



Patrícia Micaela Alves Barbosa

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento de modelos de *Data Science* e
Químicos para otimização da unidade de
*Hydrocracker***

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

Orientador: Doutor Nuno Garrido, Galp Energia

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

Júri:

Presidente: Professor Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira

Arguente: Professor Doutor José Paulo Barbosa Mota

Vogal: Doutor Nuno Miguel Ferreira Garrido

Outubro, 2020



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Patrícia Micaela Alves Barbosa

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento de modelos de *Data Science* e
Químicos para otimização da unidade de
*Hydrocracker***

Dissertação para obtenção do Grau Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Nuno Garrido, Galp Energia

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

Desenvolvimento de modelos de *Data Science* e Químicos para otimização da unidade de *Hydrocracker*

Copyright © Patrícia Micaela Alves Barbosa, 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 objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Empresa Galp Energia, por ter dado a oportunidade de realizar a presente dissertação na Refinaria de Sines. Este estágio possibilitou a aquisição de bastantes conhecimentos, assim como possibilitou o crescimento do meu percurso profissional.

Em particular, gostaria de agradecer ao meu orientador, Engenheiro Nuno Garrido, por toda a atenção, orientação e apoio ao longo deste estágio. Gostaria também de agradecer pelos conhecimentos transmitidos acerca da indústria da refinação e pela confiança depositada nas minhas capacidades, proporcionando o envolvimento em diversos estudos.

Ao meu co-orientador, Professor Mário Eusébio, gostaria de agradecer por incutir sentido crítico necessário a uma correta análise de informações, pela motivação em estratégias propostas e acima de tudo, pelo acompanhamento ao longo desta dissertação.

Uma especial atenção à Engenheira Juliana Almeida pelo acompanhamento próximo e esclarecedor, pelos diversos conhecimentos transmitidos e pela simpatia sempre demonstrada.

Queria também agradecer ao Engenheiro Thiago Aguiar, que se destaca pela disponibilidade e simpatia ao longo deste processo

Aos meus colegas e familiares, pelo apoio, motivação e por facilitarem esta caminhada académica.

Resumo

O processo de hidrocrackeamento consiste num processo de hidrogenação catalítico, tendo como principal objetivo a conversão de moléculas de elevados pesos moleculares em produtos mais leves e com maior valor comercial. Neste processo é utilizado um catalisador bifuncional composto por duas partes distintas, uma parte metálica e outra ácida. No caso particular em estudo, o catalisador apresenta uma limitação do tempo de ciclo causada pelo aumento da queda de pressão no primeiro leito do primeiro reator.

Este projeto foca-se na análise e procura de causas raiz que expliquem o aumento instantâneo da queda de pressão no reator de hidrocrackeamento, através do desenvolvimento de modelos de *Data Science* e engenharia química. Existem várias causas para este aumento, como as perdas por atrito, formação de coque, eventos de indisponibilidade e entupimentos dos poros do catalisador por partículas finas ou espécies orgânicas.

Numa primeira abordagem, desenvolveu-se modelos matemáticos (*Data Science*) assentes na análise das variáveis relativas à qualidade da carga ao HC, tendo em vista a determinação dos contaminantes que contribuem significativamente para os aumentos repentinos da queda de pressão. Verificou-se que contaminantes como o ferro, cloretos, sódio, níquel, vanádio, potássio, fósforo, crómio, magnésio e silício apresentam um impacto significativo na perda de carga.

Desenvolveu-se um modelo teórico baseado em fenómenos físico-químicos que ocorrem no reator de hidrocrackeamento, como a diminuição da porosidade do leito, as reações de coqueificação e o acúmulo de partículas nos interstícios do catalisador. Através do modelo desenvolvido, verificou-se que cada ciclo apresenta um conjunto específico de parâmetros ajustados pelo *Solver*, apesar destes não diferenciarem muito entre si nos vários ciclos. Observou-se que o ponto crítico, momento em que a perda de carga passa a crescer com uma velocidade exponencial, é atingido entre os 60 e 70% do tempo total de ciclo. Por fim, notou-se que quando se atinge aproximadamente metade do tempo de ciclo, é possível obter uma previsão do restante ciclo com um erro inferior a 20%.

Na análise realizada aos eventos de indisponibilidade, concluiu-se que os eventos de *upset* apresentam um impacto considerável na perda de carga. Constatou-se que quanto mais rápido for o arranque da unidade após um evento, maior será o degrau de ΔP , podendo atingir-se o dobro do valor do degrau quando se aumenta a velocidade de arranque do caudal em apenas 20%. No mesmo contexto, verificou-se que um arranque ótimo da unidade após um evento de *upset* é diferente ao longo do ciclo, pois à medida que o ciclo decorre o degrau de ΔP tende a ser maior. A velocidade de arranque do caudal após um evento de *upset* pode ser determinada pelo modelo matemático proposto nesta tese.

Por fim, realizou-se um estudo de otimização económica da unidade de hidrocrackeamento analisando períodos onde o caudal não sofre variações superiores a 5%. Constatou-se que se obtém uma margem bruta maior quando se opera a rendimentos mais elevados, pois verificou-se que quanto maior o rendimento, menor a velocidade de crescimento da perda de carga.

Palavras-chave: *Hydrocracker*, VGO, perda de carga, catalisador, *Data Science*, otimização.

Abstract

The hydrocracking process consists in a catalytic hydrogenation process, which the main goal is converting molecules with high molecular weight into lighter products with a higher commercial value. In this process a bifunctional catalyst, composed of two distinct parts, a metallic part and an acidic part is used. In this particular case, the catalyst has a cycle time limitation caused by an increase in pressure drop in the first reactor bed.

This project focuses in the analyses and search of the main causes that explain the instantaneous increase of the pressure drop in the hydrocracking reactor through the development of data science and chemical engineering models. There are several causes for this increase, such as friction losses, clogging of the catalyst pores by fines particles or organic species, coke formation and unavailability events.

Firstly, mathematical models (Data Science) were developed based on the HC feed quality. Consequently, the contaminants that significantly contribute to the sudden increase in the pressure drop. Were obtained contaminants such as iron, chlorides, sodium, nickel, vanadium, potassium, phosphorus, chromium, magnesium and silicon have a significant impact in the pressure drop.

A theoretical model was developed based on physical and chemical phenomena that occur in the hydrocracking reactor, such as the decrease in bed porosity, coking reactions and the accumulation of particles in the catalyst interstices. Through the developed model, it was verified that each cycle presents a specific set of parameters adjusted by the used Solver, although these do not differ much from each other in the different cycles. The critical point, moment when the pressure drop starts to grow with an exponential speed, reaches between 60 and 70% of the total cycle time. Finally, it was also noticed that when approximately half the cycle time is reached, it is possible to obtain a forecast of the remaining cycle with an error of less than 20%.

In the analysis performed on the unavailability events, it was observed that the upset events have a considerable effect on the pressure drop. It was noticed that unit a faster start-up implies a greater ΔP step increase, reaching twice the step value when the flow speed is increased by only 20%. In the same context, it was found that an optimal start-up of the unit after an upset event is different throughout the cycle, because with the cycle progresses the ΔP step tends to be higher. The flow speed after an upset event can be determined by the developed mathematical model.

Finally, the most profitable operation of the hydrocracking unit was determined by analysing periods in which the flow rate does not vary more than 5%. It was found that a larger gross margin is obtained when operating at higher unit yields. More concretely, it was found that a higher yield implies a the slower the growth rate of pressure drop.

Keywords: Hydrocracker, VGO, pressure drop, catalyst, Data Science, optimization.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Empresa Galp Energia	1
1.2. A refinaria de Sines da Galp Energia	1
1.3. O mercado dos combustíveis em Portugal – Visão geral	4
1.4. Fábrica III da refinaria de Sines	5
1.5. Enquadramento e Motivação.....	5
1.6. Objetivos e desafios	6
2. Estado da Arte.....	7
2.1. Indústria 4.0.....	7
2.1.1. Tecnologias da Indústria 4.0	9
2.1.2. Indústria 4.0 e Indústria Química.....	10
2.2. Unidade de hidrocraqueamento	12
2.2.1. Química do HC	16
2.2.2. Catalisador do HC	21
2.2.3. Queda de pressão no 1º leito do reator de <i>hydrocracking</i>	25
2.2.4. Variáveis do processo	30
3. Estratégias e metodologias	37
3.1. Base de dados.....	37
3.2. Modelos de Data Science.....	37
3.2.1. Principal Components Analysis	38
3.2.2. Classificação.....	39
3.2.3. Regressão Linear Multivariável	40
3.2.3.1. Contaminantes processados em cada ciclo	41
3.2.3.2. Previsão do 4ºCiclo de catalisador com base nos modelos de regressão linear multivariada	41
3.2.4. Árvore de decisão.....	41
3.2.5. Random Forest	42
3.2.6. Partial Least Squares	43
3.3. Curva teórica da queda de pressão	43
3.3.1. Previsão de ciclos passados com apenas uma parte inicial dos dados	45
3.3.2. Previsão do 4º Ciclo com base na curva teórica da queda de pressão	45
3.4. Eventos de indisponibilidade	46

3.4.1.	Ajuste da queda de pressão teórica aos eventos de <i>upset</i>	46
3.4.2.	Determinação de um arranque ótimo do HC após um evento de <i>upset</i>	47
3.5.	Estudo da otimização económica da unidade de <i>hydrocracker</i>	47
4.	Apresentação e discussão dos resultados.....	49
4.1.	Dados disponibilizados.....	49
4.2.	Modelos de Data Science.....	50
4.2.1.	Principal Components Analysis	50
4.2.2.	K-Means Clustering	51
4.2.3.	Regressão Linear Multivariável	54
4.2.3.1.	Contaminantes processados em cada ciclo	69
4.2.3.2.	Previsão do 4ºCiclo de catalisador com base nos modelos de regressão linear multivariada	70
4.2.4.	Árvore de decisão.....	71
4.2.5.	Random Forest	73
4.2.6.	Partial Least Squares	75
4.3.	Curva teórica da queda de pressão	75
4.3.1.	Previsão de ciclos passados com apenas uma parte inicial dos dados	79
4.3.2.	Previsão do 4º ciclo com base na curva teórica da queda de pressão.....	83
4.4.	Eventos de indisponibilidade.....	85
4.4.1.	Ajuste da queda de pressão teórica aos eventos de <i>upset</i>	86
4.4.2.	Determinação de um arranque ótimo do HC após um evento de <i>upset</i>	90
4.5.	Estudo da otimização económica da unidade de <i>hydrocracker</i>	93
5.	Conclusão e propostas de trabalho	99
5.1.	Contribuições.....	99
5.2.	Trabalho futuro	100
	Referências	103
	Apêndice A – Processo de transformação digital Refining 4.0®	109
	Apêndice B – Ciclos de catalisador realizados até ao momento	111
	Apêndice C – Concentrações dos contaminantes nos diferentes pontos de amostragem	113
	Apêndice D – Pressupostos considerados para a simulação no Petro-SIM.....	117
	Apêndice E – Dados utilizados para o cálculo da queda de pressão teórica	119
	Apêndice F – Eventos de indisponibilidade decorridos	121
	Apêndice G – Queda de pressão sem pré-processamento nos vários ciclos de catalisador...	123

Apêndice H – Correlações de <i>Pearson</i> entre os contaminantes e a queda de pressão	125
Apêndice I – Contaminantes processados em cada ciclo	129
Apêndice J – Contribuição dos contaminantes nos modelos de <i>random forest</i>	131
Apêndice K – Caracterização dos três ciclos de catalisador	133
Apêndice L – Eventos de indisponibilidade	135
Apêndice M – Parâmetros obtidos no ajuste do ΔP teórico aos eventos de <i>upset</i>	137
Apêndice N – Degrau de ΔP teórico correspondente a cada evento do 2º Ciclo	139
Apêndice O – Estudo de otimização económica do HC	141

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Quotas de produção da refinaria de Sines.	2
Figura 1.2 - Esquema simplificado da refinaria de Sines.	3
Figura 1.3 - Consumo de gasóleo e gasolina em Portugal.	4
Figura 2.1 - Evolução da industrialização.....	7
Figura 2.2 - Níveis da maturidade da Indústria 4.0.	8
Figura 2.3 - Enquadramento teórico da Indústria 4.0.	9
Figura 2.4 - Cadeia de valor: movimento físico-digital.	10
Figura 2.5 - Esquema representativo de uma unidade de HC.	13
Figura 2.6 - Esquema representativo da secção de reação/separação da unidade de HC.	15
Figura 2.7 - Mecanismo típico de dessulfuração.....	17
Figura 2.8 - Reações típicas de dessulfuração.	17
Figura 2.9 - Mecanismos típicos de hidrodessnitrificação.	18
Figura 2.10 - Reações típicas de hidrodessnitrificação.	18
Figura 2.11 - Mecanismo de hydrocracking de n-parafinas.	19
Figura 2.12 - Possíveis formas de formar precursores de coque.	20
Figura 2.13 - Formação de HPNA.	21
Figura 2.14 - Mecanismo de um catalisador bifuncional.	21
Figura 2.15 - Classificação de um catalisador de hydrocracking.	22
Figura 2.16 - Tipo de catalisador usado no reator de 1º estágio.....	23
Figura 2.17 - Formas de catalisadores.....	24
Figura 2.18 - Forma dos catalisadores utilizados no estudo nas duas refinarias.	24
Figura 2.19 - Possíveis causas de queda de pressão em um reator de hydrocracking.	25
Figura 2.20 - Comportamento da queda de pressão teórica num ciclo de catalisador.	26
Figura 2.21 – Casos estudados para o aumento da perda de carga no 1º leito do hydrocracker..	27
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas básicas do PCA.	38
Figura 3.2 - Modelo de regressão linear multivariável.	40
Figura 3.3 - Esquema representativo do funcionamento do método random forest.	42
Figura 3.4 - Exemplo ilustrativo do funcionamento do algoritmo PLS.	43

