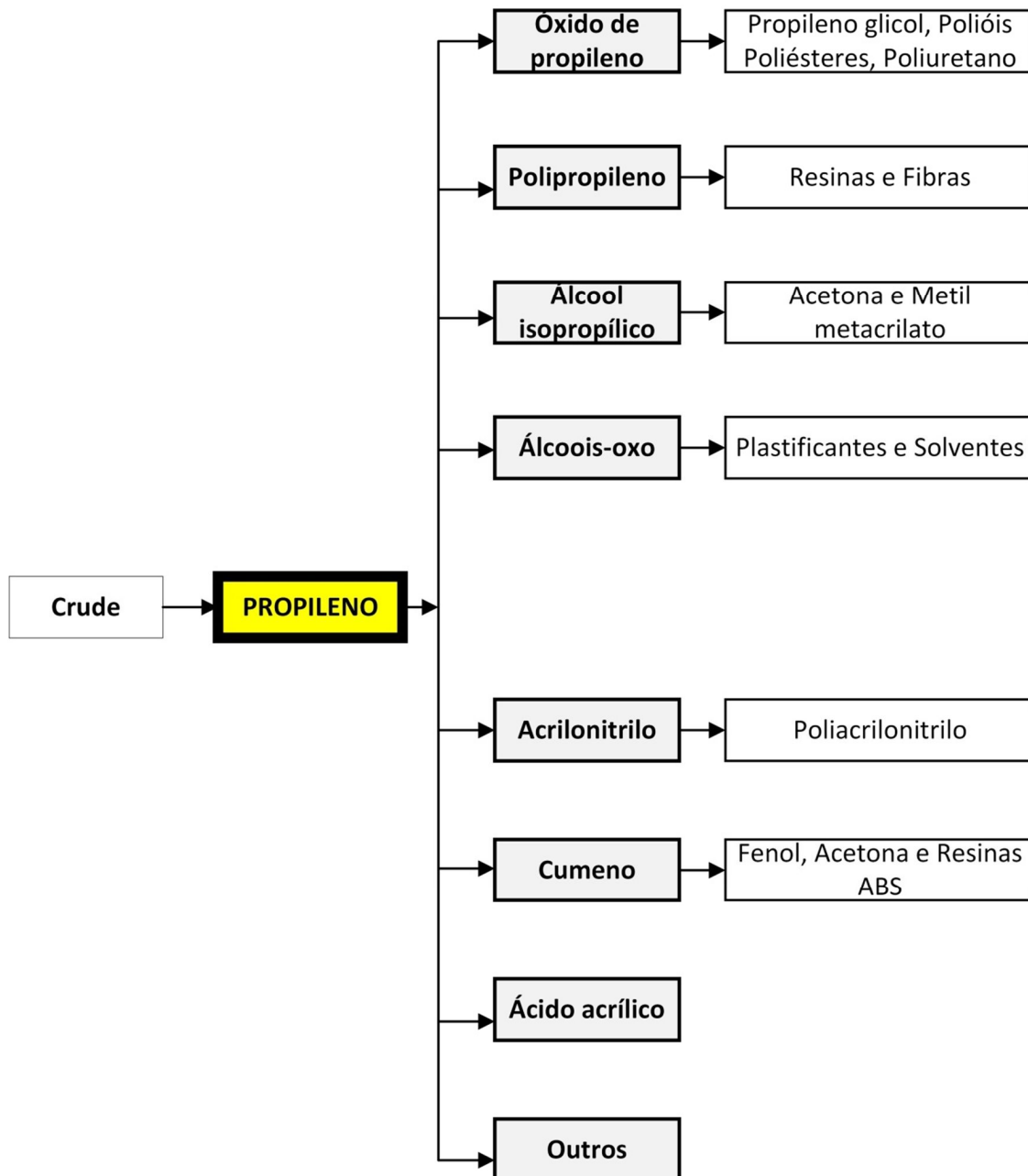


Figura 5 – Cadeia de valor do propileno via refinação do crude (Adaptado de “Industry – Chemical for Beginners” [6])

Apesar de no geral, grande parte do propileno ser produzido através do *steam cracker*, o processo mais relevante é a unidade do *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), tendo como principal característica o leito fluidizado nas secções de reacção e regeneração, permitindo que a reacção

de *cracking* seja realizada a pressões e temperaturas mais baixas, produzindo, no entanto, gasolinas com maior índice de octanas, um gás craqueado mais estável e também menos produto residual pesado [7]. Na figura 6, estão representadas as diversas fontes de produção do propileno.

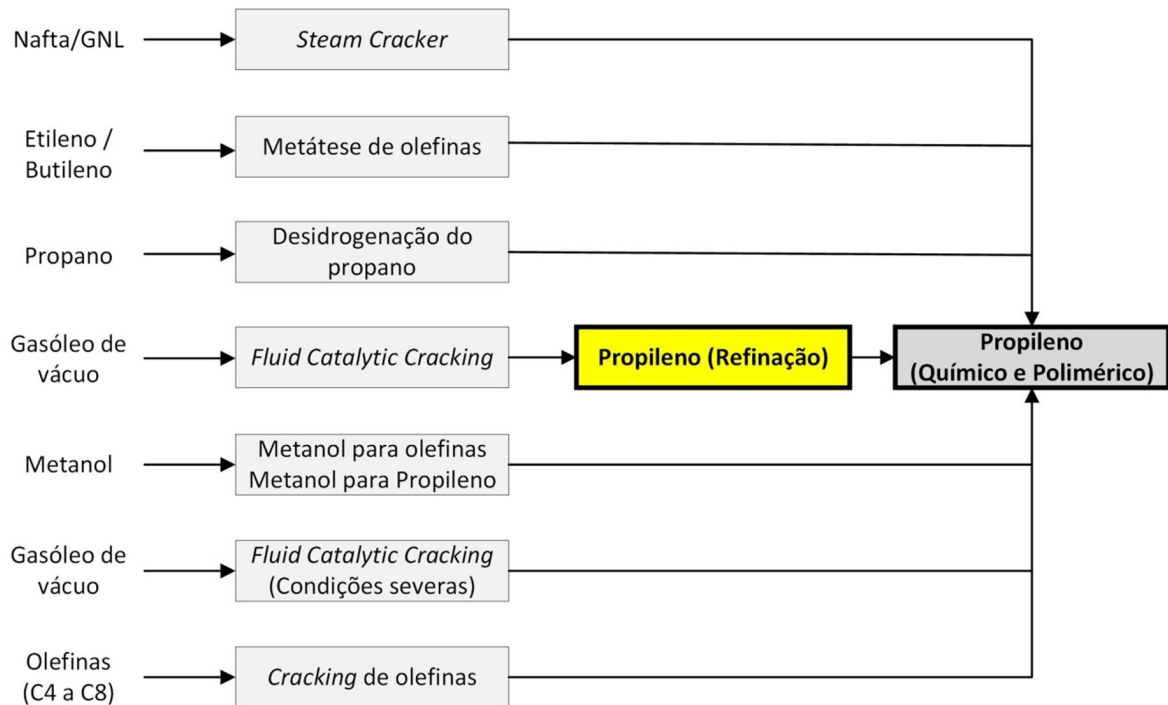


Figura 6 – Fontes de produção do propileno, adaptado de [7]

3.2 Descrição do processo

A unidade do FCC é considerada a mais importante numa refinaria, uma vez que é aqui que o petróleo bruto de baixo valor, como o VGO é transformado em produtos de valor mais elevado, como a gasolina e olefinas (C_3/C_4) que podem ser usadas na unidade de Alquilação para a produção de gasolinas com uma maior índice de octanas. Uma das particularidades deste processo é a formação de uma quantidade significativa (5-6% da carga) de compostos poliaromáticos pesados (coque), que ficam retidos no catalisador. O coque causa uma rápida desactivação do catalisador, pelo que este tem de recircular continuamente entre o reactor e o regenerador. A regeneração do catalisador faz-se por combustão do coque a temperatura elevada, permitindo que o calor assim libertado seja, entre outros, utilizado para fornecer a energia necessária à reacção de *cracking* (endotérmica) – a unidade do FCC é portanto termicamente auto-suficiente [8]. Na figura 7, está representado um diagrama simplificado de uma unidade de FCC.

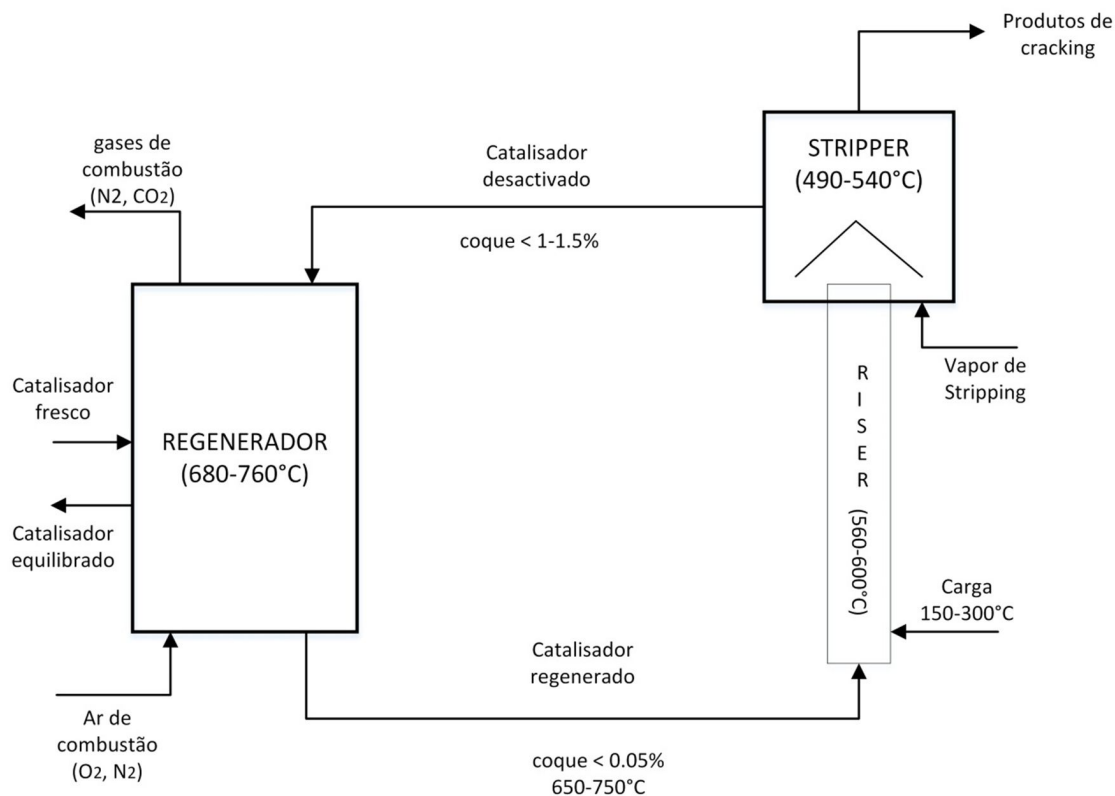
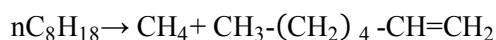


Figura 7 – Diagrama simplificado de uma unidade de FCC (Adaptado de *Catálise Heterogénea* [8])

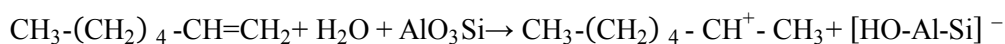
As reacções primárias na unidade do FCC são o *cracking* catalítico de parafinas, olefinas, cicloalcanos e compostos aromáticos. Os processos reactivos que ocorrem estão representados na figura 8. O gasóleo de vácuo é transformado em nafta e LCO (*Light Cycle Oil*) através do *cracking* primário. Ocorrem também reacções secundárias não desejáveis, que terão de ser limitadas, como a reacção da transferência de hidrogénio, que diminui o rendimento da nafta e causa a reacção de cicloadição. Por último, existe também a formação de coque [9].

O *cracking* primário ocorre por intermédio do ião carbénico pelos seguintes passos [9]:

- a) As olefinas são formadas pelo *cracking* térmico de parafinas em condições reaccionais suaves:



- b) Mudança de protões:



c) Cisão



O ião carbénico formado, reage com outra molécula parafínica que propaga a reacção. As reacções terminam quando o ião carbénico perde um protão para o catalisador que se converte numa olefina; ou o ião carbénico recebe um ião hidreto (p.e. do coque) convertendo-se numa parafina [9].

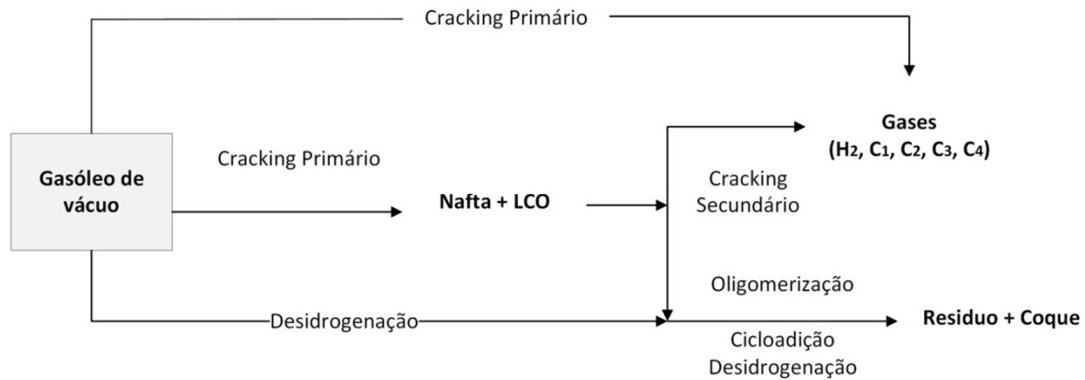


Figura 8 - Reacções da Unidade do FCC (LCO = *Light Cycle Oil*) (Adaptado de Fundamentals of Petroleum Refining [9])

A nafta e os gases leves não-tratados, são separados na unidade de concentração de gases (figura 9) do FCC em *fuel gas*, C₃'s e C₄'s (propano, propileno e butano, butileno) e gasolina. A maior parte das refinarias utiliza os C₃'s e C₄'s como alquilados ou separa os mesmos através da despropanizadora, de modo a enviar os C₄'s para a unidade de Alquilação e os C₃'s para armazenagem [7].

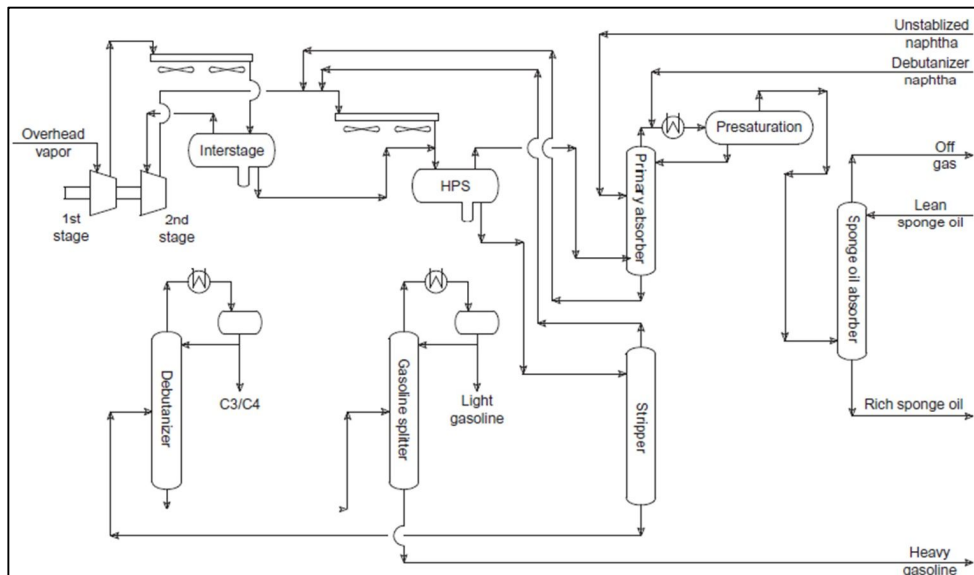


Figura 9 - Exemplo de uma unidade de concentração de gases (HPS = High Pressure Separator) [7]

De seguida e devido principalmente a questões ambientais, é necessário remover os chamados gases ácidos dos produtos formados no FCC. Numa refinaria, estes gases são o dióxido de

carbono (CO₂) e o sulfureto de hidrogénio (H₂S). Um “gás ácido” é aquele que contém compostos de enxofre, como mercaptanos e sulfureto de carbonilo (COS) enquanto que um gás composto apenas por CO₂, é chamado de “gás doce”. Assim, para remover o H₂S e CO₂, os gases serão tratados através de um processo de aminas e a remoção dos mercaptanos é feita através de um processo de oxidação denominado de MEROX (*Mercaptan Oxidation*) [7].

O tratamento de gases com aminas, também conhecido como adoçamento e remoção de um gás ácido, está relacionado com um conjunto de processos que utiliza soluções aquosas de várias aminas (MEA, DEA e MDEA) para remover os gases pretendidos. Uma unidade de Aminas (figura 10) é constituída normalmente por uma coluna de absorção alimentada pelo gás ou LPG a ser tratado que vai entrar em contacto (em contracorrente) com a chamada amina pobre, ou seja amina que ainda não contém gases ácidos. A amina resultante (rica), é posteriormente enviada para uma coluna de regeneração de forma a ser reutilizada. Os gases ácidos são tratados numa unidade de Claus, e o LPG segue para a unidade da MEROX [10].

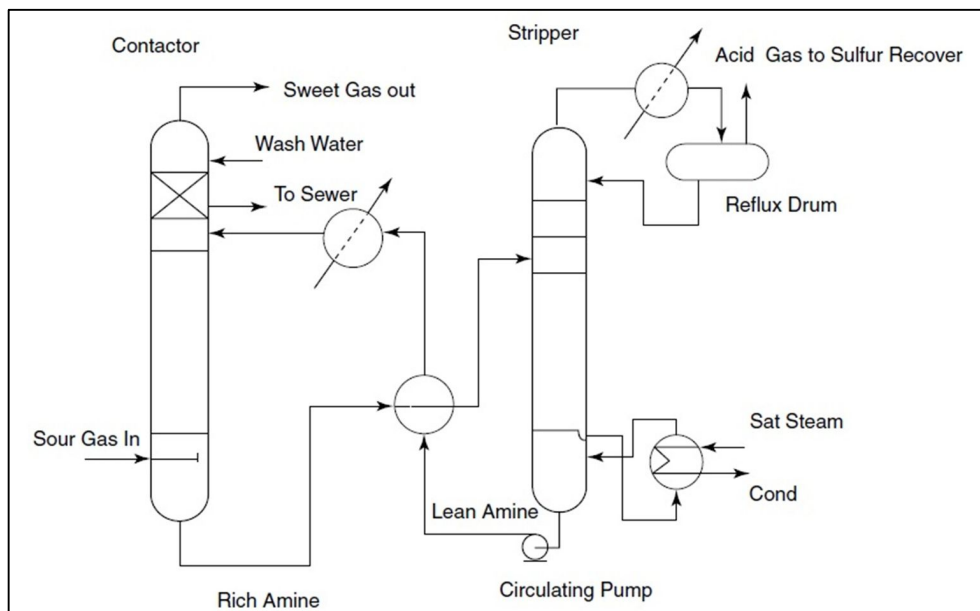
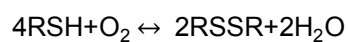
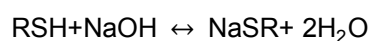


Figura 10 - Exemplo de um processo típico de tratamento com aminas [10]

Numa unidade de MEROX (figura 11), os mercaptanos, através de uma oxidação catalítica são removidos em forma de persulfatos na presença de oxigénio (através do ar) e alcalinidade (através da soda caustica). O oxigénio reage com os mercaptanos seguindo a reacção:



A remoção dos mercaptanos por extracção, é feita com a diluição em soda caustica, traduzindo-se pela reacção:



A soda rica que contém os mercaptanos removidos, é depois regenerada e enviada de volta para o reactor MEROX de leito fixo enquanto que o LPG tratado segue para um filtro de areia de forma a remover qualquer soda que tenha sido arrastada.

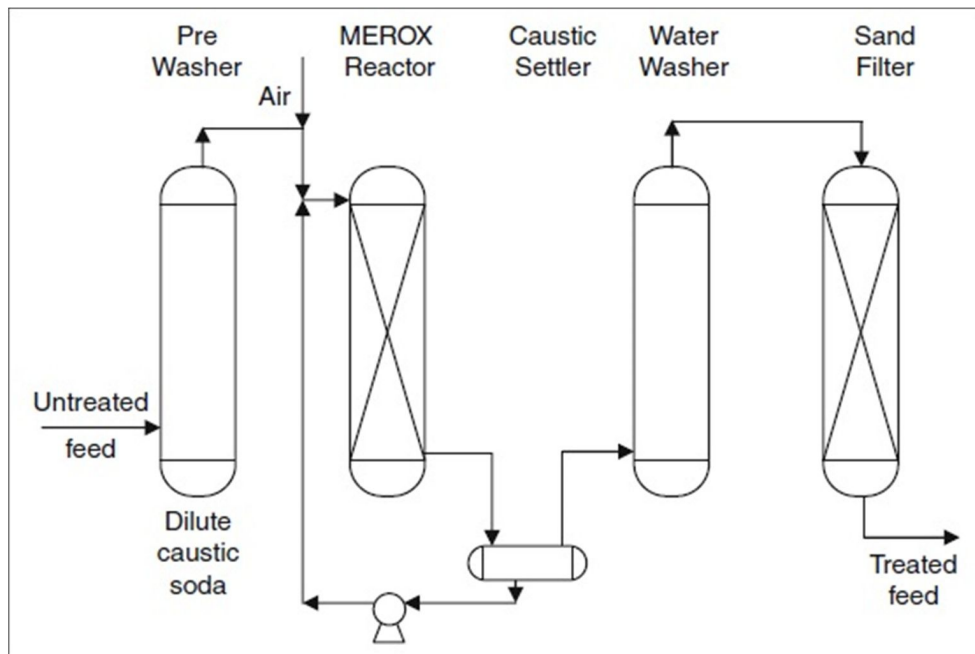


Figura 11 - Exemplo típico de um processo MEROX [9]

Após o tratamento nas unidades referidas, e caso se pretenda separar os C_3 's dos C_4 's, a corrente de LPG regressa à unidade de concentração de gases, onde os C_3 's são separados dos C_4 's na despropanizadora para posterior secagem de modo a que sejam enviados para armazenagem e unidade de alquilação respectivamente [9].

A secagem de gases numa refinaria, é normalmente efectuada em colunas de adsorção de leito fixo, com um adsorvente que seja considerado o indicado para obter os LPG's com a especificação desejada. Apesar da operação em cada leito não ser contínua, o sistema na íntegra é operado em contínuo num estado estacionário cíclico [11]. Os leitos são regenerados com base no aumento da temperatura. A maneira mais conveniente para aumentar a temperatura é purgar cada leito com um gás pré-aquecido. Uma vez que o aquecimento é lento e visto como um passo limitante na secagem, o tempo de cada ciclo é realizado durante várias horas podendo mesmo chegar a um dia completo.

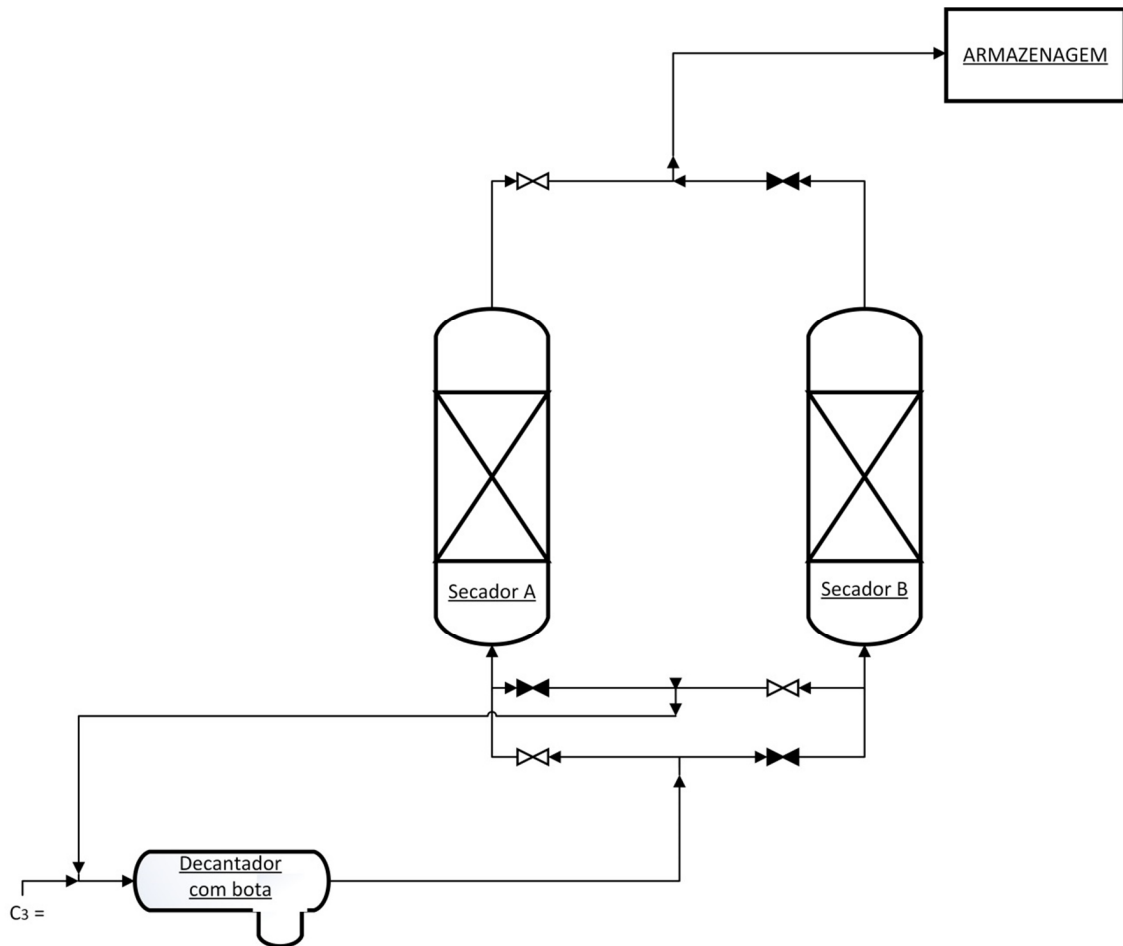


Figura 12 – Esquema dos secadores de propileno da refinaria de Sines

3.3 Adsorventes

De forma a ser tecnicamente eficaz num processo de separação, um material adsorvente deverá ter um volume interno elevado. Esta característica é facilmente atingida para componentes que são removidos através de um fluido. Na natureza, um sólido com elevada porosidade poderá ser carbónico ou inorgânico, sintético ou formado naturalmente e em certos casos poderá ter propriedades semelhantes a um peneiro molecular. Um adsorvente deverá também ter boas propriedades mecânicas (força e resistência a atritos) e cinéticas (capaz de transferir rapidamente as moléculas adsorvidas para os pontos de adsorção). Na maioria das aplicações, o adsorvente é regenerado após ocorrer a adsorção e portanto, é desejável que a regeneração possa ser feita de forma eficiente e sem causar danos às propriedades mecânicas e de adsorção. A elevada área específica de superfície interna de um adsorvente, está directamente relacionada com a elevada capacidade necessária para um processo de separação ou purificação ser bem sucedido. É possível produzir adsorventes com áreas superficiais internas entre 100 m²/g e 3000 m²/g. Contudo, na prática, o limite está entre os 300 e 1200 m²/g. Para a maioria dos

adsorventes, a área de superfície interna é criada através de poros de várias dimensões [12]. A estrutura de um adsorvente, encontra-se representada na figura 13:

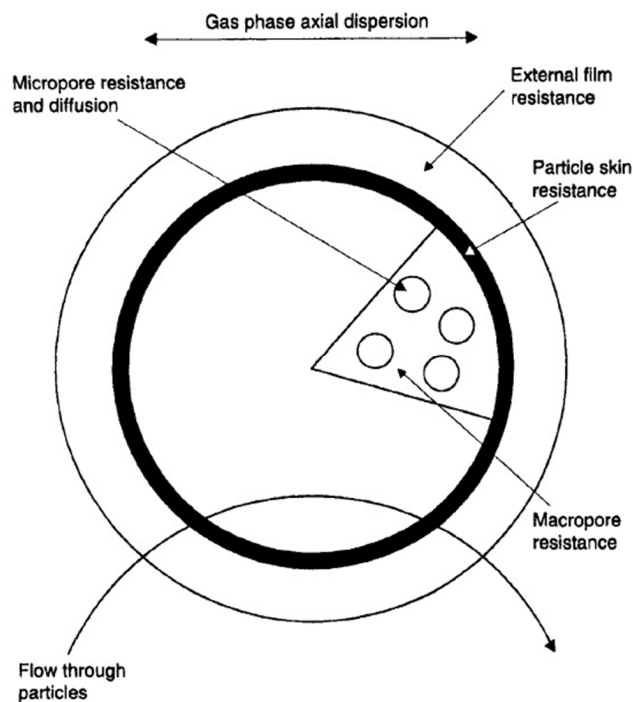


Figura 13 – Esboço de uma estrutura genérica de uma partícula adsorvente com as respectivas resistências à adsorção de moléculas de um fluido [12]

Para processos de secagem, os adsorventes mais utilizados na indústria petroquímica são a alumina activada, sílica gel e os peneiros moleculares (zeólitos) [13].

