



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Uso da Vazão de Ar como Limitante da Carga Térmica em um Forno Industrial

Autor: Carlos Miguel legli da Silva

Orientador: Pedro Juarez Melo

Porto Alegre, julho de 15

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica	2
2.1 Descrição Geral do Forno	3
2.2 Controles de combustão	5
2.3 Demanda de ar	7
2.4 Limites Cruzados	8
2.5 Gás combustível de refinaria e gás natural	9
2.6 Relação entre poder calorífico e ar estequiométrico	10
3 Formulação do problema e estudo de caso	14
4 Materiais e Métodos	16
4.1 Teste de impacto da contribuição do gás natural	16
4.2 Amostragem e análise das composições	17
4.3 Uso de outras composições para avaliação	17
5 Resultados e discussão	19
5.1 Avaliação da interferência de componentes não alcanos	19
5.2 Comparação do desempenho das vazões de ar e gás	22
5.3 Avaliação dos dados obtidos na planta durante o teste	23
6 Conclusões e sugestões de trabalhos futuros	25
7 Referências	26

Agradecimentos

Aos colegas que emprestaram os cadernos.

Aos colegas de trabalho pelas trocas.

Aos professores da UFRGS, especialmente os do DEQUI, por irem além do básico.

Ao professor Pedro Juarez Melo, orientador deste trabalho, pela ajuda, disponibilidade e paciência.

Aos engenheiros Paulo Ramos Torres e Paulo Ricardo Kugland de Azevedo pelo conhecimento compartilhado e pela atenção.

E principalmente aos meus pais, irmãos e à Julia, que tem sido a minha outra metade, pelo incentivo, suporte e compreensão durante esses anos de curso.

Resumo

O presente trabalho trata de um estudo de caso em um forno de destilação de petróleo, no qual se buscou uma forma de garantir que o calor transferido respeite o limite imposto pelo projeto do equipamento mesmo diante de mudanças na composição do combustível. Esse limite é controlado através da vazão de gás combustível, porém, o objetivo deste trabalho foi avaliar se a quantidade de ar necessária para a combustão é uma medida mais fiel da carga térmica e se, portanto, seu uso é preferível como limitante dessa variável. Para verificar a validade dessa hipótese nas condições de trabalho do forno em estudo, foi realizada uma análise das composições do combustível normalmente queimado. A partir das composições obtidas, os poderes caloríficos e as quantidades estequiométricas de ar necessárias para a sua combustão foram calculados. Isso permitiu comparar as quantidades de ar e de gás necessárias com as diferentes composições para gerar a mesma quantidade de calor. O resultado obtido foi que a vazão de ar variou menos que a vazão de gás, principalmente frente a mudanças bruscas no poder calorífico da mistura combustível. Com isso foi concluído que ela é um indicador mais fiel da carga térmica do forno e seria vantajoso desenvolver uma estratégia de controle na qual a carga térmica seja associada à vazão de ar para a combustão em vez da vazão de gás combustível.

Palavras-chave

Carga térmica; Combustão; Estequiometria; Forno industrial

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema geral de uma unidade de destilação atmosférica.....	2
Figura 2: Forno de aquecimento de petróleo	3
Figura 3: Desenho esquemático de um PAF rotativo Ljunstrom.....	4
Figura 4: Esquema de um forno operando com PAF.....	5
Figura 5: Esquema do controle de temperatura do petróleo	6
Figura 6: Regiões de eficiência de combustão em função do excesso de oxigênio	8
Figura 7: Estratégia de Limites Cruzados.....	9
Figura 8: Composições típicas do gás de refinaria e gás natural.....	10
Figura 9: Relação entre estequiometria da reação de combustão e poder calorífico dos alcanos.....	12
Figura 10: PCI por ar estequiométrico para componentes comuns do gás combustível Fonte: KING, 2011.....	13
Figura 11: Esquema do <i>header</i> de gás combustível	14
Figura 12: <i>Trend</i> de dados do processo durante um evento de aumento da contribuição de gás natural	15
Figura 13: Relação entre PCI/O ₂ estequiométrico	19
Figura 14: Relação entre PCI e ar estequiométrico dos alcanos	20
Figura 15: Composições do gás queimado no forno durante o teste	20
Figura 16: Composições do gás durante o teste agregadas por grupos de comportamento	21
Figura 17: Relação entre PCI e ar estequiométrico dos componentes do gás combustível	21
Figura 18: Erros nas vazões de ar e gás combustível em relação às vazões necessárias para atingir a carga térmica de projeto com diferentes gases.....	22
Figura 19: Dados do controlador de processo frente à mudança na composição do combustível	23

Lista de Tabelas

Tabela 1: Especificação da composição do gás natural na região Sul.....	10
Tabela 2: Poderes caloríficos e razão estequiométrica ar/gás dos componentes do combustível	11
Tabela 3: Composições dos gases considerados para análise do método.....	18
Tabela 4: Resultados obtidos no teste de variação da composição do gás	24

Lista de Símbolos

CH_4 – Metano

C_2H_6 – Etano

C_2H_4 – Eteno

C_3H_8 – Propano

C_3H_6 – Propeno

C_4 – Butanos

$\text{C}_4=$ – Butenos

C_5+ – Pentanos e Maiores

CO – Monóxido de Carbono

CO_2 – Dióxido de Carbono

H_2 – Hidrogênio

H_2S – Ácido Sulfídrico

H_2O – Água

N_2 – Nitrogênio

O_2 – Oxigênio

SO_2 – Dióxido de Enxofre

Lista de Abreviaturas e Siglas

AIC – Controlador Indicador de Análise

AT – Transmissor de Análise

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GN – Gás Natural

GR – Gás Combustível de Refinaria

FI – Indicador de Vazão

FIC – Controlador Indicador de Vazão

FIT – Transmissor Indicador de Vazão

FT – Transmissor de Vazão

FV – Válvula de Vazão

FY – Cálculo de Vazão

HIC – Controlador Indicador Manual

HV – Válvula Manual

OP – *Output* (Saída do Controlador)

PAF – Pré-aquecedor de Ar de Forno

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PIC – Controlador Indicador de Pressão

PT – Transmissor de Pressão

PV – Variável do Processo

SP – *Setpoint*

TE – Elemento de Temperatura

TI – Indicador de Temperatura

TIC – Controlador Indicador de Temperatura

TT – Transmissor de Temperatura

1 Introdução

Fornos industriais são equipamentos de grande importância para os processos nos quais são inseridos, pois eles levam as correntes até as condições de temperatura e/ou fração vaporizada necessárias aos processos posteriores. Na sua operação, uma das variáveis mais importantes a serem controladas é a quantidade de calor transferida ao fluido, pois é ela que define a condição de saída do fluido do forno. Essa variável precisa respeitar o limite para o qual o equipamento foi projetado, sob pena de causar entupimento ou rompimento de tubos, o que representa alto risco para a segurança das pessoas e das instalações, além de grande prejuízo.

Um dos distúrbios que influenciam diretamente na carga térmica transferida é a composição do combustível queimado. Por isso é importante trabalhar com uma estratégia que minimize o efeito desse distúrbio. O objetivo do presente trabalho é avaliar a possibilidade de aprimoramento na limitação da carga térmica de um forno de destilação de petróleo, de forma a operar um com maior confiabilidade e eficiência, frente às variações na composição do combustível. Para isso, a hipótese levantada é de que a vazão de ar necessária para a combustão é diretamente proporcional à quantidade de calor gerada, e pode ser usada como medida dessa variável, apresentando maior acuracidade que a vazão de gás, que é tradicionalmente usada.

Para avaliar essa hipótese, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o assunto, incluindo suas aplicações no controle de sistemas de combustão. E para avaliar a sua validade no caso em estudo, as composições dos combustíveis usados são obtidas diretamente da planta através da análise via cromatografia de amostras coletadas. O conhecimento das composições permite calcular os poderes caloríficos e demandas estequiométricas de ar dos combustíveis. A partir dos valores obtidos, os desempenhos das vazões de ar e gás como indicadores da carga térmica podem ser comparados.

2 Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

A destilação atmosférica de petróleo é a primeira etapa do processo de separação dos derivados de petróleo em uma refinaria. Este processo separa o petróleo em diversas correntes, de acordo com as faixas de pontos de ebulição dos seus componentes. Um exemplo de arranjo é apresentado Figura 1. É possível que o forno de uma unidade de destilação atmosférica é o equipamento responsável pelo aquecimento da corrente que alimenta a coluna, elevando a temperatura do petróleo até aquela adequada para que haja a vaporização da fração desejada.

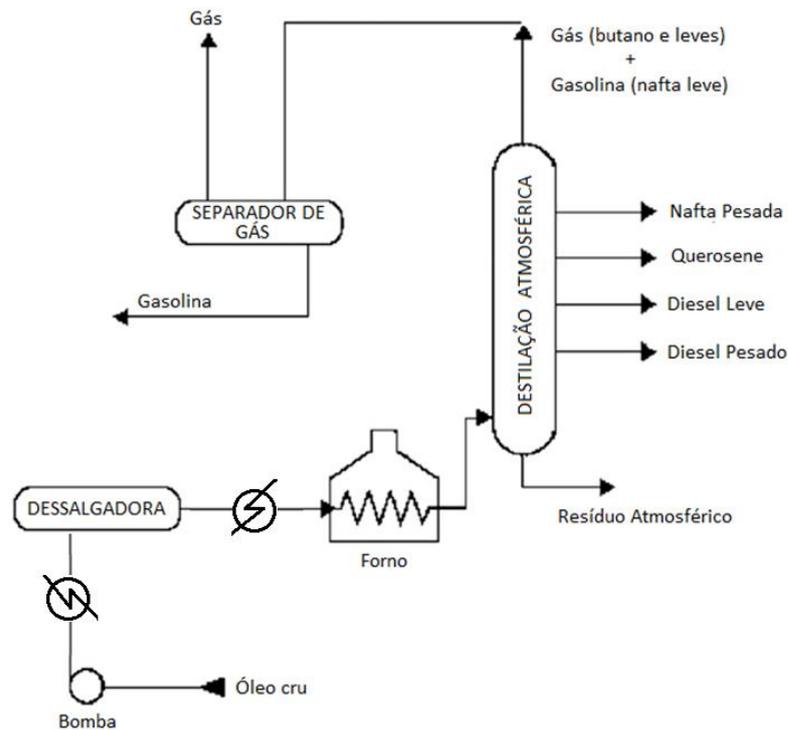


Figura 1: Esquema geral de uma unidade de destilação atmosférica

Fonte: SPEIGHT, 2011

O petróleo é admitido na unidade de destilação a uma temperatura próxima da temperatura ambiente e passa por uma bateria de trocadores na qual se aquece até aproximadamente 120° C, resfriando os produtos quentes que saem da torre de destilação atmosférica. Nesta etapa do processo o petróleo sofre uma pausa no aquecimento para passar pela dessalgação, na qual sais inorgânicos, água e outras impurezas prejudiciais aos equipamentos subsequentes são removidos. A seguir, o petróleo volta a ser aquecido passando por uma nova bateria de trocadores de calor, dessa vez sendo aquecido pelos os produtos mais pesados da torre de destilação (ERRICO, 2008).