Figura 4.1 - ΔP ao longo do tempo sem outliers do 1ºCiclo de catalisador.....	49
Figura 4.2 - ΔP ao longo do tempo sem outliers do 2ºCiclo de catalisador.....	49
Figura 4.3 - ΔP ao longo do tempo sem outliers do 3ºCiclo de catalisador.....	50
Figura 4.4 - ΔP sem outliers ao longo do início do 4ºCiclo de catalisador.	50
Figura 4.5 - Análise dos componentes principais às variáveis do processo.	51
Figura 4.6 - Legenda das Figuras 4.7 e 4.8.	51
Figura 4.7 - Classificação do ΔP do 2º Ciclo consoante o tipo de alimentação ao HC.....	52
Figura 4.8 - Classificação do ΔP do 3º Ciclo consoante o tipo de alimentação ao HC.....	52
Figura 4.9 - Legenda das Figuras 4.10 a 4.12.	53
Figura 4.10 - Classificação do ΔP do 1º Ciclo consoante o tipo de alimentação ao HC.....	53
Figura 4.11 - Classificação do ΔP do 2º Ciclo consoante o tipo de alimentação ao HC.	53
Figura 4.12 - Classificação do ΔP do 3º Ciclo consoante o tipo de alimentação ao HC.....	54
Figura 4.13 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 1º Ciclo com o ΔP a ser uma função cumulativa dos contaminantes.	57
Figura 4.14 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 2º Ciclo com o ΔP a ser uma função cumulativa dos contaminantes.	58
Figura 4.15 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo com o ΔP a ser uma função cumulativa dos contaminantes.	58
Figura 4.16 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 1º Ciclo considerando apenas contaminantes comuns aos três ciclos.....	60
Figura 4.17 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 2º Ciclo considerando apenas contaminantes comuns aos três ciclos.....	60
Figura 4.18 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo considerando apenas contaminantes comuns aos três ciclos.....	61
Figura 4.19 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 1º Ciclo considerando o fator tempo.....	62
Figura 4.20 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 2º Ciclo considerando o fator tempo.....	62
Figura 4.21 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo considerando o fator tempo.....	63

Figura 4.22 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo com o ΔP a ser uma função cumulativa das novas análises de contaminantes.	65
Figura 4.23 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao início de 4º Ciclo com o ΔP a ser uma função cumulativa das novas análises de contaminantes.	65
Figura 4.24 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo com o ΔP a ser uma função dos contaminantes e do tempo com as novas análises de contaminantes.	67
Figura 4.25 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo com o ΔP a ser uma função dos contaminantes e do tempo com as novas análises de contaminantes.	67
Figura 4.26 - Queda de pressão estimada para o 4º ciclo num horizonte de 2 meses.	70
Figura 4.27 - Queda de pressão estimada para o 4º ciclo num horizonte de 2 anos.	71
Figura 4.28 – Algoritmo de árvore de decisão aplicado ao 1º Ciclo.	71
Figura 4.29 - Algoritmo de árvore de decisão aplicado ao 2º Ciclo.	72
Figura 4.30 - Algoritmo de árvore de decisão aplicado ao 3º Ciclo.	72
Figura 4.31 - Algoritmo de random forest aplicado ao 1º Ciclo.	73
Figura 4.32 - Algoritmo de random forest aplicado ao 2º Ciclo.	73
Figura 4.33 - Algoritmo de random forest aplicado ao 3º Ciclo.	74
Figura 4.34 - Densidade do VGO em função da temperatura.	76
Figura 4.35 - Viscosidade do VGO em função da temperatura.	76
Figura 4.36 - Curva de ajuste da queda de pressão teórica à real do 1ºCiclo.	77
Figura 4.37 - Curva de ajuste da queda de pressão teórica à real do 2ºCiclo.	77
Figura 4.38 - Curva de ajuste da queda de pressão teórica à real do 3ºCiclo.	78
Figura 4.39 - Previsão do 1º ciclo com base em 30% dos dados iniciais.	80
Figura 4.40 - Previsão do 1º ciclo com base em 40% dos dados iniciais.	80
Figura 4.41 - Previsão do 1º ciclo com base em 50% dos dados iniciais.	80
Figura 4.42 - Previsão do 2º ciclo com base em 40% dos dados iniciais.	81
Figura 4.43 - Previsão do 2º ciclo com base em 55% dos dados iniciais.	81
Figura 4.44 - Previsão do 2º ciclo com base em 70% dos dados iniciais.	82
Figura 4.45 - Previsão do 3º ciclo com base em 40% dos dados iniciais.	82
Figura 4.46 - Previsão do 3º ciclo com base em 50% dos dados iniciais.	83
Figura 4.47 - Previsão do 3º ciclo com base em 60% dos dados iniciais.	83

Figura 4.48 - Ajuste da queda e pressão teórica à fase inicial do 4º ciclo.	84
Figura 4.49 - Previsão do 4º ciclo num horizonte de 2 meses.	85
Figura 4.50 - Previsão do 4º ciclo num horizonte de 2,5 anos.	85
Figura 4.51 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 2º Evento.....	86
Figura 4.52 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 5º Evento.....	87
Figura 4.53 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 6º Evento.....	87
Figura 4.54 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 7º Evento.....	87
Figura 4.55 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 8º Evento.....	88
Figura 4.56 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 9º Evento.....	88
Figura 4.57 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 10º Evento.	88
Figura 4.58 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 16º Evento.	89
Figura 4.59 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 17º Evento.	89
Figura 4.60 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 18º Evento.	89
Figura 4.61 - Degrau de ΔP em função do tempo no ciclo e da velocidade de arranque do caudal. ...	90
Figura 4.62 - Queda de pressão teórica com base nos eventos de indisponibilidade.....	91
Figura 4.63 - Declive ótimo de crescimento do ΔP na fase inicial do 4º ciclo.	92
Figura 4.64 - Declive ótimo de crescimento do ΔP do 4º ciclo para o horizonte objetivo.	92
Figura 4.65 - Declive ótimo de crescimento do ΔP do 4º ciclo tendo em conta vários horizontes.....	93
Figura 4.66 - Conversão e seletividade do HC ao longo do 1º Ciclo.	94
Figura 4.67 - Conversão e seletividade do HC ao longo do 2º Ciclo.	94
Figura 4.68 - Conversão e seletividade do HC ao longo do 3º Ciclo.	94
Figura 4.69 - Margem bruta relativa da unidade de hydrocracker ao longo do 1º Ciclo, tendo em conta diferentes preços.	95
Figura 4.70 - Margem bruta relativa da unidade de hydrocracker ao longo do 2º Ciclo, tendo em conta diferentes preços.	95
Figura 4.71 - Margem bruta relativa da unidade de hydrocracker ao longo do 3º Ciclo, tendo em conta diferentes preços.	96
Figura 4.72 - Rendimento em destilados médios em função da margem bruta - 1º Ciclo.....	97
Figura 4.73 - Rendimento em destilados médios em função da margem bruta - 2º Ciclo.....	97
Figura 4.74 - Rendimento em destilados médios em função da margem bruta - 3º Ciclo.....	97

Figura 4.75 - $\Delta\Delta P$ em função do rendimento em destilados médios.....	98
Figura 4.76 – Degrau de ΔP em função do rendimento em destilados médios.	98

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Composição típica da corrente de alimentação de VGO.....	12
Tabela 2.2 - Alimentação e respectivos produtos de uma unidade de HC.....	13
Tabela 2.3 - Características termodinâmicas das reações mais relevantes.	20
Tabela 2.4 - Tipos de catalisadores bifuncionais e respectivos potenciais de reação.	22
Tabela 4.1 - Correlações entre os contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão. 55	
Tabela 4.2 – Correlações das combinações dos contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão no 1ºCiclo.	55
Tabela 4.3 - Correlações das combinações dos contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão no 2ºCiclo.	56
Tabela 4.4 - Correlações das combinações dos contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão no 3ºCiclo.	56
Tabela 4.5 - Correlações das combinações dos contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão no 4ºCiclo.	56
Tabela 4.6 - Contaminantes contabilizados no modelo de regressão linear multivariável para cada ciclo onde o com o ΔP é uma função cumulativa.....	59
Tabela 4.7 - Contaminantes contabilizados no modelo de regressão linear multivariável multivariável onde o com o ΔP é uma função cumulativa e apenas se considerou os contaminantes comuns.	61
Tabela 4.8 - Contaminantes contabilizados no modelo de regressão linear multivariável para cada ciclo considerando o fator tempo.....	64
Tabela 4.9 - Contaminantes contabilizados no modelo de regressão linear multivariável para o 3º e 4º ciclos com o ΔP a ser uma função cumulativa das novas análises de contaminantes.....	66
Tabela 4.10 - Contaminantes contabilizados no modelo de regressão linear multivariável para o 3º e 4º ciclos com o ΔP a ser uma função cumulativa das novas análises de contaminantes.	68
Tabela 4.11 - Erro relativo médio associado ao algoritmo de árvore de decisão em cada ciclo.	72
Tabela 4.12 – Ordem decrescente de contribuição dos contaminantes no modelo random forest em cada ciclo.....	74
Tabela 4.13 - Parâmetros do modelo teórico ajustados pelo Solver do Excel.	78
Tabela 4.14 - Parâmetros do modelo teórico ajustados pelo Solver para o início do 4º ciclo de catalisador.	84

Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos

ALK	Alquilação	ICA	<i>Independent Component Analysis</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>	IoT	Internet das Coisas
BPD	Barris por dia	LCO	<i>Light Cycle Oil</i>
CLPS	Separador frio de baixa pressão	LP	Baixa Pressão
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>	LPG	Gás de petróleo liquefeito
FG	Fuel Gas	PAH	Hidrocarbonetos poliaromáticos
HC	Hidrocraqueamento	PCA	<i>Principal Components Analysis</i>
HCO	<i>Heavy Cycle Oil</i>	PCR	<i>Principal Components Regression</i>
HDA	Hidrotratamento por remoção aromática	PLS	<i>Partial Least Squares</i>
HDM	Hidrodessulfuração	PNA	Aromáticos polinucleares
HDN	Hidrodessulfuração	PP	Reformação catalítica ou <i>platforming</i>
HDO	Hidrodessulfuração	PPM	Partes por milhão
HDS	Hidrodessulfuração	SSVD	<i>Support Vector Data Description</i>
HP	Alta Pressão	UCO	<i>Unconverted Oil</i>
HPNA	Aromáticos polinucleares pesados	VB	<i>Cracking</i> térmico de resíduo de vácuo
HV	Dessulfuração de gasóleo de vácuo	VGO	Gásleo pesado de vácuo
HT	Hidrotratamento	WABT	Temperatura média do leito em peso

1. Introdução

1.1. Empresa Galp Energia

Uma das indústrias mais importantes no mundo é a indústria de refinação de petróleo. Em Portugal, a Galp detém duas refinarias de produção de produtos petrolíferos e gás natural, uma localizada em Matosinhos e outra em Sines. Sendo a refinaria de Matosinhos uma Refinaria Simples de *Hydroskimming*, ou seja, executa principalmente o processo de destilação. Enquanto que a refinaria de Sines é uma Refinaria Complexa, uma vez que, apresenta funções para além do processo de destilação, que permite efetuar o aproveitamento de produtos desta [1]. Estas funções adicionais permitem a conversão das frações de hidrocarbonetos produzidos no processo de destilação de crude noutros produtos, e o tratamento de produtos intermédios para se obterem produtos de maior valor. Estas funções são alcançadas através de unidades de *cracking* catalítico e *hydrocracking*.

A Galp atua em três segmentos de mercado: Exploração & Produção, Refinação & Destilação e Gas & Power, onde desempenha atividades como a exploração e produção de petróleo e gás natural, refinação e distribuição de produtos petrolíferos, distribuição e venda de gás natural, e geração e comercialização de energia elétrica [2].

A atividade de Exploração & Produção possui neste momento 45 projetos em 6 países diferentes. A Galp está numa fase de rápido crescimento da sua produção, focada na execução dos projetos em desenvolvimento, principalmente no Brasil e em Angola, tendo sido a produção média diária da Empresa em 2019 acima dos 120 mil barris [2].

Através do segmento de Refinação & Distribuição, a Galp refina, distribui e comercializa produtos petrolíferos. Sendo um dos operadores de referência da península ibérica. A Empresa tem vindo a consolidar a sua presença também em África. Tendo atingido a rede de distribuição no ano passado 1 459 estações de serviço [2].

A terceira atividade da Empresa é referente ao Gas & Power, e incorpora o aprovisionamento, distribuição e comercialização de gás natural e produção de eletricidade [2].

A construção da primeira refinaria da Galp deu-se em 1940, situada em Lisboa, tendo sido encerrada em 1998. Em 1970, a refinaria de Matosinhos entra em operação como uma refinaria do tipo *hydroskimming*, e em 1979 ocorreu a inauguração da refinaria de Sines. Atualmente, a Galp detém um único aparelho refinador integrado, composto pelas refinarias de Sines e Matosinhos, que têm uma capacidade conjunta de refinação de 330 mil barris de crude por dia [2].

A Galp tem como objetivo criar valor para os seus clientes, acionistas e colaboradores, assumindo um papel ativo e próximo no desenvolvimento sustentável local. As práticas da Empresa baseiam-se em quatro valores: **G**rowing Together, **A**ction, **L**ooking into the Future, **P**assion [2].

1.2. A refinaria de Sines da Galp Energia

A construção da refinaria de Sines integrava uma estratégia de exportação para o mercado dos Estados Unidos da América em conjunto a expansão internacional do consumo de produtos petrolíferos [2]. Após a crise no mercado do petróleo, a indústria ajustou a sua produção às necessidades do mercado doméstico, atualizando o nível tecnológico do seu aparelho de forma a torná-lo competitivo em cenário de crise.

A refinaria está estrategicamente localizada junto ao Porto de Sines, por se tratar de um porto de águas profundas, o que tornou este porto na mais movimentada rota de petroleiros a nível mundial, sendo hoje um dos mais modernos polos de desenvolvimento nacional e internacional.

A refinaria de Sines é uma das maiores da Europa, com uma capacidade de destilação de 220 mil barris por dia, cerca de 70% da capacidade de refinação nacional [3]. Até 2013, esta refinaria incluía 34 unidades processuais, que compreendem uma destilação atmosférica e duas destilações a vácuo, complementadas por duas unidades de dessulfuração de gasóleo [4].

O processo de refinação do petróleo tem como objetivo separar os diferentes hidrocarbonetos e obter produtos intermediários e finais. A separação dos diferentes hidrocarbonetos é possível devido aos diferentes pesos moleculares, volatilidades e temperaturas de ebulição.

Em 2013, arrancou a nova unidade da refinaria de Sines, uma unidade de hidrocraqueamento. Este sistema é capaz de processar as frações mais pesadas do crude com o objetivo de maximizar a produção de destilados médios, como o gasóleo [2].

A refinaria de Sines apresenta uma elevada produção de gasóleos, seguida de gasolinas, fuéis, jet/petróleo, gás de petróleo liquefeito e enxofre, tal como se pode observar na Figura 1.1.