3.3.1 Alumina Activada

A alumina activada é um dos sólidos com maior afinidade para a água, devido principalmente às propriedades hidrofílicas e elevada área de superfície. Tem sido especialmente importante, na secagem de hidrocarbonetos produzidos através do *cracking* térmico. No entanto, devido a contaminações e formação de coque, tende a perder a capacidade de adsorção, que é um problema comum a todos os adsorventes. É possível, atingir valores de teor de água inferiores a 1 ppm, utilizando a alumina activada em equipamentos adequadamente dimensionados [11]. As áreas de superfície estão, normalmente entre os 250 – 350 m²/g [13].

3.3.2 Sílica Gel

A sílica gel é uma forma polimérica parcialmente desidratada, formada através do ácido silícico coloidal. As áreas de superfície, estão na gama dos 100-850 m²/g, dependendo da densidade do gel. A baixas temperaturas, a capacidade da sílica gel para adsorver a água é superior à capacidade da alumina activada e zeólitos. Contudo, para teores de humidade baixos, a capacidade dos zeólitos é superior ao da sílica gel. A temperatura de regeneração é de cerca de 150 °C, valor bastante inferior quando comparado com os zeólitos que, necessitam de temperaturas na ordem dos 350 °C para serem regenerados [12].

3.3.3 Peneiros Moleculares (zeólitos)

Estes zeólitos do tipo A (figura 14), são polímeros inorgânicos de alumínio silicatos microporosos, com estrutura cristalina, constituídos por um arranjo tridimensional de tetraedros TO₄ (SiO₄ ou Al₄⁻) ligados entre si, pelos átomos de oxigénio para formar subunidades e, finalmente, enormes redes compostas por blocos idênticos, a que se dá o nome de células unitárias [8]. De acordo com a tabela 2, os peneiros moleculares mais apropriados para processos de secagem possuem poros com tamanhos de 3Å e 4Å.

Tabela 2 - Diâmetro dos poros de diferentes peneiros moleculares com as respectivas moléculas adsorvidas [12]

Diâmetro do poro (Å)	Moléculas adsorvidas
3 – 3,8	He, Ne, Ar, CO, NH ₃ , H ₂ , O ₂ , N ₂ , H ₂ O, CO ₂
4,2	Kr, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , SO ₂ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH
5	n-C ₃ H ₈ até C ₁₈ H ₃₈ , C ₂ H ₅ Cl, ciclopropano

Para activar um zeólito, as moléculas de água são removidas através do aumento da temperatura ou sob vácuo. Isto permite deixar os átomos espacialmente intactos nas estruturas de rede interligadas, com seis aberturas (dependentes do diâmetro do poro). Estas aberturas, funcionam como peneiros, que permitem a entrada de moléculas mais pequenas na estrutura cristalina, excluindo desta forma as moléculas de tamanho superior. Assim, os peneiros moleculares quando comparados com outros adsorventes, têm a característica de serem altamente selectivos uma vez que todas as aberturas são do mesmo tamanho [12].



Figura 14 – Estrutura 3D de um peneiro molecular do tipo A [14]

3.4 Métodos de medição de água em LPG

A remoção da humidade em combustíveis, hidrocarbonetos e nas correntes de alimentação de uma refinaria é importante por várias razões. Em primeiro lugar, qualquer catalisador utilizado no *reforming* catalítico é solúvel em água através da humidade. Em segundo, muitos equipamentos e tubuladuras de uma refinaria são feitos em aço de carbono e como tal este tipo de material é susceptível de corrosão devido à humidade. Por fim, a humidade que se acumula nos produtos acabados pode prejudicar o rendimento do petróleo refinado, uma vez que sofre evaporação durante a combustão de hidrocarbonetos (consumindo calor) e reduz o poder calorífico dos produtos [15].

Os principais, ou os métodos mais comuns para se medir a humidade são:

- Temperatura do bolbo húmido;
- Percentagem de humidade relativa;
- Temperatura do ponto de orvalho

3.4.1 Temperatura do bolbo húmido

A psicrometria tem sido um método bastante utilizado na monitorização da humidade, devido principalmente à sua simplicidade e baixo custo associado. A temperatura do bolbo molhado, é medida com um termómetro cujo bolbo está coberto por uma mecha saturada de água, na qual passa uma corrente de ar para favorecer a evaporação da água. A precisão de um psicrómetro está bastante dependente da precisão dos termómetros que são utilizados. Para se obterem

medições mais precisas, os termómetros com resistências de platina são muitas vezes escolhidos. No entanto, a precisão absoluta dos termómetros tem uma relevância inferior quando comparada com a capacidade de medir com precisão a depressão do bolbo húmido, isto é, a diferença entre as medições do bolbo seco e húmido que resulta no nível de humidade. Este valor é bastante pequeno na presença de valores de humidade elevados [16].

3.4.2 Percentagem de humidade relativa

A percentagem de humidade relativa (%HR) é o mais conhecido e utilizado método para expressar o teor de vapor de água no ar. É a razão entre a fracção molar de vapor de água contido no ar e a fracção molar de vapor numa amostra de ar saturado à mesma temperatura e pressão. A humidade relativa pode ser medida com higrómetros (de cabelo, de cinta higroscópica, de algodão), ou com psicrómetros [17].

3.4.3 Método do ponto de orvalho

A temperatura do ponto de orvalho é a temperatura em que a pressão parcial do vapor de água é igual à pressão de vapor saturado. Quando é necessário obter medições do teor de humidade mais precisas, o método do ponto de orvalho é bastante utilizado em aplicações científicas e industriais. Na medição do ponto de orvalho, são utilizados equipamentos como sensores de cloreto de lítio, higrómetros de condensação e sensores de óxido de alumínio. O analisador estudado neste trabalho é um higrómetro. Para detectar teores de humidade, o sensor do higrómetro terá de ser selectivo para água e as suas propriedades internas deverão ser moduladas pelas concentrações de água. Consoante o tipo de indústria ou aplicação específica, a humidade pode ser expressa de várias formas, como por exemplo em partes por milhão em massa (PPMw) no caso de se estar a medir a humidade em líquidos com fraca miscibilidade em água [18].

3.5 Armazenagem do Propileno

O armazenamento do propileno é feito de duas maneiras distintas: em tanques cilíndricos pressurizados ou tanques esféricos. No estado líquido, o propileno pode ser armazenado em esferas a pressão atmosférica, com pressões relativas superiores a 0.17 bar e totalmente refrigerados. Para menores capacidades, o propileno pode ser armazenado à pressão atmosférica, mas em tanques esféricos completamente pressurizados (figura 15) [19]. A pressão de vapor do propileno a 38 °C é de 15.8 bar. Estes tanques são utilizados para armazenamentos com pressões superiores a 1 bar.



Figura 15 – Esferas para armazenagem de propileno totalmente pressurizadas

O propileno pode também ser armazenado abaixo do solo, em cavernas criadas a partir de poços de sal (figura 16). Uma caverna deste tipo é formada através de uma perfuração para de seguida ser injectada com água, com o objectivo de dissolver o sal para posteriormente ser transportado à superfície. Este processo pode demorar anos. Quando o volume desejado é alcançado a caverna é equipada para o armazenamento [19].

Outro tipo de cavernas utilizadas para a armazenagem do propileno são as cavernas de granite (figura 17). A localização é também subterrânea e a pressão é mantida devido aos mantos de água localizados acima das mesmas. A profundidade da caverna é um aspecto critico neste tipo de armazenamento de forma a manter o produto nas temperaturas desejadas [19].

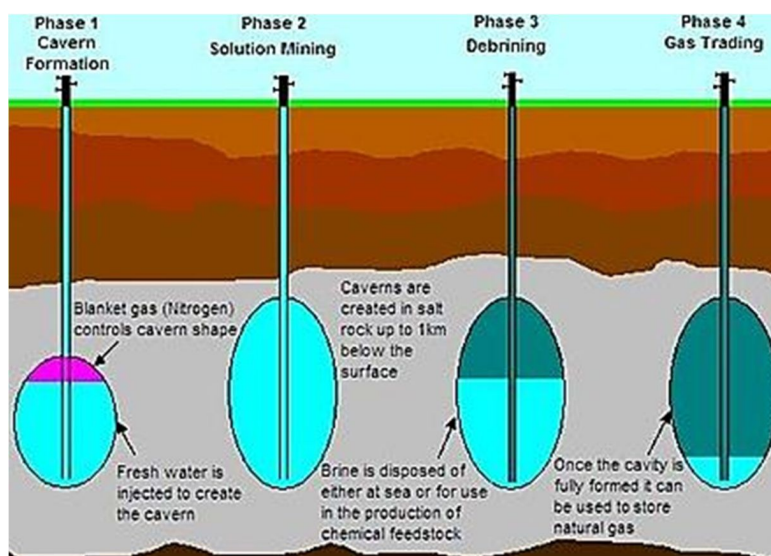


Figura 16 - Passos de construção de uma caverna para armazenagem de gás a partir de uma salmoura [20]

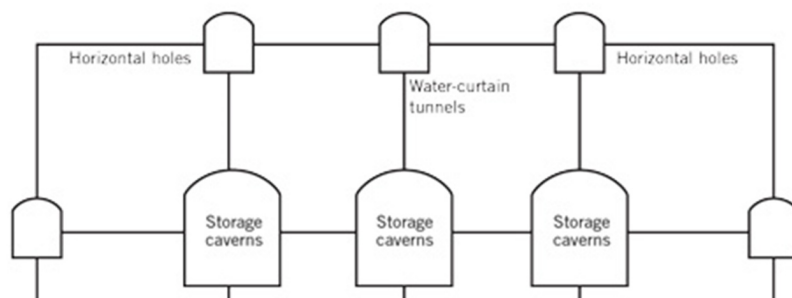


Figura 17 - Esquema de armazenamento de gás em cavernas de granito [21]

3.6 Operação dos Secadores de Propileno na Refinaria de Sines

Existem razões fundamentais que levam à necessidade de secagem da corrente de propilenos ($C_{3=}$) vindo da despropanizadora da Unidade G.C. do FCC. Assim, a corrente de $C_{3=}$ deverá ser previamente seca antes de alimentar a Unidade de Alquilação, bem como antes de ser enviada para armazenagem, de forma a garantir, no máximo, 70 ppm (%wt) de água na corrente de $C_{3=}$ tratada.

A unidade de secagem é constituída por duas torres de secagem, sendo o respectivo enchimento do leito formado por um peneiro molecular de 3Å. O caudal nominal de tratamento é de 24 ton/h de propilenos do FCC, sendo que a corrente a tratar está a uma temperatura de 38°C, saturada em água, contendo 1,5% (%wt) de água livre.

A filosofia de operação desta unidade prevê que enquanto uma das torres está em operação de secagem, a outra poderá estar em reactivação (regeneração) ou em situação de espera até se dar concluída a etapa de adsorção da primeira torre. Um ciclo completo compreende uma duração de 48 horas, distribuídas da seguinte forma por cada coluna: em secagem (adsorção) durante 24 horas, em fluxo ascendente na coluna; em reactivação durante 14 horas (que inclui 1 hora inicial de pré aquecimento do leito até 120 °C, 9 horas de posterior aumento da temperatura do leito até [210;240]°C, que deverá ser registada pelo menos nas últimas três horas deste período, em fluxo descendente na coluna (para vaporizar e remover a água depositada nos peneiros moleculares), 1 hora de arrefecimento do leito até aos 120 °C e, por fim, arrefecimento até às condições de entrada das correntes a tratar); ficando em espera durante 10 horas até ser dada por completa a etapa de secagem da outra coluna.

A operação de regeneração é realizada com o próprio produto seco (à saída dos secadores), sendo o caudal normal de regeneração de 3,5 ton/h. Durante uma hora, o aquecimento da corrente regeneradora é feito com um vaporizador vertical, sendo a temperatura do gás à saída,

de 135 °C. Portanto, ao longo de uma hora, o gás irá provocar, essencialmente o deslocamento do líquido no leito e o aquecimento progressivo do leito a regenerar.

Os propilenos alimentados aos secadores, saturados em água (geralmente com 1,5% de água livre), entram previamente num coalescedor, onde a água livre é decantada para uma bota, através de elementos internos filtrantes. A água desta bota é normalmente enviada sob controlo de nível local para o subcolector da linha da *flare*.



Figura 18 – Secador A de propileno da refinaria de Sines

4

Métodos e Materiais

Neste capítulo apresentam-se os testes estatísticos e métodos analíticos a utilizar no âmbito do estudo aos secadores de propilenos.

4.1 Métodos

4.1.2 Métodos estatísticos

Diagrama de Causa-e-Efeito

Uma vez identificado um problema que mereça um estudo mais profundo, devem ser analisadas as causas potenciais que o podem originar. O Diagrama de Causa-e-Efeito, desenvolvido por Kaoru Ishikawa em 1943, procura relacionar graficamente as causas com os efeitos (problemas) que as mesmas produzem. A construção deste diagrama passa habitualmente por: definir claramente o problema; identificar as causas do problema; seleccionar as causas mais prováveis; definir e implementar acções correctivas e avaliar a eficácia das acções implementadas [22].

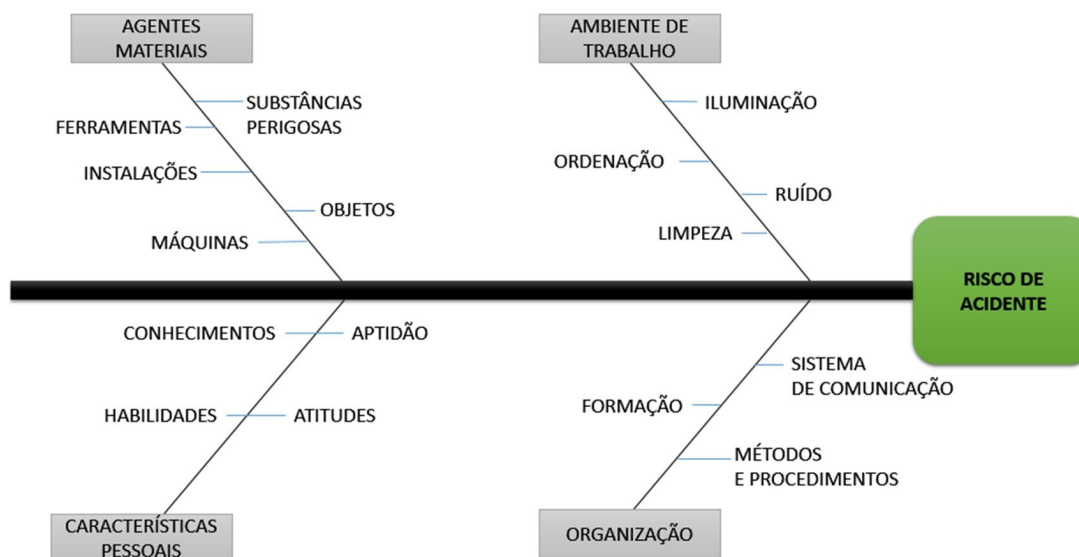


Figura 19 - Exemplo de um Diagrama de Causa-e-Efeito [23]

Diagrama de Pareto

Esta ferramenta básica da qualidade baseia-se no princípio de Pareto, desenvolvido pelo economista italiano Vilfredo Pareto (1848-1923). O Diagrama de Pareto corresponde a um gráfico de frequências e ilustra a contribuição relativa de cada causa para o problema em análise. É assim possível visualizar facilmente quais são as causas mais determinantes na ocorrência de um determinado problema, o que permite estabelecer prioridades de actuação, evitando, por esta via, o desperdício de esforços no combate a causas que não têm grande expressão na manifestação do problema [22].

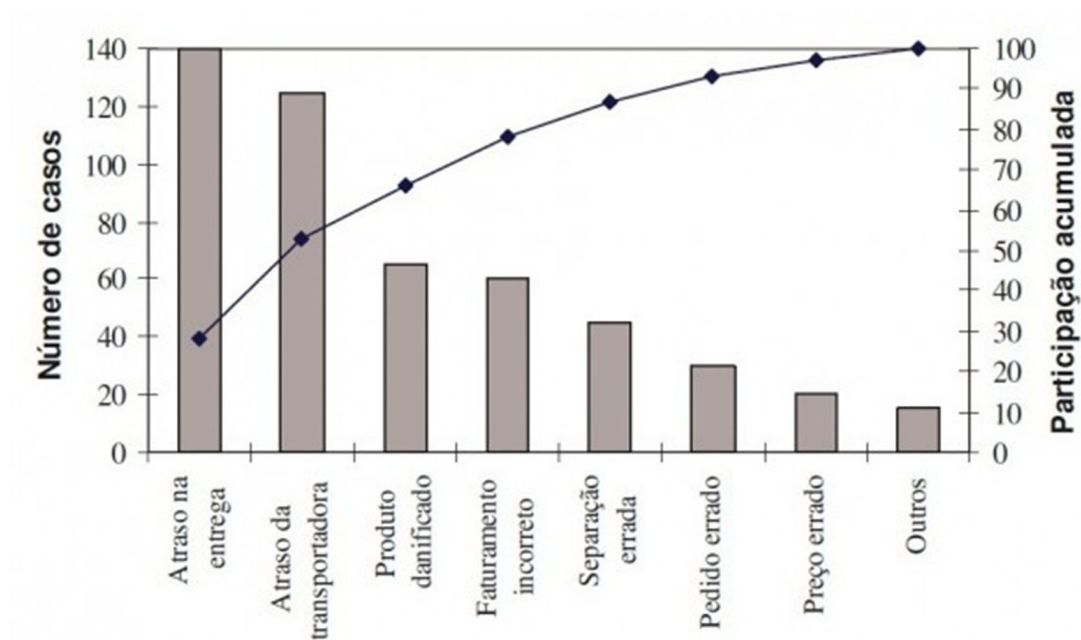


Figura 20 - Exemplo de um diagrama de Pareto [24]

4.1.3 Métodos analíticos

De forma a avaliar os parâmetros pretendidos, é necessário proceder-se à análise das amostras recolhidas de forma a determinar:

- ✓ A quantidade de H_2O ;
- ✓ A quantidade de mercaptanos;
- ✓ A quantidade de amónia.

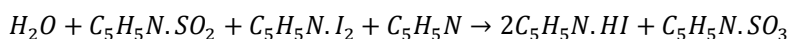
Para tal recorre-se a métodos analíticos de análise instrumental, como a titulação de Karl-Fischer e os tubos de detecção de gases, ambos aplicados a este estudo.

Titulação de Karl-Fischer

Para além da determinação de pH ou titulações ácido-base, a determinação do teor de água é um dos métodos mais utilizados a nível mundial. A titulação de Karl-Fischer, é um método específico, que determina a quantidade de água total de uma amostra, caso não ocorram reacções secundárias que possam interferir nos resultados finais. Esta titulação pode ser realizada através de dois métodos distintos: volumétrico e colométrico. No primeiro, a determinação de água tem como base, a quantidade (volume) de reagente utilizado para reagir com a água. Este reagente é adicionado até toda a água ser removida da amostra. No segundo, o reagente e o solvente são colocados no vaso de titulação. Quando uma amostra é colocada e dissolvida no vaso de titulação, o reagente é libertado por indução de uma corrente eléctrica. A quantidade de corrente necessária para que toda a água reaja será também a quantidade de água presente na amostra.

A determinação de água em produtos petroquímicos, nomeadamente em hidrocarbonetos, é relativamente simples uma vez que são produtos que normalmente contêm quantidades reduzidas de água e como tal o método colométrico é o mais utilizado [25]. No entanto, não foram encontrados estudos para a determinação da concentração de água no propileno através de uma titulação de KF volumétrica ou colométrica. O método a ser estudado neste trabalho (figura 21) é volumétrico (ASTM E700), e já não é possível ser encontrado, uma vez que foi removido pela ASTM. As reacções fundamentais deste método são [26]:

Equação 1 - Equações fundamentais do método E700



No final da titulação, a humidade é obtida em ppm (%wt) através da fórmula [26]:

Equação 2 - Fórmula da humidade obtida pelo método ASTM E700

$$ppm_{H_2O}(\%wt) = \frac{C_{KF} * V_{KF}}{P_{Amostra}} * 1000$$

Sendo,

C_{KF} = Concentração do reagente de KF (mg H_2O / mL)

V_{KF} = Volume gasto de reagente de KF (mL)

$P_{Amostra}$ = Peso gasto de amostra (g)

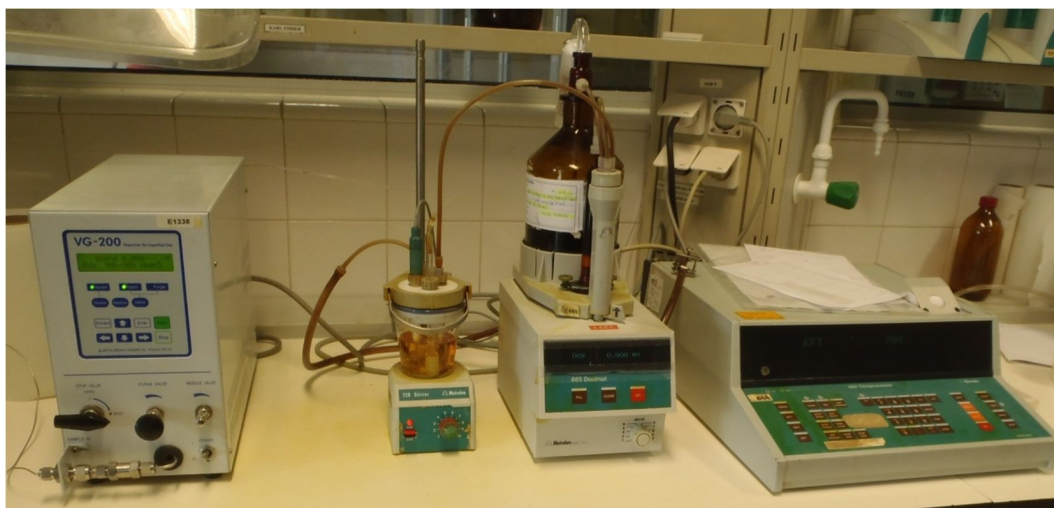


Figura 21 – Titulação de Karl Fischer através do método ASTM E700

Os ensaios das amostras recolhidas foram realizados seguindo os procedimentos utilizados pela área da Cromatografia do laboratório da Refinaria de Sines:

- i. Tratamento da garrafa de amostragem, durante 2 horas com a passagem de ar quente no dia anterior à realização dos ensaios;
- ii. Recolha da amostra de propileno para uma garrafa de aço inoxidável a ser enviada para o laboratório;
- iii. Realização dos testes com tubos de detecção para determinar a concentração de mercaptanos e amónia;
- iv. Quando concluídos os testes com os tubos de detecção, é feita a pesagem da amostra antes de se efectuar qualquer ensaio de KF;
- v. Condicionamento do vaso de titulação até estabilizar, isto é, remover qualquer tipo de humidade que possa interferir nos resultados;
- vi. Após o condicionamento, dar início à titulação de KF durante 1h e 30 minutos;

- vii. Quando a titulação terminar, voltar a pesar a garrafa para determinar a quantidade de amostra utilizada no ensaio;
- viii. Inserir o valor de amostra utilizada no equipamento de KF, para determinar a quantidade de água presente na amostra seguindo a equação 2.

Materiais utilizados:

- Garrafa pressurizada de aço inoxidável com capacidade de 1,6 L;
- Reagente comercial de KF (1 mL = 5 mg H₂O);
- Metanol seco (máx. 0,005% H₂O);
- Vaporizador para LPG.

Tubos de detecção

Hoje em dia, os tubos de detecção são uma das técnicas clássicas para analisar e quantificar gases numa dada amostra. De uma forma simples, são tubos de ensaio que contêm um preparado de compostos químicos que reagem com a substância que se pretende medir através de uma mudança de cor (colometria). Para alcançar o tempo médio de vida destes tubos (2 anos), as pontas são fundidas em ambas as extremidades. Assim os tubos contêm um sistema inerte de forma a que os reagentes no interior se mantenham na forma natural até que surja alguma medição. A maior parte deste tipo de tubos tem uma escala, isto é, qualquer comprimento de mancha (de cor distinta) deve ser uma indicação da concentração da substância a medir [27]. Na figura 22 está representado um exemplo de um tubo de detecção.

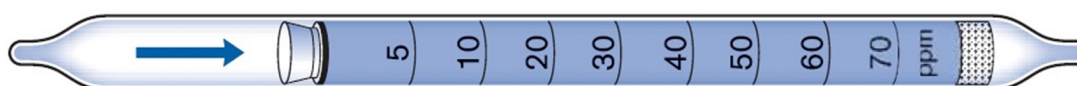


Figura 22 – Exemplo de um tubo de detecção [27]

O sistema de medição consiste num tubo de detecção e uma bomba apropriada (figura 23). Cada tubo contém um sistema de reagentes bastante sensível, que traduz leituras correctas quando as características técnicas da bomba detectora de gás correspondem de uma forma precisa com as reacções cinéticas do sistema reagente no tubo. Portanto, uma bomba detectora de gás, que transmite o volume correto deve também puxar a amostra através do tubo de detecção à taxa adequada. Estes requisitos são referenciados como normas de tubos de detecção a nível nacional

e internacional que requerem ou recomendam que os tubos de detecção sejam usados com uma bomba do mesmo fabricante.



Figura 23 - Exemplo de uma bomba detectora de gás [27]

Devido ao método ASTM E700, prever a interferência de mercaptanos e compostos de azoto, foram verificadas as quantidades destas duas substâncias, através do método de tubos de detecção já mencionados neste capítulo seguindo, o procedimento descrito:

- i. Injecção da amostra de propileno para um saco de tedlar;
- ii. Conectar o tubo de detecção pretendido no saco de tedlar;
- iii. A duração de cada ensaio está de acordo com as tabelas 3 e 4;
- iv. Dividir o resultado obtido pelo número de bombadas efectuadas.