As duas etapas de pré-aquecimento elevam a temperatura do petróleo até cerca de 240 °C, enquanto que, para vaporizar toda a fração de interesse é necessário atingir cerca de 345 °C. Desta forma, se faz necessário o uso de um forno para atingir a temperatura desejada (ERRICO, 2008).

Segundo SPEIGHT (2011), em uma unidade de destilação de petróleo, o forno é o equipamento responsável pelo aquecimento do petróleo e vaporização dos componentes mais leves. A parte vaporizada sobe através da coluna onde é fracionada e retirada nas correntes laterais como nafta, querosene e diesel, ou no topo ainda na fase gasosa. A fase

líquida desce para o fundo da coluna de onde é retirada como Resíduo Atmosférico (RAT). Dessa forma, é evidente que uma quantidade insuficiente de calor no forno acarreta menor vaporização da corrente de alimentação da torre, diminuindo a produção das correntes laterais que possuem maior valor agregado.

2.1 Descrição Geral do Forno

Um forno de destilação é composto por uma câmara inferior, denominada seção de radiação (câmara de combustão ou fornalha), uma região superior, denominada seção de convecção e uma chaminé. Ele é equipado com um sistema de fornecimento de combustível que supre gás ou óleo combustível para os queimadores e um sistema de tiragem, responsável por fornecer o ar e expulsar os gases gerados na combustão, que geralmente inclui um pré-aquecedor de ar (CAMPOS & TEIXEIRA, 2010).

Normalmente o petróleo entra no forno em quatro correntes separadas (quatro passes), começando seu aquecimento na zona de convecção (menor temperatura), na qual troca calor em contracorrente com os gases quentes provenientes da queima do combustível na fornalha. Depois da seção de convecção o petróleo entra na de radiação, onde recebe a maior parte do calor transferido no forno, irradiado pela chama dos queimadores (BERMAN, 1978). A Figura 2 ilustra o funcionamento de um forno industrial.

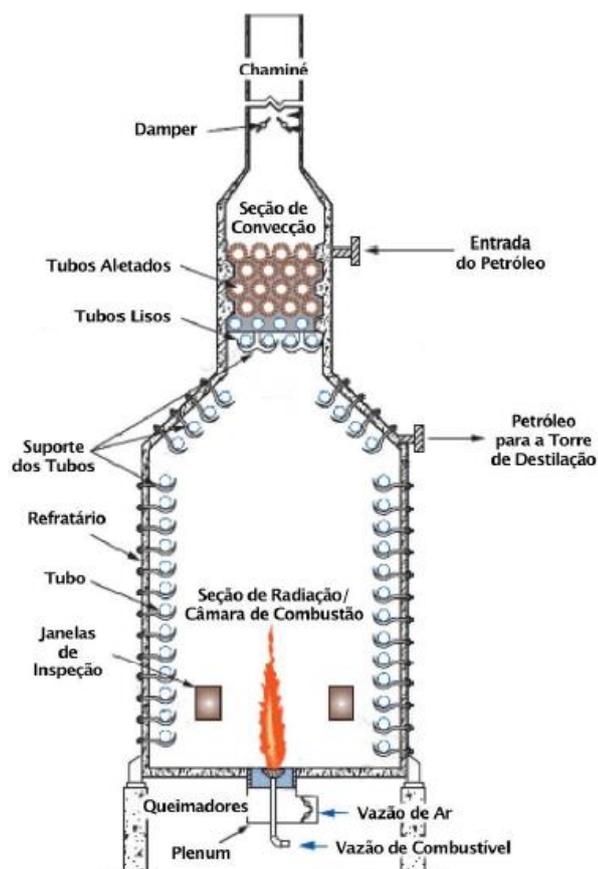


Figura 2: Forno de aquecimento de petróleo
Adaptado de VINAYAGAM, 2007

Os gases de combustão, após aquecerem o petróleo na zona de convecção podem ser utilizados para pré-aquecer o ar para combustão desde a temperatura ambiente até aproximadamente 300 °C. Isso permite economizar o combustível extra que seria queimado para realizar este aquecimento (CAMPOS & TEIXEIRA, 2010). Este processo é realizado em um trocador de calor, normalmente chamado de Pré-aquecedor de Ar do Forno (PAF). O modelo de PAF mais comumente adotado é o rotativo Ljungstrom, apresentado na Figura 3. Este aparato consiste em elementos trocadores de calor situados em um cilindro que roda dentro de um revestimento. Os gases efluentes quentes passam em um lado do cilindro e o ar frio através do outro. Como o cilindro roda devagar, os elementos continuamente absorvem calor dos gases efluentes e entregam calor à corrente de ar (BERMAN, 1978).

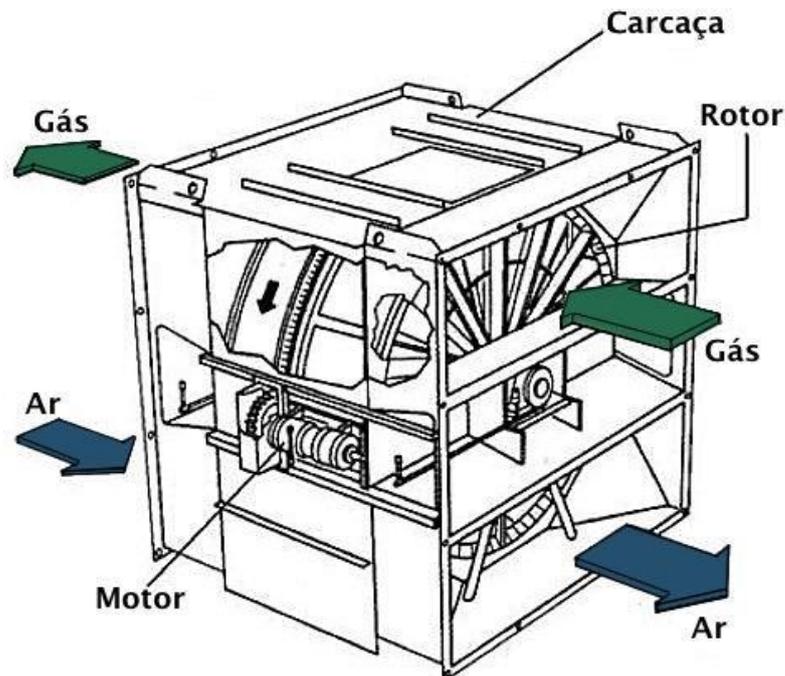


Figura 3: Desenho esquemático de um PAF rotativo Ljungstrom
Adaptado de <<http://steamofboiler.blogspot.com.br>>

A utilização de um PAF exige o emprego de um exaustor, que succiona os gases de combustão do forno e os força a passar pelo PAF e de um soprador, que succiona o ar do ambiente e o envia para o PAF e dele para os queimadores do forno (CAMPOS & TEIXEIRA, 2010). A Figura 4 ilustra o funcionamento de um forno equipado com PAF.

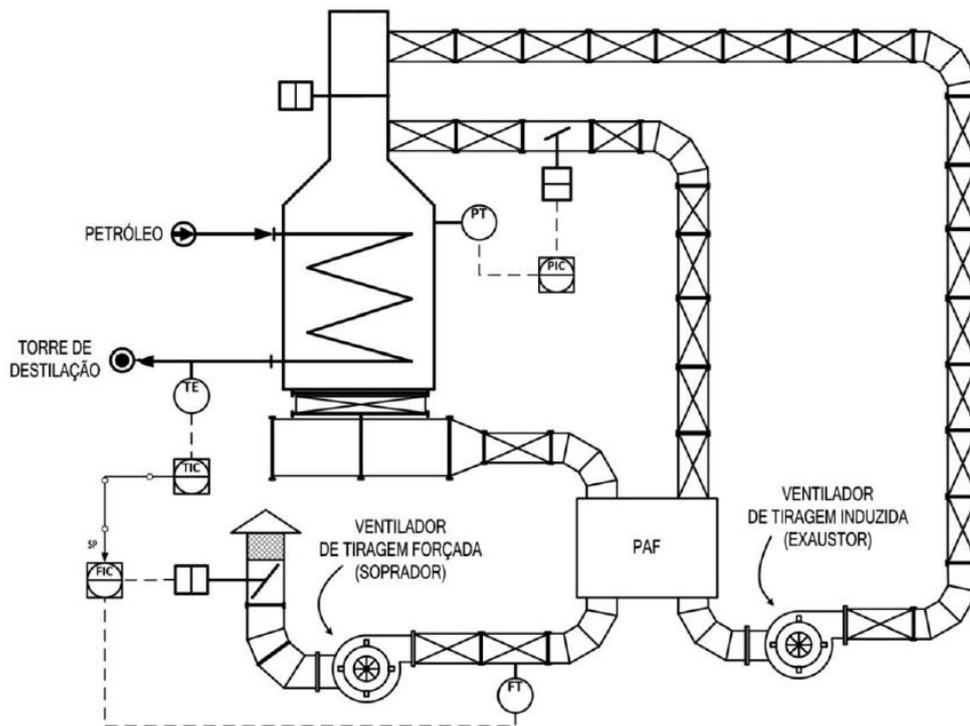


Figura 4: Esquema de um forno operando com PAF

Fonte: CAMPOS & TEIXEIRA, 2010

A pressão no interior da câmara de combustão deve ser mantida ligeiramente abaixo da atmosférica para facilitar a entrada de ar no forno e evitar que haja saída de combustível para o exterior do forno, o que representaria perigo às pessoas e instalações nos arredores (CAMPOS & TEIXEIRA, 2010). Essa pressão normalmente é controlada pela abertura do *damper* na sucção do exaustor e a vazão de ar para a combustão é controlada pela abertura do *damper* na sucção do soprador. Essa forma de operação é chamada de tiragem balanceada, e é a forma normal de operação por apresentar maior eficiência, uma vez que é a única que comporta a operação do PAF. Os outros modos de tiragem não têm relevância para o presente trabalho, são eles: natural, forçada e induzida.

2.2 Controles de combustão

Segundo CAMPOS & TEIXEIRA (2010), os principais objetivos do controle de um forno industrial são:

- manter constante e estável a temperatura de saída do produto;
- manter constantes as vazões de cada passe do forno;
- controlar a pressão interna da fornalha em um valor seguro;
- manter o excesso de oxigênio nos gases de combustão em um valor ótimo;
- garantir que a pressão de gás nos queimadores se mantenha dentro dos limites de segurança operacional;
- controlar a vazão do gás combustível em um valor requerido para fornecer a carga térmica desejada naquele instante;
- garantir a vazão de ar necessária para os queimadores.