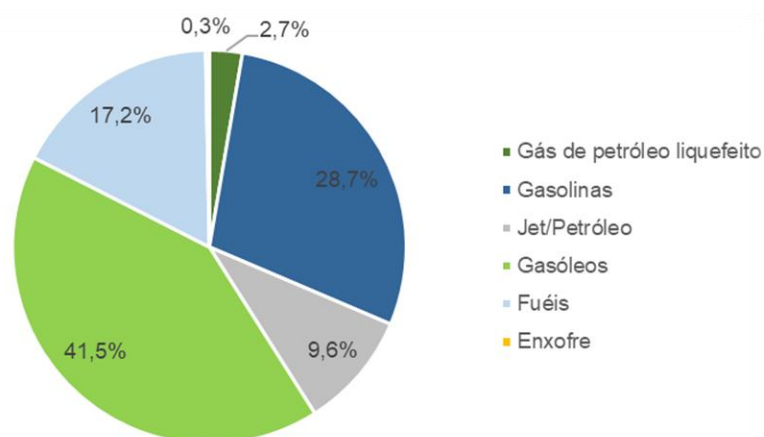


Figura 1.1 - Quotas de produção da refinaria de Sines [3].

Esta refinaria processa dois tipos de crude diferentes que são classificados consoante o seu teor em enxofre. Um crude com teor de enxofre em menos de 0,5% da sua massa é denominado por *Sweet*, enquanto que o crude com uma percentagem superior a 0,5% é designado de *Sour* [5].

A refinaria de Sines encontra-se atualmente dividida em 5 secções: fábrica de utilidades, movimentação de produtos, fábrica I, fábrica II e fábrica III.

As unidades de craqueamento catalítico de gasóleo de vácuo (FCC), de *hydrocracking* de gasóleo de vácuo (HC) e de *cracking* térmico de resíduo de vácuo (VB) são unidades de conversão molecular onde se produzem produtos mais leves e “limpos”. Para estes produtos também contribuem as unidades de dessulfuração de gasóleo de vácuo (HV) e dessulfuração de gasolina do FCC (HT) [3].

Na unidade de conversão molecular de reformação catalítica (PP), melhora-se o índice de octano da gasolina com a produção simultânea de hidrogénio [3].

Relativamente à unidade de alquilação (ALK) é produzida gasolina sem aromáticos e sem olefinas e, nas duas unidades de reformação por vapor produz-se hidrogénio fundamental para as unidades de hidrocraqueamento e de dessulfuração, a partir de gás natural [3].

Na Figura 1.2 representa-se esquematicamente as diversas unidades processuais da refinaria de Sines.

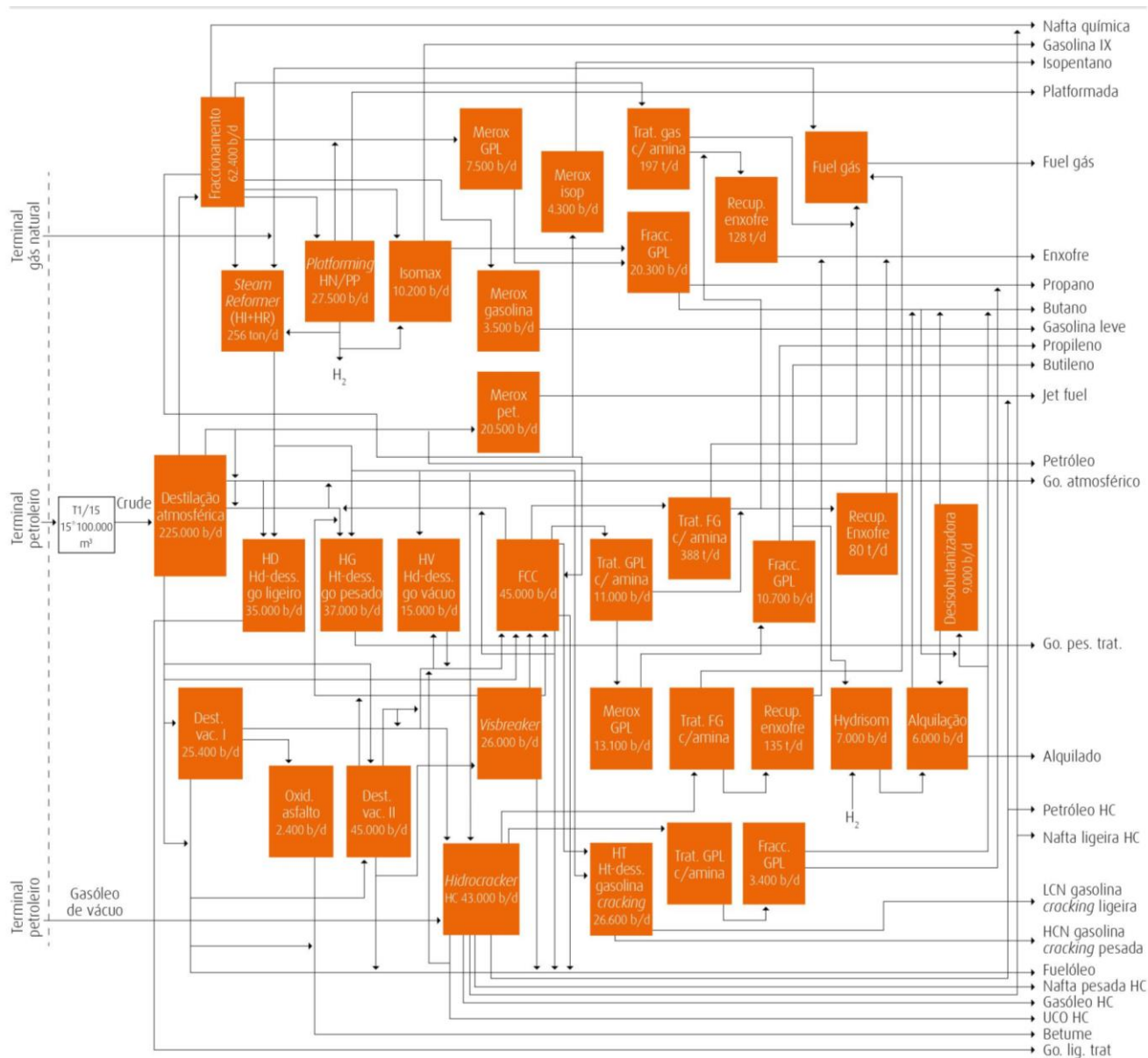


Figura 1.2 - Esquema simplificado da refinaria de Sines [3].

1.3. O mercado dos combustíveis em Portugal – Visão geral

Observando a Figura 1.3 nota-se que o consumo de gasóleo em Portugal foi sempre superior ao consumo de gasolina durante o horizonte temporal em estudo. Para além disso, é possível verificar que o consumo de gasóleo entre 1990 e 2002 aumentou significativamente, com uma taxa de crescimento de 7,1%. Enquanto que, o consumo de gasolina em Portugal entre 1990 e 2002 não exibe grande alteração, apresentando uma taxa de crescimento de 3,8 %.

Portugal apresenta uma estabilização do consumo de gasóleo entre 2001 e 2010, notando-se uma quebra de consumo entre 2010 e 2013 devido à crise económica instalada no país, que levou à redução da atividade no setor dos transportes e também nos consumos privados [6]. A partir de 2014 nota-se novamente um aumento do consumo de gasóleo, com uma taxa de crescimento associada de 2% até aos dias de hoje.

Relativamente à gasolina, o consumo nos últimos anos é metade do consumo de 1998 a 2003, tendo-se mantido estável nos últimos sete anos.

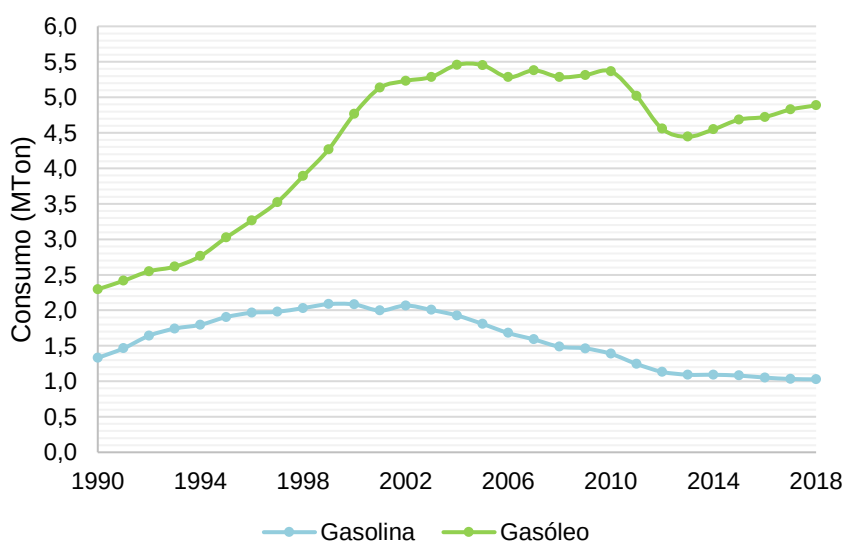


Figura 1.3 - Consumo de gasóleo e gasolina em Portugal [7].

Devido ao crescimento elevado do consumo de gasóleo até 2002, e posterior estabilização, Portugal viu-se obrigado a importar gasóleo para conseguir dar resposta a toda procura. Assim, em 2008, surgiu a necessidade de construir uma terceira unidade fabril na refinaria de Sines, a unidade de *hydrocracking* (HC), permitindo assim combater a falta de destilados médios, como o gasóleo. Esta nova unidade permitiu um aumento de cerca de 40% na produção de gasóleo e, para além de conseguir satisfazer o consumo do mercado Ibérico, ainda é capaz de exportar este produto [8,9].

Neste momento, a Galp exporta para mais de 30 países, sendo a maior empresa exportadora portuguesa. Nos últimos anos, tem vindo a ajustar o seu aparelho refinador à produção de combustíveis de acordo com as especificações ambientais e, ao alinhamento das instalações com as melhores técnicas disponíveis [3].

1.4. Fábrica III da refinaria de Sines

O ano de 2013 assinala um marco histórico na indústria da refinação de petróleo em Portugal, devido ao início do funcionamento da fábrica III na refinaria de Sines. Com um investimento de 1,4 milhões de euros, maior investimento industrial em Portugal, teve-se uma aposta na reconversão da refinaria de Sines e de Matosinhos. Com este investimento a Galp mostra a sua aposta na produção para fazer face às necessidades do mercado atual e, garantir a sustentabilidade desta importante infraestrutura [3].

Tal como dito anteriormente, a nova unidade de HC da fábrica III tem como objetivo converter uma fração pesada do crude (VGO) em produtos refinados mais valiosos e de elevada qualidade. Dos produtos obtidos, salientam-se o gasóleo e o jet, embora também seja produzido naftas e LPG. Sendo que, a nafta produzida na refinaria de Sines é enviada para a refinaria de Matosinhos como matéria-prima da fábrica de aromáticos [3].

A fábrica III tem uma capacidade de processamento de 43 mil barris por dia (BPD), com uma conversão de 99%. Esta fábrica inclui um *hydrocracker*, um *steam methane reformer* e uma unidade de recuperação de enxofre. Sendo que, o *hydrocracker* tem como objetivo converter o VGO em produtos de destilados médios. O *steam methane reformer*, assegura a produção de hidrogénio puro necessário às reações de hidrotratamento e craqueamento catalítico. E a unidade de recuperação de enxofre processa os gases ácidos e subprodutos provenientes da unidade de *hydrocracker*, convertendo-os em enxofre elementar [3]. A eficiência de recuperação de enxofre da unidade garantida é de 99,5% [2].

Na fábrica III também foi instalada uma nova *flare*, e diversas unidades de suporte à operação de *hydrocracker*, tais como, um *stripper* de águas ácidas, uma unidade de recuperação de aminas, *offsites* e uma nova unidade de pré-tratamento de efluentes [3].

1.5. Enquadramento e Motivação

Sendo a Refinaria de Sines uma das maiores indústrias a nível nacional no setor petrolífero, e uma vez que, este setor tem vindo a atravessar alterações o que torna cada vez mais competitivo, a refinaria vê-se obrigada a trazer ainda mais valor aos seus processos de refinação, de forma a torná-los mais competitivos e sustentáveis.

Neste sentido, este trabalho visa sustentar uma abordagem química e tecnológica para a otimização do processo de hidrocrackeamento da refinaria de Sines, em termos operacionais.

Dado o rápido crescimento e a abrangência das áreas de conhecimento conexas com *Data Science*, os históricos de dados operacionais da Empresa permitem o desenvolvimento de modelos matemáticos avançados assentes na análise das variáveis processuais e análises laboratoriais. Estes dados poderão ser utilizados para otimizar o desempenho do processo, e para antecipar situações que exijam algum tipo de intervenção, possibilitando, assim, a realização de um número crescente de ações proactivas e a diminuição de ações reativas. Esta antecipação permite atuar antes que os problemas se tornem críticos para o processo e equipamentos.

Sendo o principal problema da unidade de *hydrocracker* a limitação do tempo de ciclo do catalisador pelo aumento da queda de pressão no primeiro leito do primeiro reator, pretende-se concentrar o objetivo da presente dissertação nesta temática. Desenvolvendo estudos com diferentes abordagens, assentes em algoritmos de *Data Science* e princípios químicos, no contexto da otimização da *performance* da unidade.

1.6. Objetivos e desafios

Os principais objetivos e desafios da presente dissertação centram-se na otimização da *performance* da unidade de *hydrocracker* através de:

- Compreender o desempenho da unidade de HC;
- Analisar os dados históricos dos últimos três ciclos de operação do HC de modo a perceber o comportamento da perda de carga no primeiro leito do primeiro retor;
- Estudo estatístico dos dados históricos recorrendo a modelos de *Data Science*;
- Observação da influência da qualidade da carga ao HC nos aumentos instantâneos da perda de carga;
- Criação de modelos de *Data Science* que possibilitam a previsão da queda de pressão;
- Análise da curva teórica da perda de carga baseada em fenómenos físico-químicos que ocorrem no reator;
- Previsão da perda de carga com base no modelo teórico desenvolvido;
- Análise do impacto dos eventos de indisponibilidade na queda de pressão;
- Determinação de um arranque ótimo do HC após um evento de indisponibilidade;
- Estudo da otimização económica da unidade de *hydrocracker*.

2. Estado da Arte

2.1. Indústria 4.0

A industrialização é um processo de crescimento da atividade industrial de uma sociedade, de forma a que ela se torna cada vez mais influente no processo de produção económica [10]. Desde o início da industrialização, os avanços tecnológicos resultaram em várias revoluções industriais. No início do século XVIII, deu-se a primeira revolução industrial, marcada pela introdução de água e da potência do vapor nas instalações de fabrico [11]. No início do século XX, introduziu-se novas tecnologias que possibilitaram a produção em massa, a automatização do trabalho e o aparecimento de diversas indústrias químicas e elétricas, resultando a segunda revolução industrial [11]. A terceira revolução industrial deu-se aproximadamente na década de 1970, com uma fase que apresentou processos tecnológicos decorrentes de uma integração física entre a ciência e a produção [11].