Materiais utilizados:

- Sacos de tedlar;
- Tubos de detecção de etilo mercaptanos e respectiva bomba detectora de gás;
- Tubos de detecção de amónia e respectiva bomba detectora de gás.

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de tubos de detecção com vista a determinar a quantidade de amónia e mercaptanos nas amostras de propileno:

- 1) *Ethyl Mercaptan Detector Tube*, ilustrado na figura 24
- 2) *Ammonia Detector Tube*, ilustrado na figura 25

Tabela 3 - Especificação dos tubos de detecção para mercaptanos

Intervalo de Medição	0.5 – 30 ppm
Número de bombadas	1
Tempo de Amostragem	1.5 minutos por bombada
Mudança de cor	Amarelo para Vermelho
Reacção	$C_2H_5SH + HgCl_2 \rightarrow C_2H_5SHCl + HCl$ $HCl + Base \rightarrow Cloretos$



Figura 24 – Ensaio para a determinação da quantidade de mercaptanos

Tabela 4 - Especificação dos tubos de detecção para amónia

Intervalo de Medição	01 – 20 ppm
Número de bombadas	1
Tempo de Amostragem	1 minuto por bombada
Mudança de cor	Roxo pálido para Amarelo pálido
Reacção	$2NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$



Figura 25 – Ensaio para a determinação da quantidade de amónia

Causas processuais da humidade no propileno

5.1 Introdução

As fontes de água numa refinaria, têm origem, maioritariamente em processos de destilação, águas de lavagem, tratamento com aminas e lavagens com soda caustica. As unidades do FCC, hidrosulfuração e hidrocraqueamento geram também elas, quantidades significativas de água [28].

Neste capítulo, serão abordadas as variáveis processuais e de operação dos secadores com o objectivo de se identificarem as causas potenciais que levam a que a concentração de água no propileno esteja fora de especificação, bem como a metodologia aplicada e os resultados obtidos.

5.2 Metodologia

No âmbito deste estudo e com o objectivo de se estudarem as possíveis problemáticas relacionadas com o processo de produção de propileno tiveram-se em conta as seguintes variáveis:

1) Carga ao FCC

Como foi referido, a unidade do FCC é uma fonte significativa de água numa refinaria. Tiveram-se em consideração, as cargas em excesso ao FCC e também as paragens da unidade, uma vez que podem causar excessos de água nas unidades a jusante (devido a arrastamentos) e consequente contaminação no propileno para armazenagem.

2) Caudal de LPG na unidade de aminas

Como já foi falado no capítulo 3, o tratamento do H_2S e CO_2 numa refinaria é normalmente feito com soluções aquosas de aminas. Na tabela 5, encontram-se as principais propriedades de cada amina utilizada para o tratamento, neste tipo de unidade.

Tabela 5 - Concentração das várias aminas utilizadas numa refinaria. (Adaptado de “Selecting Amines for Sweetening Units” [29])

Amina	Concentração em solução (% wt)
MEA	15-20
DEA	25-35
MDEA	20-50

A amina utilizada pela refinaria de Sines é a DEA, ou seja, a solução aquosa é composta pelo menos com 65% de água. Caudais excessivos nesta unidade podem traduzir-se em água em excesso que não será removida nos equipamentos destinados para o efeito.

3) Caudal de LPG na unidade da MEROX

Entre os vários métodos para remover compostos de enxofre, a lavagem com soluções aquosas de soda cáustica são os mais utilizados numa refinaria. Estas soluções, são normalmente constituídas por 5-15 w% de soda (para mercaptanos com altos pontos de ebulição, a concentração de soda poderá ser de 15-20 w%) [30]. Assim, o caudal de LPG nesta unidade foi estudado pelas mesmas razões do tratamento com aminas.

4) Caudal de propileno no coalescedor com bota à entrada dos secadores

Um coalescedor é um equipamento usado para separar e consolidar diferentes componentes de uma mistura (geralmente uma emulsão líquida). Este processo conhecido como coalescência, é extensivamente utilizado nas indústrias de petróleo e refinação para separar e remover a humidade de misturas em combustíveis. A água é separada de uma mistura através de uma série de deflectores. Caudais superiores ao dimensionado, provocam excessos de água no coalescedor, ou seja, haverá água que não foi removida a contaminar o propileno na linha de entrada dos secadores.

5) Temperaturas de Regeneração dos secadores

A temperatura para que ocorra a regeneração do leito (desorção) é fundamental. Caso não se atinjam as temperaturas requeridas, em função do adsorvente utilizado, os leitos poderão permanecer saturados e como tal, não vão ter a mesma capacidade para adsorver a água na operação de secagem seguinte produzindo assim propileno com concentrações de água fora de

especificação. Neste estudo foram avaliadas as duas últimas regenerações, com base na data da recolha de amostra.

Depois de consultar as folhas de especificação das unidades em estudo, foram verificados os valores de projecto, tendo-se obtido a tabela 6:

Tabela 6 – Valores utilizados como referência no estudo das possíveis problemáticas processuais

Variável	Valor de projecto
Carga ao FCC	276 m ³ /h
Q _{LPG} (Aminas)	75,5 m ³ /h
Q _{LPG} (MEROX)	88 m ³ /h
Q _{C₃H₆} (Decantador)	28,4 m ³ /h
T _{Regeneração}	[210-240]°C

Teve-se também em consideração o factor da humidade média do ambiente de cada dia de amostragem, com o objectivo de tentar perceber o impacto desta variável externa quando comparada com as condições processuais. O valor mínimo considerado foi de 65%, isto porque em amostras de rotina durante o estágio, obtiveram-se resultados de concentração de água no propileno superior a 70 ppm (% wt) quando a humidade média desse dia foi deste valor.

Assim, tiveram-se em conta os seguintes pressupostos:

- Todos os valores de carga e caudais superiores aos valores de referência, poderão causar excessos na concentração de água no propileno;
- Após a paragem do FCC, podem surgir arrastamentos de água, que terão consequências nas unidades a jusante;
- Todos os valores de temperatura inferiores aos de referência, poderão causar excessos na concentração de água no propileno devido a regenerações defeituosas, que provocam a saturação dos leitos;
- A precipitação e a humidade média ambiente superior a 65%, poderão causar interferências na recolha da amostra do propileno.

Na figura 26, está representado o circuito do LPG na refinaria de Sines, antes de chegar aos secadores de propileno e butano.

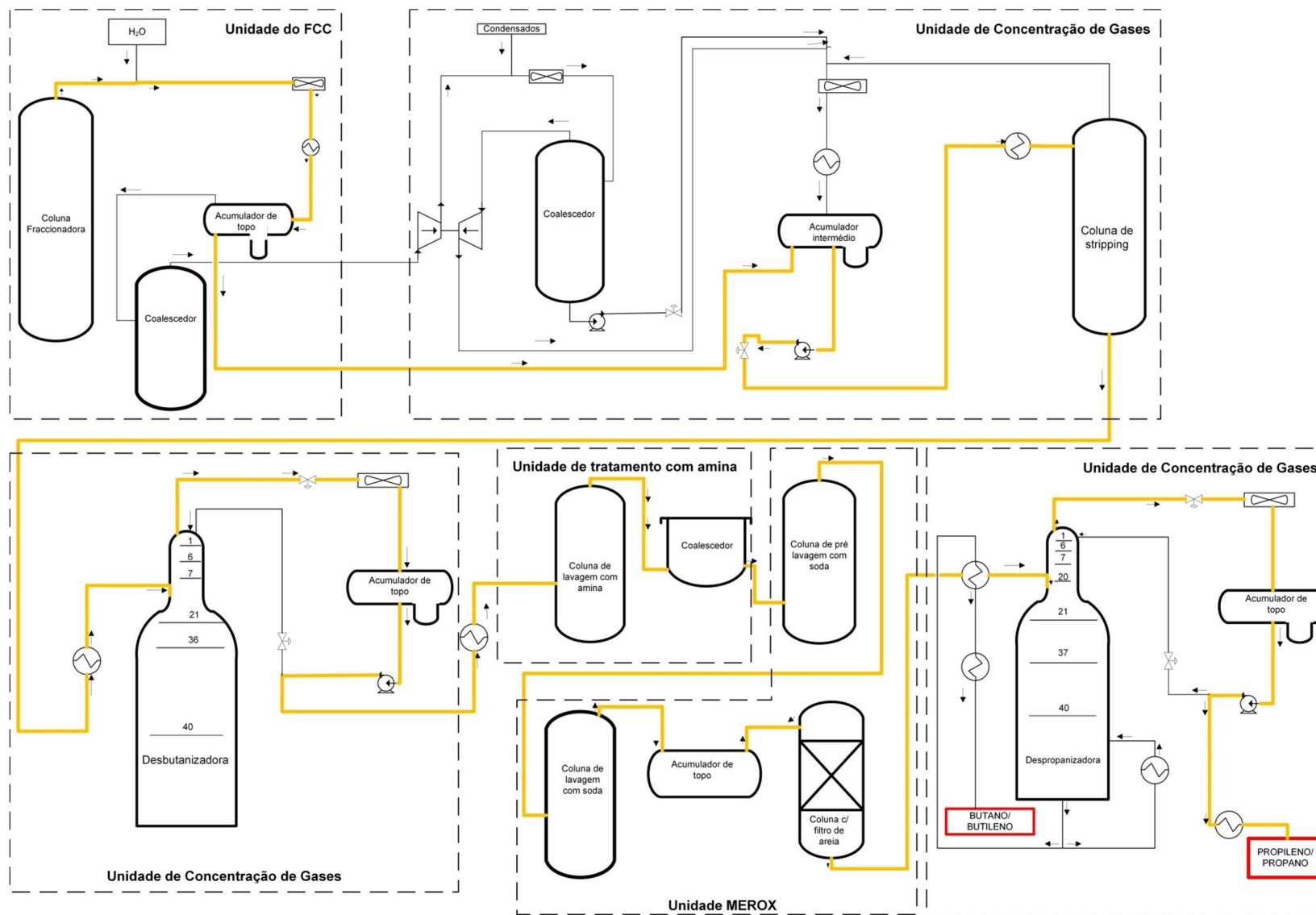


Figura 26 – Circuito do LPG na refinaria de Sines

De seguida, realizou-se um levantamento ao histórico de análises rotineiras da concentração de água no propileno entre Setembro de 2013 e Novembro de 2015, tendo-se obtido a informação apresentada na tabela 7:

Tabela 7 – Número de amostras conformes e não conformes estudadas

	Número de amostras	Média (ppm %wt)
Conforme	241	13
Não conforme	63	180
TOTAL	304	70

Com o auxílio da ferramenta Aspen® Process Explorer® analisaram-se todos os pontos com base nas possíveis causas e respectivos valores de referência. As figuras 27 a 34 mostram graficamente as várias causas em estudo e exemplificam o que foi considerado como bem e mal.

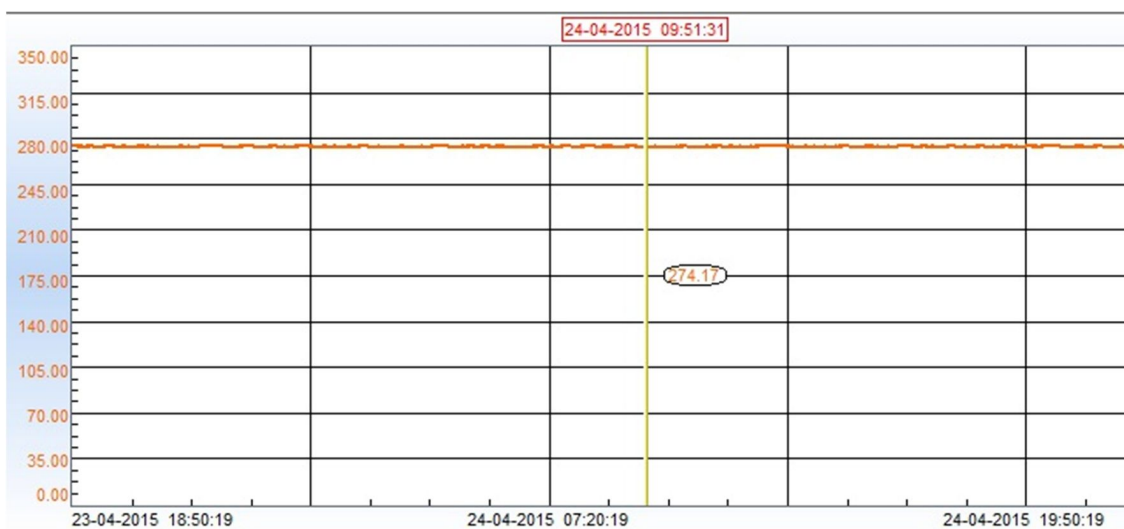


Figura 27 – Exemplo de valores de carga alimentadas ao FCC de acordo com o valor de projecto.

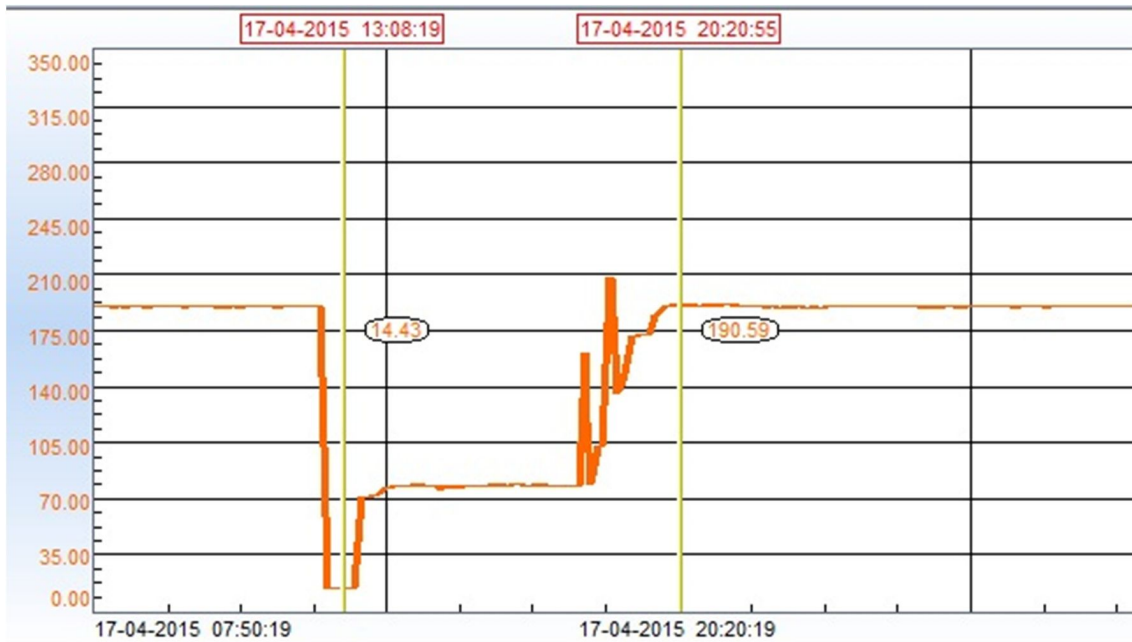


Figura 28 – Exemplo de uma paragem do FCC

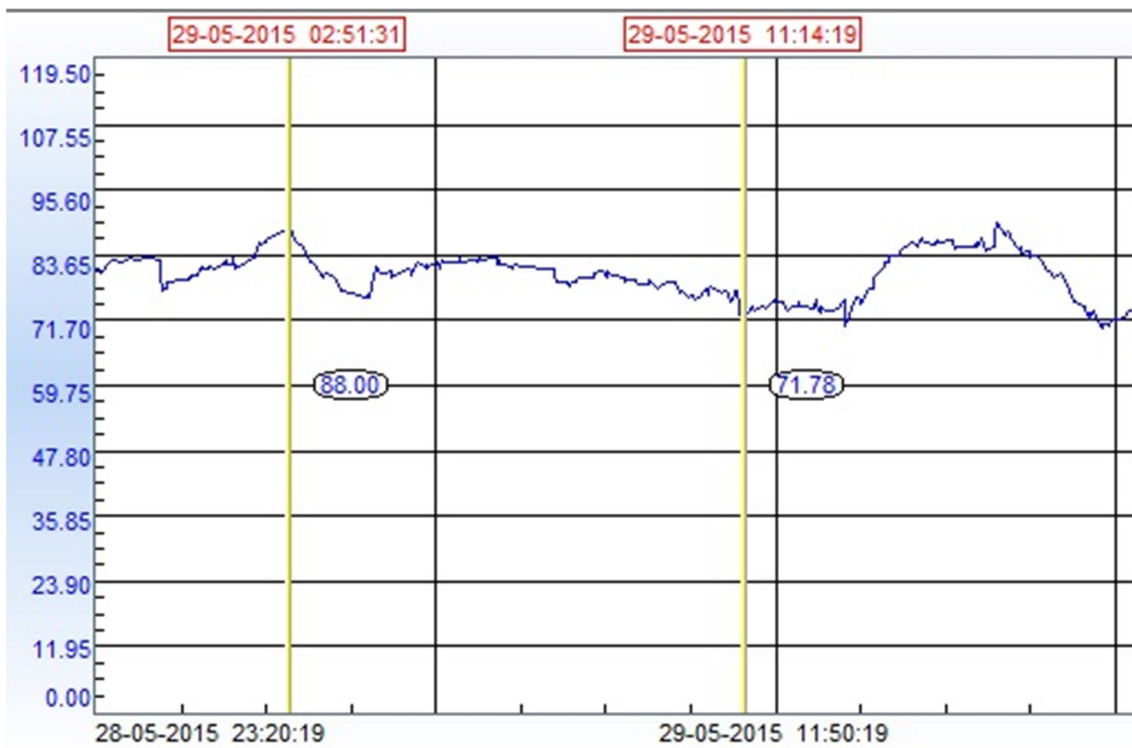


Figura 29 – Caudais de LPG na unidade de tratamento com amina

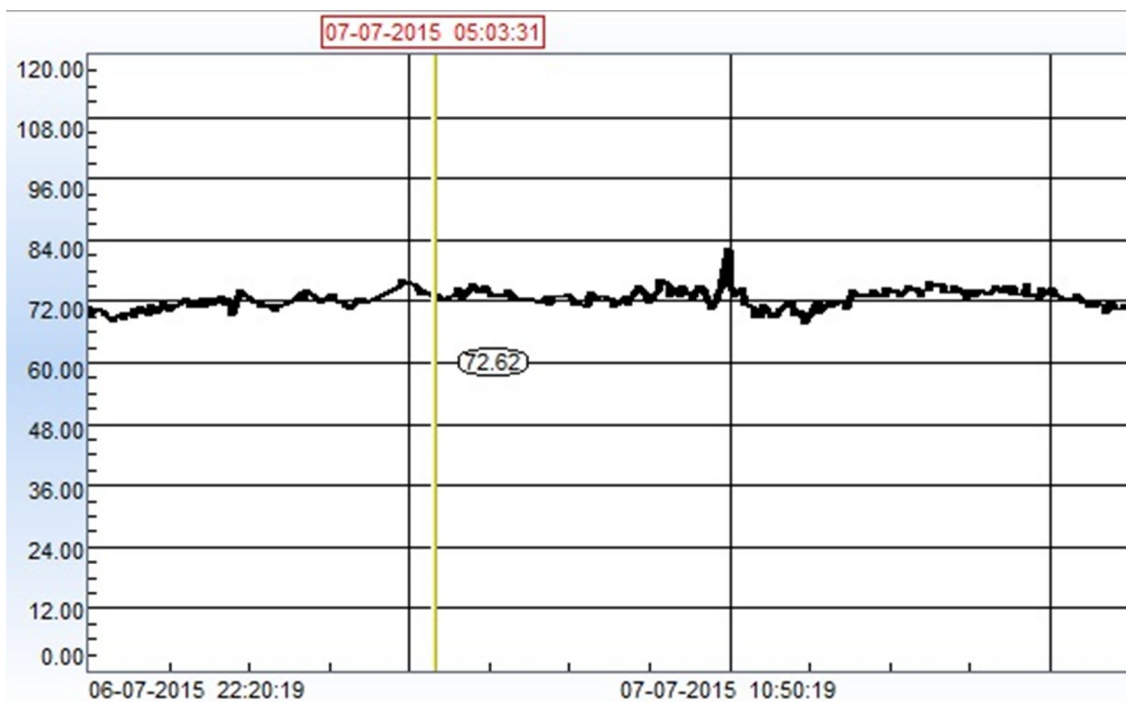


Figura 30 - Caudal de LPG na unidade MEROX

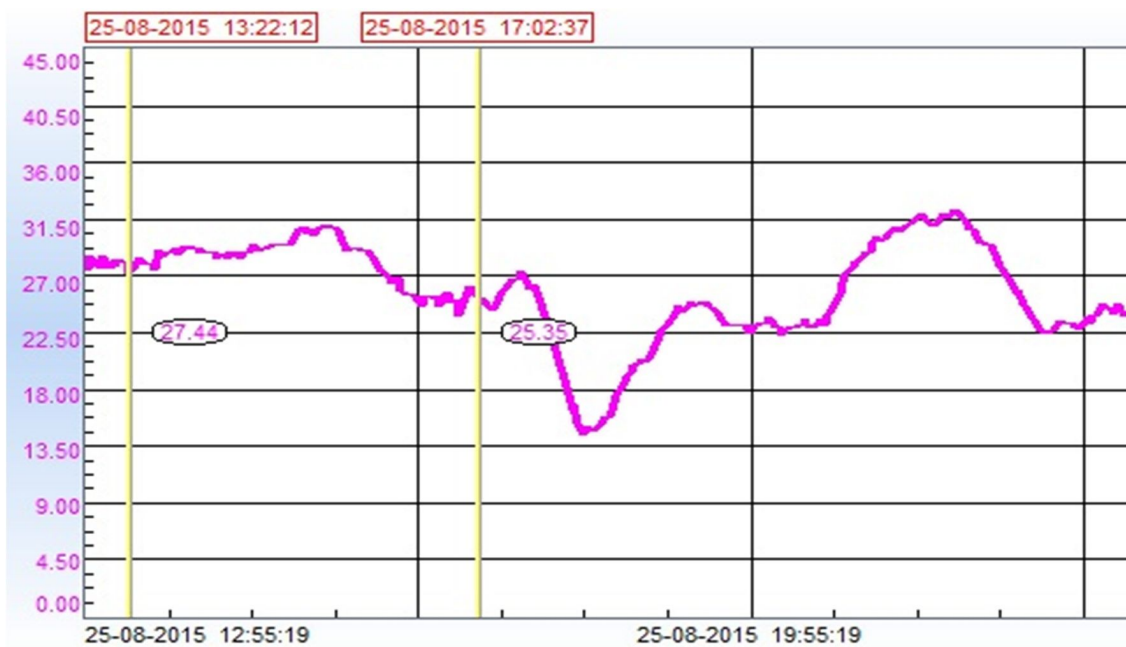


Figura 31 – Caudal de propileno à entrada do coalescedor com bota

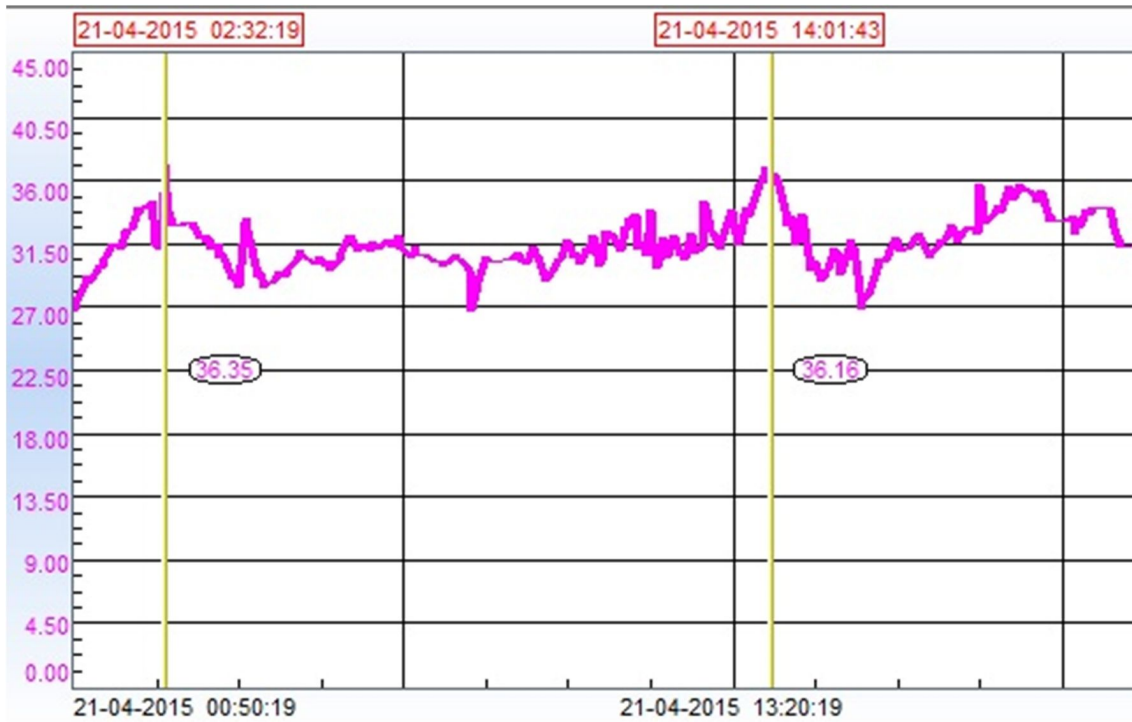


Figura 32 – Caudal de propileno em excesso, relativamente ao valor de projecto, à entrada do coalescedor com bota

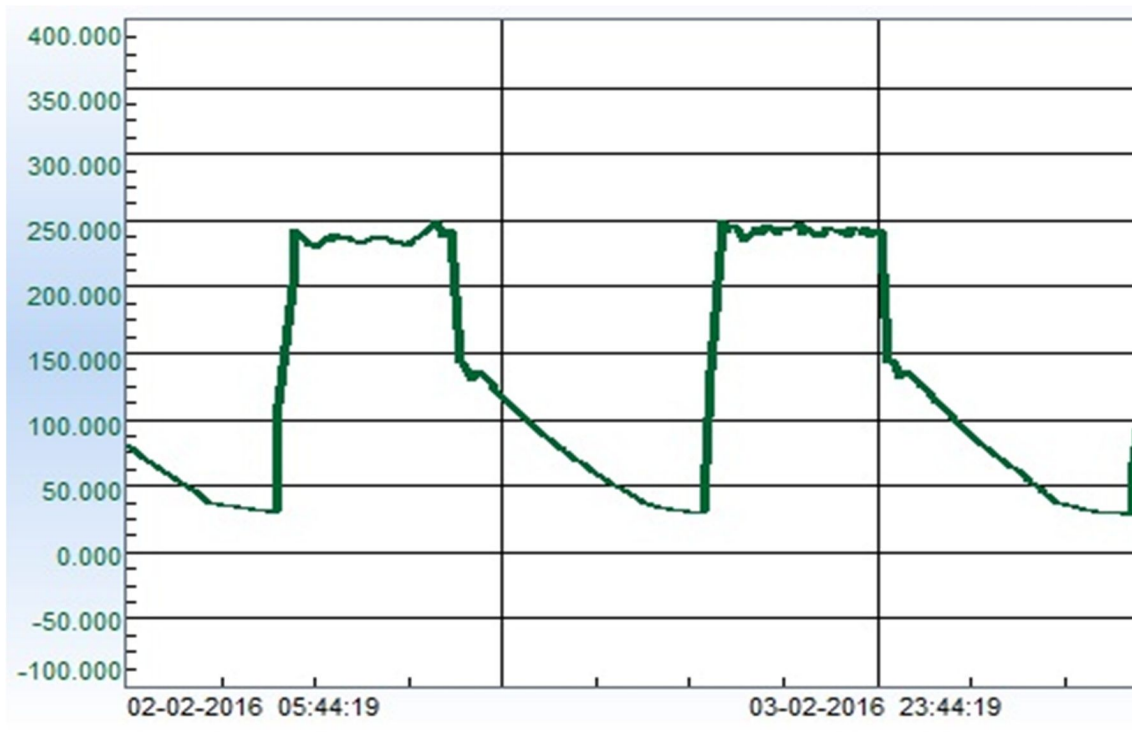


Figura 33 – Temperatura de regeneração: exemplo de regenerações bem efectuadas

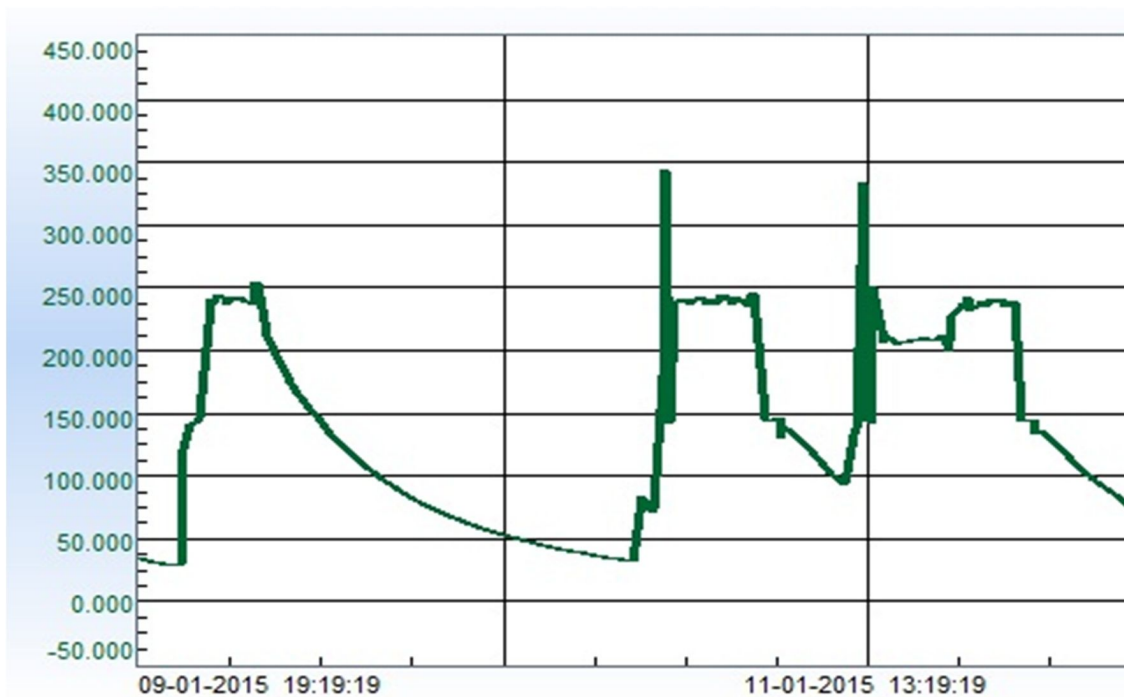


Figura 34 – Temperatura de regeneração: exemplo regenerações mal efectuadas

Após esta análise, verificaram-se os resultados apresentados na tabela 8.