Estes autores ainda ressaltam que o controle adequado da carga térmica se traduz na temperatura do produto, e essa é a variável mais importante a ser controlada em um forno. A filosofia de controle varia de acordo com as características de cada sistema, todavia, a carga térmica e a razão de ar/combustível são sempre parâmetros críticos que precisam ser monitorados e controlados (MOURIS, 2010).

O controle de temperatura é feito, tradicionalmente, através de uma malha *feedback*, na qual a vazão de combustível é a variável manipulada para controlar a temperatura de saída do produto, ao passo que a vazão de ar é manipulada para controlar o excesso de O₂ na saída da chaminé. Segundo CAMPOS & TEIXEIRA (2010), esse tipo de controlador pode ser combinado com um controlador de pressão do combustível no *header* dos queimadores. A Figura 5 ilustra essa estratégia, que é largamente empregada. O controlador de vazão (FIC) tem o objetivo de garantir a temperatura desejada do petróleo na saída do forno e o controlador de pressão (PIC) garante a proteção dos queimadores, limitando a pressão máxima e mínima em seu *setpoint*. Com estes limites evita-se a extinção da chama, por descolamento, no caso de pressão alta, ou por não conseguir sustentar a queima se a pressão for muito baixa (KING, 2011).

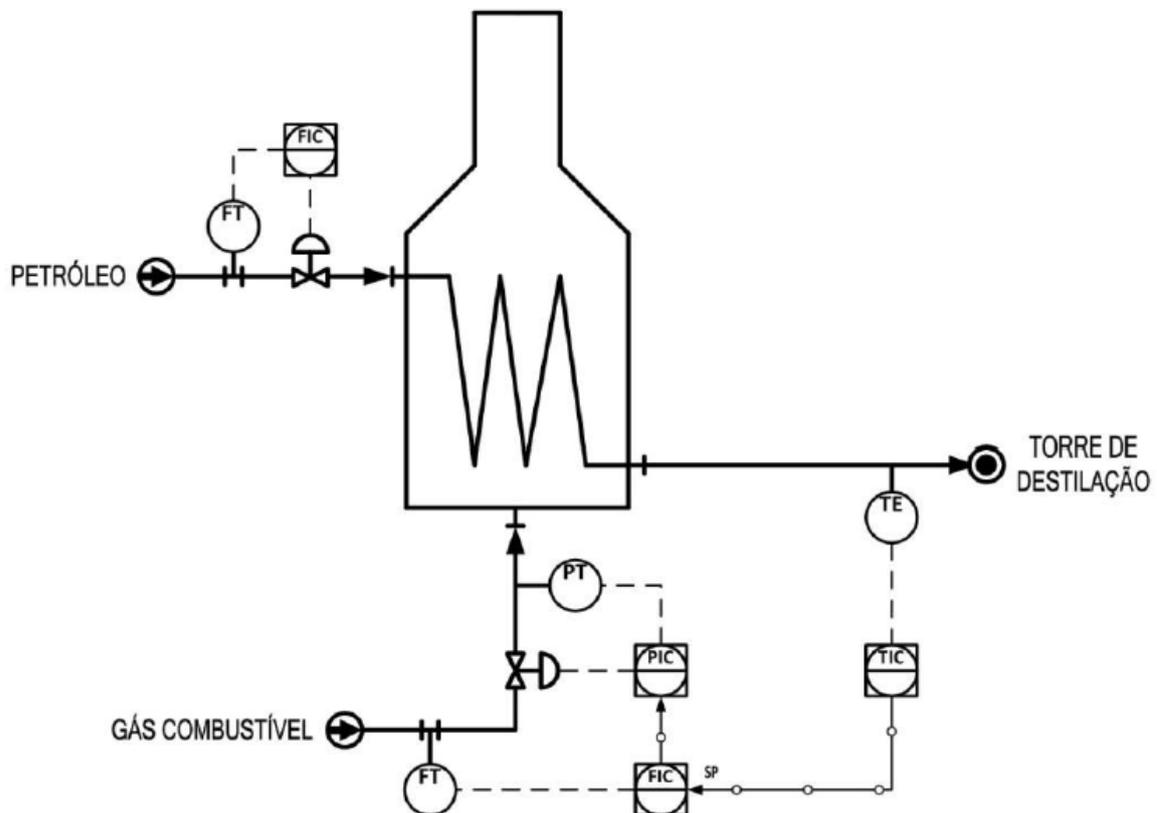


Figura 5: Esquema do controle de temperatura do petróleo

Fonte: CAMPOS & TEIXEIRA, 2010

Segundo MOURIS (2010), mudanças repentinas na composição do gás combustível ocorrem frequentemente em refinarias de petróleo e plantas petroquímicas, em decorrência de flutuações nas condições de processo ou origem da corrente gasosa. Essas variações afetam o poder calorífico do combustível e a demanda de ar, causando distúrbios no processo de combustão. Esse autor afirma que controladores *feedback* não são rápidos o suficiente para lidar com variações bruscas, exigindo o emprego de maiores excessos de ar para prevenir a combustão incompleta. Porém, isso causa aumento do consumo de

combustível, uma vez que uma quantidade desnecessária de ar é aquecida, causando redução na eficiência de transferência de energia. Segundo ele, uma forma mais eficiente de lidar com esse problema é o uso de um controle *feedforward*, com base em medições da demanda de ar do combustível, corrigindo a vazão de ar. Assim as emissões podem ser reduzidas, ao passo que a qualidade do produto e tempo de vida útil dos equipamentos podem ser aumentados. Porém sua implementação depende do investimento em analisadores em linha da demanda de ar com confiabilidade e com tempo de resposta satisfatório.

2.3 Demanda de ar

É importante garantir um suprimento de ar suficiente para promover a combustão completa da totalidade do combustível, pois a presença de combustível não queimado traz riscos à operação do equipamento. Uma vez que a câmara de combustão opera a uma pressão ligeiramente abaixo da atmosférica, a entrada de ar na câmara de combustão através de frestas nas janelas de inspeção ou qualquer outro ponto, fenômeno conhecido como entrada de ar falso, pode causar explosão. Além disso, a combustão incompleta reduz a eficiência do processo de combustão por não aproveitar toda a energia do combustível (KING, 2011).

Assim, o processo de combustão ideal seria realizado com a mistura estequiométrica, porém existem ineficiências no processo e a mistura entre o oxigênio do ar e o combustível não é perfeita, tornando necessário o emprego de excesso de ar para garantir a queima total do combustível. Por outro lado, o uso de excesso maior que o necessário prejudica a eficiência da combustão, na medida em que exige a queima de maior quantidade de combustível para aquecer o ar em excesso (KING, 2011).

A eficiência da mistura ar/combustível depende basicamente do projeto e regulagem adequados dos queimadores. Para queimadores com bom desempenho, o percentual de excesso de ar situa-se entre 2% e 4% em relação à quantidade estequiométrica (LIPTÁK, 2006). A Figura 6 ilustra o efeito do excesso de ar na eficiência da combustão.

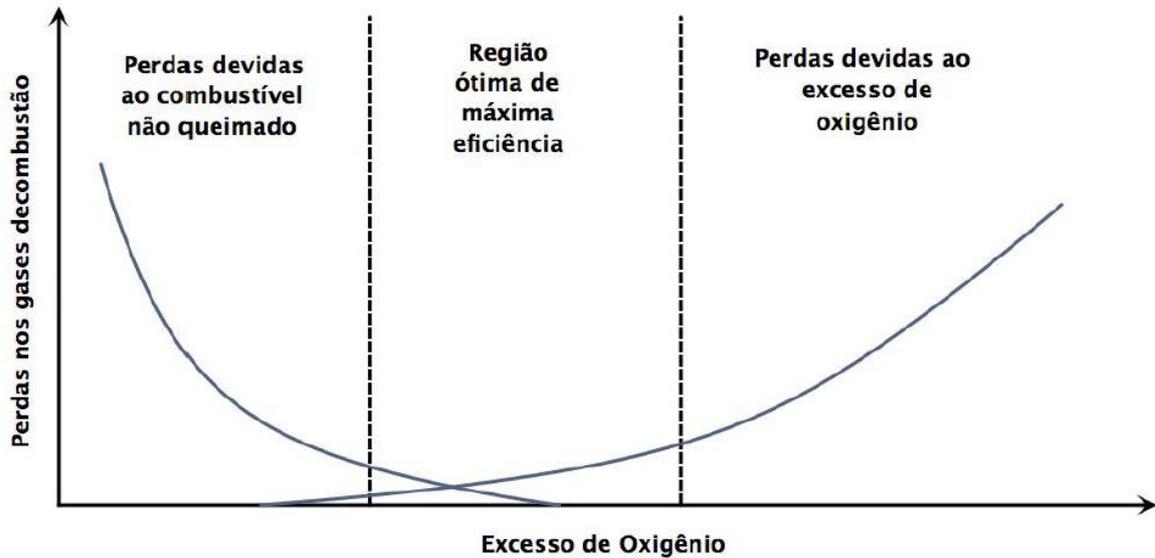


Figura 6: Regiões de eficiência de combustão em função do excesso de oxigênio
Adaptado de CAMPOS & TEIXEIRA, 2010

2.4 Limites Cruzados

Outra estratégia utilizada para controlar as vazões de ar e gás em um processo de combustão é a chamada de Limites Cruzados, apresentada na Figura 7. Ela visa garantir que sempre exista excesso de ar, mesmo em regime transiente. Nesta estratégia, as vazões de gás combustível e ar se limitam reciprocamente, através do uso de seletores que levam em consideração a temperatura de saída de petróleo do forno e a vazão um do outro. O funcionamento se dá da seguinte forma: a saída do controlador de temperatura do produto é enviada para dois seletores, um de maior sinal, cuja saída é o *setpoint* do controlador de ar e outro de menor sinal, cuja saída é o *setpoint* do controlador de combustível. A outra entrada do seletor de maior é a vazão atual de combustível e a sua saída é dividida pela razão combustível/ar, gerando o ar requerido. A outra entrada do seletor de menor é a vazão de ar requerida multiplicada pela razão combustível/ar, gerando o combustível máximo que aquele ar pode queimar (CAMPOS & TEIXEIRA, 2010).