Nos dias de hoje, pode-se dizer que estamos perante uma quarta fase de avanço tecnológico, a ascensão da nova tecnologia industrial, conhecida como Indústria 4.0 (Figura 2.1).

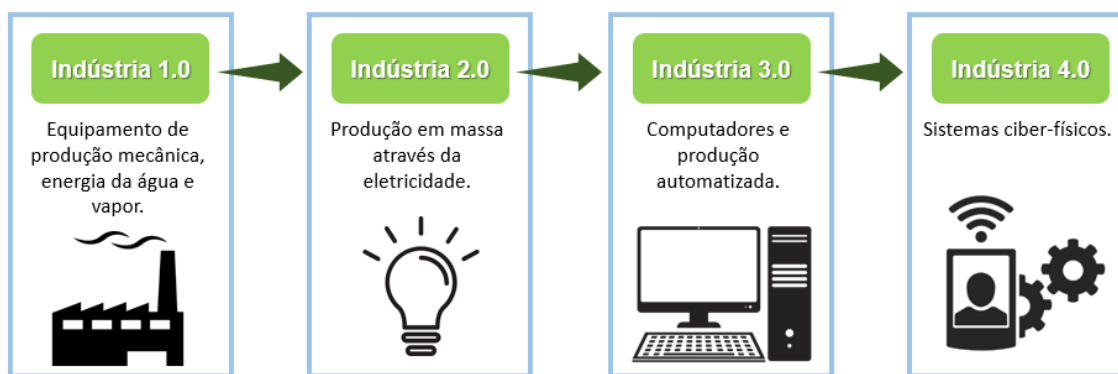


Figura 2.1 - Evolução da industrialização. Adaptado de [12].

O fenómeno da Indústria 4.0 foi mencionado pela primeira vez na Feira Industrial de Hannover em 2011, com objetivo de aumentar o nível de produção alemã através da aplicação de novas tecnologias [13]. A Indústria 4.0 tornou-se uma realidade devido à crescente interligação e conectividade de serviços e setores, que têm contribuído para uma geração contínua e massiva de dados. Posteriormente, estes dados são utilizados para melhorar as métricas de negócio. Após esta iniciativa alemã, seguindo a mesma linha de pensamento, diversos países apostaram no novo avanço tecnológico, como é o caso dos Estados Unidos da América, o Japão, a República da Coreia, a China e o Taiwan [14].

A Indústria 4.0 pode ser definida como um método revolucionário de organização da produção industrial baseado na ampla digitalização e automação de processos de produção, e apoiada num sistema complexo e abrangente de elementos interconectados e independentes [13].

A partir da perspetiva da estrutura populacional, da vida útil prolongada, declínio na fertilidade e consequentemente tendência para o envelhecimento da sociedade, as margens de lucro das empresas tendem a diminuir. De modo a combater a diminuição das margens de lucro, surgiu a intensa competitividade entre as indústrias de todo o mundo, gerando a revolução industrial associada à Indústria 4.0. Segundo o Relatório de Boston, neste momento os países que lideram o mercado industrial com exportações são a China, Alemanha e os Estados Unidos da América [14].

A China ocupa o primeiro lugar de maior exportador, apesar de os custos energéticos e os salários estarem a aumentar substancialmente [14]. A Alemanha o segundo lugar, embora tenha um custo de fabrico muito maior que os restantes países [14]. Os Estados Unidos da América foram considerados o terceiro grande exportador, apresentando vantagem nos custos de energia,

produtividade e apenas um pequeno aumento na remuneração do trabalho [14]. Assim, quando comparados os custos de produção geral dos Estados Unidos da América com os da China nota-se uma proximidade cada vez maior, o que coloca a posição de liderança da China ameaçada [14].

Segundo o estudo publicado em 2017 na *Harvard Business Review*, numa amostra de 344 empresas, incluindo as maiores empresas industriais, conclui-se que as empresas que apostaram na era da digitalização alcançaram um lucro superior em comparação com as empresas que seguem os métodos tradicionais. As margens brutas atingidas são de 55% para as empresas que apostaram na digitalização e de 37% para as empresas que mantêm os métodos tradicionais [15].

Tal como dito anteriormente, a principal característica da Indústria 4.0 é aumentar a competitividade das empresas, através de tecnologias digitais para recolher e analisar dados (podendo ser em tempo real). Desta maneira obtém-se informações úteis para se projetar uma economia circular, aumentar as receitas, diminuir os gastos com capital e melhorar os serviços e mobilidade [16].

Na Figura 2.2 observa-se as diferentes fases de maturidade da indústria 4.0 e o modo como esta progrediu ao longo do tempo.

Neste processo, cada nível de maturidade baseia-se no nível anterior e, descreve os recursos necessários para atingi-lo, e ainda os benefícios resultantes para a empresa. Estas novas tecnologias surgem com o objetivo final de saber o que acontece, o porquê de acontecer, estar preparado para o que vai acontecer e por fim conseguir otimizar autonomamente.

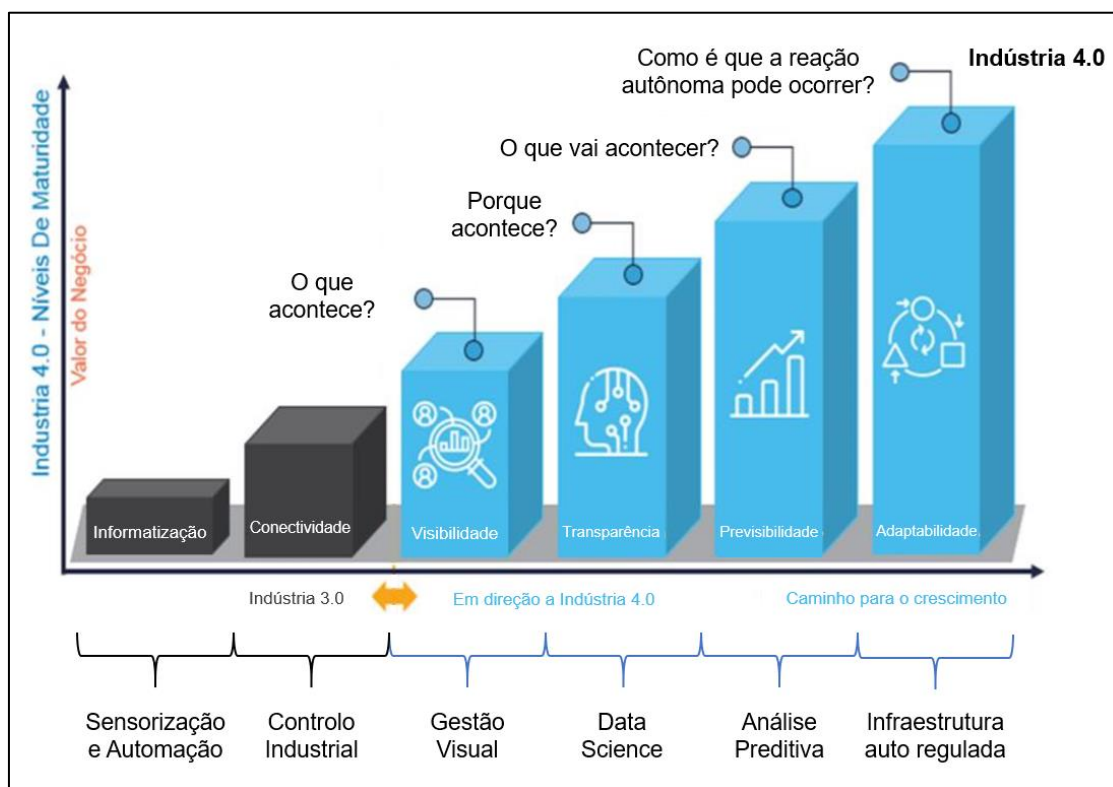


Figura 2.2 - Níveis da maturidade da Indústria 4.0 [17].

Assim, a Indústria 4.0 é uma nova esfera da indústria, que surgiu como resultado do surgimento e distribuição de novas tecnologias, que permitem o desenvolvimento de processos de produção totalmente automatizados, nos quais participam apenas objetos físicos que interagem sem a participação humana. O processo de formação e desenvolvimento da Indústria 4.0 influencia todas as esferas do sistema económico, incluindo a esfera social, uma vez que, é necessária uma adaptação humana às novas condições da economia. Assim, o empreendedor otimiza os processos

de negócios, utilizando funcionalidades fornecidas pela Indústria 4.0, e o funcionário (especialista industrial) domina as novas competências, que são necessárias na Indústria 4.0, e o consumidor domina novos produtos industriais.

2.1.1. Tecnologias da Indústria 4.0

A indústria 4.0 abrange importantes inovações nos campos de automatização, controlo e tecnologia da informação aplicadas aos processos industriais. A partir dos seus principais aspetos, a indústria 4.0 procura tornar os processos de produção cada vez mais autónomos e eficientes, trazendo o conceito de “*smart factories*”. São várias as tecnologias e tendências facilitadoras disponíveis. Desta forma, a indústria 4.0 tem associado uma camada de “tecnologias base”, que incluem a “Internet das Coisas”, *Cloud*, *Big Data* e *Analytics* (Figura 2.3) [18]. Estas tecnologias são consideradas básicas pois estão presentes em todas as dimensões. Elas aproveitam as dimensões da Indústria 4.0 e possibilitam a interconectividade, além de fornecer a inteligência dos novos sistemas de fabrico [18].

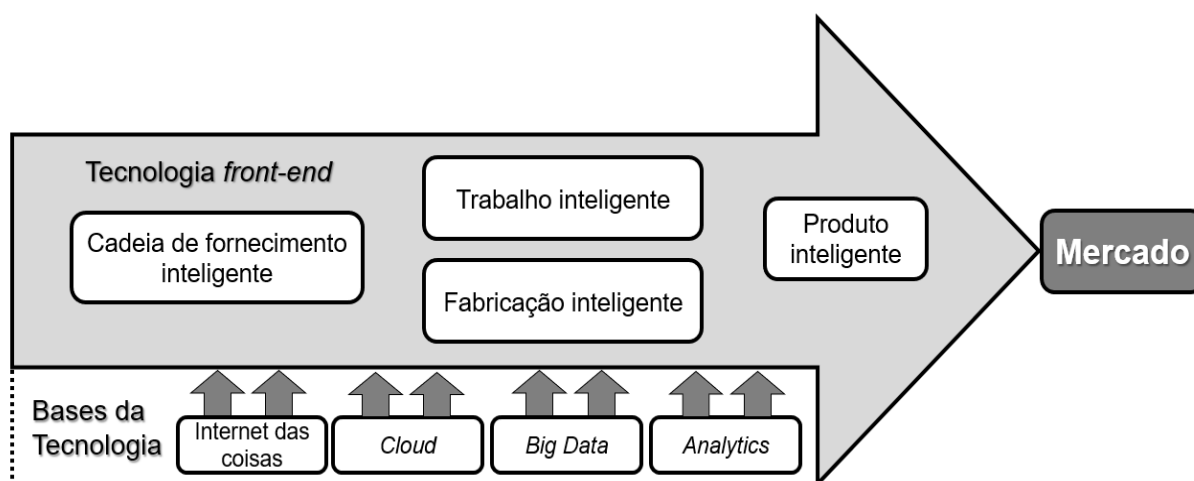


Figura 2.3 - Enquadramento teórico da Indústria 4.0. Adaptado de [18].

A Internet das Coisas (IoT) pode ser considerada uma infraestrutura de rede dinâmica baseada em protocolos de comunicação padrão e interoperáveis com recursos de autoconfiguração [19]. Nesta infraestrutura de rede específica, as “Coisas” físicas e virtuais estão interconectadas, têm identidades, atributos físicos e personalidades virtuais e usam interfaces inteligentes, e são perfeitamente integradas à rede de informação [20].

No contexto da IoT, uma extensão da interação e comunicação existentes entre computadores e humanos define a nova dimensão das “Coisas”. Além disso, as “Coisas” são participantes ativos, ou seja, reagem de forma autónoma e criam serviços sem a necessidade de intervenção humana direta. A IoT fornecerá uma interação simbiótica entre os mundos físico e virtual e permitirá que pessoas e “Coisas” sejam conectadas a qualquer hora, em qualquer lugar, usando idealmente qualquer caminho/rede [19]. Assim, os dispositivos poderão processar informações e dados e tomar decisões humanas autónomas em tempo real, sem exigir nenhum envolvimento e/ou intervenção humana [19].

A *Cloud* permite a utilização de recursos computacionais, como *hardware* e *software*, fornecidos por um serviço de rede. A *Cloud* pode ser definida como um conjunto de *hardware*, redes, armazenamento, serviços e interfaces que combinam de forma a fornecer aspetos da computação como um serviço [21]. Esta tecnologia tem capacidade para armazenar dados que podem ser facilmente recuperados por meio de acesso remoto, facilitando a integração entre diferentes dispositivos [18].

A combinação da utilização da IoT com a *Cloud* possibilita a conexão entre diferentes equipamentos e a recolha de uma elevada quantidade de dados, que resulta no que se designa de *Big Data*. O *Big Data* consiste numa recolha massiva de dados de sistemas e objetos através de sensores de leitura ou medidores. Assim, o *Big Data* é caracterizado por cinco Vs: volume (quantidade de dados), velocidade (velocidade de entrada e saída de dados), variedade (tipos e fontes de dados), veracidade (confiança nos dados) e valor (riqueza dos dados) [21,22]. Juntamente com *Analytics* é um dos fatores que contribui mais para a revolução industrial [18].

A *Analytics* permite a capacidade preditiva avançada, identificando eventos que podem afetar a produção. Quando combinada a *Analytics* com *Big Data* pode resultar em otimização na tomada de decisões em todas as dimensões de um negócio industrial [18].