Com base nas percentagens relativas, calculou-se a linha cumulativa para se proceder à construção dos diagramas de Pareto.

Tabela 8 – Percentagem relativa das possíveis causas nas amostras conformes e não conformes

	Causas	Percentagem Relativa
Amostras Conformes	Carga FCC	13%
	Aminas	15%
	MEROX	0%
	Decantador	16%
	Regeneração	9%
	Regeneração anterior	5%
	Humidade (>65%)	34%
	Precipitação	9%
Amostras não conformes	Carga FCC	6%
	Aminas	25%
	MEROX	0%
	Decantador	21%
	Regeneração	4%
	Regeneração anterior	3%
	Humidade (>65%)	29%
	Precipitação	12%

5.3 Resultados e Discussão

Começou-se por analisar o histórico de pontos não conformes, ou seja, todas as amostras que após análise em laboratório, apresentaram resultados com concentrações de água no propileno superiores a 70 ppm (% wt). De referir, que os valores de humidade e o número de vezes em que ocorreu precipitação foram estudadas juntamente com as causas no processo, para se tentar perceber, de uma forma mais clara o impacto destas comparativamente às possíveis causas processuais.

Como se pode observar pelo diagrama de Pareto da figura 35, cerca de 80% dos valores não conformes, surgiram devido a dias com humidade atmosférica superior a 65%, carga e paragens (maioritariamente) do FCC e caudais excessivos de LPG na unidade de aminas e no decantador com bota (AL-V-72) à entrada dos secadores.

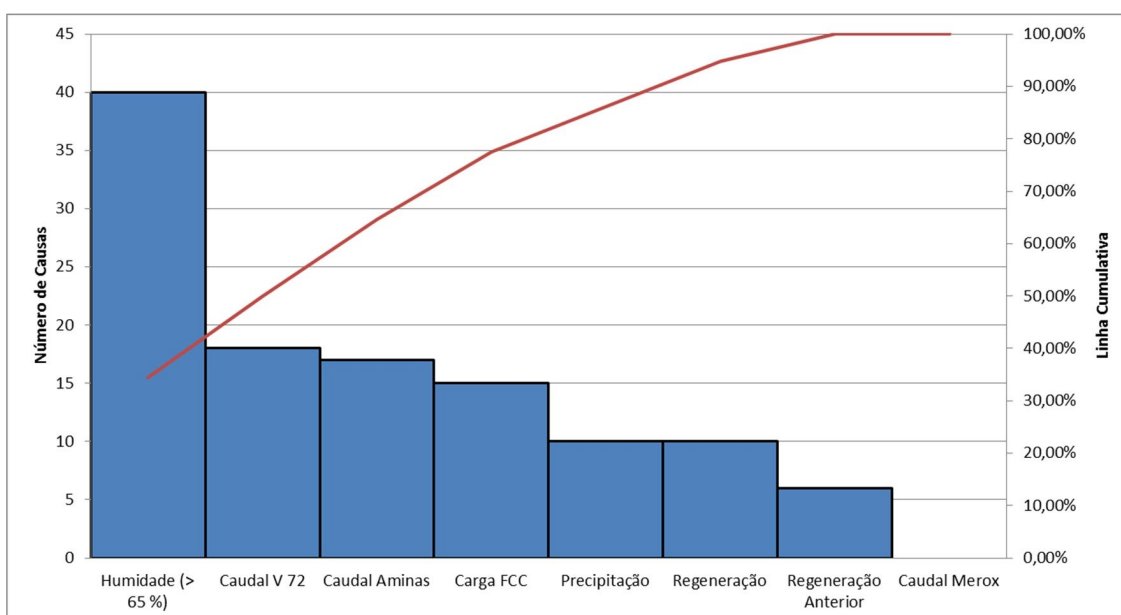


Figura 35 - Diagrama de Pareto: possíveis causas processuais com base no histórico de amostras não conformes

De forma análoga, verificaram-se as possíveis problemáticas processuais em todos os resultados de amostras conformes. Através do diagrama de Pareto da figura 36, é possível observar que cerca de 75% dos valores conformes surgiram novamente em dias com uma humidade atmosférica superior a 65% e com caudais excessivos na unidade de aminas e no decantador com bota.

De forma a comparar os dois conjuntos de amostras, verificou-se que a soma das percentagens relativas ao FCC, AB e V72 para as amostras não conformes e conformes são de 43% e 51%

respectivamente. Logo, não é possível concluir que alguma destas causas possa estar directamente relacionada com o excesso de concentração de água no propileno.

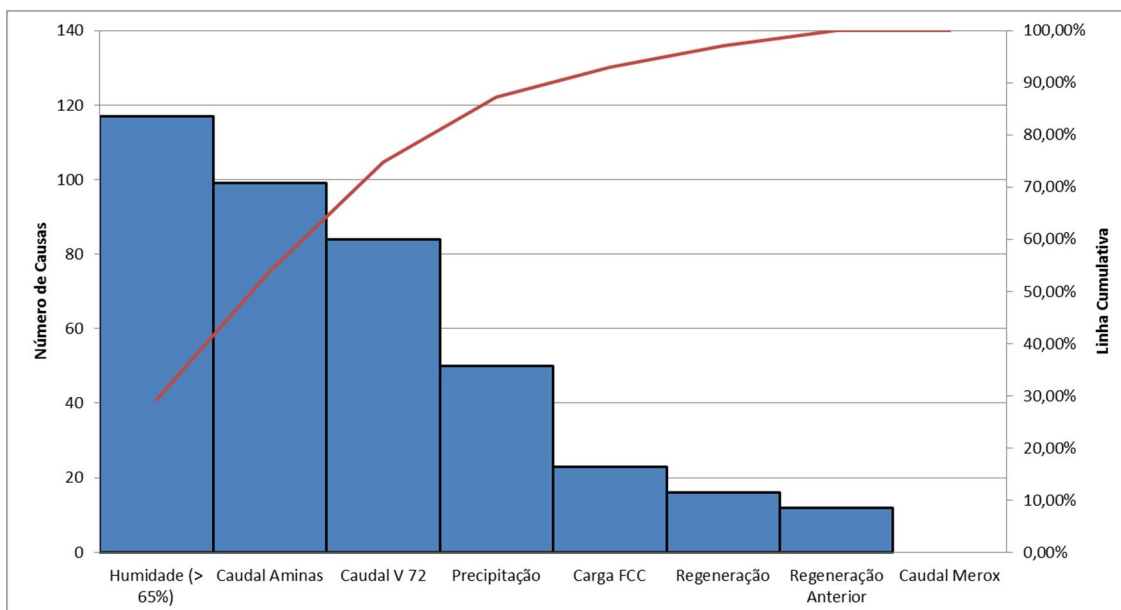


Figura 36 - Diagrama de Pareto: possíveis causas processuais com base no histórico de amostras conformes

Assim, com base nestas análises, foi possível concluir que estamos na presença de um processo robusto, que, apesar de sugerir uma elevada variabilidade de causas, apresenta resultados bastante idênticos para os valores de propileno conformes e não conformes.

5.3.1 Análise de Sensibilidade ao Processo

Uma vez que os resultados relativos às possíveis causas processuais se apresentaram bastante semelhantes, realizou-se uma análise de sensibilidade para tentar perceber se, com valores de referência mais rigorosos, seria possível identificar alguma causa como a verdadeira problemática para este estudo. Assim, com base nos resultados anteriormente discutidos, foi avaliada a influência das variáveis apresentadas na tabela 9:

Tabela 9 - Valores utilizados como referência no estudo de sensibilidade das possíveis problemáticas processuais

Variável	Valor de referência
Humidade	80%
Q_{LPG} (Aminas)	80 m ³ /h
Q_{C₃H₆} (Decantador)	32 m ³ /h
T_{Regeneração}	200 °C

Análise de sensibilidade à humidade

A partir dos diagramas de Pareto apresentados nas figuras 37 e 38, verifica-se que a percentagem relativa da humidade é cerca de 16% nos dois conjuntos de amostras. Um decréscimo significativo quando comparado com os digramas das figuras 35 e 36. No entanto, é importante referir que o valor de humidade considerado (superior a 80%), é pouco conservador uma vez que entre 2013 e 2015 a humidade atmosférica média do município de Sines foi de cerca de 67% [31].

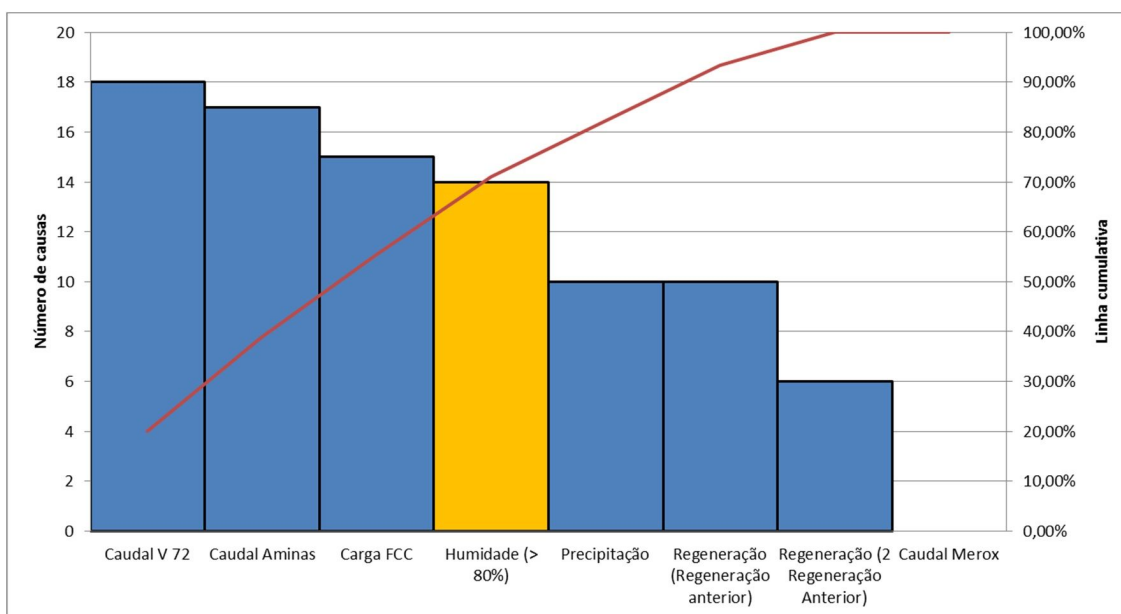


Figura 37 – Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade à humidade nas amostras não conformes.

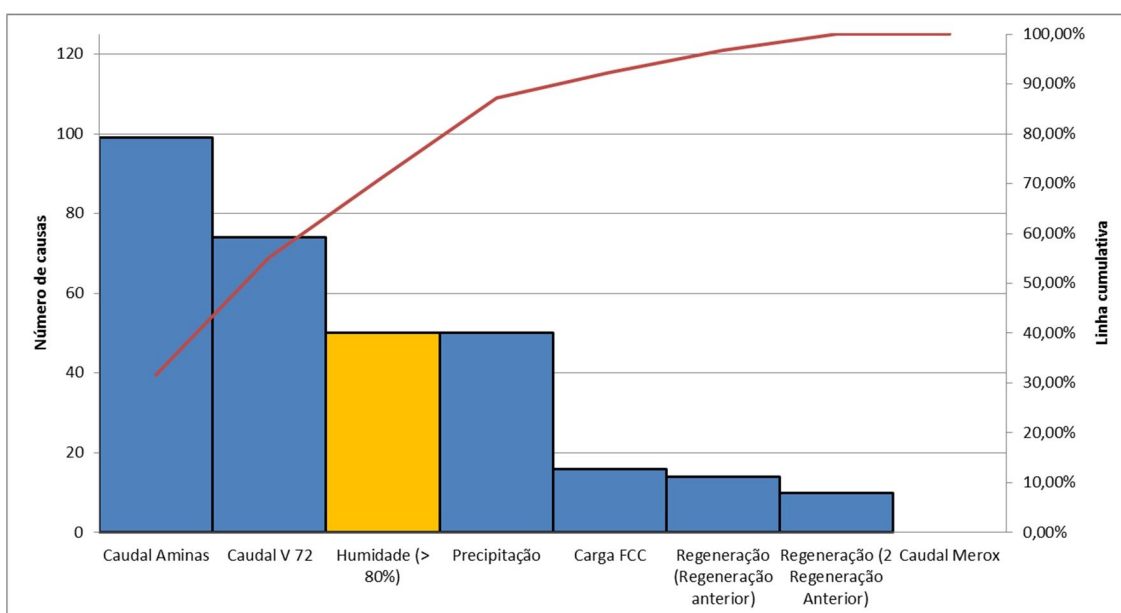


Figura 38 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade à humidade nas amostras conformes.

Análise de sensibilidade às temperaturas de regeneração

Através desta análise, foi possível verificar pelos diagramas de Pareto das figuras 39 e 40, um decréscimo pouco significativo comparativamente à análise inicial, do número de causas, correspondente às regenerações dos leitos. Isto significa, que de uma forma geral, as regenerações têm sido efectuadas com sucesso, pois, caso não se garantisse uma temperatura de regeneração mínima de 200 °C (mínimo necessário para desorver a água dos peneiros moleculares), muito provavelmente não seria possível garantir regenerações eficientes.

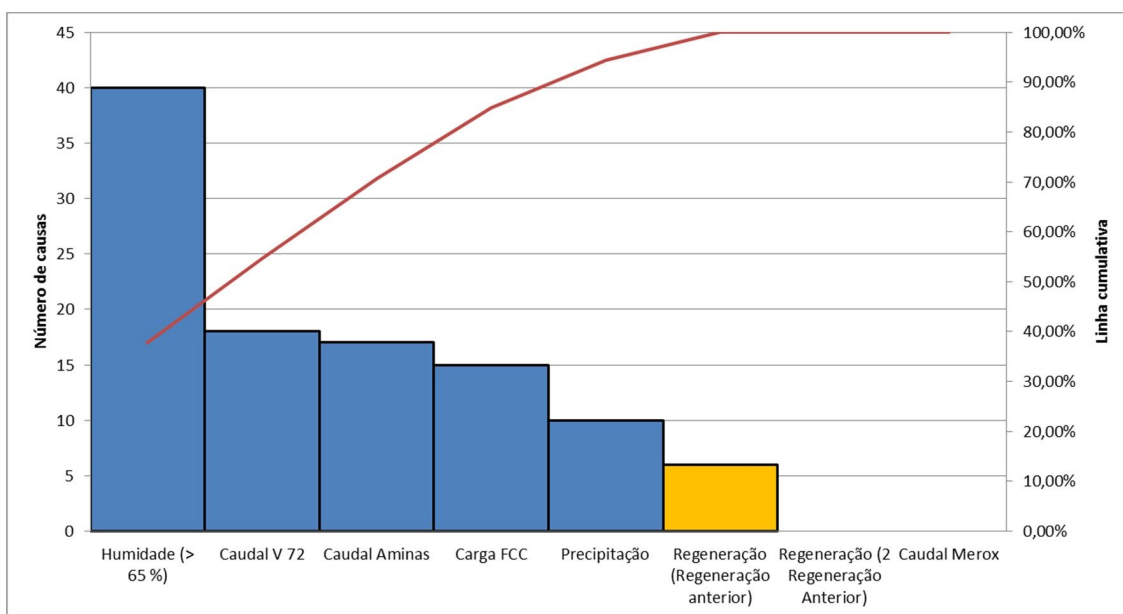


Figura 39 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade às temperaturas de regeneração nas amostras não conformes.

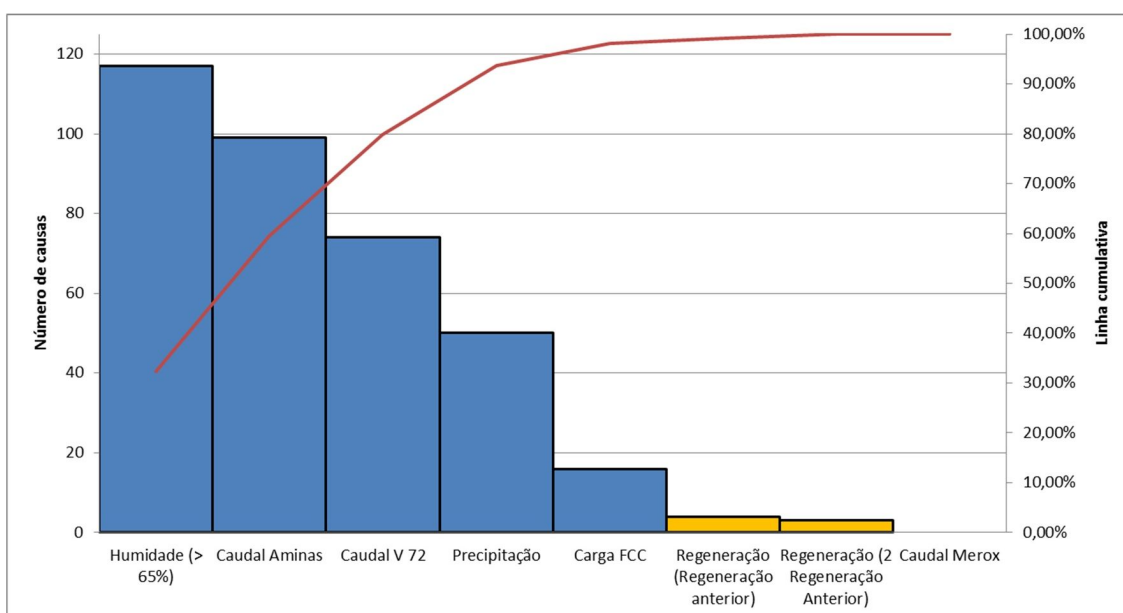


Figura 40 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade às temperaturas de regeneração nas amostras conformes.

Análise de sensibilidade ao caudal de LPG na unidade de aminas

Pelas figuras 41 e 42, verifica-se que, com um valor do caudal de LPG na unidade de tratamento com amina acima do valor de projecto, a percentagem relativa das amostras não conformes e conformes é cerca de 8% e 12% respectivamente. O aumento de caudais nesta unidade, podem ser justificados pela necessidade pontual, de aumentar a produção, contudo, não apresentam nenhuma relação directa para a existência de produto não conforme.

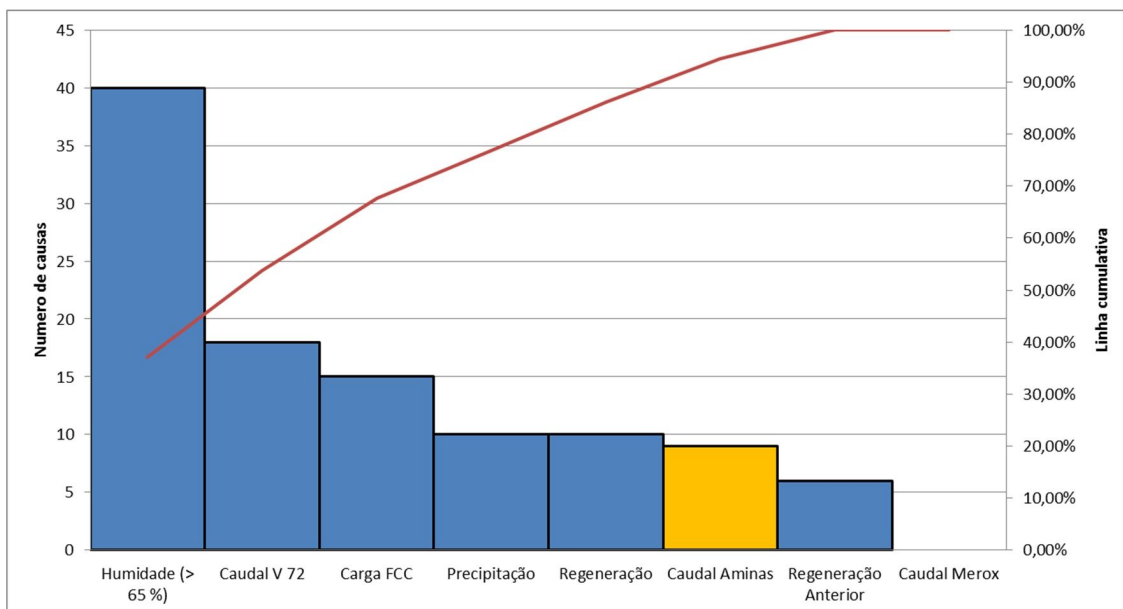


Figura 41 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade ao caudal de LPG na unidade de aminas nas amostras não conformes.

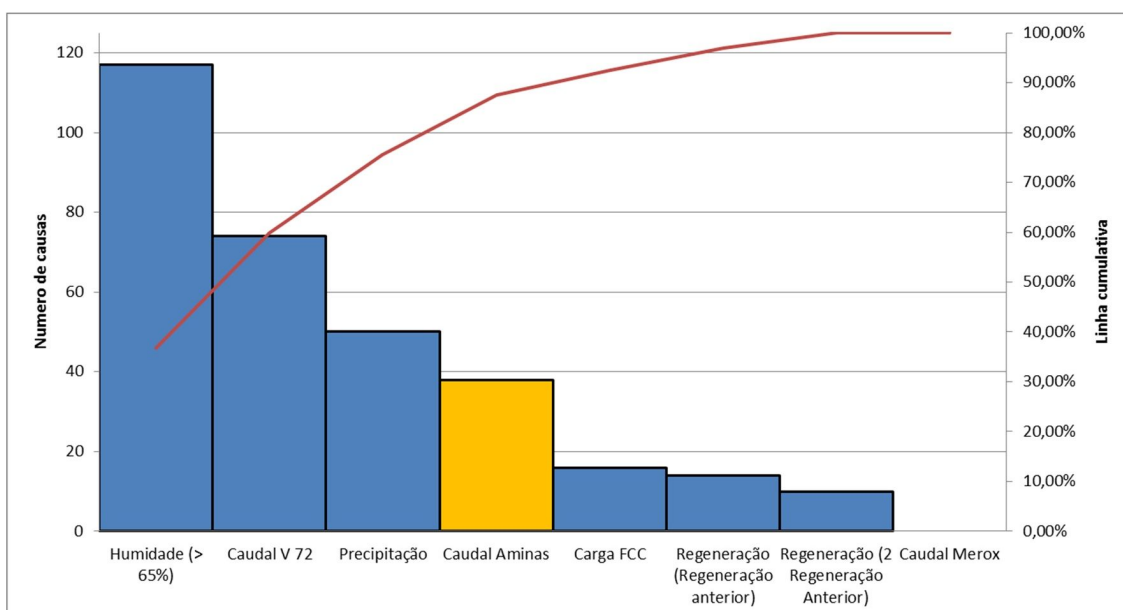


Figura 42 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade ao caudal de LPG na unidade de aminas nas amostras conformes.

Análise de sensibilidade ao decantador com bota (AL-V-72)

À semelhança da análise de sensibilidade do caudal de LPG na unidade de aminas, através dos diagramas de Pareto das figuras 43 e 44, verificam-se alterações pouco significativas relativamente ao caudal de propileno à entrada do coalescedor. Desta forma, assume-se que apesar do aumento no valor de projecto, este equipamento não tem apresentado problemas relativos a arrastamentos de água, tendo também em consideração que, nesta análise, identificaram-se mais vezes, caudais superiores aos de referência nas amostras conformes (cerca de 22%) comparativamente às amostras não conformes (cerca de 16%).

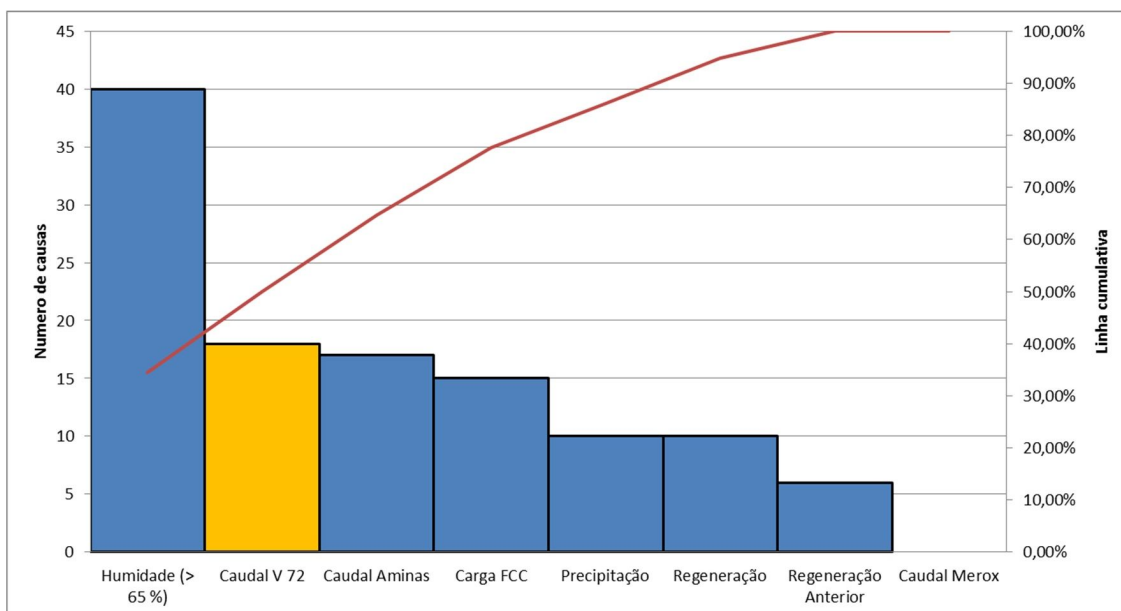


Figura 43 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade ao caudal de propileno à entrada do coalescedor com bota nas amostras não conformes.