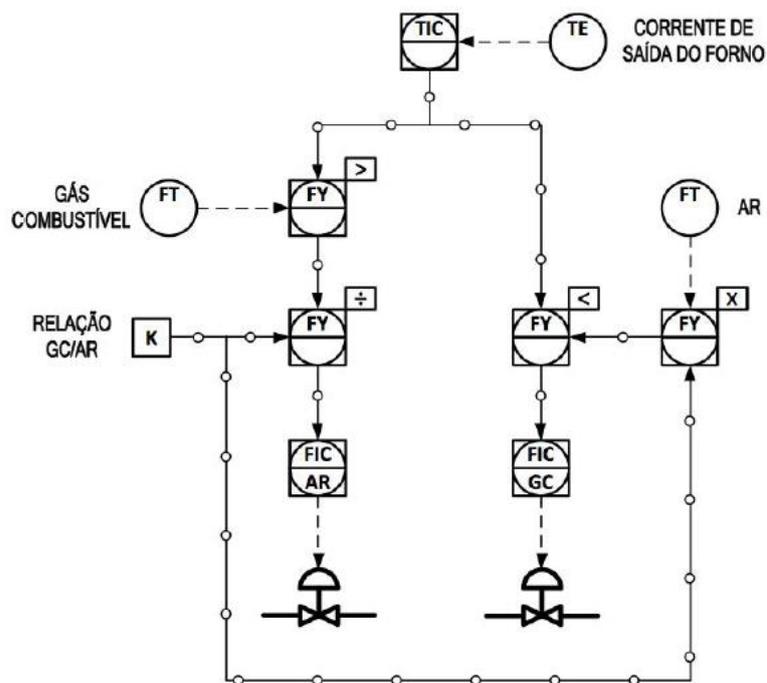


Figura 7: Estratégia de Limites Cruzados

Fonte: CAMPOS & TEIXEIRA, 2010

Assim, quando a saída do controlador de temperatura (TIC) aumentar, inicialmente só a saída do seletor de maior irá aumentar, fazendo com que entre mais ar no forno. Quando a vazão de ar aumentar, o segundo sinal do seletor de menor aumentará, liberando a colocação do combustível no forno. De forma equivalente, quando a saída do TIC diminuir, o sistema fará com que se reduza primeiro a vazão de combustível e só depois a de ar (KING, 2011).

2.5 Gás combustível de refinaria e gás natural

O gás combustível de refinaria é uma mistura de hidrocarbonetos leves gerada como subproduto em diferentes unidades das refinarias, principalmente nas unidades de destilação e de craqueamento catalítico. A sua composição varia de acordo com a unidade de origem e das circunstâncias dos processos dessas unidades. Ele é o principal combustível consumido em refinarias devido à disponibilidade e aos baixos teores de enxofre e material particulado. Porém, a produção de gás combustível geralmente não é suficiente para suprir toda a demanda energética de uma refinaria, exigindo o emprego de outros combustíveis como complemento, sendo o principal deles o gás natural (ZHOU, et al., 2014).

Segundo VAZ et al. (2008), gás natural é a mistura de hidrocarbonetos que existe na fase gasosa ou em solução no petróleo nas condições de reservatório, e que permanece no estado gasoso nas condições atmosféricas de pressão e temperatura. A composição do gás natural é especificada para cada região do país pela Resolução ANP n/ 16, de 17.6.2008. A Tabela 1 mostra a especificação da ANP para a região Sul.

Tabela 1: Especificação da composição do gás natural na região Sul

Componente	Concentração (% mol)
Metano	Min 85,0
Etano	Max 12,0
Propano	Max 6,0
Butanos +	Max 3,0

Fonte: Resolução ANP n° 16/2008

As principais diferenças entre o gás natural e o gás de refinaria são as maiores concentrações de H₂ e de olefinas no gás de refinaria (GARCIA, 2002), enquanto o gás natural é composto basicamente por metano (cerca de 90%), etano e outros alcanos em menor proporção. A Figura 8 mostra a comparação entre as composições típicas do gás natural e o gás de refinaria.

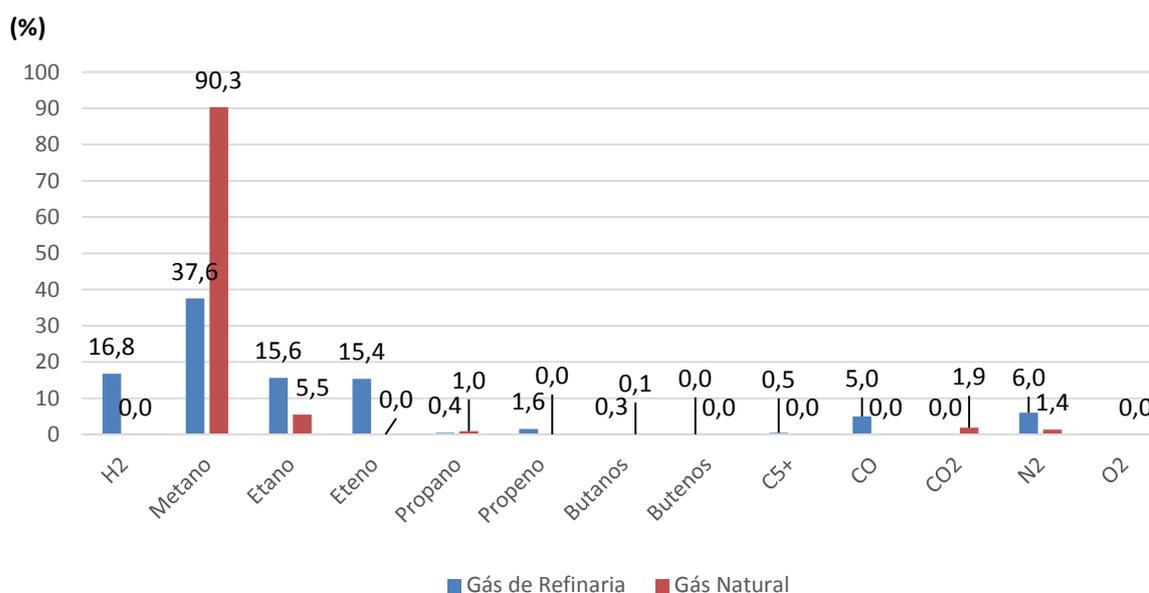


Figura 8: Composições típicas do gás de refinaria e gás natural
Dados de GARCIA, 2002

2.6 Relação entre poder calorífico e ar estequiométrico

Poder calorífico é a quantidade de energia liberada, por unidade de massa ou volume, na queima estequiométrica de um combustível a uma determinada temperatura (GARCIA, 2002). São dois os conceitos utilizados: o poder calorífico superior (PCS), que inclui o calor de condensação de vapor de água e o poder calorífico inferior (PCI) que assume que o vapor de água formado permanece no estado vapor e é numericamente igual ao PCS menos o calor latente de vaporização da água. Em fornalhas industriais, normalmente os gases de combustão são liberados sem condensar o vapor gerado, portanto o PCS pode ser considerado como o calor real liberado, enquanto o PCI pode ser considerado como a porção útil do calor total liberado (BERMAN, 1978).

Segundo LOUBAR (2007), o poder calorífico de uma mistura gasosa é calculado por: $PCI_m = \sum_1^i x_i \cdot PCI_i$, ou seja, é dado pelo somatório dos PCI's individuais de seus componentes ponderados por suas frações molares. A Tabela 2 mostra os PCI's e razões de ar estequiométrico dos principais componentes do gás combustível. As razões de ar/gás são obtidas da estequiometria das reações de combustão de cada componente, considerando participação de 20,9% em volume de O_2 no ar.

Tabela 2: Poderes caloríficos e razão estequiométrica ar/gás dos componentes do combustível

Componente	PCI (kcal/Nm ³)	Razão Ar/Gás
H ₂	2578	2,39
Metano	8550	9,55
Etano	15216	16,71
Eteno	14101	14,32
Propano	21780	23,87
Propeno	20522	21,48
Butanos	28330	31,03
Butenos	27024	28,64
C ₅ +	34877	38,10
CO	3016	2,39

Dados de GARCIA, 2002

Sobre a relação entre o PCI e o ar estequiométrico, sabe-se que os hidrocarbonetos saturados, quando queimados, apresentam uma relação linear quase perfeita, como pode ser observado na Figura 9. Quando outros gases como CO e H₂ estão presentes no combustível, essa relação não é tão rigorosamente seguida e é útil medir a composição do combustível para otimizar a combustão (PARAMESWARAN et al., 2015).

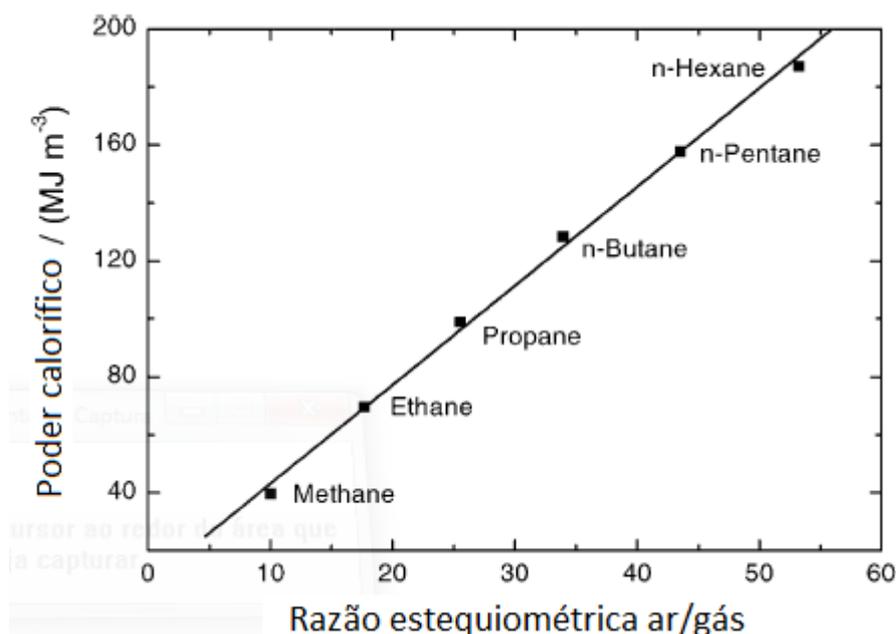


Figura 9: Relação entre estequiometria da reação de combustão e poder calorífico dos alcanos

Fonte: ULBIG & HOBURG, 2001

Essa linearidade é o princípio de funcionamento de alguns analisadores industriais de poder calorífico de gás natural. Eles medem o consumo de ar de para a combustão de uma porção do combustível e determinam o poder calorífico por correlação (ULBIG & HOBURG, 2001). Esses instrumentos apresentam tempo de resposta e custo melhores que os calorímetros convencionais e os cromatógrafos, embora percam em ambos os critérios para os densímetros, que relacionam o poder calorífico com a massa específica do gás (KING, 2011). De maneira inversa, existem instrumentos que medem de forma indireta a demanda de ar para a queima de um combustível, através da medida de seu poder calorífico (ULBIG & HOBURG, 2001).