Assim, com a utilização de linguagens de programação é possível desenvolver algoritmos de *machine learning* capazes de ajudar na tomada de decisões, na previsão, no *clustering* e na deteção de anomalias. Estes algoritmos podem ser classificados como algoritmos de aprendizagem supervisionada, de aprendizagem não supervisionada e de aprendizagem semisupervisionada, sendo os mais utilizados a nível industrial os algoritmos de aprendizagem supervisionada e não supervisionada. Ao nível dos algoritmos de aprendizagem não supervisionada podem destacar-se os seguintes: *Principal Components Analysis* (PCA), *Independent Component Analysis* (ICA), *K-Means Clustering*, e *Support Vector Data Description* (SSVD), entre outros [24]. No que diz respeito aos algoritmos de aprendizagem supervisionada, destacando-se o *Principal Components Regression* (PCR), o *Partial Least Squares* (PLS), a Regressão Linear Multivariável, Árvore de decisão, *Random Forest*, entre outros [24]. Importa referir que a escolha dos algoritmos depende do contexto da sua utilização sendo, por exemplo, tipicamente aplicados o PCR na monitorização de processos, e o PLS para a previsão da qualidade [24].

2.1.2. Indústria 4.0 e Indústria Química

A Indústria 4.0 combina tecnologias avançadas físicas e digitais, que potencialmente podem transformar a indústria química, a base de quase todos os produtos, promovendo o crescimento estratégico e simplificado de operações.

À medida que se explora as diferentes formas pelas quais as informações são utilizadas para criar valor, é importante compreender a perspetiva da cadeia de valor de fabrico, onde as organizações criam valor a partir das informações movimentadas do mundo físico para o digital, e o retorno (Figura 2.4).

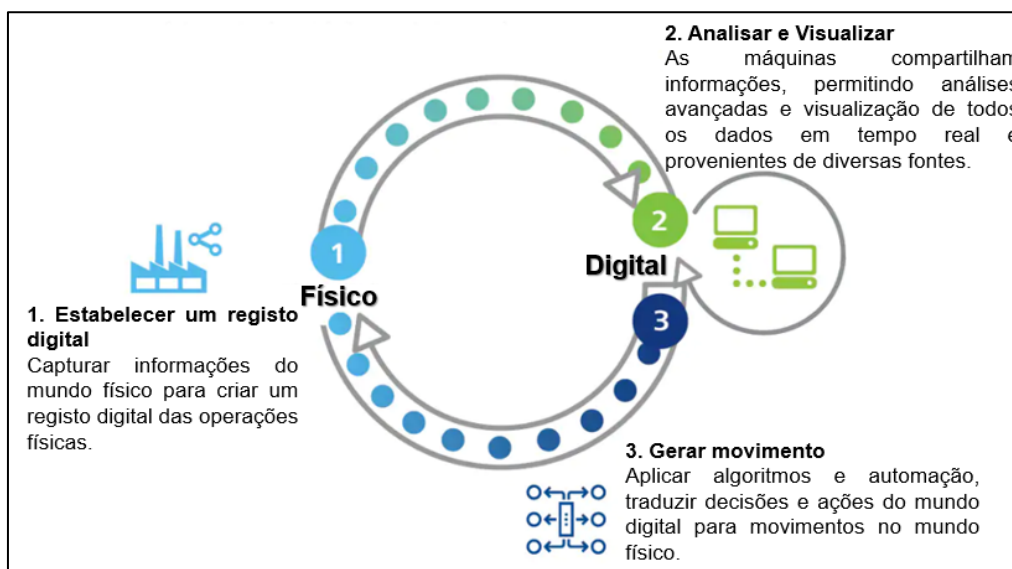


Figura 2.4 - Cadeia de valor: movimento físico-digital. Adaptado de [25].

O aparecimento do Big Data revolucionou todas as indústrias a nível global, tendo sido o setor petroquímico um dos primeiros a entender as inúmeras oportunidades associadas à utilização de quantidades massivas de dados [26]. De facto, o setor petroquímico já recorria, antes do desenvolvimento do Big Data, à recolha e análise de dados dos seus processos para determinar tendências e padrões que indiquem problemas operacionais, como por exemplo, a ocorrência de *fouling* em permutadores de calor, fenómeno responsável pela diminuição da capacidade de troca de calor, e que implica a limpeza destes equipamentos. Contudo, a utilização de algoritmos para a realização deste tipo de tarefas tem enormes vantagens e potencialidades de aplicação, dado que possibilita o processamento de grandes quantidades de dados de um modo célere, bem como a criação de modelos preditivos para a deteção e antecipação de eventos prejudiciais ao normal funcionamento do processo produtivo.

A este nível, é de destacar um projeto da Repsol, através do qual a empresa, recorreu a serviços analíticos e de *machine learning* disponibilizados pela *Google Cloud*, com o intuito de otimizar a gestão de uma das suas refinarias em Espanha [27]. Paralelamente, na Galp está em curso um processo de transformação digital denominado de Refining 4.0®, na qual se enquadra esta tese. Este projeto foca-se na otimização de processos através de *enablers*, trabalho colaborativo, eficiência processual, otimização analítica e novas tecnologias (Figura A.1 – Apêndice A) [28].

Noutro contexto, importa referir o estudo realizado por Plate num compressor de uma refinaria, onde, inicialmente, com base no histórico de dados, se procedeu à previsão do seu desempenho ao longo do tempo [29]. Posteriormente, com base em falhas de funcionamento e em critérios de fim de vida útil do equipamento, foi revista a previsão do desempenho do compressor, para, finalmente, serem apresentados relatórios preditivos para auxiliar a tomada de decisões referentes à realização de operações de manutenção ao compressor. Esta capacidade preditiva é extremamente vantajosa pois pode reduzir significativamente o tempo de inatividade e os custos de manutenção, devido à necessidade de intervenções mais complexas [27].

A utilização de tecnologias associadas à Indústria 4.0 pode, também, ser extremamente benéfica em termos de redução dos custos energéticos, que, para além de contribuírem significativamente para o custo de produção, são representativos da sustentabilidade dos processos. Tipicamente, a indústria química monitoriza, nos seus complexos fabris, variáveis como temperatura, pressão, caudais, níveis de tanques, entre outras, objetivando o trabalho nas condições ótimas para a maximização da produção. Recorrendo a *soft sensors* (tecnologia da Indústria 4.0), podem ser obtidos novos *insights* para o controlo de variáveis processuais de maneira a possibilitar a diminuição dos consumos energéticos. Como exemplo, é de destacar a Borealis, que utiliza os dados recolhidos do seu processo e modelos matemáticos para determinar, de um modo dinâmico, os valores de consumo energético a obter em função condições atuais da fábrica, temperaturas externas, incrustações dos equipamentos, envelhecimento dos catalisadores [25].

Dada a natureza sensível de muitos produtos químicos, é particularmente crítico que as empresas garantam a segurança dos seus operadores e clientes durante todo o ciclo de vida do produto, da produção ao armazenamento, transporte e uso final [30]. Enquanto os métodos tradicionais de segurança envolvem manuseamento e teste de amostras, as tecnologias conectadas podem ajudar as empresas a monitorizar continuamente produtos, subprodutos e também qualquer resíduo gerado. Como por exemplo, as tintas “inteligentes” (compósito piezoelétrico) podem detetar vibrações mecânicas ou outras alterações, como corrosão ou rachaduras em um tanque de produtos químicos, e informar os operadores, reduzindo os riscos de produção [31]. Outro exemplo, é a utilização de sistemas aéreos não tripulados (drones) para inspecionar locais e equipamentos industriais de difícil acesso ou perigosos. Estes equipamentos estão equipados com câmaras que capturam imagens com alta resolução, podendo detetar muito mais informações do que um olho humano, melhorando assim a eficiência dos engenheiros de manutenção e a segurança da indústria.

Assim, a Indústria 4.0 ajuda as empresas químicas a planear as suas cadeias de distribuição de duas formas: sensores e sistemas conectados ajudam a melhorar a visibilidade da cadeia de

distribuição, reduzindo os riscos; ferramentas avançadas de análise ajudam as empresas químicas a prever os padrões de crescimento e, assim, alinhar sua cadeia de distribuição e operações de fabricação [25].

2.2. Unidade de hidrocraqueamento

O hidrocraqueamento consiste num processo de hidrogenação catalítico, que tem como objetivo a conversão de moléculas de elevados pesos moleculares em produtos mais leves e com maior valor comercial [32]. Neste processo é utilizado um catalisador bifuncional composto por duas partes distintas, uma parte metálica e outra ácida. A conversão catalítica de frações petrolíferas pesadas em frações mais leves realiza-se em reatores de leito fixo a pressões e temperaturas elevadas. Este processo pode ser desenvolvido em apenas um estágio de reação, um estágio de reação com reciclagem ou em dois estágios de reação com reciclo [33]. Sendo o último cenário o que apresenta um maior rendimento em destilados médios, com uma conversão de cerca de 99% em volume, e com capacidades elevadas (43 000 BPD).

Na refinaria de Sines o processo de hidrocraqueamento ocorre em dois estágios de reação com reciclo, para uma maior flexibilidade operacional, mantendo uma elevada conversão em produtos destilados médios. Destacam-se como produtos o diesel e o *jet*, sendo ainda produzido 23% de componentes de nafta, 3% de LPG E 1% de UCO que é utilizado na carga ao FCC [34].

O VGO é a principal carga utilizada nas unidades de HC, sendo apresentada a sua composição típica na Tabela 2.1 [35]. No entanto, uma variedade de matérias-primas podem ser utilizadas, tendo estas influência nos produtos finais, tal como se pode observar na Tabela 2.2 [32].

Tabela 2.1 - Composição típica da corrente de alimentação de VGO [35].

Componente	Quantidade
Enxofre (% em peso)	0,1 – 5
Azoto (ppm)	200 – 300
Parafinas (% em peso)	10 – 30
Naftenos (% em peso)	20 – 50
Aromáticos (% em peso)	30 – 70
Compostos polares: resinas (% em peso)	1 – 15
Asfaltenos (ppm)	20 – 200
Metais (ppm)	0 – 10

Tabela 2.2 - Alimentação e respetivos produtos de uma unidade de HC [32].

Alimentação	Produtos
Querosse	Nafta
<i>Straight-run</i> diesel	Nafta e/ou <i>jet fuel</i>
Gasóleo atmosférico	Nafta e/ou <i>jet fuel</i> e/ou diesel
Gasóleo de vácuo	Nafta, <i>jet fuel</i> , diesel, óleo lubrificante
FCC LCO	Nafta
FCC HCO	Nafta e/ou destilados
Coker LCO	Nafta e/ou destilados
Coker HCO	Nafta e/ou destilados
Óleo desasfaltado	Oleofinas

A unidade de HC da refinaria de Sines é constituída por sete secções principais: a secção de compressão de hidrogénio de make-up, secção de reação/separação, secção de fracionamento, secção de recuperação de *light ends*, secção de tratamento com amina, secção de tratamento de LPG e a secção de regeneração de amina [36].

De uma forma simplificada, a unidade HC pode ser representada pela Figura 2.5.

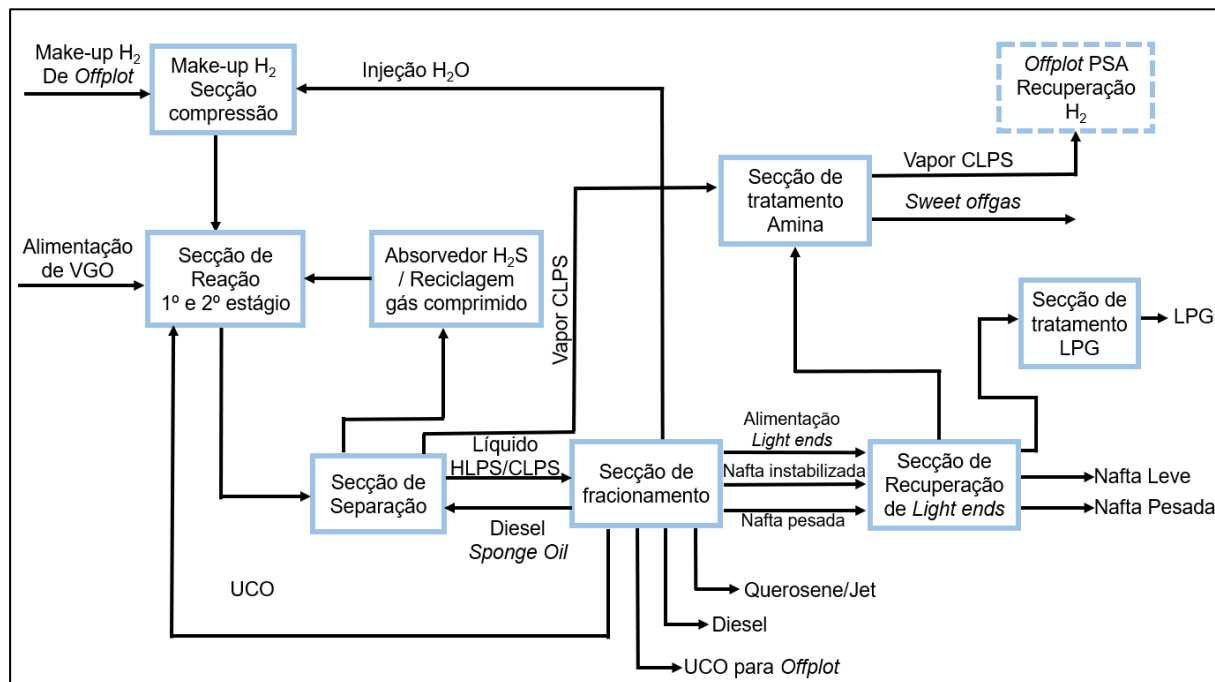


Figura 2.5 - Esquema representativo de uma unidade de HC. Adaptado de [36].

Secção de compressão de hidrogénio de make-up

A secção de compressão do hidrogénio de make-up fornece à secção de reação hidrogénio de alta pureza e de alta pressão de uma unidade de hidrogénio [36].

Esta secção é composta por três compressores, cada um com três estágios de compressão, sendo que, apenas dois deles estão em funcionamento durante a operação normal. Os compressores têm como objetivo comprimir o hidrogénio de make-up proveniente da secção de reação/separação originando o gás de alimentação, que depois será adicionado à carga do respetivo estágio, de maneira a compensar os consumos e assim manter a pressão de reação desejada [37].

O hidrogénio é consumido de três maneiras diferentes ao longo do processo: através da dissolução nas correntes de hidrocarbonetos; perdido ao longo do processo por eventuais fugas que possam surgir; consumido nas reações de *cracking* [37].

Secção de fracionamento

Na secção de fracionamento os objetivos são separar o efluente líquido do reator nas correntes de produtos desejados, fornecer pré-aquecimento à carga de alimentação aos reatores e fornecer alimentação à secção de *light ends* [36].

Os produtos da reação recuperados nesta secção são a nafta leve, nafta pesada, o querosene/jet e o gasóleo. O produto de fundo da coluna de fracionamento é reciclado como carga ao reator de 2º estágio. A nafta leve não estabilizada e a nafta pesada são enviadas para a secção de recuperação de *light ends* para recuperar-se LPG, nafta leve e nafta pesada [36,37].