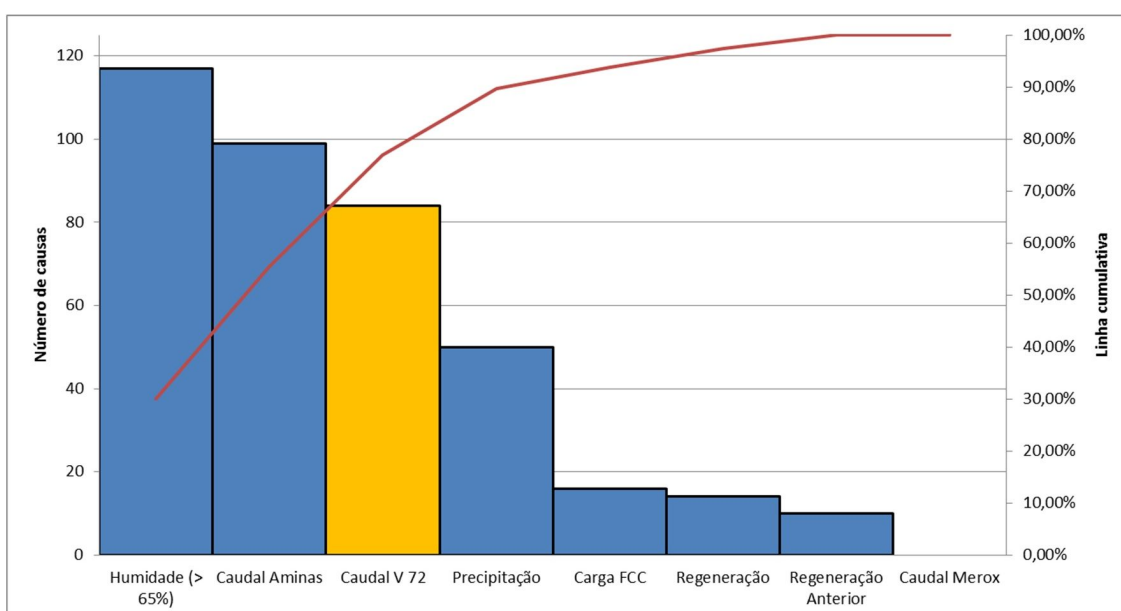


Figura 44 - Diagrama de Pareto: Análise de sensibilidade ao caudal de propileno à entrada do coalescedor com bota nas amostras conformes.

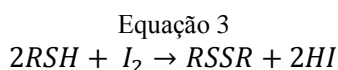
Em suma, através destas análises, é possível concluir que, não foram identificadas variáveis críticas no processo, que possam ser consideradas como justificação para o número de amostras de propileno não conformes, reforçando a robustez do processo, apesar da elevada variabilidade de causas que este sugere.

Medição da concentração de água no propileno

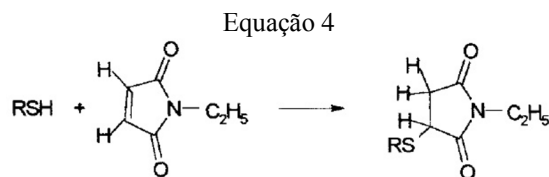
6.1 Introdução

Ao longo dos anos, houve sempre a necessidade de existirem métodos otimizados na medição da concentração de água em LPG especialmente nas linhas de produção e sistemas de armazenagem, uma vez que são os principais pontos de controlo. Os métodos normalmente utilizados numa refinaria para este tipo de análise são, o teste de congelação da válvula, o teste com base na coulometria do hidrato de brometo de cobalto (CoBr) e a temperatura do ponto de orvalho da água. No entanto, nenhum destes métodos apresenta indícios de precisão uma vez que os critérios de aceitação para a conformidade foram estabelecidos para valores que, historicamente se mostraram mais apropriados no seu campo de aplicações com base na experiência das indústrias em função dos problemas com que já se depararam [32].

A titulação de Karl Fischer, pode também ser aplicada à medição da concentração de água em LPG, contudo não é confiável devido principalmente às propriedades físicas e reacções secundárias que podem ocorrer neste tipo de produtos. Em produtos petroquímicos, estas interferências são comuns maioritariamente devido à concentração de mercaptanos e sulfetos. Estudos realizados, concluíram que estes compostos com níveis de concentrações inferiores a 500 µg/g não causam interferências significativas quando a concentração de água está entre 0,02 – 5 wt %. Contudo, para níveis de água inferiores, os mercaptanos podem interferir nos resultados uma vez que são oxidados pelo iodo através da equação 3, apresentando valores demasiado elevados [33].



A ligação entre tióis com n-etilmaleimida (equação 4), será no entanto a melhor forma de remover esta interferência, especialmente na presença de baixas concentrações de água [33].



O método a ser estudado neste trabalho, prevê a interferência nos resultados de substâncias azotadas, olefinas e mercaptanos.

Como se concluiu no capítulo anterior, não foram identificadas causas potenciais no processo até à secagem do propileno. Desta forma, decidiu-se estudar a titulação de Karl Fischer utilizada pelo laboratório da refinaria de Sines, uma vez que até à data não havia nenhum processo de validação efectuado para este método.

Neste capítulo será abordada a metodologia aplicada neste estudo, as interferências associadas ao método utilizado e os resultados obtidos.

6.2 Metodologia

Para este estudo, foi aplicada a metodologia apresentada na figura 45:

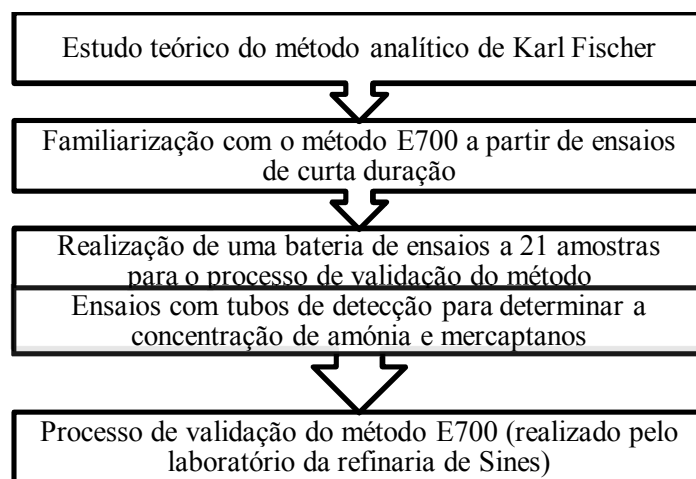


Figura 45 - Metodologia de abordagem ao estudo do método ASTM E700.

A bateria de ensaios foi realizada pelo autor da presente dissertação, com o auxílio de quatro analistas da refinaria de Sines com o objectivo de se determinar a repetibilidade e a reprodutibilidade do método. Na tabela 10, estão apresentados os desvios relativos previstos, para as respectivas gamas de valores pelo método E700, para a repetibilidade e reprodutibilidade.

Tabela 10 – Desvios relativos previstos pelo método E700 [26]

	3 a 7 ppm	40 ppm
Repetibilidade	19,4 %	7,3 %
Reprodutibilidade	26,6 %	12,4 %

Para efeitos de estudo, os ensaios das 21 amostras foram divididos de acordo com a tabela 11:

Tabela 11 – Tipos de ensaios realizados

Tipo de ensaio	Amostras	Objectivo
Normal	11	Verificar a repetibilidade/reprodutibilidade do método
Com garrafas não tratadas	5	Analisar a influência de garrafas não tratadas nos resultados
Com dopagem de H₂O	5	Analisar a influência da humidade e precipitação nos resultados

Os resultados dos ensaios com garrafas não tratadas e com dopagem de água serão apenas analisados e discutidos no capítulo seguinte. No entanto todos os resultados foram utilizados para o processo de validação do método.

6.3 Resultados e discussão

Inicialmente, foram realizados ensaios de curta duração (10 minutos) a duas amostras distintas, tendo-se obtido os resultados apresentados nas figuras 46 e 47:

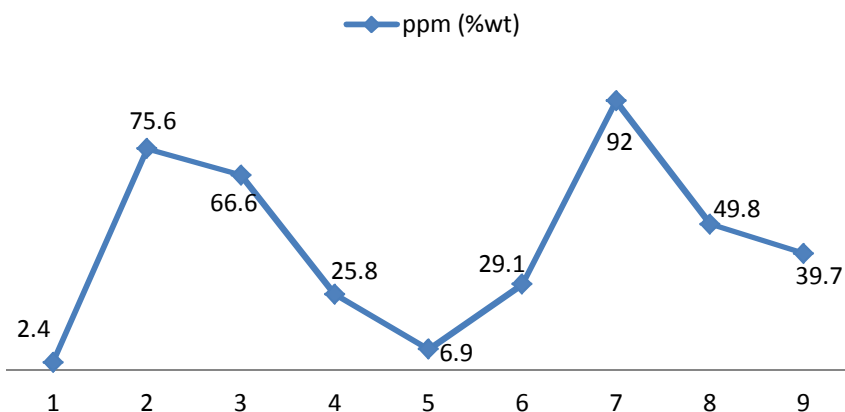


Figura 46 – Ensaios realizados na primeira amostra, de 10 em 10 minutos

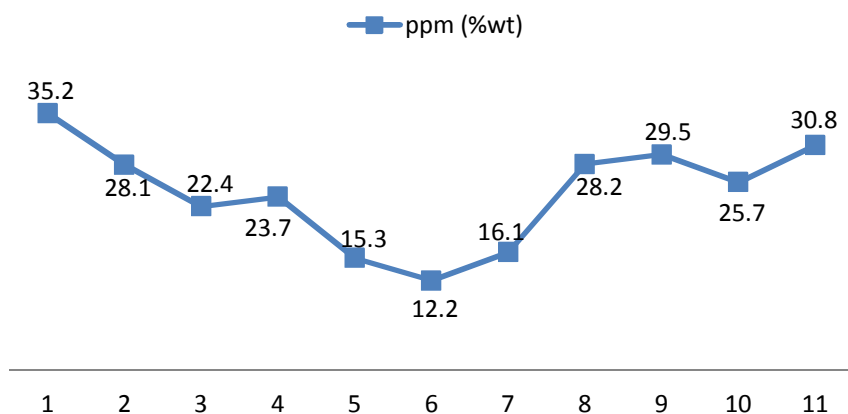


Figura 47 - Ensaios realizados na segunda amostra, de 10 em 10 minutos

A partir destes ensaios, foi possível verificar uma variância de resultados muito considerável colocando-se as seguintes hipóteses:

- As interferências descritas no método alteram os resultados;
- O condicionamento do vaso de titulação não foi bem feito;
- Ocorre decantação de água devido à fraca solubilidade entre propileno-água [34];
- O tempo entre cada ensaio não foi o suficiente uma vez que a quantidade de amostra utilizada é pouco significativa.

Surgiram dúvidas quanto à adequabilidade do método ASTM E700 para a medição da concentração de água no propileno. Na figura 46 verificam-se dois resultados superiores a 70 ppm (%wt), que na teoria indicariam que o propileno estaria fora de especificação, mas na realidade tal informação não seria verdadeira.

Procedeu-se então, à realização de uma bateria de ensaios a 21 amostras diárias de propileno, para verificar se a repetibilidade e reprodutibilidade previstas pelo método estariam a ser cumpridas. Na figura 48, estão representadas as médias das concentrações de água nas 11 amostras analisadas seguindo o procedimento normal. Mais uma vez, é possível observar um elevado erro associado entre os ensaios realizados, sugerindo que a repetibilidade e reprodutibilidade previstas pelo método não estão a ser cumpridas, uma vez que se obtiveram desvios relativos significativamente superiores.

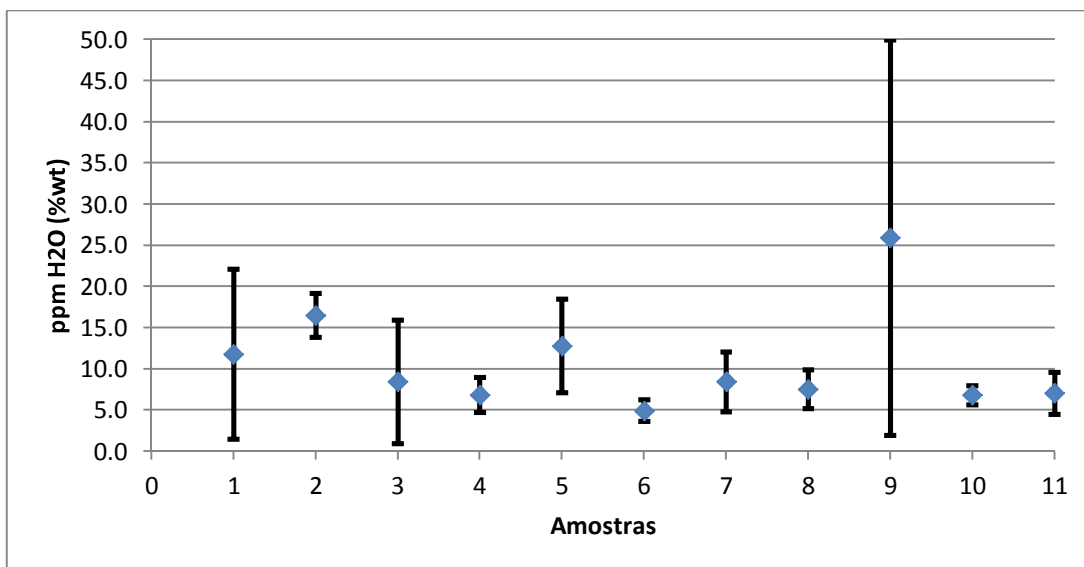


Figura 48 – Média das concentrações de água obtidas por ensaio em cada amostra analisada

Como foi referido anteriormente, o método analítico utilizado para este estudo prevê a interferência de mercaptanos e compostos de azoto. Em cada amostra de propileno analisada, foram determinadas as concentrações destas substâncias, com o objectivo de encontrar uma relação de interferência com o método. Obtiveram-se os resultados apresentados na figura 49

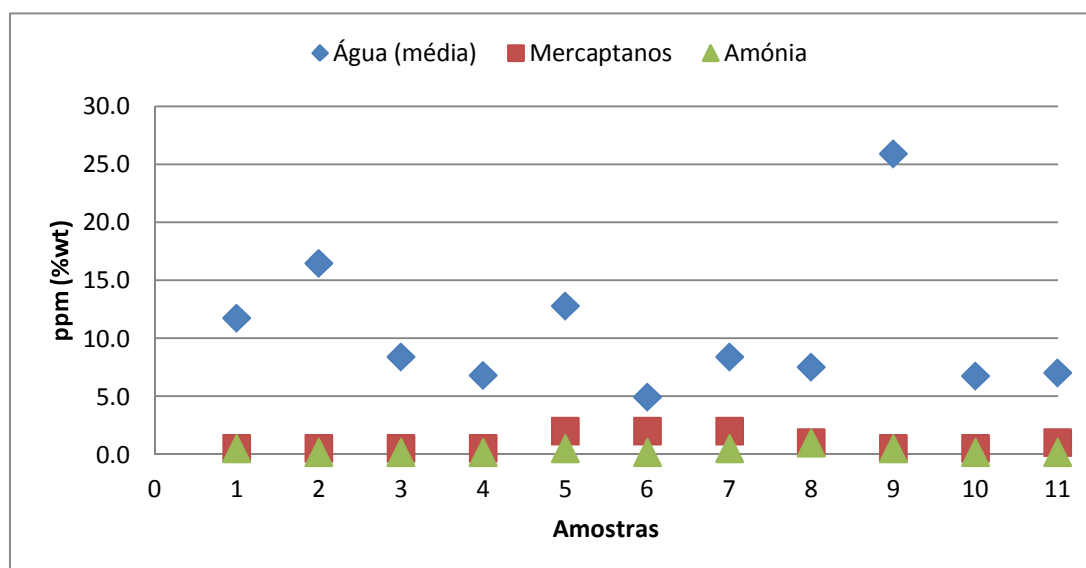


Figura 49 – Concentrações de água (média), mercaptanos e amónia determinadas nas amostras normais de propileno

A partir destes resultados, é possível observar que as baixas concentrações de mercaptanos e amónia não interferem na determinação da concentração de água no propileno. Esta conclusão está de acordo com os estudos anteriormente mencionados [33], mostrando que baixas concentrações de mercaptanos não interferem nos resultados. Apesar de não se terem

encontrado estudos semelhantes para as concentrações de amónia, com base nos resultados obtidos, não se observaram relações de interferência no método E700.

Assim, procedeu-se ao processo de validação com o objectivo de acreditar o método e calcular a incerteza associada para diferentes gamas de valores de concentração de água.

6.3.1 Validação do método ASTM E700

Nota: O processo de validação realizado pela refinaria de Sines, encontra-se disponível no Anexo I.

Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações susceptíveis de acumular erros (sistemáticos e/ou aleatórios), o que implica, uma dispersão associada ao resultado reportado. É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objectivos, para demonstrarem, através da validação, que os métodos internos que executam, conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida [35].

É com base nesta necessidade, que é realizado o processo de validação de métodos. Para esse efeito, foram utilizados, os resultados obtidos através das 21 amostras analisadas, entregues ao laboratório da refinaria de Sines que executou o processo de validação.

Foi necessário ter em conta os seguintes parâmetros [35]:

Limite de Quantificação (L.Q.) – Corresponde à mais pequena concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito, com uma determinada exactidão e precisão.

Repetibilidade (r) – A repetibilidade exprime a precisão de um método de ensaio efectuado em condições idênticas, isto é, refere-se a ensaios efectuados sobre uma mesma amostra, em condições tão estáveis quanto possível.

Reprodutibilidade (R) – A reprodutibilidade refere-se à precisão de um método efectuado em condições de ensaio diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio, sobre uma mesma amostra.

Incerteza de medição (U) – Parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores, associada ao resultado reportado

Os resultados estão apresentados nas tabelas 12 e 13:

Tabela 12 – Resumo da repetibilidade, reprodutibilidade e incerteza do método ASTM E700

	Até 10 ppm (% wt)	10 a 200 ppm (% wt)
Repetibilidade (r)	$y = 0,2537x + 1,8684$	$y = 0,4909x + 2,5497$
Reprodutibilidade (R)	$y = 0,1844x + 2,3298$	$y = 0,2723x + 4,6781$
Incerteza (U)	$U(y) = 2 \frac{0,2723y + 4,6781}{2,77}$	

Tabela 13 – Incerteza associada ao método ASTM E700

Valor (ppm % wt)	Incerteza (ppm)	Peso da incerteza (%)
10	5	53
50	13	26
70	17	24
100	23	23
200	43	21

Do estudo efectuado, resultou uma definição da gama de trabalho, de 100 a 200 ppm (% wt). Não se trata de um método acreditado. Esta análise é efectuada, a pedido da fábrica II, para controlo da mudança dos secadores do propileno. O valor limite é de 70 ppm (% wt) e por esse motivo, este método não é o mais adequado, uma vez que o próprio método refere uma gama de trabalho entre 1 a 50 ppm (% wt). É um método que continua a ser utilizado, dada a necessidade, mas, para controlo fabril, apenas.

Análise das causas externas que influenciam a concentração de água no propileno

Nos dois capítulos anteriores, foi possível concluir que, a problemática associada à elevada concentração de água no propileno não está fortemente relacionada com o processo. Por outro lado, identificou-se que o método analítico utilizado não será o mais correcto devido à elevada incerteza para as diferentes gamas de valores. No entanto, podem existir outras causas que levem a resultados não reais como a recolha e análise das amostras (procedimento de amostragem). O valor de qualquer produto é avaliado pelas características de uma amostra analisada em laboratório. É fundamental que estas amostras, sejam representativas do produto em análise, pois caso contrário, os dados da análise, por muito exacto ou preciso que seja o método analítico, não serão reais. Para além disto, o tipo e a descontaminação dos recipientes utilizados para amostragens e ensaios são bastante importantes uma vez que qualquer contaminação ou material inadequado para a aplicação (existem materiais que podem reagir com os produtos a serem analisados ou funcionarem como catalisadores), fornecem resultados errados. Assim, a importância de um procedimento de amostragem nunca deve ser subestimada, uma vez que a má execução poderá traduzir-se em resultados analíticos errados que, não demonstram com precisão a qualidade do produto [1].

Neste capítulo serão analisadas todas as causas externas que foram consideradas como possíveis problemáticas para os resultados da concentração de água no propileno fora de especificação.

7.1 Recolha e análise da amostra

Com base no histórico de amostras em estudo neste trabalho (tabela 11 do capítulo 6) foram verificados os turnos dos operadores de exterior da fábrica II e dos analistas de laboratório com o objectivo de identificar um ou mais turnos que não estivessem a seguir com rigor os procedimentos de recolha e análise das amostras de propileno. Os operadores de exterior deverão ter especial atenção em purgar a garrafa com a amostra de propileno o tempo suficiente de forma a evitar algum tipo de contaminação que possa estar na linha.

Os resultados obtidos nas figuras 50 e 51, representam a quantidade de vezes que as análises laboratoriais indicaram concentrações de água no propileno fora de especificação:

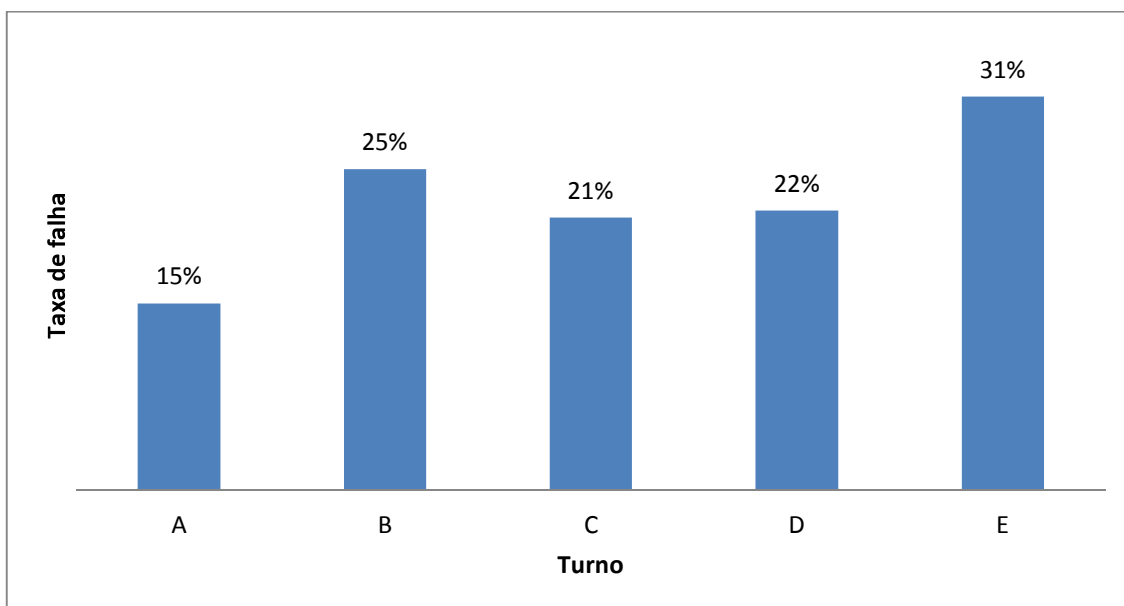


Figura 50 – Taxa de falha dos turnos de operação da fábrica II na recolha das amostras de propileno

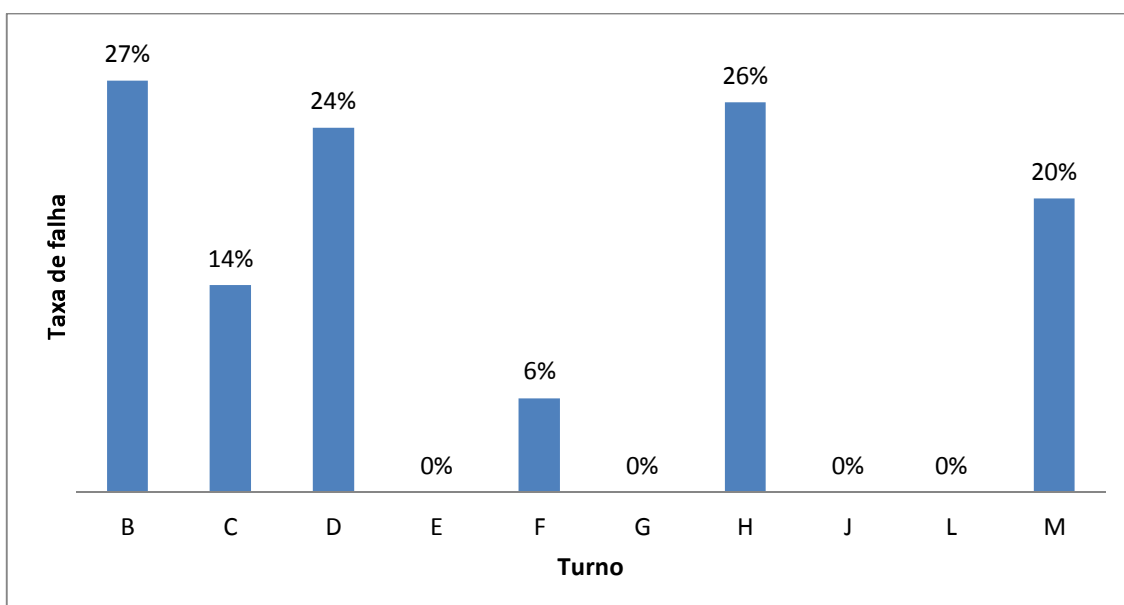


Figura 51 – Taxa de falha dos turnos de laboratório na análise das amostras de propileno

Através desta análise é possível verificar uma distribuição uniforme, não sendo possível identificar um ou mais turnos que possam estar a executar o procedimento de forma incorrecta. De referir que os turnos E, F, G, J e L do laboratório da refinaria de Sines, são turnos de sobreposição, sendo portanto normal apresentarem ou não, uma reduzida taxa de falha.

7.2 Tratamento das garrafas de amostragem

No final de cada análise, os recipientes destinados à recolha das amostras são tratados, com o objectivo de eliminar qualquer tipo de contaminação que possa influenciar as amostras seguintes. O tratamento é feito normalmente, com a passagem de azoto ou ar quente durante o tempo necessário com base no tipo de recipiente. Este passo é fundamental num procedimento de amostragem de forma a prevenir resultados incorrectos. Na refinaria de Sines, as amostras de propileno são recolhidas em garrafas pressurizadas de aço inoxidável com forma cilíndrica e o seu tratamento é feito com a passagem de ar quente na estufa durante duas horas. Foram realizados ensaios em laboratório da concentração de água no propileno em garrafas não tratadas, como já tinha sido referido no capítulo 6, com o objectivo de se perceber o impacto que o tratamento das garrafas de amostragem tem nos resultados finais.