Além do uso em analisadores, é possível utilizar a proporcionalidade entre a demanda de ar e o poder calorífico para manter uma combustão estável. Isso já é feito em aplicações envolvendo queima de gás natural. CHEOLWOONG PARK et al. (2015) afirmam que a maioria das usinas de cogeração a gás natural instaladas na Coreia do Sul a partir de 2006 possuem controle *feedback* baseado na razão de ar/combustível. O método de controle consiste em manter a vazão de ar adequada à demanda energética e atuar na vazão de combustível de forma a compensar as variações na sua composição, aumentando ou diminuindo a vazão de combustível com base na medida de ar/combustível nos gases exaustos. Este recurso é uma forma de contornar os problemas produzidos pela falta de um suprimento de combustível estável. Ele permite manter a geração constante diante de consideráveis variações na composição do combustível, prevenindo grandes quedas na produção quando o poder calorífico do combustível cai.

KING (2011) afirma que, mesmo incluindo inertes como N₂ e CO₂ e outros gases não hidrocarbonetos como H₂, H₂S e CO, existe uma forte relação entre o ar mínimo requerido e o PCI para componentes comuns do gás combustível, conforme mostrado na Figura 10.

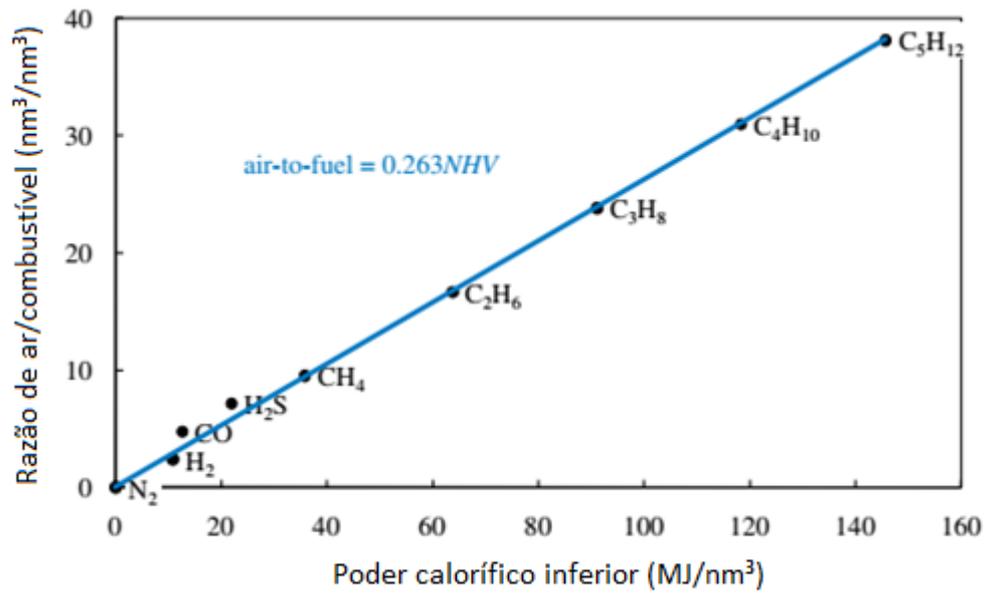


Figura 10: PCI por ar estequiométrico para componentes comuns do gás combustível

Fonte: KING, 2011

3 Formulação do problema e estudo de caso

Na empresa em estudo, o gás combustível que alimenta todas as unidades consumidoras é proveniente de um anel de gás (*header*) que recebe contribuição de diversas unidades que geram gás combustível e ainda de dois pontos de recebimento de gás natural do Gasoduto Bolívia-Brasil (Gasbol), situados nos extremos opostos do *header*. As composições dos gases alimentados no *header* e suas vazões variam de acordo com o funcionamento específico de cada unidade geradora. E a quantidade de compra de gás natural do Gasbol depende da necessidade de complemento do gás gerado. Por isso, o gás captado por cada unidade consumidora depende de quais são as unidades que contribuem para o anel em pontos próximos à sua captação e das condições de operação dessas unidades. A Figura 11 mostra um esquema simplificado do sistema de fornecimento de gás combustível.

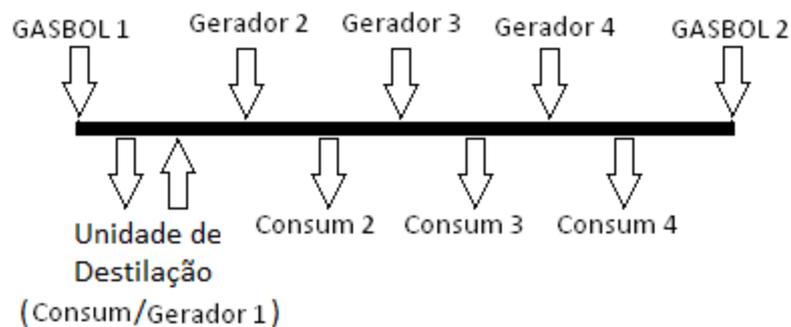


Figura 11: Esquema do *header* de gás combustível

Mudanças repentinas podem ocorrer nesse sistema em função de partidas ou paradas de equipamentos ou unidades que consomem ou produzem gás combustível, alterando o perfil de fornecimento de gás para as unidades consumidoras. O forno de destilação atmosférica, por consumir grande quantidade de gás, sofre com esse tipo de flutuação na composição do gás. Esse equipamento capta o gás combustível de um vaso pulmão que fica na extremidade do *header*, e recebe as contribuições do gás proveniente da unidade denominada como Gerador 2 (UG2), que é o principal contribuinte, e da própria unidade de Destilação, além de uma entrada de GN que é utilizado quando necessário.

Como já foi visto, a carga térmica é uma das variáveis mais importantes na operação de um forno de destilação, pois define a fração do petróleo que é vaporizada e, conseqüentemente, o rendimento das frações laterais. Um dos principais distúrbios no controle dessa variável é a composição do gás que alimenta o *header* de queimadores do forno. Para um controle efetivo da carga térmica, o ideal é implementar um controlador *feedforward* baseado em um analisador em linha do poder calorífico do combustível no anel de gás que alimenta a fornalha, controlando a vazão de gás em função do poder calorífico.

Diante da ausência do referido instrumento, o equipamento opera com um controle de temperatura *feedback* atuando na vazão de combustível, em cascata com a pressão de combustível no *header* dos queimadores. E para manter a carga térmica abaixo do limite de projeto, o controlador de vazão de gás combustível trabalha com uma limitação no seu *setpoint* em $5100 \text{ Nm}^3/\text{dia}$, que corresponde à quantidade de gás necessária para gerar a quantidade máxima de calor admitida pelo projeto do forno por um gás com poder calorífico de 8960 kcal/m^3 . Porém, essa estratégia apresenta erro na quantidade máxima

de calor permitida sempre que se opera com combustível cujo poder calorífico diferente é deste valor. Se o PCI do gás captado for maior que 8960 kcal/m^3 , o forno poderá ultrapassar a carga térmica de projeto. Por outro lado, se ele se apresentar menor, não será transferido todo o calor possível para a carga, causando aumento na produção de RAT em detrimento ao diesel e diminuindo a lucratividade do processo. A Figura 12 mostra os dados de processo durante uma situação em que o PCI do gás queimado no forno aumentou em um curto espaço de tempo. Neste caso, a válvula de admissão de GN abriu de 0 a 17% no intervalo de meia hora, aumentando a participação de gás natural na mistura combustível, quando a vazão de gás para o forno estava em $5100 \text{ m}^3/\text{dia}$, causando um aumento de $9 \text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura de saída do petróleo.

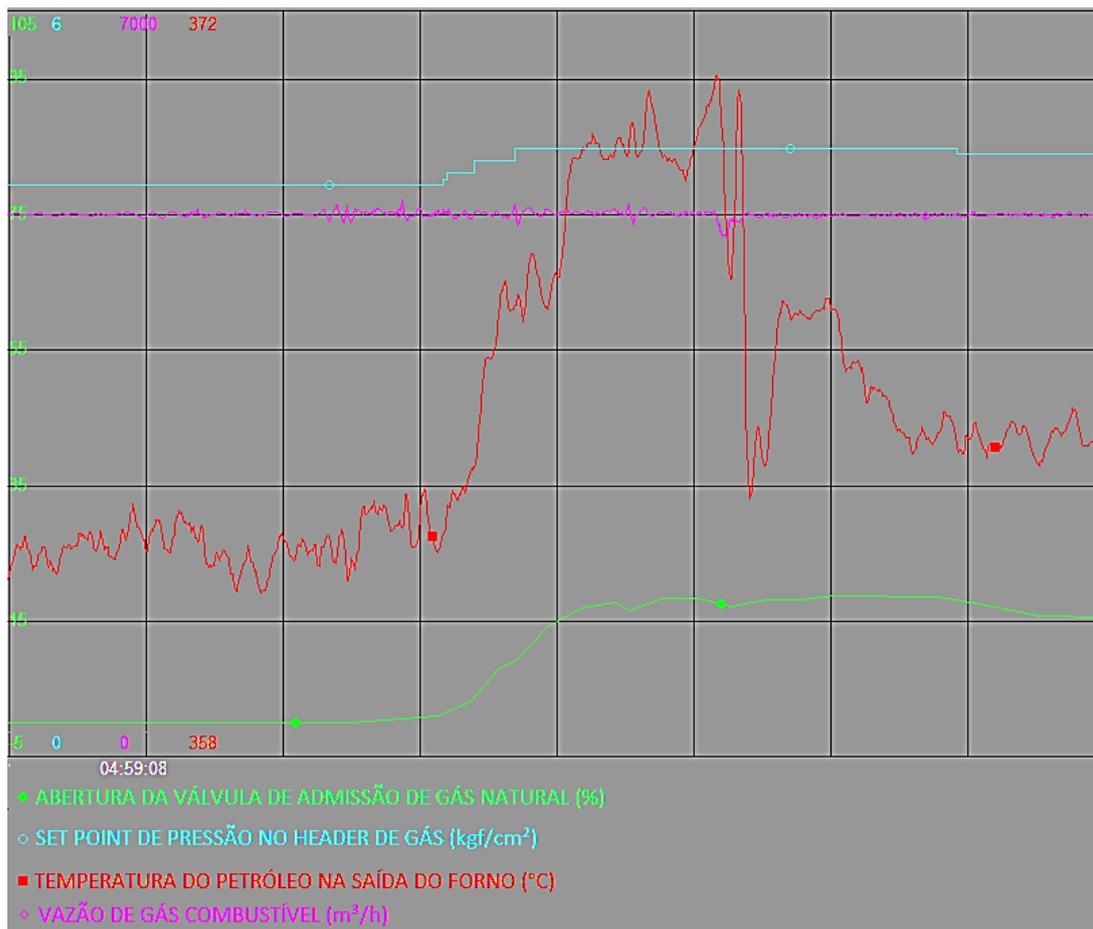


Figura 12: *Trend* de dados do processo durante um evento de aumento da contribuição de gás natural

Dadas essas circunstâncias, busca-se uma forma de otimizar a operação deste equipamento, possibilitando que ele opere próximo da carga térmica limite, porém sem ultrapassá-la. A ideia proposta foi avaliar a possibilidade de relacionar a carga térmica com a vazão de ar estequiométrica para a combustão. Dessa forma, busca-se poder limitar a carga térmica através da vazão de ar, em vez da vazão de gás, uma vez que a relação com a vazão de combustível sofre influência de oscilações de composição.