Secção de recuperação de *light ends*

A secção de recuperação de *light ends* foi criada para separar a nafta leve não estabilizada e recuperar o *fuel gas*, a nafta leve estabilizada, a nafta pesada e LPG [36].

Esta secção encontra-se projetada para receber o produto de topo do *stripper*, a nafta leve não estabilizada e a nafta pesada da coluna de fracionamento e produzir *fuel gas* não tratado, LPG, nafta leve estabilizada, e nafta pesada [37].

Secção de regeneração de amina

Esta secção foi concebida para regenerar as correntes de alta pressão (HP) e de baixa pressão (LP) de amina rica em sulfureto de hidrogénio proveniente do HC.

A amina pobre regenerada é enviada de novo para o balão de amina pobre. E, os gases ácidos ricos em sulfureto de hidrogénio são encaminhados para a secção de recuperação de enxofre [37].

Secção de tratamento de amina

A secção de tratamento de amina tem como finalidade a remoção do sulfureto de hidrogénio através de dois absorvedores. A amina proveniente da secção de regeneração de amina é encaminhada para dois balões de absorção de sulfureto de hidrogénio distintos, o do CLPS e o do *offgas* do absorvedor de LPG. A amina rica proveniente dos vários absorvedores é enviada para a unidade de regeneração de amina [37].

Secção de tratamento de LPG

A secção de tratamento de LPG tem como objetivo o tratamento de LPG, ou seja, garantir um nível adequado de enxofre, satisfazendo assim as especificações estabelecidas. O *splitter* de LPG permite ainda a separação do LPG tratado em dois componentes, o propano e o butano. O butano é enviado para a desisobutanizadora na unidade de alquilação ou então para a secção de armazenagem, após arrefecimento. Enquanto que o propano apenas é conduzido para a secção de armazenamento [37].

Secção de reação/separação

Tal como dito anteriormente, a secção de reação engloba dois estágios de reação num circuito com temperaturas e pressões elevadas.

Na Figura 2.6 observa-se o esquema simplificado da secção de reação/separação da unidade de HC.

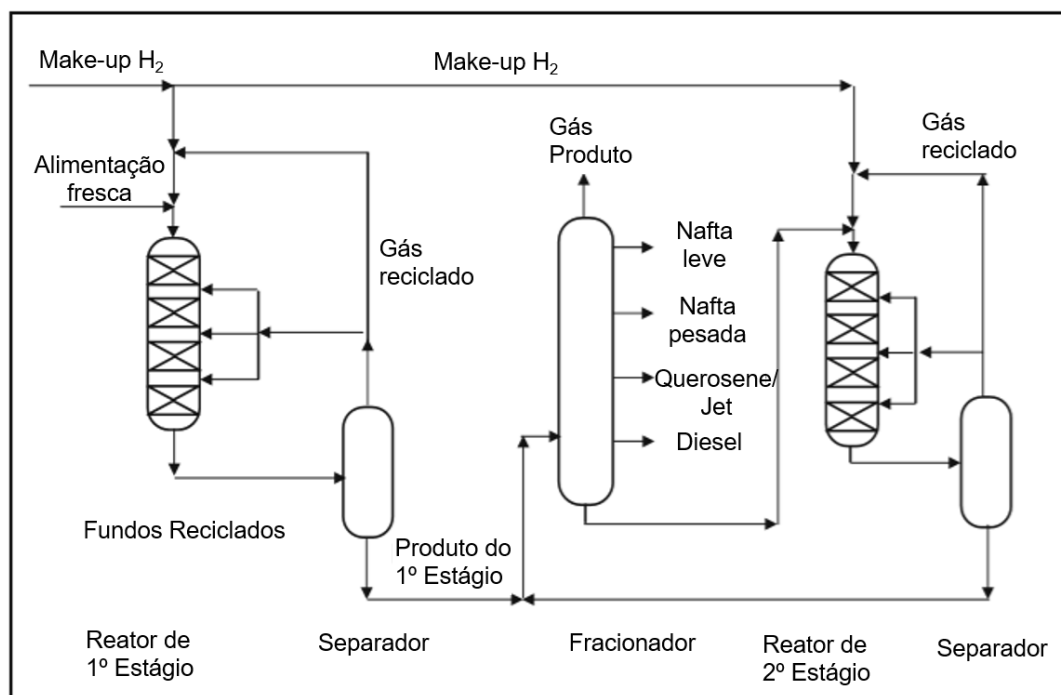


Figura 2.6 - Esquema representativo da secção de reação/separação da unidade de HC. Adaptado de [32].

No primeiro estágio a conversão de VGO é aproximadamente 50% em volume, sendo o efluente composto por destilados médios que posteriormente são separados e enviados para a coluna de fracionamento. No segundo estágio, a carga não convertida, UCO, na reação do primeiro estágio é craqueada em produtos mais leves, apresentando uma conversão de cerca de 60% em volume [4].

Os gases e naftas são enviados para secção de recuperação de *light ends* onde se produz *fuel gas*, a nafta leve e a nafta pesada estabilizadas. O LPG é encaminhado posteriormente para a secção de tratamento de LPG, onde se garante o nível de enxofre adequado, seguido de uma separação em correntes distintas, propano e butano [37].

As reações de *hydrocracking* são bastantes exotérmicas, conduzindo assim a um aumento da temperatura dos reagentes e consequentemente ao aumento da velocidade de reação. De modo a arrefecer os reagentes e controlar o aumento da temperatura e a velocidade de reação, uma corrente de hidrogénio reciclado é injetada através de *quench* entre os leitos [37].

As pressões de entrada dos reatores de primeiro e segundo estágios são otimizadas para maximizar a pressão parcial do hidrogénio dentro dos limites mecânicos do sistema, uma vez que, à medida que a pressão parcial do hidrogénio aumenta, a formação de coque diminui e os níveis de enxofre nos produtos são mais baixos, conseguindo-se assim aumentar o período de vida do catalisador [37]. Para além destes efeitos, o hidrogénio ainda permite manter o baixo teor em azoto nos produtos, garantindo desta maneira as especificações exigidas [32].

Os níveis de azoto e enxofre no primeiro estágio devem ser baixos a fim de se obter uma elevada atividade catalítica no segundo estágio na ausência de NH_3 e H_2S , evitando assim a ocorrência de envenenamento do catalisador e por conseguinte uma desativação do catalisador mais tardia.

O catalisador no primeiro estágio tem um rácio alto de hidrogenação/acidificação o que permite remover o enxofre e o azoto. No entanto, no segundo estágio o catalisador apresenta um rácio menor, uma vez que, a produção de nafta é maximizada.

O reator de primeiro estágio tem seis leitos, com diferentes catalisadores, conforme explicado anteriormente, enquanto o reator de segundo estágio tem quatro leitos preenchidos com o mesmo tipo de catalisador, destinado apenas a *cracking* catalítico. O segundo estágio é mais seletivo, uma vez que recebe uma carga mais “limpa” e opera a temperaturas mais baixas em relação ao primeiro estágio, pois já foram removidos os compostos de enxofre e de hidrogénio [37].

Os componentes internos do reator entre os leitos de catalisador foram criados de forma a garantir uma correta mistura entre os reagentes e o gás de arrefecimento, impedindo *hot spots*, produção excessiva de nafta e gás e, ainda maximizar o tempo de vida do catalisador. Em todos os leitos de catalisador foram colocados termopares, de maneira a monitorizar a temperatura nos diversos pontos do reator [37].

De forma a recuperar e reciclar a quantidade de hidrogénio não consumido arrastado pelos efluentes, foram instalados equipamentos que permitem a separação do gás rico em hidrogénio dos efluentes. Assim, nesta secção encontram-se instalados quatro separadores que fazem com que seja possível a recuperação e purificação do hidrogénio, e ainda o envio dos hidrocarbonetos formados nas reações de *hydrocracking* para a secção de fracionamento [37].

2.2.1. Química do HC

O processo de *hydrocracking*, tal como dito anteriormente, converte destilados médios, como o VGO, em produtos com menor peso molecular. O processo também permite remover compostos orgânicos de enxofre e de azoto e saturar olefinas e aromáticos. Os compostos orgânicos de enxofre são transformados em H_2S , enquanto os compostos orgânicos de azoto são transformados em NH_3 [32].

No interior dos *hydrocrackers* muitas reações ocorrem, algumas desejadas, tais como reações de craqueamento e hidrotratamento e, outras não, como a formação de coque. Assim, podem ser classificadas em dois grupos as principais reações que ocorrem numa unidade de *hydrocracking*:

- ✓ Reações de hidrotratamento;
- ✓ Reações de craqueamento.

As reações de hidrotratamento são as reações desejadas, como a remoção do enxofre (HDS), remoção do azoto (HDN), remoção aromática (HDA) e remoção de haletos (HDM).

Hidrotratamento

Como mencionado, as reações de hidrotratamento consistem na remoção de enxofre, azoto, compostos organometálicos, oxigénio, halogenetos e na saturação de oleofinas. Os três primeiros tipos de compostos estão sempre presentes na alimentação ao HC, apesar de em quantidades variáveis pois dependem da fonte da matéria-prima. No entanto, os outros nem sempre estão presentes.

Em geral, as reações de hidrotratamento ocorrem na seguinte ordem descendente de facilidade: remoção de metais, saturação de oleofinas, remoção de enxofre, remoção de azoto, remoção de oxigénio e remoção de halogenetos.

Todas estas reações são exotérmicas e ocorrem sempre na presença de H_2 como se pode observar através das Figuras 2.7 a 2.10.

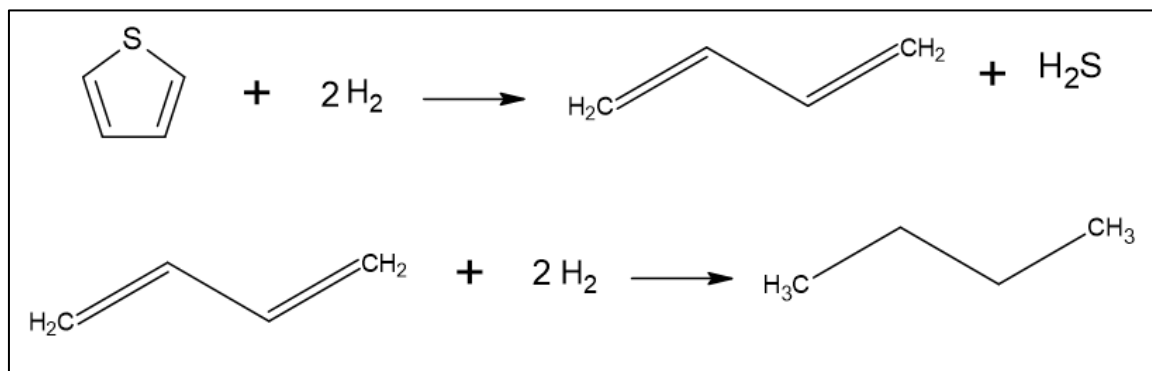


Figura 2.7 - Mecanismo típico de dessulfuração [32].

No processo de hidrodessulfuração, o enxofre é removido da molécula inicial, formando-se uma oleofina intermediária e uma molécula de H_2S . Assim, é necessário hidrogenar a oleofina de modo a formar-se uma parafina, ou outras moléculas (dependendo do composto inicial onde se encontra o enxofre), tal como se pode observar nas Figuras 2.7 e 2.8 [38]. Na Figura 2.8 encontram-se as várias reações de dessulfuração organizadas por ordem crescente de dificuldade [39].

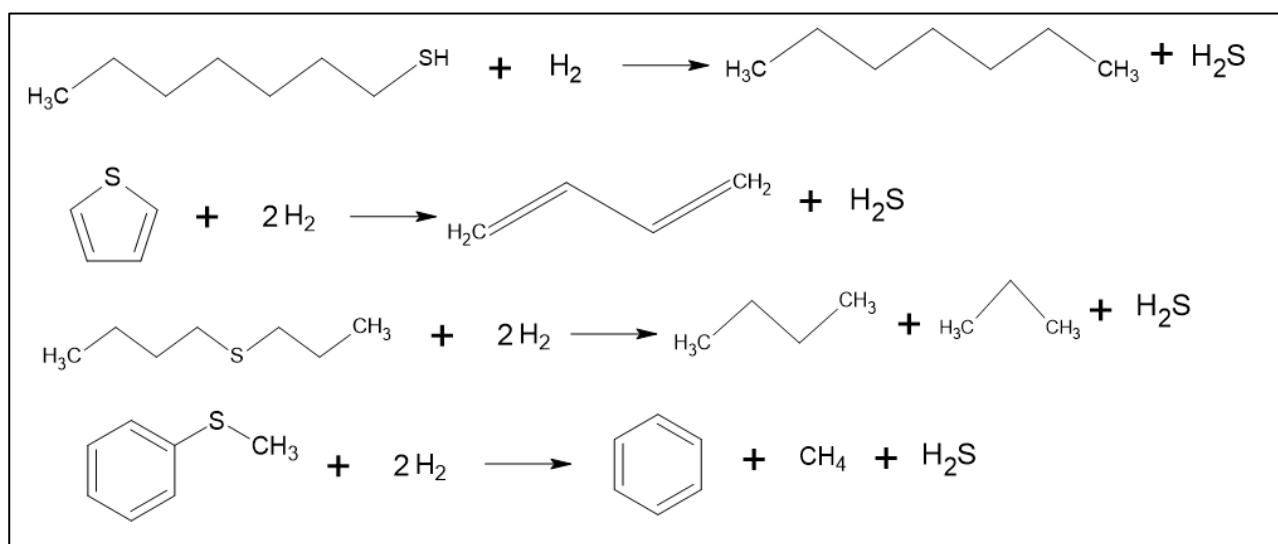


Figura 2.8 - Reações típicas de dessulfuração [39].

A hidrodesnitificação é o processo no qual é removido o azoto da corrente alimentada ao processo. Este processo é composto por três passos, primeiramente dá-se a hidrogenação aromática, seguida da hidrogenólise e, por fim a desnitrogenação, tal como se pode observar na Figura 2.9.