Obtiveram-se os resultados apresentados nas figuras 52 e 53.

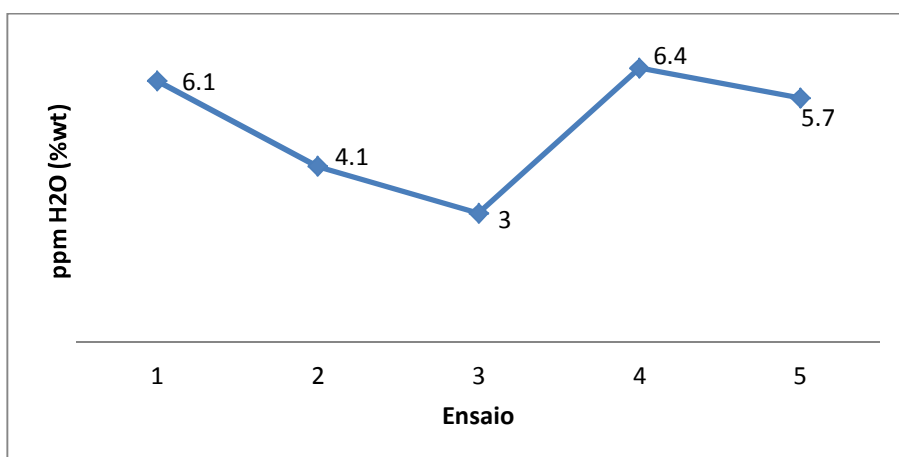


Figura 52 – Ensaios realizados numa amostra recolhida com garrafa não tratada

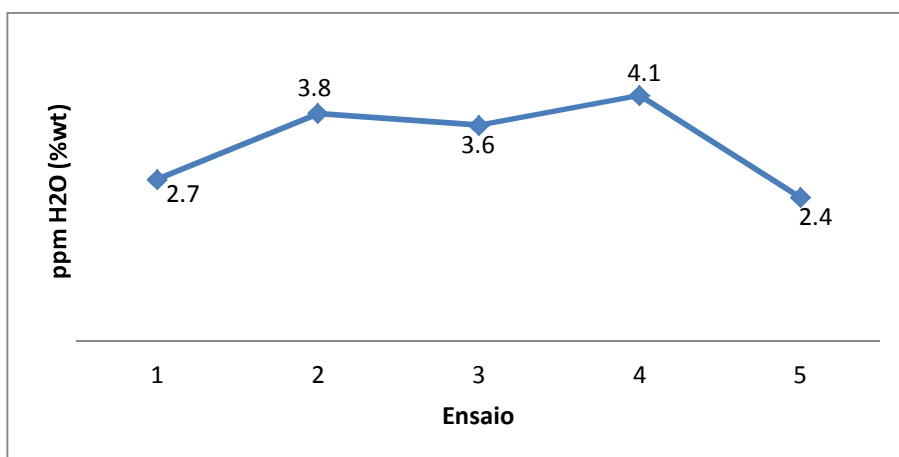


Figura 53 – Ensaios realizados numa amostra recolhida com garrafa não tratada

Apesar da importância do tratamento das garrafas de amostragem, não foi possível identificar uma discrepância considerável nos resultados obtidos com garrafas não tratadas. Uma possível explicação poderá ser a pouca quantidade de água presente nas amostras recolhidas anteriormente.

7.3 Exposição das garrafas ao meio ambiente

Devido à quantidade de amostras analisadas diariamente na refinaria de Sines, as garrafas de amostragem são, normalmente tratadas em laboratório nos dias anteriores aos da recolha de amostras. Após o tratamento as garrafas são enviadas para as respectivas fábricas permanecendo em contacto com o meio ambiente até à hora da recolha de amostras. Uma vez que o parâmetro em estudo neste trabalho é a concentração de água no propileno foi estudado o impacto que a humidade e a precipitação podem ter no procedimento de amostragem. Assim, realizaram-se os seguintes testes:

- 1) Com o auxílio de um borrifador (figura 54), doparam-se com água, os conectores das garrafas de amostragem de duas amostras distintas;



Figura 54 – Dopagem com água nos conectores da garrafa de amostragem utilizada nos ensaios

Obtiveram-se os resultados apresentados nas figuras 55 e 56:

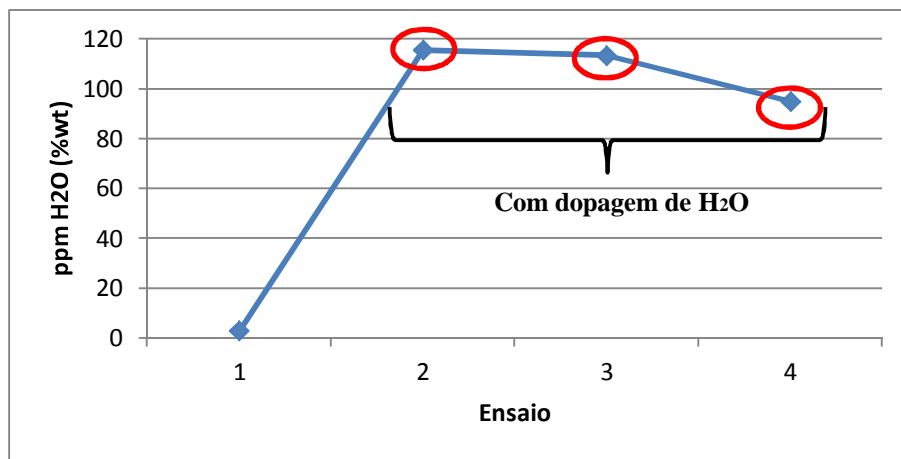


Figura 55 – Ensaio realizado da mesma amostra com dopagem de água nos conectores das garrafas de amostragem

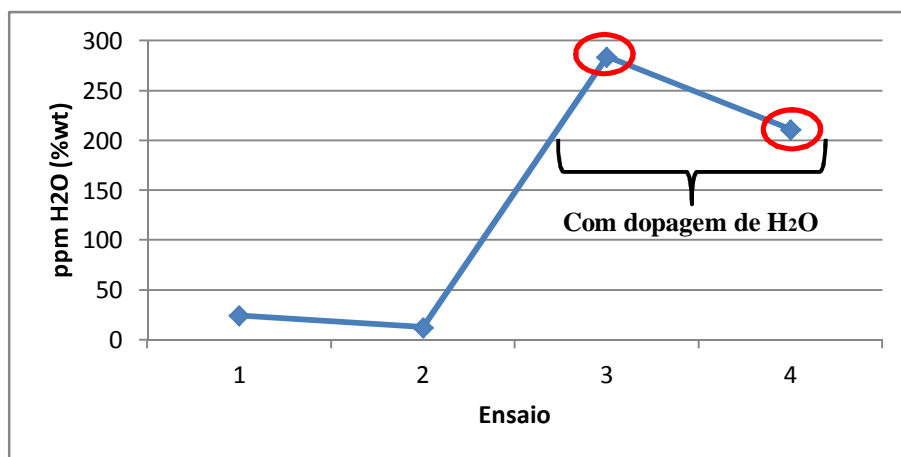


Figura 56 – Ensaio realizado na mesma amostra com dopagem de água nos conectores das garrafas de amostragem.

- 2) Com o auxílio de um recipiente (figura 57), colocou-se a garrafa de amostragem com e sem os conectores mergulhados em água para posterior análise.



Figura 57 – Garrafa totalmente mergulhada em água (esquerda) e com os conectores não mergulhados (direita)

Obtiveram-se os seguintes resultados:

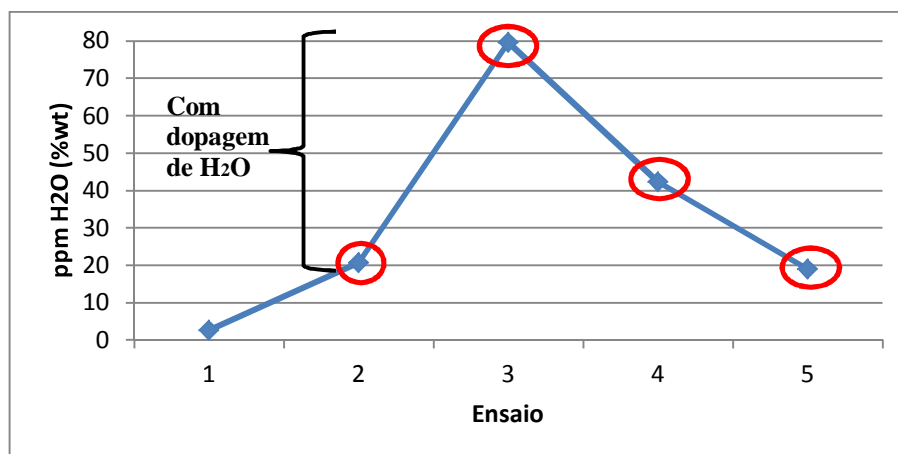


Figura 58 – Ensaio realizados na mesma amostra após deixar a garrafa de amostragem totalmente mergulhada em água durante 30 minutos

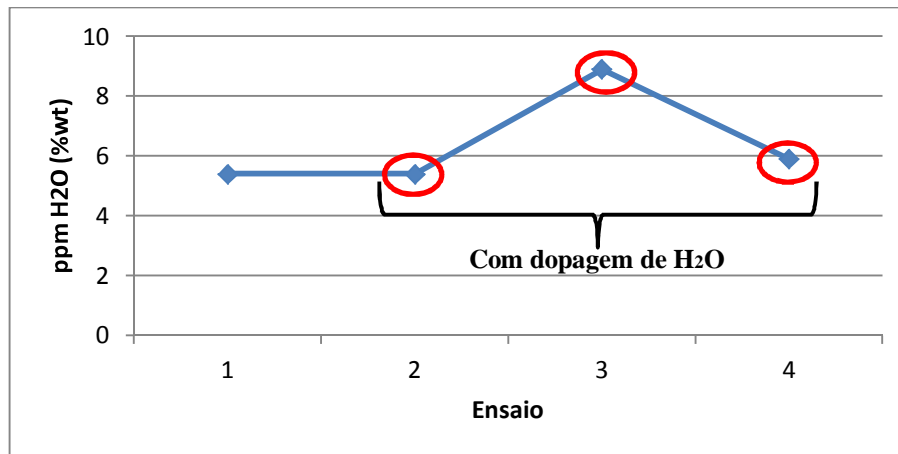


Figura 59 - Ensaios realizados na mesma amostra após deixar a garrafa de amostragem mergulhada em água com os conectores de fora durante 30 minutos

Através dos gráficos apresentados, é possível verificar uma grande variação nos resultados com a contaminação dos conectores das garrafas com água. Na figura 59, verifica-se que, quando os conectores não foram contaminados com água, a variação dos resultados foi pouco significativa. Assim, é possível concluir que a exposição das garrafas de amostragem ao meio ambiente, influenciam de forma significativa os resultados da concentração de água no propileno principalmente, em dias de precipitação e elevada humidade.

Após esta conclusão, foi feita uma análise a todos os resultados laboratoriais de propileno fora de especificação desde o início do estágio até ao início de Janeiro de 2016, onde se verificou que na realidade o produto estava conforme. Estes resultados, representados na figura 60, tiveram origem pela contaminação dos conectores com água devido à precipitação e humidade. Nestas situações foram sempre solicitadas novas amostras para confirmar a concentração de água no propileno, que, revelaram estar sempre dentro da especificação.

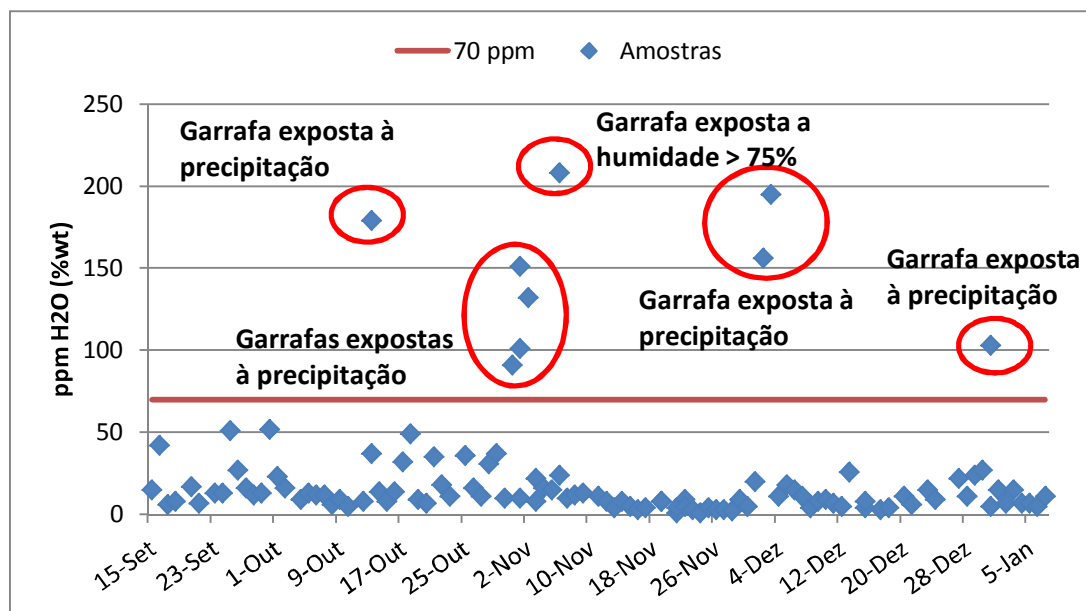



Figura 60 – Causas das amostras de propileno não conforme após o início do estágio

Desta forma, e com base nos resultados apresentados no capítulo 6 foi desenvolvido um procedimento específico de amostragem do propileno (figura 61). Este procedimento, para além de explicar como deverá ser realizado o procedimento de amostragem, inclui a implementação de uma mala de transporte revestida com sílica gel (figura 62), com o objectivo de minimizar qualquer tipo de contaminação através da humidade e precipitação.

 galp energia	PROCEDIMENTO ESPECÍFICO	PE-AL-037.06
REFINARIA DE SINES FAB.II	Unidade de Alquilação Procedimento de amostragem do Propileno para determinação de água	Revisão 00 P. 1 de 9

APROVAÇÃO

Responsável da Fábrica II

COORDENADO POR

AQS - Qualidade

GE.AQS-028

A actualização deste documento apenas é garantida através do SIAQS. Salvo indicação em contrário, qualquer cópia em papel é considerada como exemplar não controlado.

xx - GE.AQS-028 Modelo Procedimento Especifico - versão final - Rev: 00 - Estado: Eliminado - Data de Publicação: N.D. Aprovação

Figura 61 – Procedimento Específico: Amostragem do propileno para determinação de água



Figura 62 – Mala de transporte para as garrafas de amostragem do propileno

8

Analizador de Humidade

8.1 Introdução

A medição e controlo da humidade, tem-se tornado cada vez mais, fundamental em controlos de processos industriais e laboratório, permitindo melhorias na qualidade dos produtos e redução de custos. Relativamente aos secadores industriais, caso a humidade seja monitorizada, estes podem automatizar a sua operação em função dos valores especificados para a concentração de água no propileno. Este tipo de monitorização permite poupar quantidades significativas de dinheiro principalmente a nível energético, quando comparado com os métodos tradicionais de secagem, isto é, operando os secadores por tempo suficiente de modo a garantir com alguma margem de segurança que o produto estará seco [16].

Este tipo de controlo tem-se vindo a tornar tão importante que, os instrumentos mais simples e antigos utilizados para a medição de humidade ou temperatura do ponto de orvalho como os psicrómetros do bolbo seco e húmido já não são considerados suficientemente precisos ou adequados para a maioria das aplicações industriais. Isto leva à utilização de instrumentação mais sofisticada, sempre baseada em microprocessadores de forma a garantir as especificações necessárias dos produtos [16].

Na refinaria de Sines, na linha de saída dos secadores de propileno, está instalado um analisador de humidade (higrómetro), que não tem apresentado leituras concordantes com os valores de laboratório desde a sua instalação. Neste capítulo será abordada a metodologia utilizada na tentativa de obter leituras correctas pelo analisador de humidade instalado à saída dos secadores.

8.2 Metodologia e Resultados

No início do estágio, as leituras transmitidas pelo analisador de humidade indicavam uma saturação da sonda, como é possível observar pela figura 63.

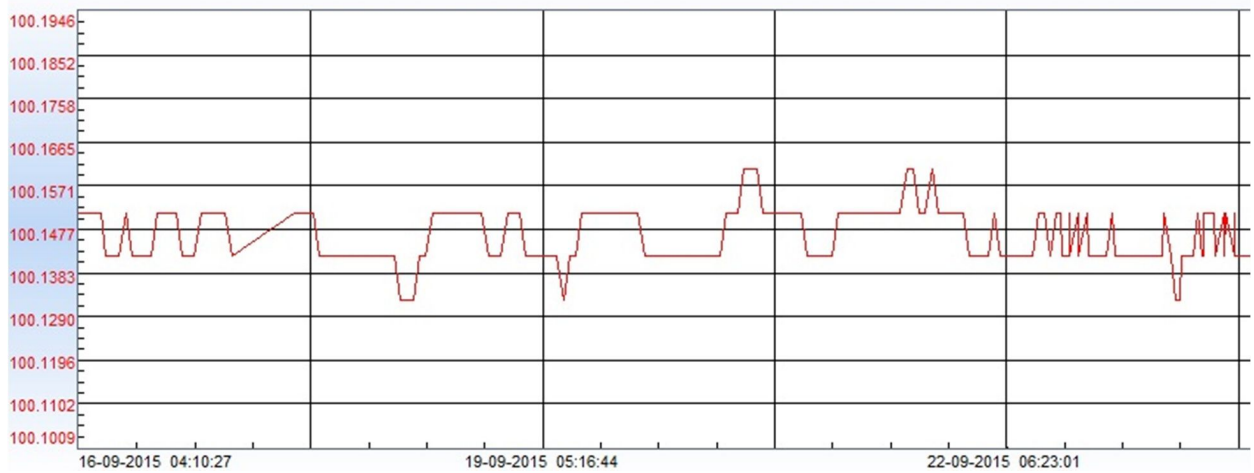


Figura 63 – Leituras transmitidas pelo analisador de humidade no início do estágio. Valores em ppm (% wt).

Foram colocadas as seguintes hipóteses:

- O analisador não está mergulhado na amostra devido, ao tamanho reduzido da sonda (2 cm);
- A localização da instalação da sonda, directamente na linha (figura 64), leva à formação de bolsas de água, provocando a saturação do analisador;
- O caudal na linha é excessivo para as condições de funcionamento do analisador;
- A sonda encontra-se avariada.



Figura 64 – Instalação do analisador de humidade directamente na linha

Para remover a saturação do analisador, passou-se azoto pela sonda, contudo, como é possível observar pela figura 65, após a passagem de azoto e posterior instalação do analisador na linha, voltou-se a verificar leituras que indicavam sobressaturação. Após contactos com especialistas, decidiu-se enviar o analisador para a entidade responsável, que confirmou uma avaria do mesmo.

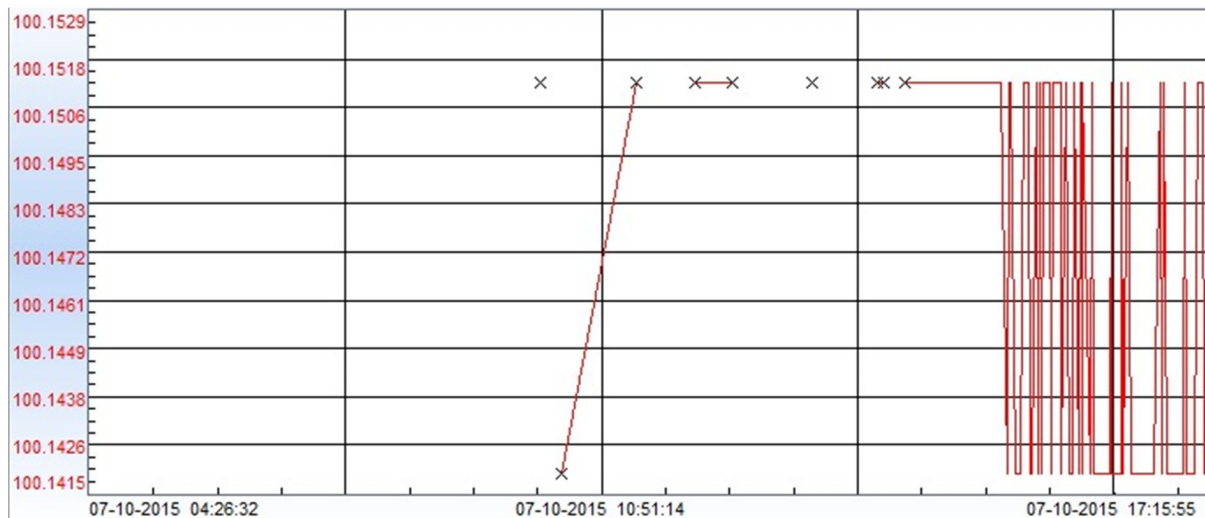


Figura 65 – Leituras transmitidas pelo analisador de humidade após passagem de azoto pela sonda.
Valores em ppm (%wt)

Assim, após a chegada do novo analisador, decidiu-se criar uma corrente em *by pass* para testar e simular uma instalação “em caixa” (figuras 66 e 67), de forma a garantir um caudal óptimo de acordo com o manual de operação do analisador que, deverá estar entre os 1 – 5 L/min [36]. No entanto, este teste apenas permite alterar o caudal através do diferencial de pressão.

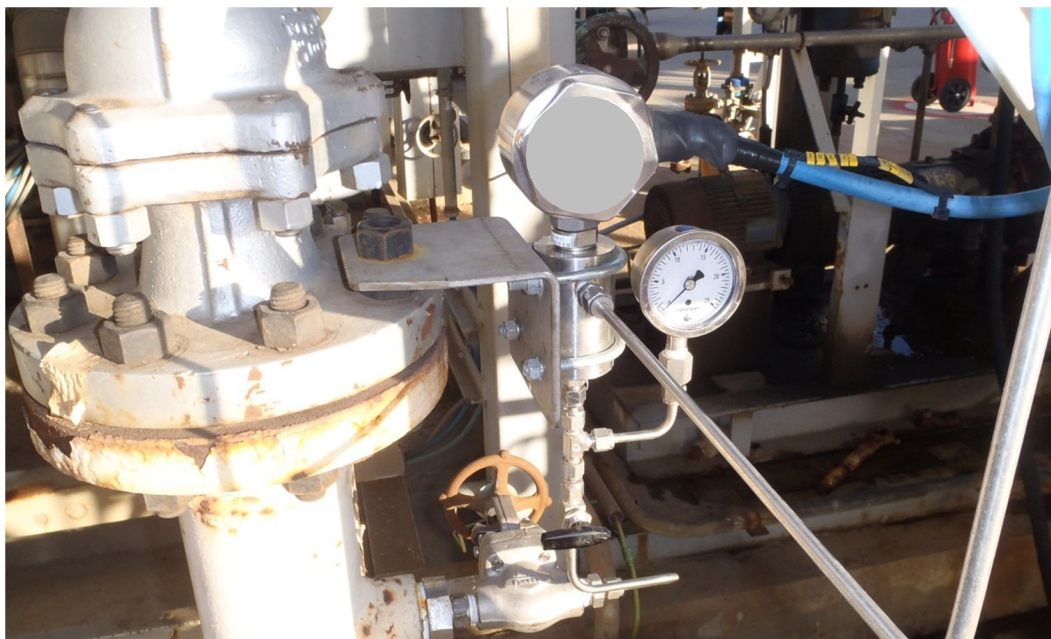


Figura 66 – Montagem teste em *by pass* do analisador de humidade



Figura 67 – Ponto de descarga da corrente de *by pass* do analisador de humidade

Nesta instalação teste, o caudal é controlado pelo diferencial de pressão. Foi necessário identificar um ponto de baixa pressão, com o objectivo de garantir o diferencial necessário para garantir o fluxo. A instalação foi feita no início do mês de Dezembro de 2015, tendo-se obtido as leituras apresentadas na figura 68:

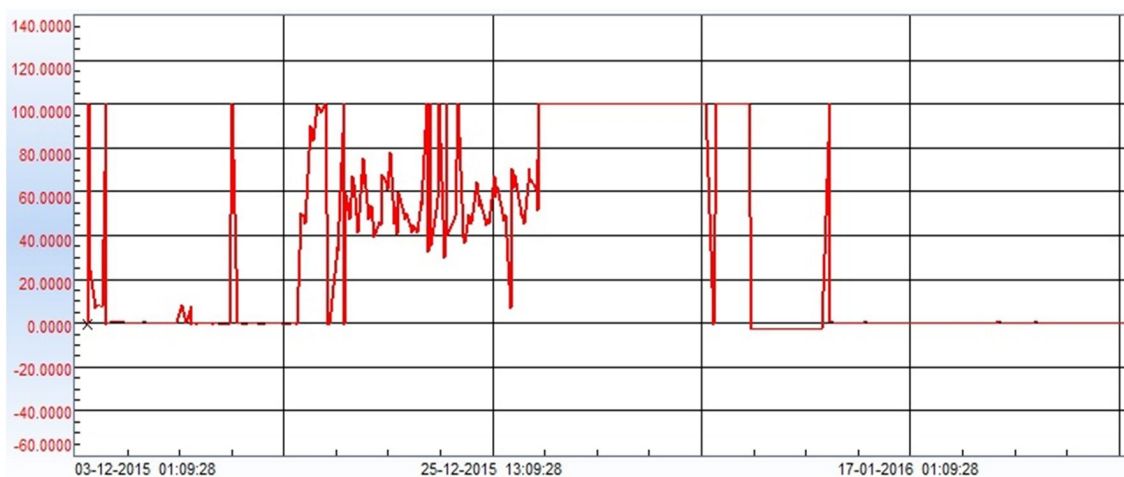


Figura 68 – Leituras do analisador de humidade após a instalação em *by pass*

Após alguns dias da nova instalação, fez-se uma comparação entre as leituras do analisador e os resultados das análises diárias da concentração de água no propileno. Obtiveram-se os resultados apresentados na figura 69.

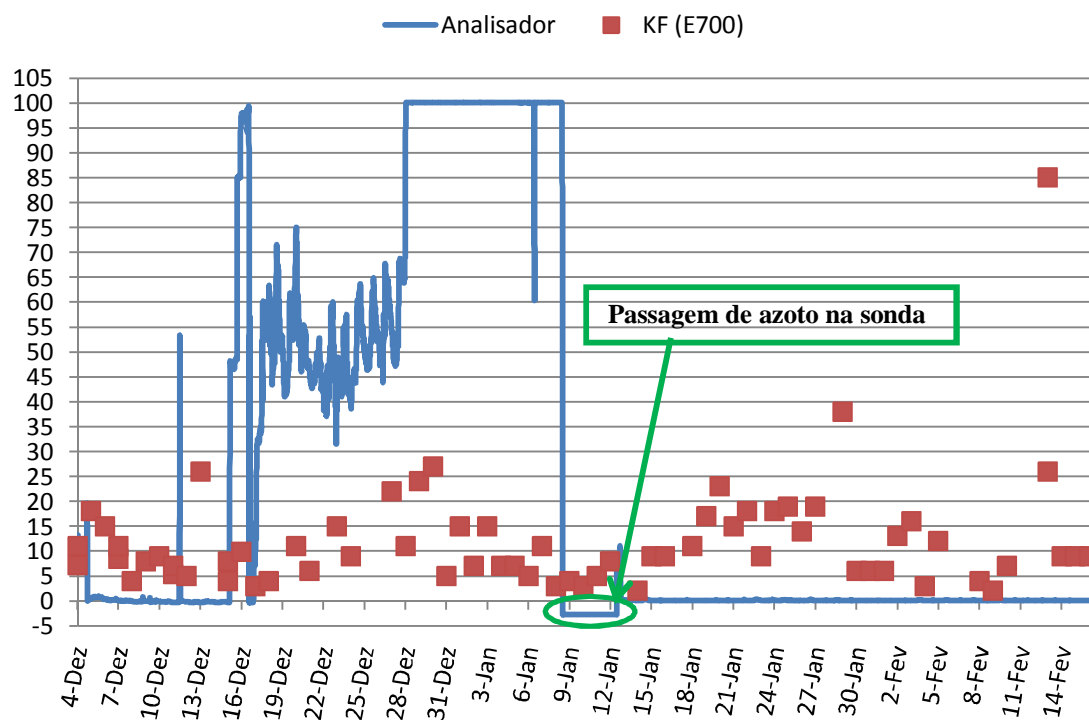


Figura 69 – Comparação das leituras do analisador de umidade com os resultados laboratoriais

No primeiro mês após a instalação, verificaram-se leituras oscilantes do analisador como é possível de observar pela figura 70. Uma possível explicação poderá ser a ocorrência de um *by pass* aos secadores no momento em que os leitos trocam de operação, levando imediatamente à saturação da sonda, devido a alguma água. Fez-se então, passar azoto pela sonda de forma a remover a saturação e obtiveram-se leituras constantes que foram novamente comparadas com os resultados laboratoriais e as respectivas incertezas determinada no capítulo 6.