4 Materiais e Métodos

Para avaliar o comportamento do combustível no forno, foi necessário obter informações sobre a composição do gás que chega nesse equipamento, tendo em vista que se trata de uma mistura de correntes gasosas, com composições e quantidades distintas. Os principais contribuintes dessa mistura são os gases vindos da UG2 e da própria Unidade de Destilação Atmosférica, além do gás natural, que é usado como complemento em caso de necessidade. Desses, o GN apresenta composição praticamente constante, mostrada anteriormente, o gás da UG2 é analisado 3 vezes por semana, e o de destilação não é analisado. Porém, mesmo que a composição dos três fosse sempre conhecida, a proporção entre eles é variável, portanto suas composições não são suficientes para determinar a composição do gás que é queimado no forno.

Com o intuito de medir a composição da mistura combustível que alimenta o forno, foi instalado um amostrador na entrada de combustível, possibilitando coletar amostras da mistura tal qual chega ao equipamento. Foi então realizado um teste na planta, simulando as situações extremas de contribuição de gás natural no combustível para o forno, primeiro sem gás natural e depois com o máximo de gás natural possível.

4.1 Teste de impacto da contribuição do gás natural

O teste foi realizado em uma oportunidade em que a geração de gás combustível na empresa não era suficiente para suprir o consumo, necessitando de complemento com gás natural. Além disso, para aumentar o consumo e maximizar a contribuição de GN para o anel de gás, foram postos em operação equipamentos em outras unidades consumidoras de gás. Nesta condição, a participação do GN na mistura queimada no forno pôde ser aumentada através do direcionamento do seu recebimento para o extremo próximo à captação de combustível da unidade de destilação.

Na primeira etapa do teste, o recebimento de GN foi direcionado para o extremo oposto, excluindo a sua participação na unidade, através da alteração dos *outputs* para as válvulas que recebem o GN nos extremos opostos do *header*. A malha de controle da temperatura de saída do forno foi mantida em automático com o *setpoint* fixo, de forma a garantir que em ambas as etapas a carga térmica fornecida fosse igual, já que a temperatura de saída do petróleo foi mantida constante. Nesta condição, foi retirada uma amostra do combustível.

O recebimento de GN foi então direcionado para a região do *header* que alimenta a unidade de destilação, através da alteração dos *setpoints* dos controladores de pressão do *header* de gás. Com isso houve um aumento do PCI do combustível, que foi compensado pela malha de controle de temperatura com um corte na vazão de gás. A vazão de ar foi manipulada para manter o mesmo excesso de oxigênio da etapa anterior e, quando esse excesso foi atingido de maneira estável, nova amostragem foi realizada.

O experimento realizado também permitiu observar o comportamento do forno frente à brusca mudança na composição do combustível, em termos das quantidades de ar e gás admitidas nas duas situações e o comportamento do excesso de ar.

Além das composições obtidas nesse experimento, foram também calculados os PCI's e razões estequiométricas de O₂ médios do gás da UG2, que é o principal contribuinte da

mistura, e do GN que pode ter contribuição alta em alguns momentos. O único contribuinte que não pôde ser analisado foi o gás de destilação devido à indisponibilidade de ponto de amostragem. Por isso, a composição mais importante dentre todas as avaliadas é aquela amostrada diretamente no forno, sem a participação do GN, que inclui o gás de destilação e o da UG2 e é a situação mais comum.

4.2 Amostragem e análise das composições

As amostras foram retiradas em balas de aço inox de 1L, próprias para amostragem de gases, que foram purgadas através de circulação de gás por 5 minutos para sistema de gás residual antes do fechamento da bala e coleta da amostra, conforme procedimento específico da empresa para amostragem de gases. As amostras foram imediatamente levadas para laboratório, onde tiveram suas composições analisadas via cromatografia conforme método ABNT NBR 14903-14.

Os poderes caloríficos foram calculados, em planilhas de Excel, a partir dos PCI's individuais dos componentes da mistura e suas concentrações, conforme o método ISO 6976/1995. As razões estequiométricas de ar para a combustão em cada caso foram calculadas da mesma forma, utilizando os valores individuais de cada componente da mistura. Usando como exemplo o metano: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, de onde 1 mol de metano demanda 2 mols de O_2 para a combustão completa, e, considerando a composição de O_2 no ar de 21%, $2/0,21=9,52$ mols de ar.

4.3 Uso de outras composições para avaliação

Além do aumento da participação de gás natural na mistura combustível, outros distúrbios podem ocorrer, alterando o perfil do gás queimado no forno como, por exemplo, o arraste de GLP pelo gás vindo da unidade de Destilação (o que não é desejado). Para avaliar o comportamento da demanda de ar em função de variações na mistura combustível causadas por esse tipo de evento, foram utilizadas composições que representam situações limite, como queima de GN puro, GLP puro e altas concentrações de H_2 e CO no gás combustível. Apesar de as ocorrências desses casos limite serem quase impossíveis de acontecer, descontroles momentâneos de processo podem vir a causar aumento na contribuição desses gases na mistura. A Tabela 3 mostra as composições consideradas.

Tabela 3: Composições dos gases considerados para análise do método

Componente	H ₂ e CO	GLP	GN
	% volume	% volume	% volume
H ₂	35,00	0,00	0,00
CH ₄	30,00	0,00	90,00
C ₂ H ₆	5,00	1,00	6,00
C ₂ H ₄	5,00	0,00	0,00
C ₃ H ₈	5,00	15,00	1,00
C ₃ H ₆	0,00	14,00	0,00
C ₄	0,00	70,00	1,00
C ₄ =	0,00	0,00	0,00
C ₅ +	0,00	0,00	0,00
CO	20,00	0,00	2,00
Total	100,00	100,00	100,00
PCI (kcal/Nm ³)	6625,41	26123,22	8842,54

5 Resultados e discussão

A revisão bibliográfica mostrou que os gases contendo alcanos apresentam uma relação praticamente constante entre o poder calorífico e a demanda estequiométrica de ar, que pode ser prejudicada pela presença de H_2 e CO na mistura. Primeiramente tentamos quantificar as interferências desses componentes através da medida de seus desvios e de suas contribuições nas misturas de trabalho.

5.1 Avaliação da interferência de componentes não alcanos

A Figura 13 apresenta os valores de PCI divididos pela razão estequiométrica O_2 dos componentes do gás combustível, resultando na quantidade de calor gerada por m^3 de ar queimado. Esses cálculos foram feitos a partir dos valores apresentados por GARCIA (2002). É possível notar que os alcanos apresentam valores em torno de $4300 \text{ kcal}/m^3$, os alcenos na faixa de $4550 \text{ kcal}/Nm^3$, enquanto para H_2 e CO as razões são maiores, $5100 \text{ kcal}/m^3$ e $6000 \text{ kcal}/m^3$, respectivamente.

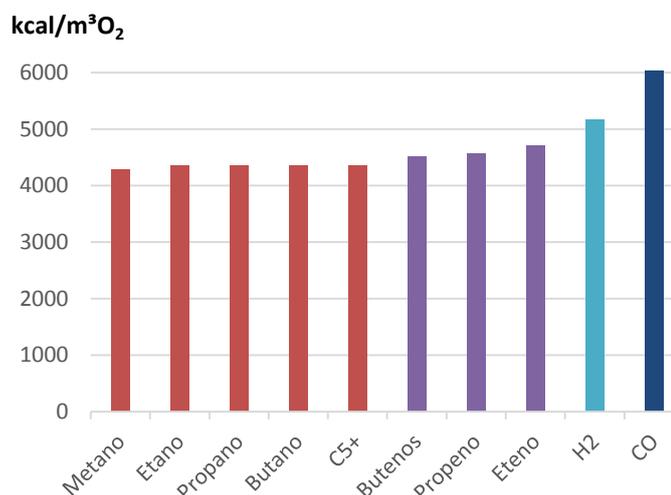


Figura 13: Relação entre PCI/ O_2 estequiométrico

Para melhor examinar o grau de proporcionalidade apresentado pelos alcanos. Os valores de PCI em relação à razão estequiométrica de ar/gás foram plotados, resultando na Figura 14. Os gases chamados de 'padrão' e 'padrão+GN' representam as composições dos gases amostrados na entrada do forno sem e com a contribuição do GN, respectivamente.

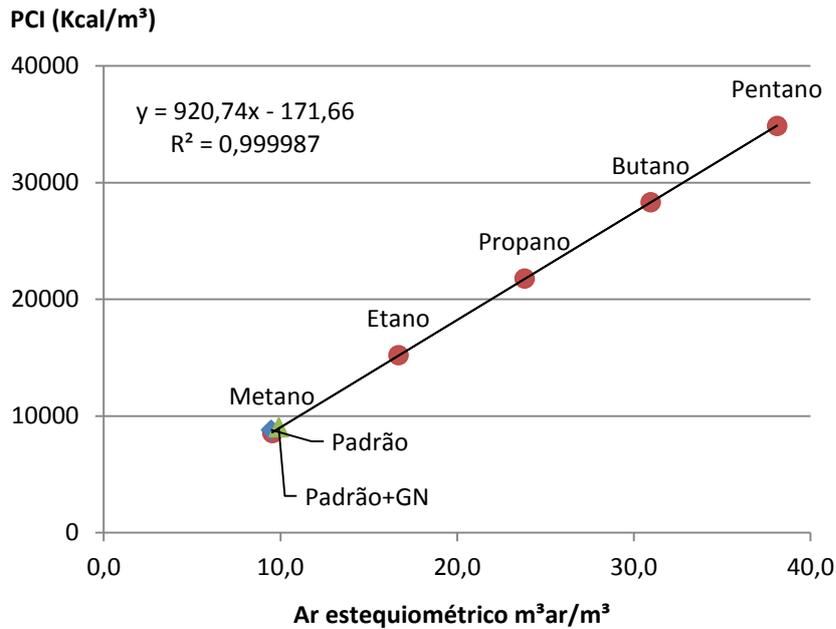


Figura 14: Relação entre PCI e ar estequiométrico dos alcanos

Porém, o combustível comumente queimado no forno é composto principalmente por gás de refinaria, o qual apresenta em sua composição, além de alcanos, alcenos e outros componentes em menor concentração. As composições obtidas no teste realizado na planta são mostradas na Figura 15.