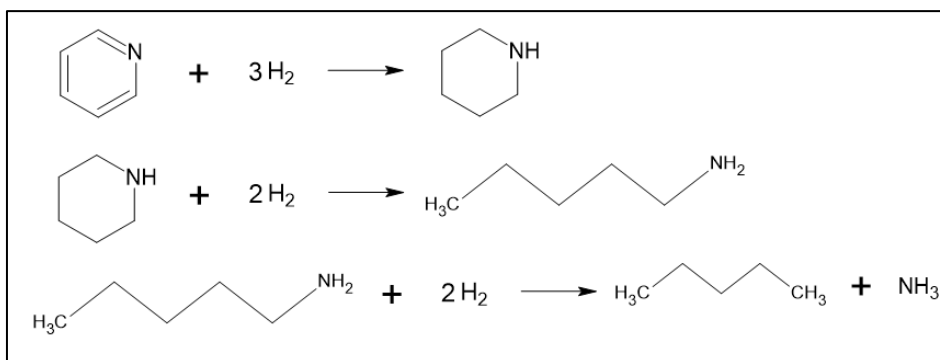


Figura 2.9 - Mecanismos típicos de hidrodesnitrogenação [32].

Relativamente aos compostos aromáticos, estes podem ter efeitos inibidores substanciais no catalisador, levando à formação de coque, sendo assim necessário o controlo dos seus níveis. Uma vez que a reação de craqueamento destes compostos é muito complexa, é exigido uma hidrogenação antes do craqueamento, de forma a quebrar os compostos cíclicos, como se pode observar pela Figura 2.10 [40].

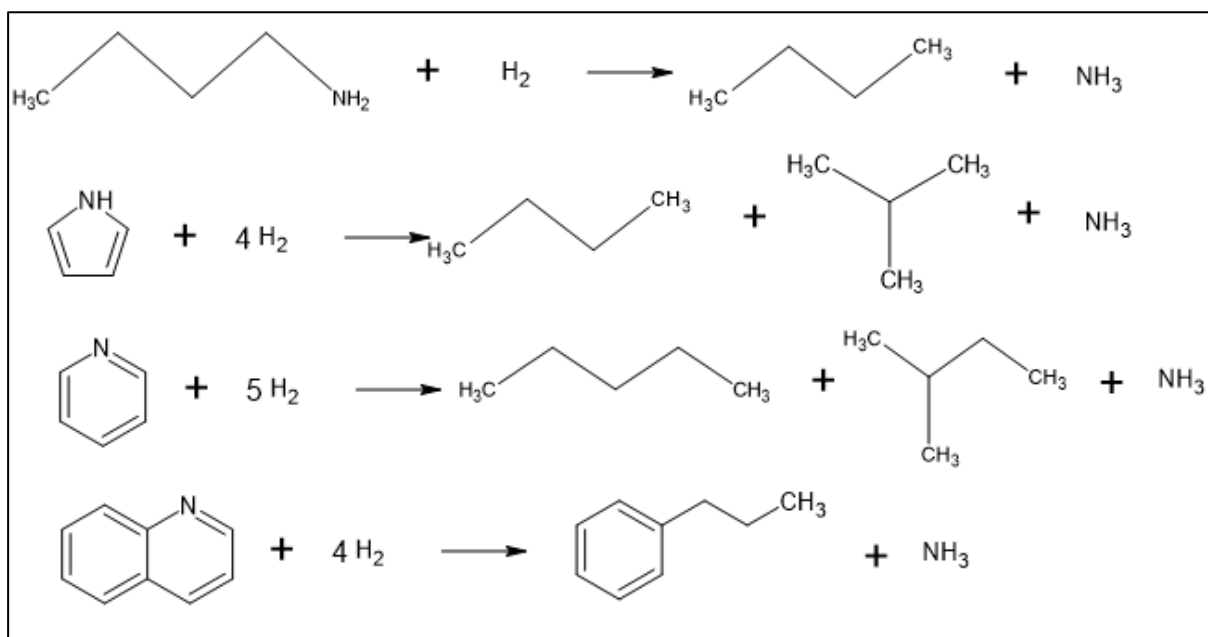


Figura 2.10 - Reações típicas de hidrodesnitrogenação [40].

Craqueamento

As reações de *hydrocracking* adotam um mecanismo bifuncional tal como a estrutura do catalisador, ou seja, com dois centros ativos (ácido e metálico) de maneira a catalisar etapas separadas na sequência da reação.

Existem muitas reações a dar-se simultaneamente durante o processo de *hydrocracking*, mas em geral, o mecanismo de *hydrocracking* é o craqueamento catalítico com hidrogenação sobreposta. Além disso, o craqueamento e a hidrogenação são complementares, uma vez que o craqueamento fornece olefinas para a hidrogenação, enquanto que a hidrogenação fornece calor para o craqueamento. Assim, quanto mais reações de hidrogenação ocorrerem, maior é o consumo de

hidrogénio que se traduz num aumento de temperatura. No geral, a reação é exotérmica, uma vez que o calor libertado pelas reações de hidrogenação é muito superior ao consumido pelas reações de craqueamento [41].

Normalmente, as reações de *hydrocracking* começam com a formação de uma oleofina ou um ciclo de oleofina promovida pela zona metálica do catalisador. De seguida, na zona ácida do catalisador forma-se um ião carbénio. Este ião, sofre isomerização e craqueamento de maneira a formar-se oleofinas menores que as iniciais, sendo estas últimas os principais produtos do craqueamento [33].

Os produtos formados no craqueamento podem reagir ainda mais e produzir hidrocarbonetos secundários menores, e assim por diante, até à captação de um protão a partir do ião de carbénio formando-se uma oleofina na parte ácida, e a sua saturação na parte metálica [39]. A Figura 2.11 mostra o mecanismo detalhado envolvido no *hydrocracking* de parafinas.

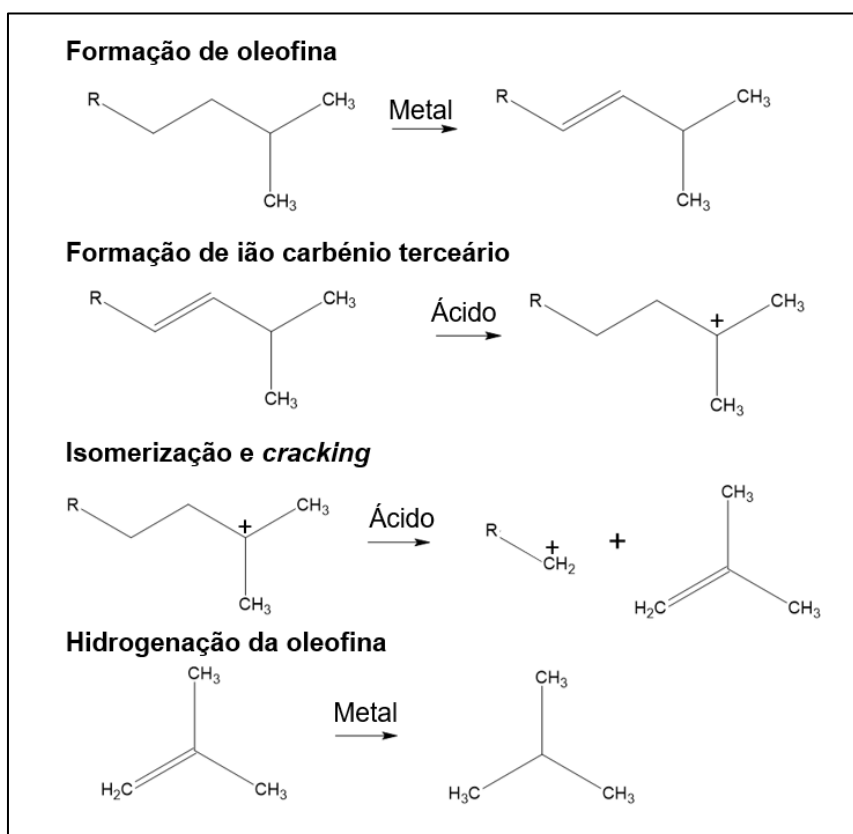


Figura 2.11 - Mecanismo de *hydrocracking* de *n*-parafinas [39].

Em resumo, as reações de *hydrocracking* tendem a favorecer a conversão de moléculas com maior número de átomos de carbono, uma vez que, o equilíbrio para a formação de oleofinas é mais favorável para moléculas maiores porque a força relativa de adsorção é diretamente proporcional ao tamanho da molécula. No *hydrocracking*, os produtos são isomerizados, sendo a formação de C_1 e C_3 baixa, e os anéis simples são relativamente estáveis.

Adicionalmente às reações descritas anteriormente, ocorrem reações de saturação de aromáticos, formação de precursores de coque ou mesmo de formação de coque. A reação de saturação aromática é a única que é limitada por temperaturas mais elevadas, o que resulta numa saturação aromática incompleta no final do ciclo do catalisador. Nesta fase a temperatura do reator precisa de ser aumentada para compensar a perda de atividade do catalisador resultante da formação e deposição de coque [39].

Na Tabela 2.3 encontra-se um resumo das características termodinâmicas das reações mais relevantes no processo de *hydrocracking*. Em geral, o equilíbrio termodinâmico do *hydrocracking* é favorável. As reações de craqueamento e hidrotratamento são favorecidas nas condições típicas de operação do *hydrocracker*. O passo inicial no *hydrocracking* onde ocorre a formação de oleofinas e a etapa de saturação de aromáticos é desfavorável sob a alta pressão parcial do hidrogênio. No entanto, a concentração de oleofinas simples e cíclicas normalmente é elevada, e a conversão destes intermediários em íons carbênio é muito rápida, de modo a que a conversão do *hydrocracking* não seja limitada pelos níveis de equilíbrio [39].

Tabela 2.3 - Características termodinâmicas das reações mais relevantes [39].

Reação	Equilíbrio	Calor de Reação
Formação de oleofinas	Não é favorável, mas não é limitante	Endotérmica
Saturação de aromáticos	A elevadas temperaturas não é favorável	Exotérmica
Craqueamento	Favorável	Endotérmica
Hidrodessulfuração	Favorável	Exotérmica
Hidrodesnitrificação	Favorável	Exotérmica

Os aromáticos polinucleares (PNA), também designados de aromáticos policíclicos ou hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), são compostos que contêm pelo menos dois anéis de benzeno na molécula. Normalmente, a alimentação à unidade de *hydrocracking* pode conter PNA com um máximo de sete benzenos na molécula. A formação dos múltiplos anéis pode proceder-se por duas vias diferentes (Figura 2.12)[39]:

- ✓ Iniciando com a saturação do anel catalisado por um metal, seguido de reações de craqueamento catalisadas por um local ácido;
- ✓ Iniciando com uma reação de condensação do anel em um local ácido para formar um grande composto de anel aromático e, posteriormente, esta molécula pode sofrer reações de condensação subsequentes e formar um grande PNA.

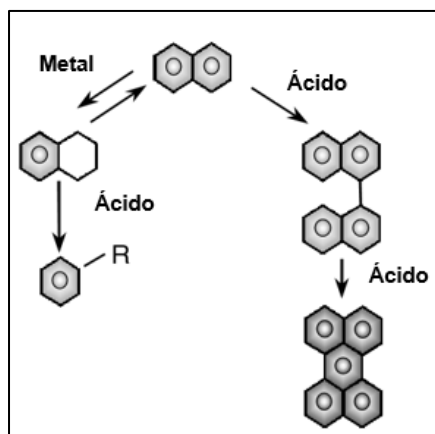


Figura 2.12 - Possíveis formas de formar precursores de coque. Adaptado de [39].

A consequência da operação de unidade HC com reciclo da alimentação não convertida é a criação de PNA com mais de sete anéis de benzeno na molécula. Estes compostos são chamados de

aromáticos polinucleares pesados (HPNA), cuja formação é mostrada na Figura 2.13. A formação destes compostos pode resultar na deposição destes no catalisador e formação de coque, que consequentemente desativa o catalisador [39].

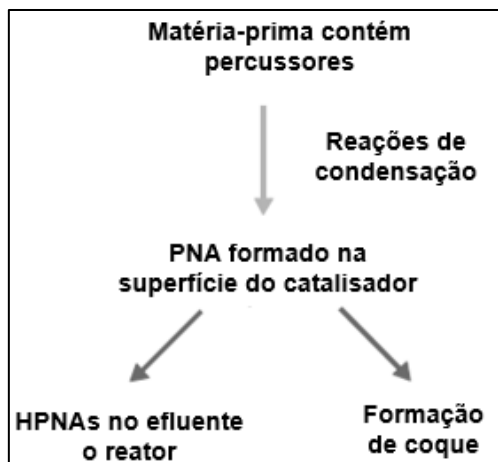


Figura 2.13 - Formação de HPNA. Adaptado de [39].

2.2.2. Catalisador do HC

Um catalisador tem como principal objetivo a aceleração da reação química, diminuindo a barreira de energia necessária de ultrapassar para transformar os reagentes em produtos, fornecendo uma superfície favorável à ocorrência de reações. No entanto, os catalisadores não alteram o equilíbrio químico nem são consumidos ao longo da reação.

A escolha do catalisador depende do tipo de matéria-prima, do produto de destino e do tipo de configuração da conversão [42]. Os catalisadores de *hydrocracking* têm duas funções, de craqueamento e de hidrogenação-desidrogenação, sendo estes bifuncionais, compostos por dois centros ativos, um metálico e um ácido, como se pode observar na Figura 2.14 [43].

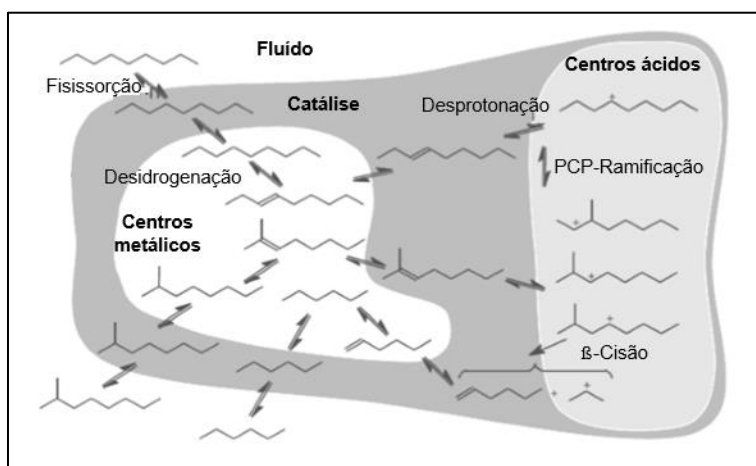


Figura 2.14 - Mecanismo de um catalisador bifuncional. Adaptado de [44].

O centro metálico assegura a hidrogenação-desidrogenação que por sua vez garante a remoção de impurezas como o enxofre, azoto e metais. Desta forma, os centros metálicos evitam a ocorrência de reações de hidrogenólise. No entanto, o centro ácido tem função de craqueamento,

promovendo a isomerização e a quebra de ligações, originando assim produtos insaturados que posteriormente serão hidrogenados e transformados em produtos estáveis [32].