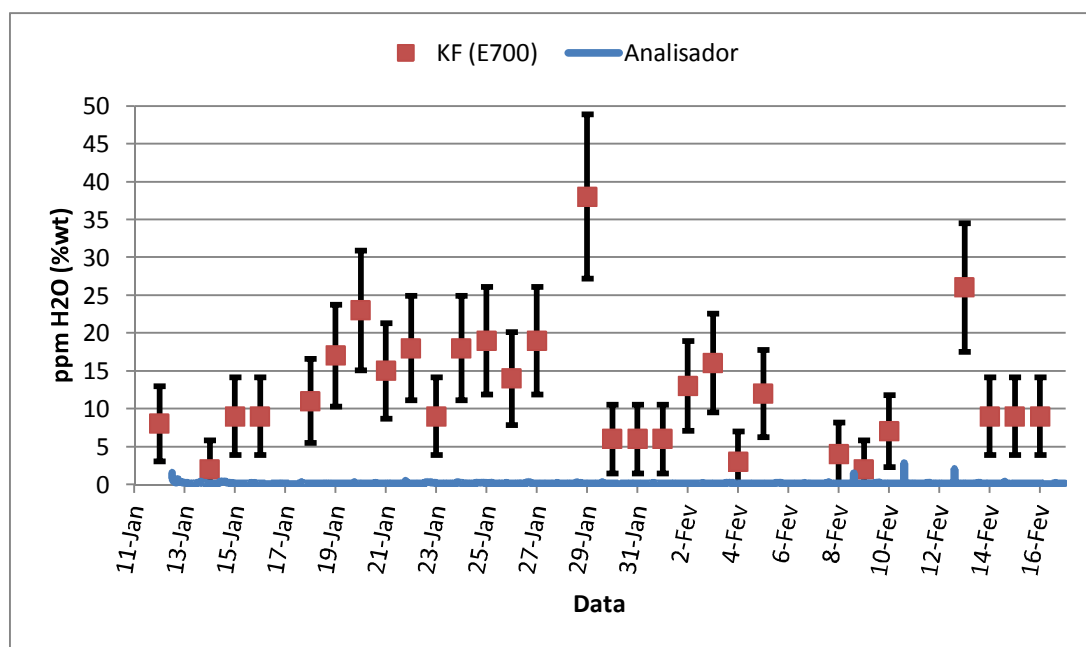


Figura 70 – Comparação das leituras do analisador de umidade com os resultados laboratoriais e respectivas incertezas.

Verifica-se que a maioria dos resultados laboratoriais, são pouco concordantes com as leituras do analisador. Uma possível explicação poderá ser, pelo facto de não se ter um controlo sobre o caudal, uma vez que este é regulado pelo diferencial de pressão. Por outro lado, os valores transmitidos pelo analisador poderão ser reais, uma vez que o método analítico utilizado pela refinaria não é acreditado como foi visto anteriormente. Contudo não se encontrou uma explicação para o facto de não se terem observado mais saturações até ao fim do estágio.

Concluindo, não foi possível validar o analisador de humidade. Desta forma, a fábrica II da refinaria de Sines terá de aguardar pela instalação final da montagem em *by pass* que incluirá, uma electroválvula de modo a cortar o caudal na linha do analisador, quando os leitos trocam de operação e também um caudalímetro de forma a se garantir o caudal óptimo de funcionamento. O esquema da montagem final do analisador, está representado na figura 71.

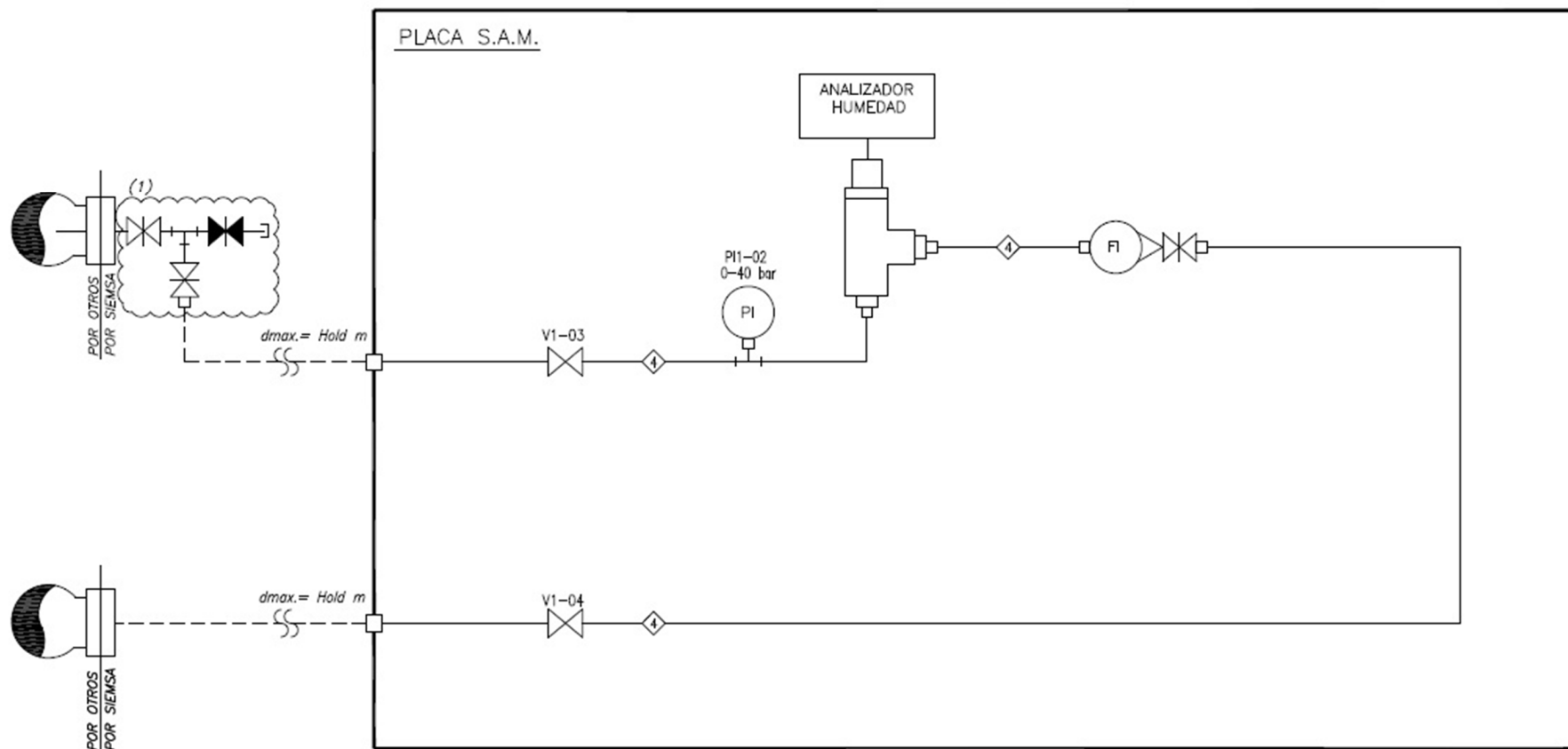


Figura 71 – Esquema da montagem final “em caixa” para o analisador de humidade (imagem cedida pela empresa que forneceu a proposta de instalação)

8.3 Verificação da regeneração dos leitos e adsorvente utilizado

As temperaturas de regeneração dos secadores industriais, e o estado do adsorvente utilizado são normalmente verificados através de instrumentação, que transmite leituras em contínuo da humidade. Durante a regeneração, o comportamento das temperaturas deverá estar de acordo com a figura 72. No final de cada regeneração, é importante que a temperatura se mantenha constante e próxima da temperatura fornecida pela resistência. O diferencial entre a temperatura da resistência e a temperatura no topo da coluna, deverá ocorrer apenas devido a perdas de calor. Este diferencial está normalmente entre 15 – 20 °C e depende apenas da qualidade dos isolamentos.

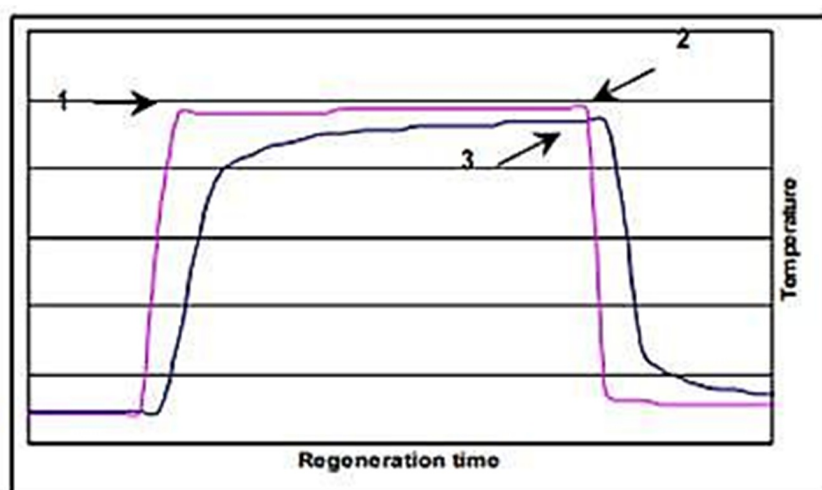


Figura 72 – Comportamento das temperaturas de regeneração de um secador. (Gráfico fornecido e usado com permissão da UOP)

Uma vez que não foi possível validar o analisador de humidade, achou-se necessário realizar um estudo que teve como objectivos:

- i. A verificação da saturação dos leitos dos secadores de propileno durante a operação de secagem, de forma a identificar a ocorrência de sobressaturação;
- ii. A verificação das temperaturas ao longo da coluna em operação de regeneração.

Assim, de forma a verificar as regenerações dos leitos, foram registadas de 30 em 30 minutos, as temperaturas no topo e no meio da coluna em operação de regeneração, de forma a serem comparadas com as temperaturas fornecidas pela resistência com o auxílio do Aspen® Process Explorer®.

Obtiveram-se os resultados apresentados nas figuras 73 e 74.

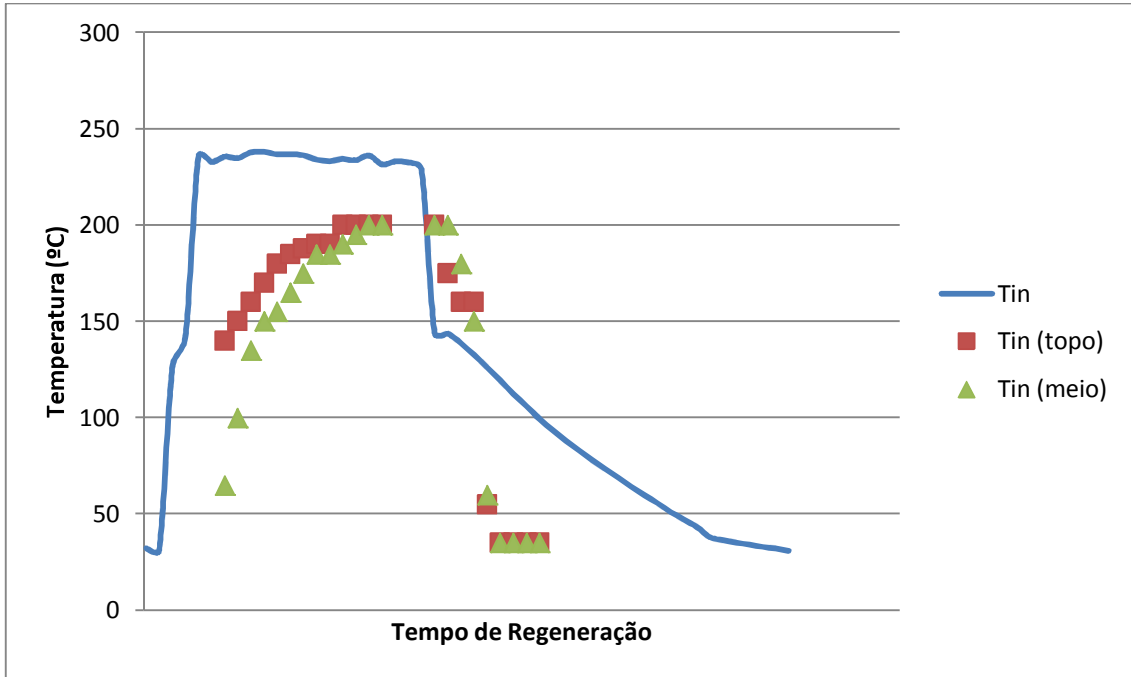


Figura 73 – Comportamento das temperaturas de regeneração do secador A da refinaria de Sines

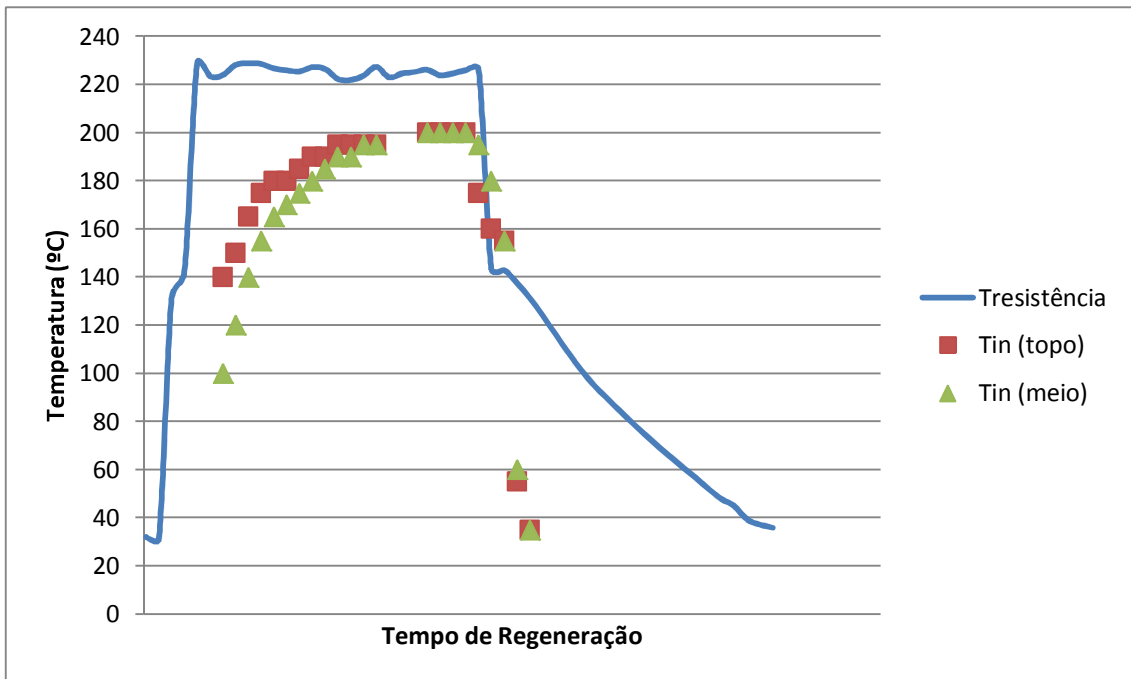


Figura 74 – Comportamento das temperaturas de regeneração do secador B da refinaria de Sines

Através das figuras 73 e 74 conclui-se que:

- ✓ A operação de regeneração dos dois secadores de propileno está a ser realizada com sucesso. O facto da diferença de temperaturas entre o topo da coluna e a resistência estar um pouco acima dos 20 °C, pode ser explicada, entre outras causas, pela incerteza associada aos termómetros;
- ✓ O tempo de ciclo de regeneração é apropriado;
- ✓ O adsorvente utilizado está apropriado para a secagem do propileno e portanto não requer troca imediata.

9

Conclusões

Nos dias que correm, a indústria petroquímica é cada vez mais confrontada com a necessidade de excelência dos seus produtos. É desta necessidade que surgiu o estudo realizado durante este estágio curricular. Após a secagem, o propileno é um produto acabado da refinaria de Sines, ou seja, terá de ser produzido dentro de especificação para venda, caso isso não aconteça, ou é vendido com uma redução significativa no preço ou então é feita a sua degradação para propano comercial que também significa uma venda a um preço inferior ao do produto conforme. No caso do propileno não apresentar a especificação de concentração de água abaixo do limite máximo, pode gerar consequências como a perda no controlo dos lotes de armazenagem; custos acrescidos à refinaria podendo incluir a perda de oportunidades de venda e em casos muito excepcionais o envio de produto para a *flare*.

Este estudo visou proporcionar um melhor controlo na produção de propileno, começando por identificar as causas possíveis que levaram à produção de propileno com concentrações de água fora de especificação. Foram analisadas as seguintes hipóteses: variáveis processuais e variáveis de operação dos secadores, o método analítico utilizado para a determinação da concentração de água no propileno (titulação de Karl Fischer) e possíveis interferências externas ao processo. Também o analisador de humidade, instalado na linha de saída dos secadores foi estudado uma vez que este apresentava leituras contínuas de saturação desde a data de instalação (2013) e nos dias que correm, é um instrumento fundamental para controlar a qualidade do produto bem como variáveis de operação dos secadores.

Efectuaram-se três estudos, o estudo “Causas processuais da humidade no propileno”, no qual se identificaram quatro variáveis processuais (carga alimentada ao FCC, caudais de LPG nas unidades AB e MB e o caudal de propileno alimentado ao coalescedor com bota antes dos secadores) e uma variável de operação (regeneração dos secadores). Recorrendo às folhas de especificação das respectivas unidades, tomaram-se os valores de projecto como referência para este estudo. Também os dias em que ocorreu precipitação e o valor da humidade média ambiente foram avaliadas uma vez que são factores que podem adulterar os resultados obtidos em laboratório.

O segundo estudo “Medição da concentração de água no propileno”, no qual se realizou uma bateria de ensaios a 21 amostras com o objectivo de verificar se seria possível cumprir a repetibilidade e reprodutibilidade previstas pelo método utilizado através de um processo de validação (cálculo da incerteza associada) e também se as concentrações de mercaptanos e amónia interferiam nos resultados uma vez que, o método prevê a interferência destes compostos para além de olefinas.

Por fim no estudo “Causas externas”, avaliou-se o impacto na forma de recolha e análise de amostras por parte dos operadores da fábrica II e analistas do laboratório da refinaria de Sines, o tratamento das garrafas de amostragem e também a exposição das garrafas ao meio ambiente devido à precipitação e humidade. Relativamente ao analisador de humidade, colocaram-se várias hipóteses (local de instalação, avaria e *by pass* aos secadores) na tentativa de explicar o seu mau funcionamento.

9.1 Causas processuais da humidade no propileno

Em relação ao estudo “Causas processuais da humidade no propileno”, realizou-se um levantamento, de todos os resultados laboratoriais da concentração de água e com base na hora de recolha da amostra, verificaram-se os valores de todas as variáveis processuais e de operação, para além da ocorrência de precipitação e elevada humidade média ambiente entre as amostras conformes e não conformes. Não sendo possível identificar nenhuma destas variáveis como uma possível causa, com base nestes resultados, fez-se uma análise de sensibilidade às variáveis que se consideraram críticas (humidade, caudais de LPG na unidade de aminas e V72, temperaturas de regeneração), não sendo mais uma vez possível identificar uma causa.

Assim, conclui-se que o processo de produção de propileno é robusto, uma vez que, apesar de sugerir uma elevada variabilidade de causas, apresenta resultados bastante idênticos para os valores de propileno conformes e não conformes.

9.2 Medição da concentração de água no propileno

Em relação ao estudo “Medição da concentração de água no propileno”, chegaram-se a duas conclusões. A primeira é que, as baixas concentrações de mercaptanos e amónia não apresentaram interferências nos resultados obtidos. Depois, através do processo de validação do método ASTM E700, verificou-se, com base na bateria de ensaios que, a repetibilidade e reprodutibilidade previstas não são cumpridas, não se tratando portanto de um método

acreditado. É um método que continua a ser utilizado, dada a necessidade, mas, para controlo fabril apenas e por não existir método alternativo.

9.3 Causas externas

No estudo “Causas externas”, identificaram-se inicialmente, os turnos de fábrica e laboratório que realizaram a recolha e análise das amostras em estudo, tendo-se verificado uma taxa de falha relativamente uniforme pelos turnos. Recorreu-se também ao método analítico, para realizar ensaios de concentração de água no propileno com garrafas não tratadas. No entanto, ao contrário do que seria de esperar, não se verificaram discrepâncias nos resultados, possivelmente devido à pouca quantidade de água nas amostras recolhidas anteriormente.

Por fim, de forma a simular o contacto das garrafas de amostragem com o meio ambiente, realizaram-se ensaios após a dopagem das garrafas de amostragem com água. Verificou-se uma elevada alteração de resultados, nos casos em que se molharam os conectores. Em suma, neste estudo conclui-se que a exposição das garrafas em dias de precipitação e elevada humidade ambiente adulteram os ensaios realizados em laboratório, como foi possível verificar ao longo do estágio.

9.4 Analisador de humidade

Relativamente ao estudo do analisador de humidade instalado na corrente de saída dos secadores de propileno, conclui-se que, a instalação directamente na linha não seria a mais apropriada uma vez que o caudal recomendado para o bom funcionamento do analisador estará entre os 1 e 5 L/min (valores bastante abaixo comparativamente ao caudal normalmente alimentado aos secadores) e também que, devido ao tamanho reduzido da sonda do analisador, esta poderia não estar mergulhada na amostra. Assim, decidiu-se simular uma instalação “em caixa”, de forma a garantir que a sonda ficasse mergulhada e também que fosse possível controlar o caudal de propileno. Uma vez que não existe um indicador de caudal nesta instalação, o controlo foi feito com o diferencial de pressão na linha de instalação.

Na fase inicial após a montagem da instalação teste, verificou-se novamente uma saturação do analisador, que pode ser explicada pela ocorrência de um *by pass* aos secadores no momento da troca de funções dos leitos, levando à saturação do analisador devido a alguma água livre. Esta saturação, foi resolvida com a passagem de azoto pela sonda e inexplicavelmente, até à data final do estágio, não se verificaram novas saturações do analisador de propileno. Fez-se uma comparação entre as leituras do analisador e os resultados de laboratório, não se tendo verificado nenhuma concordância de valores, possivelmente por não ser possível saber o caudal

na corrente onde está instalado o analisador. No entanto as leituras transmitidas poderão corresponder à realidade uma vez que a incerteza associada ao método analítico é elevada. Desta forma, a fábrica II da refinaria de Sines terá de aguardar pela instalação final da montagem “em caixa” que incluirá, uma electroválvula de modo a cortar o caudal na linha do analisador, quando os leitos trocam de operação e também um caudalímetro de forma a se garantir o caudal óptimo de funcionamento. Portanto, não foi possível validar o analisador de humidade, uma vez que não se obtiveram garantias quanto à veracidade das leituras.

Sugestões de Trabalho Futuro

Na sequência do que foi apresentado nesta dissertação, surgiram algumas questões que podem ser temas de estudo para o futuro.

➤ **Estudo do adsorvente para os secadores de propileno**

Este estudo teria como objectivo o aprofundamento da adequabilidade do adsorvente a ser utilizado pelos secadores de propileno. Foi visto que, os peneiros moleculares utilizados cumprem a função mas no entanto, existem outras opções no mercado que permitem uma redução de custos significativa.

A abordagem passaria, primeiramente, com o auxílio de um software apropriado (p.e. Aspen® Adsorption® ou COMSOL Multiphysics®) pela simulação dos secadores, com diferentes tipos de enchimento, avaliando-se a concentração de água no propileno. No caso de se verificarem especificações de produto conformes com outro tipo de adsorvente, o segundo passo passaria por uma avaliação económica com base nos resultados da simulação.

➤ **Estudo do método analítico para a determinação de água no propileno**

Este estudo teria como objectivo, identificar um novo método para a determinação da concentração de água no propileno uma vez que, foi possível confirmar com este estudo que o método actualmente utilizado não é acreditado. Com base em pesquisas bibliográficas e contactos com outras refinarias da Europa, identificou-se um novo equipamento, pertencente à Metrohm, denominado “875 KF *Gas Analyzer*” (figura 75) que para além de determinar a concentração de água em gases, permite também determinar a concentração de água em LPG's. A abordagem passaria por solicitar uma demonstração do equipamento, para de seguida iniciar o processo de validação de uma forma análoga ao que foi feito neste trabalho.



Figura 75 – 875 KF Gas Analyzer

➤ **Estudo do analisador de humidade do propileno**

Este estudo advém das leituras obtidas pelo analisador de humidade na fase final deste estudo. Após a montagem da instalação final que foi referida nesta dissertação, a abordagem passaria inicialmente por comparar as leituras do analisador, com as leituras da instalação teste e com os resultados de laboratório obtidos, como foi feito neste trabalho. Seria também interessante, adquirir um novo equipamento para a determinação da concentração de água, com o objectivo de clarificar se as leituras do analisador estão ou não correctas. Desta forma seria possível validar o analisador de humidade do propileno e também o analisador de humidade na unidade de secagem de butanos uma vez que é igual.

Bibliografia

- [1] **SPEIGHT, James G.** *Handbook of Petroleum Analysis*. John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [2] **Galp Energia**. [Online] [Citação: 17 de Novembro de 2015] <http://www.galpennergia.com/PT/agalpennergia/ogrupos/origemehistoria/Paginas/Historia.aspx>
- [3] **Galp Energia**. [Online] [Citação: 17 de Novembro de 2015] <http://www.galpennergia.com/PT/AGALPENERGIA/OS-NOSSOS-NEGOCIOS/REFINACAO-DISTRIBUICAO/ARL/REFINACAO/Paginas/Home.aspx>
- [4] **Galp Energia**. “Refinaria de Sines - *Data Book* de Segurança, Saúde e Ambiente 2013.” Galp Energia, **2013**.
- [5] **Intratec**. “Propylene via Propane Dehydrogenation, Part III.” Intratec Solutions, **2013**.
- [6] **Jones, Time, Virginie Boucher-Ferte, e Oliver Reiff**. “Industry - Chemical for Beginners (6th Edition).” Deutsche Bank, **Maio 2015**.
- [7] **SADEGHBEIGI, Reza**. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. 3.^a ed. Elsevier, **2012**.
- [8] **FIGUEIREDO, José Luís, e Fernando Ramôa RIBEIRO**. *Catálise Heterogénea*. 2.^a ed. Fundação Calouste Gulbenkian, **2007**.
- [9] **FAHIM, Mohamed A., Taher A. ALSAHHAF, e Amal ELKILANI**. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier, **2010**.
- [10] **JONES, David S. J.** “Stan,” e **Peter R. PUJADÓ**. *Handbook of Petroleum Processing*. Springer, **2006**.
- [11] **YANG, Ralph T.** *Gas Separation by Adsorption Processes*. Butterworth Publishers, **1987**.
- [12] **THOMAS, W. J., e Barry CRITTENDEN**. *Adsorption Technology and Design*. Elsevier & Technology Books, **1998**.
- [13] **SATTLER, Klaus, and Hans Jacob FEINDT**. *Thermal Separation Processes*. Weinheim (Federal Republic of Germany), **1995**.
- [14] **SEADER, J. D., Ernest J. HENLEY, e D. Keith ROPER**. *Separation Process Principles - Chemical and Biochemical Operation*. 3.^a ed. John Wiley & Sons, Inc., **2011**.
- [15] **COMSIP AUTOMACION**. “Humedad.” COMSIP AUTOMACION, S.A./Formación, n.d.
- [16] **MCMILLAN, Gregory K.** *Process/Industrial Instruments and Controls Handbook*. 5.^a ed., **1999**.
- [17] **ALMEIDA, Domingos P. F.** “Psicrometria - Tecnologia Pós-Colheita.” Faculdade de Ciências - Universidade do Porto, **2004**.
- [18] **FRADEN, Jacob**. *Handbook of Modern Sensors*. Springer, **2010**.