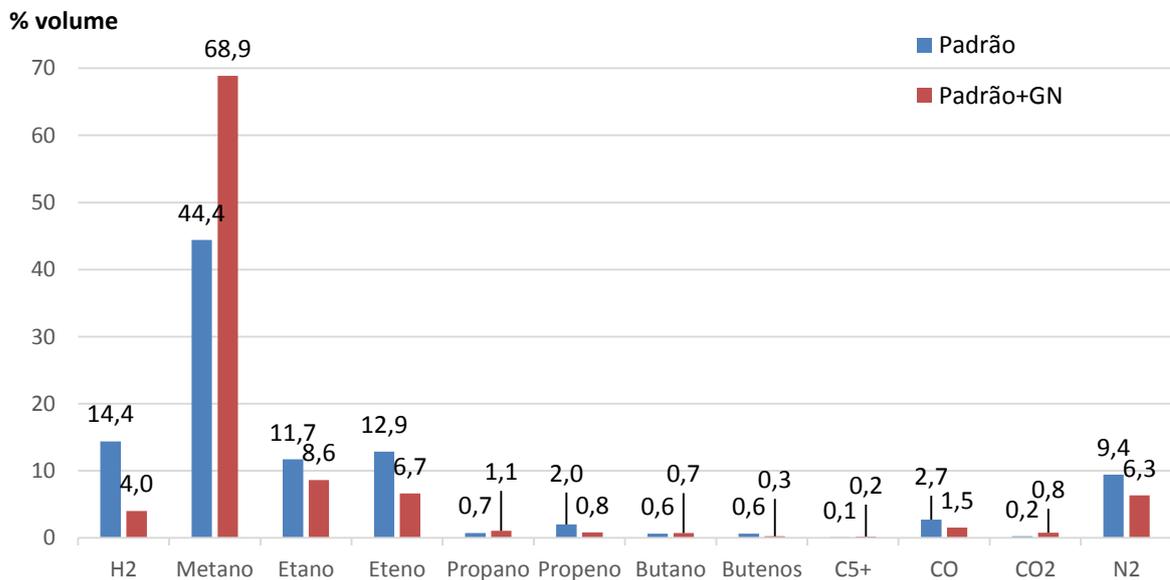


Figura 15: Composições do gás queimado no forno durante o teste

É possível identificar a grande predominância de hidrocarbonetos saturados em ambos os casos, com 57,58% e 79,47%. A Figura 16 facilita a visualização mostrando as concentrações da Figura 15 agregadas de acordo com as faixas de relação PCI/demanda de ar.

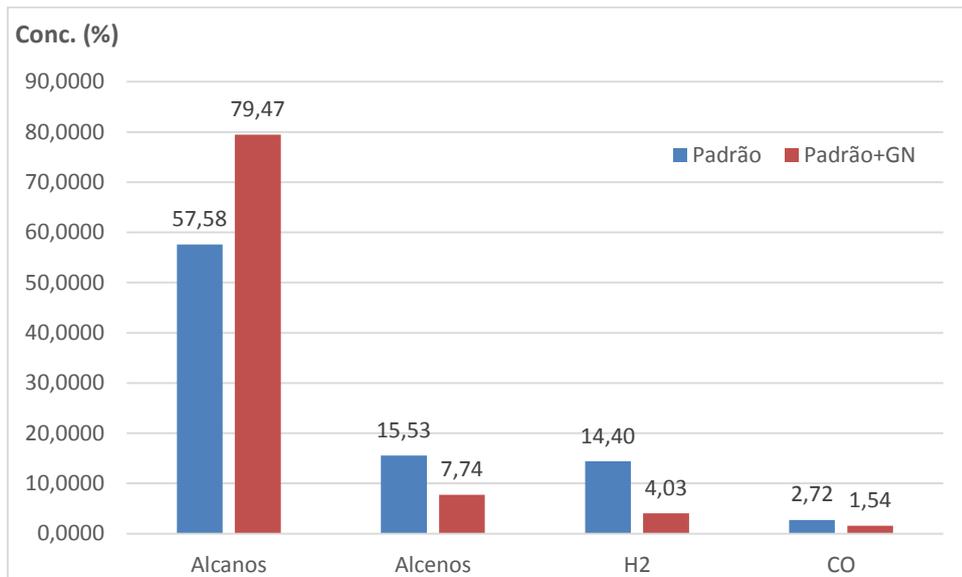


Figura 16: Composições do gás durante o teste agregadas por grupos de comportamento

A Figura 17 representa a relação entre PCI e relação estequiométrica ar/gás incluindo os componentes não alcanos.

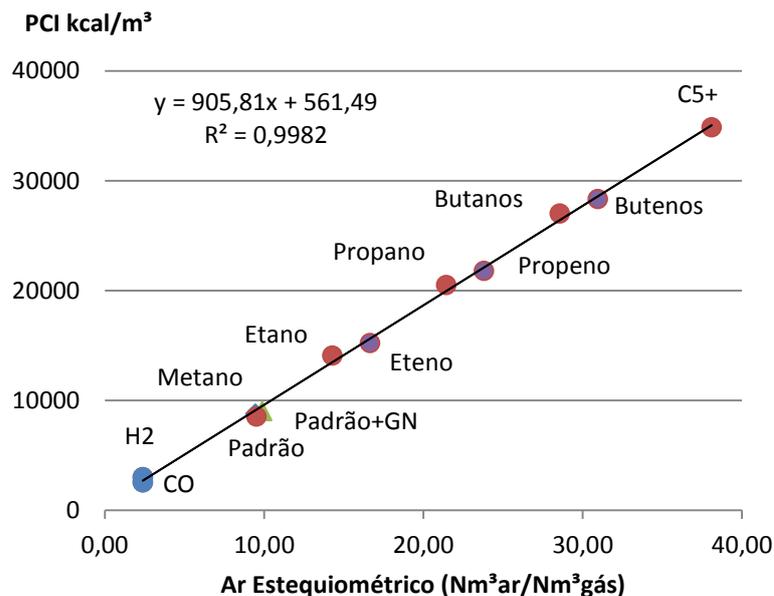


Figura 17: Relação entre PCI e ar estequiométrico dos componentes do gás combustível

É possível observar nesta figura que apesar da presença dos componentes que diferem do valor de 4300 Kcal/m³ apresentados pelos alcanos, um comportamento aproximadamente linear é mantido. Além disso, como visto na Figura 15, as misturas apresentam concentrações relativamente baixas desses componentes, exceto o H₂, que representa 14,4% da primeira mistura e 4,3% da segunda. Nessas condições, é possível prever que, para as composições obtidas, a interferência dos componentes não alcanos na mistura não altere de maneira significativa a proporcionalidade da relação entre poder calorífico e demanda de ar. Dessa forma, variações no poder calorífico do gás devem

resultar em variações proporcionais da demanda de ar, de forma que, para uma determinada carga térmica, a quantidade de ar equivalente seja aproximadamente constante.

5.2 Comparação do desempenho das vazões de ar e gás

Se considerarmos que o gás amostrado na primeira etapa do teste representa a condição normal do combustível do forno, e utilizarmos ele como padrão, para uma carga térmica de 45,7 Gcal (limite atual) são necessários: $\frac{45,7\text{Gcal}}{8821\text{kcal/m}^3} = 5182\text{m}^3$ de gás e 56760m^3 de ar. Composições diferentes dessa deverão demandar diferentes quantidades de gás, mas aproximadamente a mesma quantidade de ar. Essa hipótese é testada avaliando os erros percentuais cometidos ao utilizar as vazões de ar ou de gás equivalentes ao gás padrão para obter uma carga térmica de 45,7 Gcal em relação ao que seria necessário, para diferentes composições de gás. Esses erros são mostrados na Figura 18.

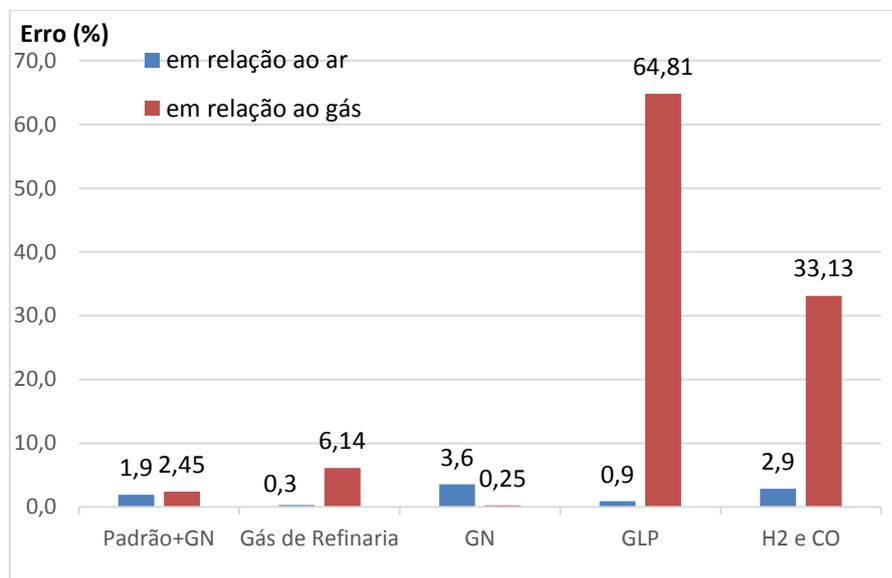


Figura 18: Erros nas vazões de ar e gás combustível em relação às vazões necessárias para atingir a carga térmica de projeto com diferentes gases

A análise dos erros obtidos indica que, para obter a mesma carga térmica com gases de diferentes composições, a quantidade de ar necessária para a combustão é menos variável que a vazão de gás necessária. O único caso em que a vazão de gás apresentou erro menor que a vazão de ar no caso de queima de gás natural puro. Isso acontece porque o poder calorífico do gás natural é muito próximo do gás que foi usado como padrão (8843 kcal/m^3 no gás natural e 8823 kcal/m^3 do gás padrão), correspondendo à necessidade de vazões parecidas para atingir a mesma carga térmica. Porém, para as composições mais comuns de serem usados na unidade dentre as apresentadas, que são aquela obtida no teste com contribuição de gás natural e a composição média do gás de refinaria, as vazões de ar apresentaram erros menores.

Nos outros casos analisados, que são o GLP e o gás rico em H_2 e CO , a vazão de ar se mostrou muito mais confiável. Embora esses últimos casos sejam muito improváveis de serem usados na unidade em questão, o fato de apresentarem poderes caloríficos bem destoantes do gás padrão (6625 e 26123 kcal/m^3 , conforme Tabela 3) faz deles bons parâmetros para testar a eficiência da vazão de ar como aproximação da carga térmica. Os

erros calculados para a vazão de ar são muito pequenos e para a vazão de gás são muito grandes. Isso mostra que quando maiores as variações possíveis de ocorrer no poder calorífico, maior a vantagem em estimar a carga térmica através da vazão de ar em vez de fazê-lo através da vazão de gás.

5.3 Avaliação dos dados obtidos na planta durante o teste

A Figura 19 mostra os dados do controlador de processo durante o período de realização do teste. Estão marcados em vermelho os períodos durante os quais as amostragens foram realizadas e entre eles é possível notar um período de instabilidade causado pelo aumento da contribuição de GN.

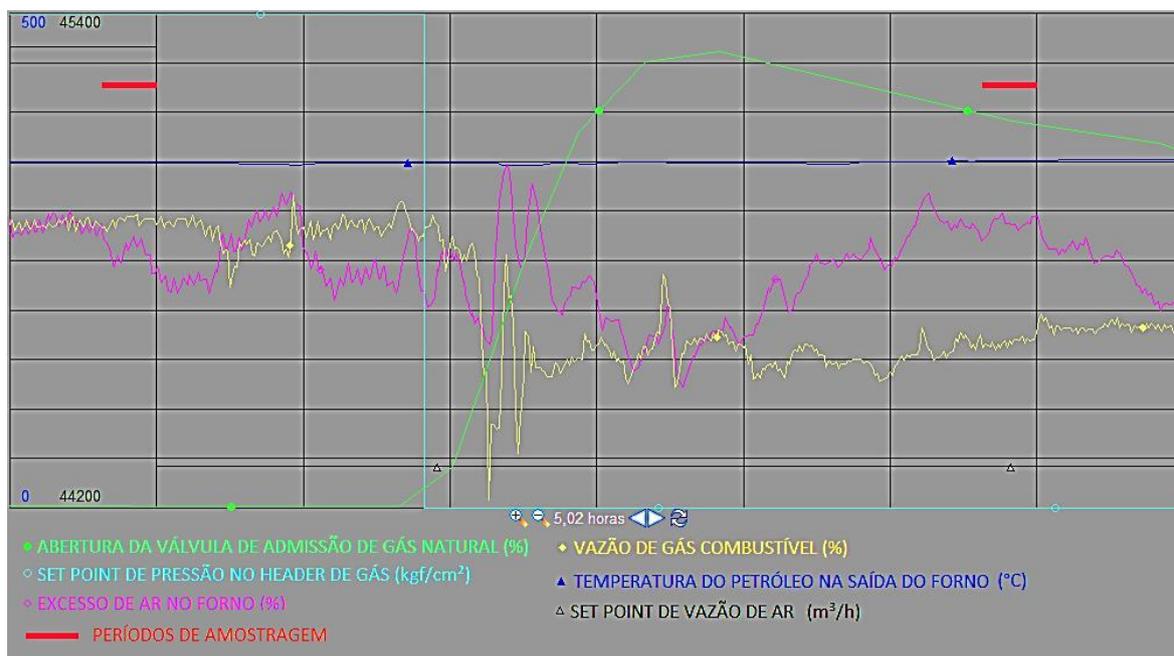


Figura 19: Dados do controlador de processo frente à mudança na composição do combustível

Os resultados do teste, obtidos através dos medidores de vazão da planta e cálculos baseados nas composições obtidas via cromatografia são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados obtidos no teste de variação da composição do gás

	Origem	Sem GN	Com GN	Diferença (%)
PCI (kcal/Nm ³)	Calculado/Cromatografia	8823	9049	
Vazão de gás (Nm ³ /dia)	Medidor de vazão	5130	5050	
Carga térmica (Gcal/dia)	PCI x vazão de gás	45,3	45,7	0,96
Ar estequiométrico (m ³ /dia)	Vazão de gás/Estequiometria	48554	49941	2,86
Excesso de ar (%)	Analizador	3,3	3,3	
Ar estequiométrico + 3% (m ³ /dia)	Calculado	50156	51589	
Vazão de ar medida (m ³ /dia)	Medidor de vazão	45300	44300	2,21
Diferença ar calculado x medido (%)	Calculado	9,7	14,1	

Comparando os dados obtidos nos dois momentos do teste, percebemos que o primeiro gás, sem a participação do gás natural, cuja análise apresentou PCI de 8823 kcal/Nm³ necessitou de 5130 Nm³/dia de gás enquanto o segundo, com a máxima participação de GN e PCI de 9049 kcal/Nm³ necessitou de 5050 Nm³ de gás. Esses dados indicam a carga térmica fornecida pelo segundo gás foi 1,05% superior àquela fornecida pelo primeiro. Esperava-se um valor parecido entre as duas cargas térmicas, uma vez que a malha de combustão foi mantida em automático, mantendo a temperatura de saída do petróleo constante.

A medida de vazão de ar foi 2,21% menor no segundo momento do teste, quando o esperado era que esse dado fosse aproximadamente igual à diferença de carga térmica, ou seja, 1,05% na segunda etapa. Isso significa um erro total de 3,26% em relação ao previsto. Esse erro, considerado moderado, pode ser devido à calibração do medidor de vazão de ar.

Para ambos os gases, os cálculos do ar estequiométrico equivalente à vazão de gás medida, com 3,3 % de excesso, indicado pelo analisador da chaminé, apontaram vazões de 50156 e 51589 Nm³/h de ar, respectivamente. Já os valores indicados pelos medidores de vazão de ar foram de 45300 e 44300 Nm³/h, apresentando diferenças de 9,7% e 14,1% em relação ao ar estequiométrico calculado. Esses valores chamam a atenção, não apenas pelo tamanho da diferença, mas principalmente pelo fato de o ar medido ser menor que o estequiométrico para a vazão de gás medida. Esses resultados apontam para misturas ar/combustível sub-estequiométricas, o que se sabe não ser verdadeiro pelas características visuais das chamas e pelos valores medidos de excesso de O₂ de 3,3%. Neste caso, as possíveis justificativas são: pelo menos um dos medidores de vazão (ar ou gás) está apresentando erro de medição ou existe entrada de ar falso no forno, justificando que as vazões medidas sejam inferiores às estequiométricas e ainda assim exista excesso de O₂ nos gases de combustão.

6 Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

A revisão bibliográfica mostrou que a relação linear entre o poder calorífico dos alcanos e a quantidade de ar necessário para a sua combustão estequiométrica é uma propriedade conhecida e com diversas aplicações industriais, inclusive no controle da carga térmica gerada no processo de combustão. Ainda foi constatado que outros componentes comumente encontrados nos gases de combustão apresentam comportamento semelhante, embora a relação não seja tão fiel quanto a dos alcanos.

As composições obtidas no teste revelaram que as concentrações dos componentes não alcanos totalizam cerca de 33% da mistura em condição normal de operação, podendo cair para 13% quando a participação de gás natural aumenta. Em ambos os casos, os alcanos, cuja relação entre PCI e demanda de ar é apenas 5% maior que a dos alcanos, representam cerca de metade do total de não alcanos. A outra metade é devido praticamente ao H₂, que apresenta relação 19% maior que os alcanos, enquanto o CO cuja relação é a mais destoante, 40% superior, apresenta concentrações da ordem de 2%. Dessa forma, conclui-se que o impacto da presença de componentes não alcanos deve causar um desvio pequeno na relação entre PCI e demanda de ar das misturas apresentadas em relação aos alcanos.

Mesmo com a presença desses componentes, foi possível constatar que a quantidade estequiométrica de ar apresenta uma relação muito íntima com a quantidade de calor gerada na combustão. A estimativa da carga térmica com base na vazão de ar apresentou erros inferiores a 4%, muito menores que aqueles obtidos utilizando a vazão de gás para a obtenção da mesma carga térmica. Portanto foi possível concluir que a vazão de ar para combustão é uma variável mais eficiente que a vazão de gás para limitar a carga térmica de um forno.

A estratégia de controle mais adequada para implementar esse recurso deverá ser estudada em trabalhos futuros. Uma possibilidade que parece interessante é a estratégia de Limites Cruzados, apresentada na revisão bibliográfica, na qual a vazão máxima de ar seja aquela equivalente à carga térmica máxima. Desta forma, um aumento na saída do TIC irá atuar primeiro o aumento na vazão de ar, respeitando a vazão limite, ajustando a vazão de gás em seguida, mantendo o excesso de ar durante o período transiente. Outra possibilidade, de implementação mais simples, seria limitar a carga térmica através de um limite na vazão de gás que seja variável, calculado em função da folga na vazão de ar em relação à vazão máxima.

No caso específico da planta em estudo, foram constatadas diferenças significativas entre as indicações do medidor de vazão de ar e os valores calculados de ar estequiométrico para as vazões de gás medidas. Desta forma, antes da escolha da estratégia a ser empregada, os medidores de vazão de ar e gás precisam ser verificados, identificando a fonte dessa diferença e corrigindo o problema. Na condição atual esses instrumentos não apresentam a confiabilidade necessária para o controle de carga térmica. Inclusive a própria estratégia atual, que trabalha com limitação da vazão de gás, pode estar comprometida se o medidor de vazão de gás for origem do erro encontrado.

7 Referências

AXON, B., 2009. Improve Combustion System Efficiency. ProQuest Science Journals, Agosto, pp. 41-46.

BERMAN, H. L., 1978. Caltex Petroleum Corp. Chemical Engineering, Setembro.

CAMPOS, M. C. M. d. & TEIXEIRA, H. C. G., 2010. Controles típicos de equipamentos e Processos Industriais. São Paulo: Edgard Blücher.

ERRICO, M., 2008. Energy saving in a crude unit by a preflash implementation. Applied Thermal Engineering, 23 Julho.

GARCIA, R., 2002. Combustíveis e Combustão. Rio de Janeiro: Interciência.

KING, M., 2011. Process Control: A Practical Approach. s.l.:John Wiley & Sons Ltd.

LIPTÁK, B. G., 2006. Process control and optimization. s.l.:CRC Press.

LOUBAR, K., RAHMOUNI, C., LE CORRE, O. & TAZEROUT, M., 2007. A combustionless determination method for combustion properties. Science Direct, Março.

MOURIS, A. J., 2010. Optimized fired heater control. Hydrocarbon Processing, p. 65.

PARAMESWARAN, T., GOGOLEK, P. & HUGHES, P., 2014. Estimation of combustion air requirement and heating value of fuel. Applied Thermal Engineering, Novembro.

PARK, C. et al., 2015. Effect of control strategy on performance and emissions of natural gas. Elsevier, Fevereiro.

SPEIGHT, J. G., 2011. The refinery of the future. s.l.:s.n.

ULBIG, P. & HOBURG, D., 2001. Determination of the calorific value of natural gas by. Elsevier Science, Julho.

VAZ, C. E. M., MAIA, J. L. P. & SANTOS, W. G., 2008. Tecnologia da Indústria do Gás Natural. s.l.:s.n.

ZHOU, L. et al., 2014. Energy configuration and operation optimization of refinery fuel gas networks. Applied Energy, 26 Novembro, pp. 365-375.