- [19] **American Chemistry Council.** *PROPYLENE - Product Stewardship Guidance Manual.* American Chemistry Council, **2007.**
- [20] **SYNTROPOLIS,** Encyclopedia [Online] [Citação: 27 de Janeiro de 2016] <http://syntropolis.net/knowledgehub/encyclopedia/salt-cavern-leaching/>
- [21] **Oil and Gas Journal** [Online] [Citação: 27 de Janeiro de 2016] <http://www.ogj.com/articles/print/volume-113/issue-11/transportation/tem-improves-groundwater-inflow-estimates-in-underground-storage.html>
- [22] **REQUEIJO, J. F. G., e Zulema Lopes PEREIRA.** *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos.* Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, **2008.**
- [23] **SST Brasil** [Online] [Citação: 4 de Fevereiro de 2016] <https://wandersonmonteiro.wordpress.com/2015/05/18/entendendo-o-diagrama-de-ishikawa/>
- [24] **Blog da Qualidade** [Online] [Citação: 4 de Fevereiro de 2016] <http://www.blogdaqualidade.com.br/diagrama-de-pareto/>
- [25] **BRUTTEL, Peter, and Regina SCHLINK.** *Water Determination by Karl Fischer Titration.* Metrohm Ltd., **2009.**
- [26] **American Society for Testing and Materials.** “Standard Test Method for Water in Gases Using Karl Fischer Reagent.” ASTM, **Novembro 1989.**
- [27] **Dräger Safety AG & Co KGaA.** *Dräger-Tubes & CMS Handbook.* 16.^a ed. Dräger Safety AG & Co KGaA, **2011.**
- [28] **ADDINGTON, Luke, Carl FITZ, e Lili LYDDON.** “Sour Water: Where It Comes from and How to Handle It.” Bryan Research and Engineering, Inc., n.d.
- [29] **POLASEK, John, and Jerry A. BULLIN.** “Selecting Amines for Sweetening Units.” Bryan Research and Engineering, Inc., **2006.**
- [30] **GHANBARI, K., K. RAZMKHAH, e M. TAJERIAN.** “Desing of Caustic Wash System for Light Hydrocarbons such as LPG, NGL and Naphta,” **2003.**
- [31] **WEATHER UNDERGROUND** [Online] [Citação: 12 de Novembro de 2015] https://www.wunderground.com/history/airport/LPBJ/2015/9/21/MonthlyCalendar.html?req_city=Sinnes&req_state=&req_statename=Portugal&reqdb.zip=00000&reqdb.magic=1&reqdb.wmo=08541&MR=1
- [32] **TOTTEN, George E., Steven R. WESTBROOK, e Rajesh J. SHAH.** *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing.* ASTM International, West Conshohocken, PA, **2003.**
- [33] **FARAZMAN, M., A. A. Miran BEIGI, K. TORKESTANI, and E. Karimi ZAND.** “Construction of a Pyridine-Free Karl Fischer Reagent for Trace Determination of Water in Non-Aqueous Media by Coulometric Detection.” Marcel Dekker, Inc., **2003.**
- [34] **PATNAIK, Pradyot.** *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances.* 3.^a ed. John Wiley & Sons, Inc., **2007.**

[35] **Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal**. *Guia RELACRE 13 - Validação de Métodos Internos de Ensaio Em Análise Química*. RELACRE, **2000**.

[36] **KAHN INSTRUMENTS**. “EASIDEW PRO I.S. HYGROMETER - Installation, Operation and Maintenance Manual”. Kahn Instruments, **Maio de 2013**.

Anexo I

Processo de validação do método ASTM E700 (realizado pelo laboratório da refinaria de Sines)

Resumo

Gama de trabalho: 10 a 200 ppm

Unidades: ppm (massa)

Reporte: aos 0,1 ppm

Repetibilidade

Até 10 ppm: $y = 0,2537x + 1,8684$

10 a 200 ppm: $y = 0,4909x + 2,5497$

Reprodutibilidade

Até 10 ppm: $y = 0,1844x + 2,3298$

10 a 200 ppm: $y = 0,2723x + 4,6781$

Limite de Quantificação: 10 ppm

Incerteza: $U(y) = 2 \frac{0,2723y+4,6781}{2,77}$, sendo y o valor reportado

A incerteza reportada é uma incerteza expandida calculada usando um factor de expansão k igual a 2, o que permite associar ao resultado um nível de confiança igual a 95%.

Cálculo da Repetibilidade e Reprodutibilidade – ASTM E700

Tabela 14 – Cálculo da Repetibilidade e Reprodutibilidade – ASTM E700

				Repetibilidade							Reprodutibilidade		
				Metodologia das Amplitudes			Metodologia ISO 4259				ISO 4259		
Analista	Data	Resultado	Média	Repetibilidade ou Desvio Absoluto	Desvio Relativo	C.A. Desvio Relativo	Desvio Padrão (Sr)	Coefficiente de Variação (%)	Repetibilidade (r) $2,77 \times S_r$	Desvio Absoluto < r?	Desvio Padrão (S _R)	Média	Reprodutibilidade $2,77 \times S_R$
João Pires	10-11-2015	32,4	7,6	4,7	0,6	1,5	3,3	44	9,2	Sim	2,2	7,7	6,2
		9,9											
		5,2											
João do Ó	10-11-2015	5,4	7,7	4,2	0,5	1,5	2,1	28	5,9	Sim	2,2	7,7	6,2
		8,2											
		9,6											
João Pires	11-11-2015	18,9	18,0	7,0	0,4	1,3	1,3	7	3,5	Não	3,1	16,4	8,5
		17,1											
Filipa	11-11-2015	11,9	14,7	5,6	0,4	1,1	4,0	27	11,0	Sim	3,1	16,4	8,5
		17,5											
João Pires	13-11-2015	6,8	4,4	4,9	1,1	0,8	3,5	80	9,6	Sim	6,7	7,0	18,6
		1,9											
Mónica Pereira	13-11-2015	16,6	9,7	13,8	1,4	1,9	9,8	101	27,0	Sim	6,7	7,0	18,6
		211,4											
		2,8											

João Pires	16-11-2015	6,3	6,8	5,6	0,8	1,3	2,8	42	7,9	Sim	2,1	6,8	5,8
		4,3											
		9,9											
Filipa	16-11-2015	7,7	6,9	1,7	0,2	1,3	1,2	18	3,3	Sim			
		6,0											
João Pires	17-11-2015	14,5	17,1	5,2	0,3	3,3	3,7	22	10,2	Sim	3,8	14,9	10,5
		19,7											
Filipa	17-11-2015	14,9	12,7	4,5	0,4	2,5	3,2	25	8,8	Sim			
		4,5											
		10,4											
João Pires	18-11-2015	5,9	5,2	2,9	0,6	1,0	1,3	26	3,7	Sim	1,3	4,9	3,6
		6,7											
		3,8											
		4,4											
Filipa Silva	18-11-2015	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-			
João Pires	19-11-2015	8,3	8,0	0,6	0,1	1,6	0,4	5	1,2	Sim	3,7	8,4	10,2
		7,7											
Filipa	19-11-2015	14,6	8,7	9,5	1,1	1,7	5,2	59	14,3	Sim			
		5,1											
		6,4											
João Pires	20-11-2015	8,8	8,1	6,0	0,7	1,6	3,1	38	8,5	Sim	2,3	7,5	6,5
		4,7											
		10,7											
João do Ó	20-11-2015	7,4	6,8	1,3	0,2	1,3	0,9	14	2,5	Sim			
		6,1											
João Pires	23-11-2015	2,6	4,5	4,8	1,1	0,9	2,6	58	7,1	Sim	-	-	-
		7,4											
		3,4											

Mónica Pereira	23-11-2015	35,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
João Pires	24-11-2015	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mónica Pereira	24-11-2015	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		47,7											
		24,6											
João Pires	25-11-2015	6,1	4,4	3,1	0,7	0,9	1,6	36	4,4	Sim	1,5	5,1	4,0
		4,1											
		3,0											
Mónica Pereira	25-11-2015	6,4	6,1	0,7	0,1	1,2	0,5	8	1,4	Sim			
		5,7											
João Pires	26-11-2015	2,7	3,3	1,1	0,3	0,6	0,8	24	2,2	Sim			
		3,8											
Tânia Lopes	26-11-2015	3,6	3,4	1,7	0,5	0,7	0,9	26	2,4	Sim	0,7	3,3	2,0
		4,1											
		2,4											
João Pires	27-11-2015	1,3	1,6	0,6	0,4	0,3	0,4	27	1,2	Sim			
		1,9											
Tânia Lopes	27-11-2015	1,0	0,5	1,0	2,0	0,1	0,7	141	2,0	Sim	0,8	1,1	2,2
		0											
João Pires	30-11-2015	2,8	107,9	20,6	0,2	7,9	11,3	11	31,4	Sim			
		115,5											
		113,4											
		94,9											
João Pires	02-12-2015	24,2	18,3	11,8	0,6	3,6	8,3	46	23,1	Sim			
		12,4											
João do Ó	02-12-2015	284	247,7	72,7	0,3	48,0	51,4	21	142,4	Sim			
		211,3											

João Pires	03-12-2015	67,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		24,8											
Mónica Pereira	03-12-2015	14,8	12,4	4,0	0,3	2,4	2,1	17	5,9	Sim	-	-	-
		11,6											
		10,8											
João Pires	04-12-2015	7,2	7,3	0,2	0,0	1,4	0,1	2	0,4	Sim	1,1	6,8	3,2
		7,4											
Mónica Pereira	04-12-2015	7,5	6,3	2,4	0,4	1,2	1,7	27	4,7	Sim			
		5,1											
João Pires	07-12-2015	8,4	5,3	6,2	1,2	1,0	4,4	83	12,1	Sim	3,5	2,9	9,6
		2,2											
Tânia Lopes	07-12-2015	3,7	1,2	3,7	3,0	0,2	2,1	173	5,9	Sim			
		0,0											
		0,0											
João Pires	11-12-2015	5,4	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	6,4	4,7
João do Ó	11-12-2015	5,4	6,7	3,5	0,5	1,3	1,9	28	5,2	Sim			
		8,9											
		5,9											
João Pires	15-12-2015	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		20,6											
Lénia Pereira	15-12-2015	79,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		42,3											
		19											
João Pires	16-12-2015	9,8	7,0	5,0	0,7	1,4	2,5	36	7,0	Sim	3,8	4,6	10,6
		4,8											
		6,5											
Luís Ledo	16-12-2015	0,0	1,1	2,1	2,0	0,2	1,5	141	4,1	Sim			
		2,1											

Observações:

Não foram considerados os dados a vermelho, tendo em conta que:

10-11-2015	Provável condicionamento incorrecto (tempo insuficiente) da solução de metanol, não deixando a solução entrar em equilíbrio.
13-11-2015	
23-11-2015	
03-12-2015	
24-11-2015	Sem justificação
17-11-2015	É muito provável que a solução de metanol estivesse saturada. A água da amostra reage primeiro com o reagente de KF em excesso, não sendo detectada pelo eléctrodo.
02-12-2015	Não permite o cálculo da reprodutibilidade, porque não foram ensaios efetuados nas mesmas condições. Foi testado dopar com água o exterior da garrafa, de modo a verificar impacto no resultado.
15-12-2015	

Repetibilidade e Reprodutibilidade até 10 ppm:

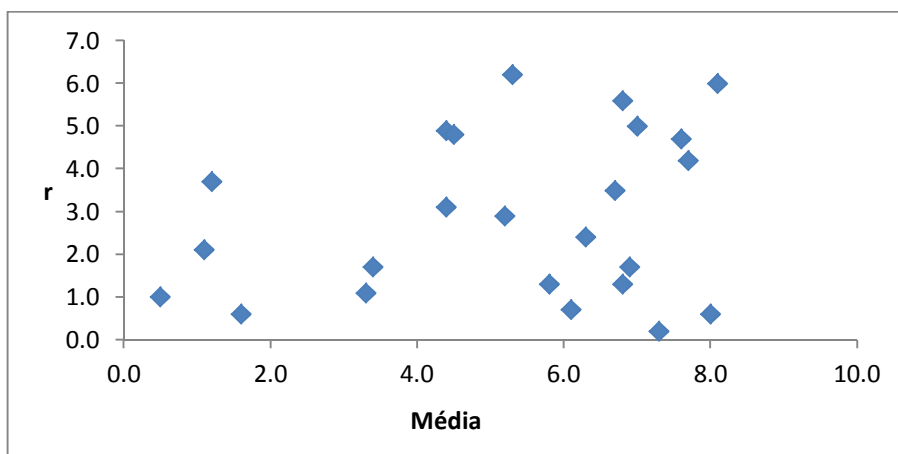


Figura 76 – Repetibilidade com todos os dados até 10 ppm (%wt)

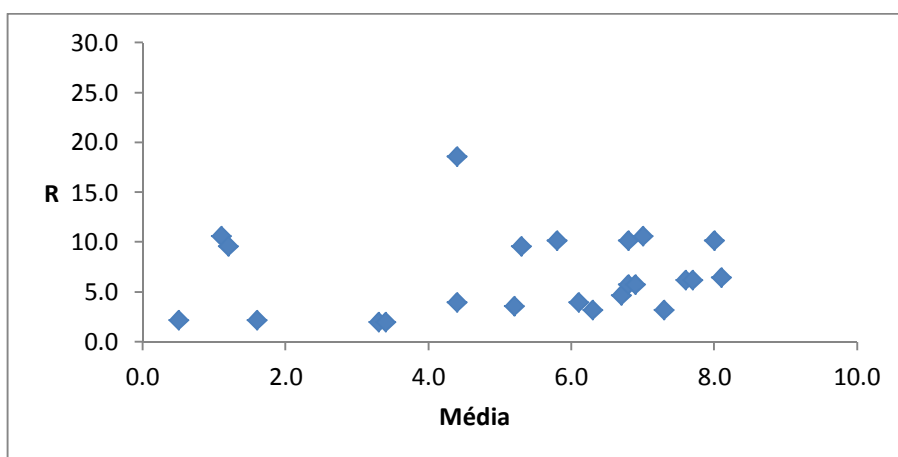


Figura 77 – Reprodutibilidade com todos os dados até 10 ppm (%wt)

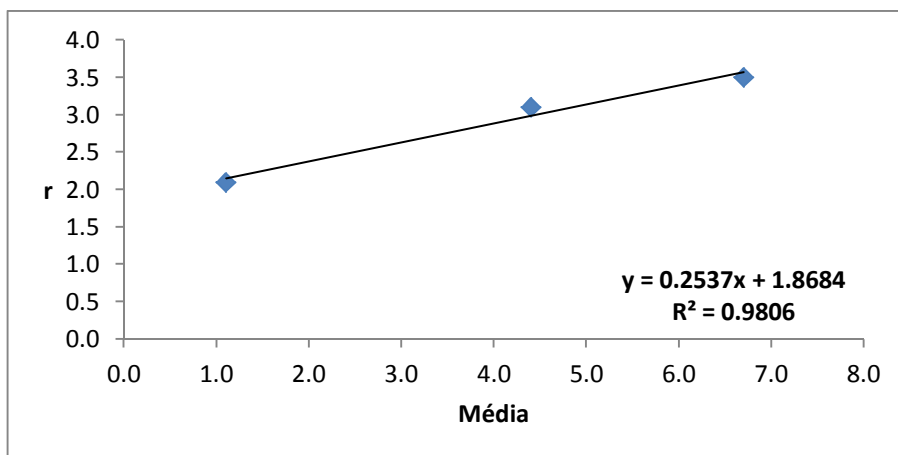


Figura 78 – Repetibilidade com o melhor conjunto de dados até 10 ppm (%wt)

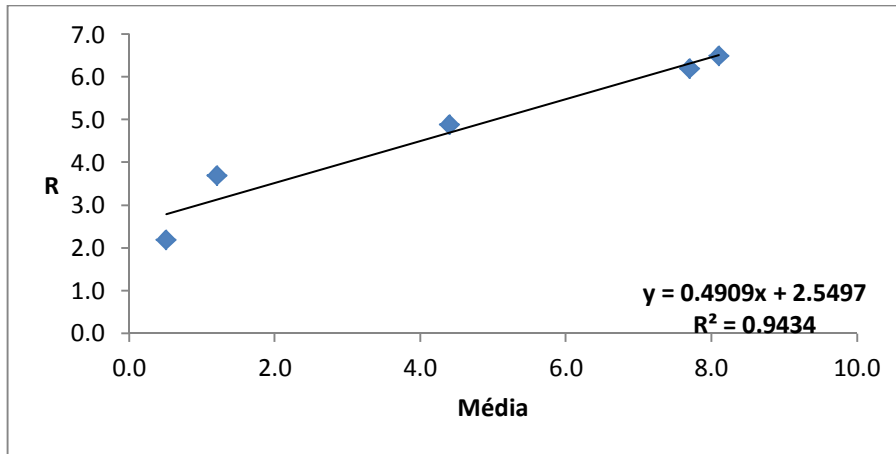


Figura 79 – Reprodutibilidade com o melhor conjunto de dados até 10 ppm (%wt)

Tabela 15 – Repetibilidade e Reprodutibilidade até 10 ppm (%wt)

Simulação				
Valor (ppm)	r	%	R	%
0,5	2,0	399	2,8	559
1,0	2,1	212	3,0	304
2,0	2,4	119	3,5	177
3,0	2,6	88	4,0	134
4,0	2,9	72	4,5	113
5,0	3,1	63	5,0	100
10,0	4,4	44	7,5	75

Repetibilidade e Reprodutibilidade: > 10 ppm até 200 ppm

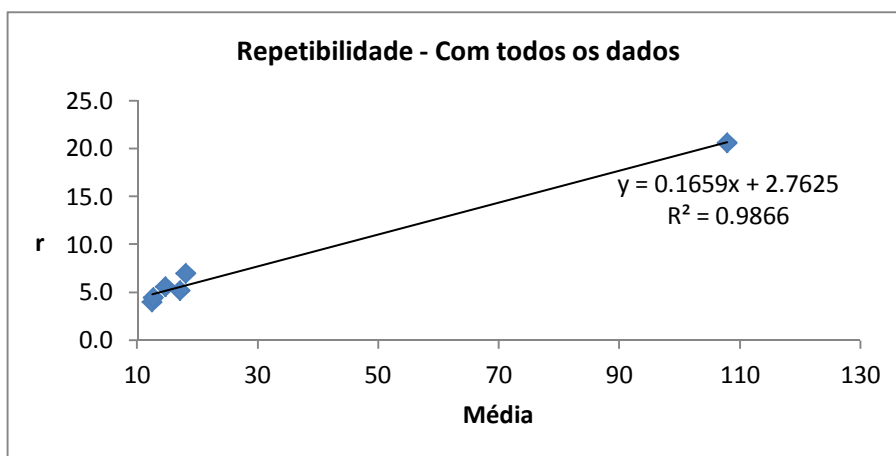


Figura 80 – Repetibilidade com todos os dados entre 10 e 200 ppm

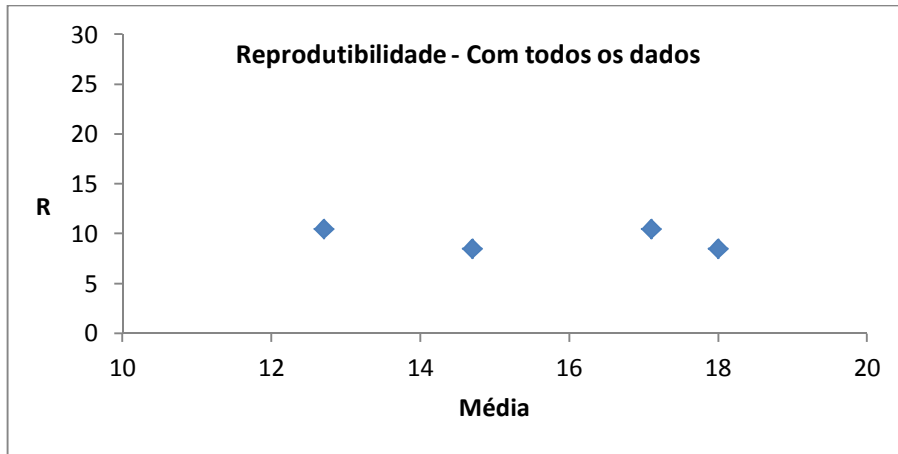


Figura 81 – Reprodutibilidade com todos os dados entre 10 e 200 ppm

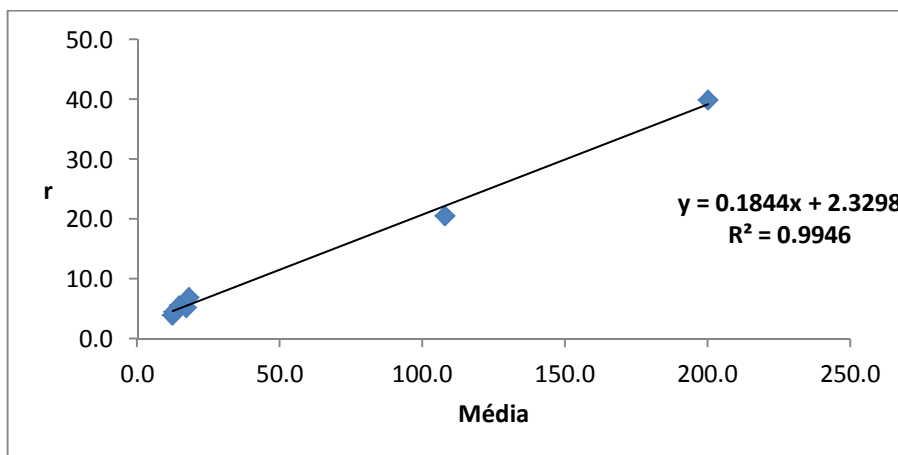


Figura 82 – Repetibilidade com o melhor conjunto de dados entre 10 e 200 ppm

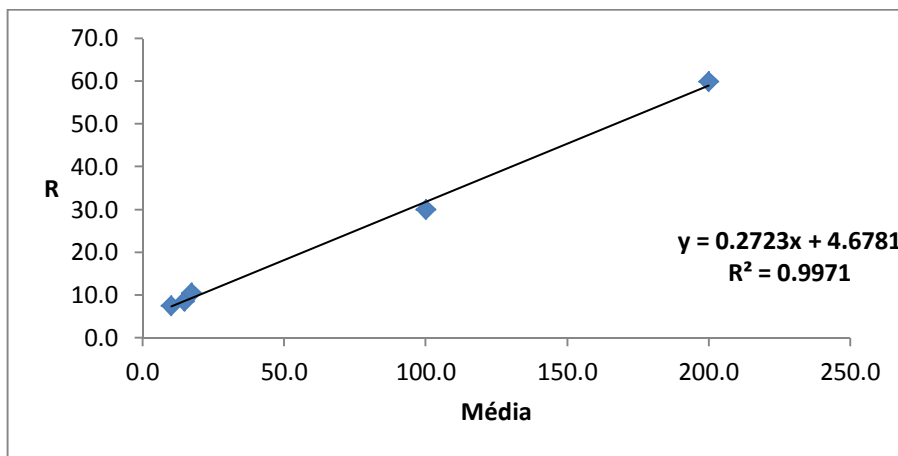



Figura 83 – Reprodutibilidade com o melhor conjunto de dados entre 10 e 200 ppm

Tabela 16 - Repetibilidade e Reprodutibilidade de 10 a 200 ppm (% wt)

Simulação				
Valor (ppm)	r	%	R	%
10,0	4,2	42	7,4	74
20,0	6,0	30	10,1	51
50,0	11,5	23	18,3	37
70,0	15,2	22	23,7	34
100,0	20,8	21	31,9	32
200,0	39,2	20	59,1	30

A dispersão de resultados é elevada. A norma ASTM referida no método como base para o cálculo dos seus dados de precisão, foi retirada sem substituição, assim como a própria norma. As amostras utilizadas no método foram dois CFC's e um isobutano. Este estudo é para o propileno.

 ASTM E700 Substituído por: No Replacement Detalhes Histórico	Withdrawn	1979.09.28 (R 1990) (E 1989)	Standard Test Method for Water in Gases Using Karl Fischer Reagent
---	------------------	------------------------------------	--

 ASTM E180 Substituído por: NO REPLACEMENT Detalhes Histórico	Withdrawn	2003.10.01	Standard Practice for Determining the Precision of ASTM Methods for Analysis and Testing of Industrial and Specialty Chemicals
---	------------------	------------	--

Estamos a trabalhar abaixo do L.Q. Definir limite de quantificação como 10 ppm. Quando oportuno, efectuar verificação experimental deste limite e calcular o respectivo coeficiente de variação e erro relativo. Deverão ser efectuados pelo menos 10 ensaios numa mesma amostra, em condições de precisão intermédia. Muito provavelmente, este valor de 10 ppm, deverá ter que ser aumentado.

Resultados inferiores a 10 ppm, passam a ser reportados como < 10 ppm.

O método refere como gama de trabalho 1 a 50 ppm.

Reportado em LIMS (*Laboratory Information Management System*):

Máximo	2787	ppm
Mínimo	0	

Gama de trabalho: 10 a 200 ppm. O método obriga o reporte aos 0,1 ppm, mas face à elevada dispersão, é preferível manter sem casas decimais.

Evidente que não se trata de um método acreditado. Esta análise é efectuada, a pedido da fábrica II, para controlo da mudança dos secadores do propileno. O valor limite é de 70 ppm e por esse motivo, este método não é o mais adequado, contudo, define-se como gama de trabalho 10 a 200 ppm. É um método que continua a ser utilizado, dada a necessidade, mas, para controlo fabril, apenas e por não existir método alternativo.

Metodologia de cálculo:

Abordagem baseada no desvio padrão de reprodutibilidade do método analítico, de acordo com o parágrafo 4.2.1 do OGC007, que permite utilizar ou o definido em norma de ensaio ou o obtido através de ensaio interlaboratorial, mas como não existem participações que permitam o cálculo do desvio padrão, opta-se pela primeira alternativa. Posto isto, considera-se a definição de reprodutibilidade como sendo igual a 2,77 vezes o desvio padrão de reprodutibilidade.

Valor (ppm)	Reprodutibilidade $y = 0,2723x + 4,6781$	Desvio padrão de Reprodutibilidade	Incerteza (ppm)	Peso da incerteza (%)
10,0	7	3	5	53
50,0	18	7	13	26
70,0	24	9	17	24
100,0	32	12	23	23
200,0	59	21	43	21