É de notar que os centros de hidrogenação-desidrogenação devem estar próximos dos centros de craqueamento, uma vez que, a transferência molecular entre eles deve ser rápida de modo a evitar reações secundárias indesejáveis [32].

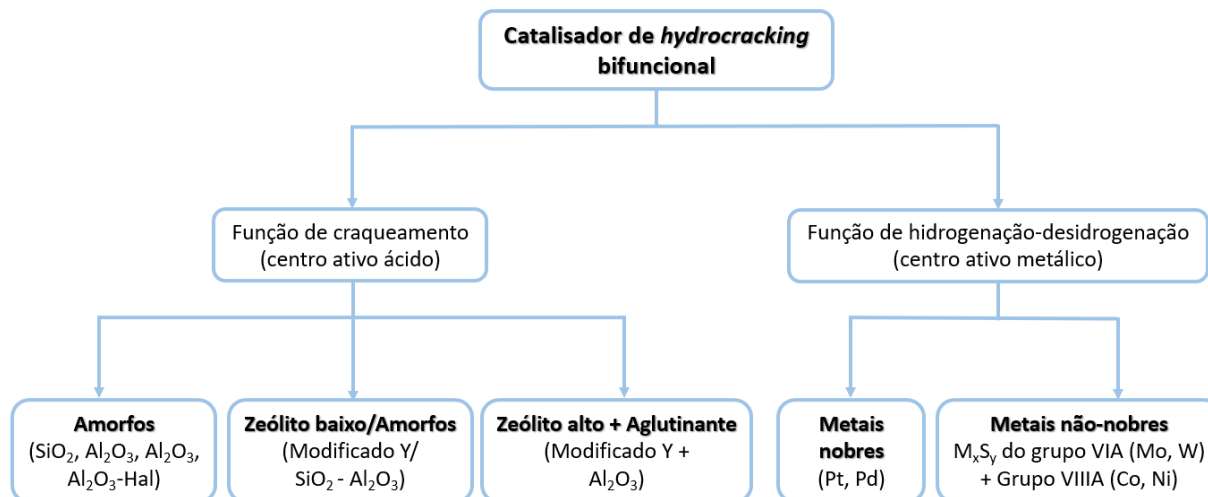


Figura 2.15 - Classificação de um catalisador de hydrocracking. Adaptado de [32].

A razão entre a função de craqueamento do catalisador e a função de hidrogenação pode ser ajustada para otimizar a atividade de seletividade, ou seja, quanto mais elevada for a razão metal/ácido, maior é a produção de destilados médios. Contrariamente, à medida que a razão metal/ácido diminui a produção de gasolina aumenta. Na Tabela 2.4 encontram-se os diferentes catalisadores bifuncionais e o seu potencial para cada reação, de maneira a manipular-se o catalisador a utilizar [32].

Tabela 2.4 - Tipos de catalisadores bifuncionais e respetivos potenciais de reação [32].
Legenda: x – representa a ordem de força.

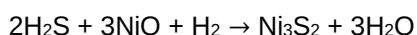
Hidrogenação	Co/Mo x	Ni/Mo xx	Ni/W xxx	Pt(Pd) xxxx
Craqueamento	Al ₂ O ₃ x	Al ₂ O ₃ -Hal xx	SiO ₃ -Al ₂ O ₃ xxx	Zeólito xxxx

Ao longo do ciclo de operação, o catalisador sofre *foulling*, ou seja, ocorre a deposição gradual de compostos de carbono (coque) e de metais contaminantes provenientes da carga, que bloqueiam o acesso das moléculas aos centros ativos, perdendo assim a capacidade de promover as reações pretendidas. No entanto, é possível ativar novamente o catalisador através da combustão do coque com o ar, convertendo-se assim o coque em CO₂ e H₂O [32].

O acesso das moléculas aos centros ativos também pode ser impedido pela deposição de metais e compostos organometálicos provenientes da carga, identicamente ao processo anterior. Mas, contrariamente à situação anterior não é possível reverter esta deposição e a mesma pode ocorrer em qualquer zona do catalisador.

É de salientar que, um catalisador fresco ou regenerado, precisa de ser sulfurado de modo a garantir a estabilidade e a boa atividade catalítica, antes de se iniciar a alimentação normal à unidade.

A sulfuração é um processo que converte os óxidos metálicos em sulfuretos metálicos, que promovem um arranque suave, maior seletividade e uma menor velocidade no processo de desativação do catalisador. Este processo deve ser realizado com a maior rapidez possível, para evitar a redução de metais no catalisador, o que pode afetar o desempenho subsequente do mesmo. A reação de conversão de óxido metálico a sulfureto metálico é a representada pela Equação 2.1.



Equação 2.1

Tipos de catalisadores utilizados no HC

O reator de 1º estágio inclui um sistema de camadas de catalisadores ativos com diferentes objetivos, enquanto que o 2º estágio contém apenas uma camada, uma vez que este último tem um único objetivo, o *cracking* catalítico [36].

No topo do primeiro leito do reator de 1º estágio, a primeira camada de catalisador é do tipo hidrodessulfurizador (HDS), onde a principal função é a remoção de metais e partículas sólidas (ferro, potássio, sódio, níquel e vanádio) que possam entupir os interstícios entre os catalisadores menores abaixo, protegendo assim os catalisadores de hidrotratamento e *hydrocracking* que não toleram metais [36,46].

O catalisador seguinte também oferece uma excelente atividade HDM em combinação com uma alta tolerância a metais, promovendo a duração do ciclo [36]. Este catalisador tem como objetivo a remoção de metais da carga com o fim de proteger os catalisadores de hidrodessulfurização (HDS) [45].

A camada posterior de catalisador tem função HDM e HDS. Na parte inferior dos três leitos do reator de 1º estágio é carregado um catalisador distinto para a remoção profunda de enxofre e azoto, na saturação de aromáticos e no controlo de mercaptanos, este catalisador assegura uma quase total desnitrificação e iniciação da conversão, maximizando assim a produção de destilados médios [36].

A subsequente camada de catalisador atua como um leito de transição para o próximo catalisador, tendo dupla função de HT e HC [36]. Por último, no primeiro estágio é carregado o catalisador utilizado para maximizar a produção de destilados médios [36].

No 2º estágio é utilizado um catalisador seletivo para destilados médios de conversão total. O desempenho deste catalisador é influenciado pelo HDS e HDN utilizados no 1º estágio de conversão [36,46].

Na Figura 2.16 pode-se observar o tipo de catalisador utilizado em cada leito, consoante a reação objetivo.

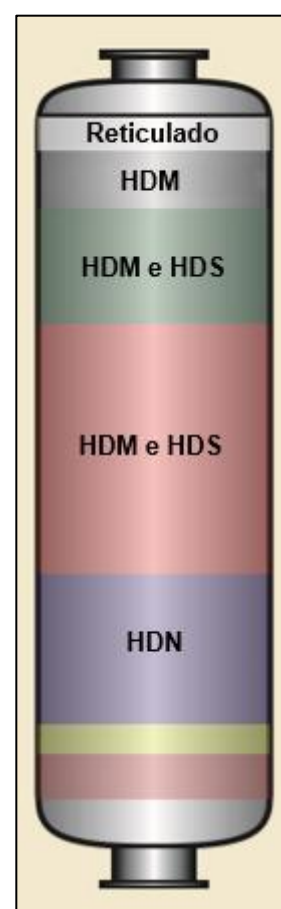


Figura 2.16 - Tipo de catalisador usado no reator de 1º estágio. Adaptado de [45].

Estrutura física do catalisador

A estrutura física do catalisador tem uma grande importância, pois influencia as funções de hidrogenação e craqueamento. Portanto, é essencial escolher o tamanho e a forma do catalisador de acordo com as propriedades da alimentação, tecnologia de processo e tipo de reator [46].

Os catalisadores podem ter diversas formas, conforme ilustrado na Figura 2.17, como esferas, cilindros ou formas diferentes, como trilóbulos e quadrilóbulos e anéis ocos. Os catalisadores com lóbulos são os mais comuns. A forma do catalisador desempenha um papel importante, pois pode reduzir a resistência difusional, criar um leito mais aberto e reduzir a queda de pressão [47].

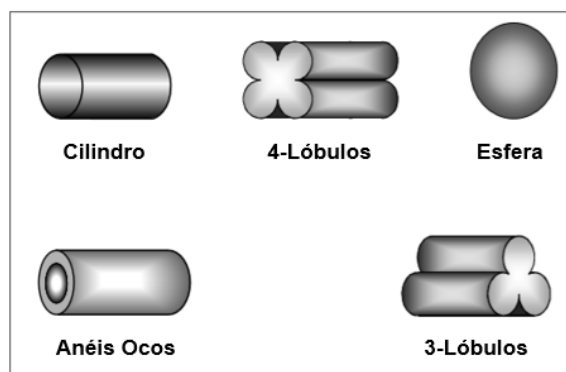


Figura 2.17 - Formas de catalisadores [39].

A própria fração de vazios é uma função do método de carregamento e do formato das partículas. Partículas de diâmetros diferentes, mas com a mesma forma, apresentam a mesma densidade e fração de vazios. No entanto, as partículas com diâmetro maior apresentam menor queda de pressão. Tal facto é explicado pelo efeito de retenção de líquidos e pela velocidade relativa nos vazios do leito. Uma fração de vazios maior, implica uma maior absorção de partículas e um atraso no crescimento do ΔP , prolongando assim a vida útil do catalisador [48].

Além do tamanho das partículas, o formato das partículas tem um impacto significativo na queda de pressão. Dois catalisadores com diferentes formas foram testados em duas refinarias, uma refinaria Canadiense e uma refinaria na Costa do Golfo dos EUA. Ambos os catalisadores apresentavam o formato de trilóbulos, no entanto, o catalisador ATX exibiu uma forma de trilóbulos avançada (Figura 2.18).

Concluiu-se que o catalisador que apresentava menor queda de pressão também tinha um menor custo (ATX). Este catalisador exibiu uma menor densidade na sua parte compacta, que se traduz num menor custo de produção. Além disso, o catalisador apresenta um maior rendimento reacional, uma vez que o caminho de difusão é mais curto, que leva a uma redução de *over-cracking* [48].

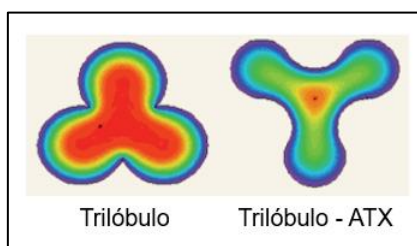


Figura 2.18 - Forma dos catalisadores utilizados no estudo nas duas refinarias [48].

2.2.3. Queda de pressão no 1º leito do reator de *hydrocracking*

Várias refinarias têm como fator limitante de um ciclo de catalisador o aumento da queda de pressão. Existem várias causas para este aumento da queda de pressão, como as perdas por atrito, entupimento dos poros do catalisador por partículas finas ou espécies orgânicas, e a formação de coque (Figura 2.19) [49].

A queda de pressão devido a incrustações requer um entendimento científico e uma análise da sua causa raiz, a fim de se desenvolver uma estratégia de mitigação apropriada [49].

A principal causa para paragens inesperadas nas unidades de *hydrocracking* são as incrustações e corrosão no reator, causando custos elevados para a refinaria [50]. Normalmente, a queda de pressão tende a aumentar quando ocorrem paragens de emergência, a queda de pressão é maior na reinicialização do processo do que antes do evento [51].

Partículas de corrosão e outros contaminantes que entram no reator de *hydrocracking* causam o aumento da queda de pressão no reator, bloqueando a passagem da matéria-prima através do leito do catalisador [50].

Estudos realizados a catalisadores no fim de ciclo concluem que as camadas do leito podem-se encontrar obstruídas por partículas finas (sulfeto de ferro, coque e outros compostos inorgânicos) ou, em alguns casos também pode ocorrer uma alteração irregular na forma das partículas do catalisador devido à ocorrência de reações químicas [49]. Além disto, a forma como as partículas se distribuem ao longo do leito também influencia a queda de pressão [50].

As partículas e os contaminantes podem se alojar nos espaços vazios entre os grãos de catalisador e se acumularem quase homogeneamente ao longo do leito, levando a um aumento de pressão contínuo e estável ao longo do tempo. Ou então, os contaminantes podem ficar presos em uma camada relativamente estreita entre as diferentes camadas de catalisador, fazendo com que a queda de pressão aumente exponencialmente e se trate de uma situação imprevisível. Nestes casos, a limitação hidráulica ou mecânica do reator é atingida rapidamente e, portanto, é necessário corrigir o problema no reator com urgência [50].

A obstrução do leito de catalisador está diretamente relacionada com o espaço de vazios do leito disponível para deposição de contaminantes. À medida que o espaço de vazios do leito do catalisador disponível é reduzido ao longo do tempo, a queda de pressão no reator tende a aumentar [50].

O padrão geral da queda de pressão é semelhante em todos os casos, apesar de determinados detalhes variarem com o tipo e forma de catalisador, bem como a carga específica. O ponto crítico é alcançado quando o volume de vazios do leito é reduzido para 20-25% do volume de vazios original disponível. A partir daí, a curva de desenvolvimento da queda de pressão é exponencial. Este é o ponto de não retorno no que diz respeito ao desligamento do reator (Figura 2.20) [50].

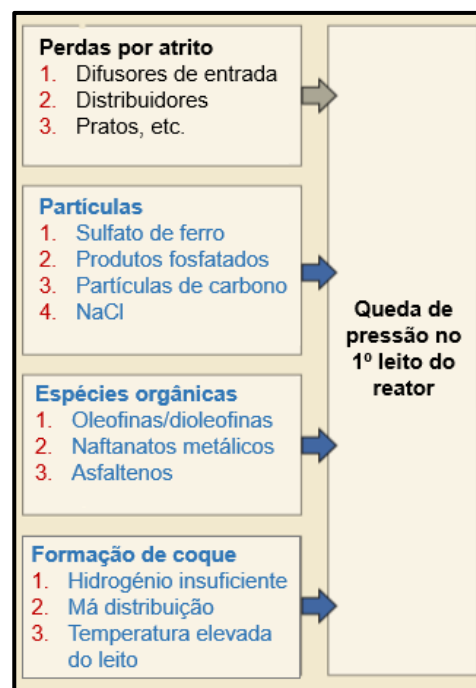


Figura 2.19 - Possíveis causas de queda de pressão em um reator de *hydrocracking* [49].

Legenda: Preto - representa queda de pressão devido a fontes inerentes. Azul - representa fontes de incrustação.

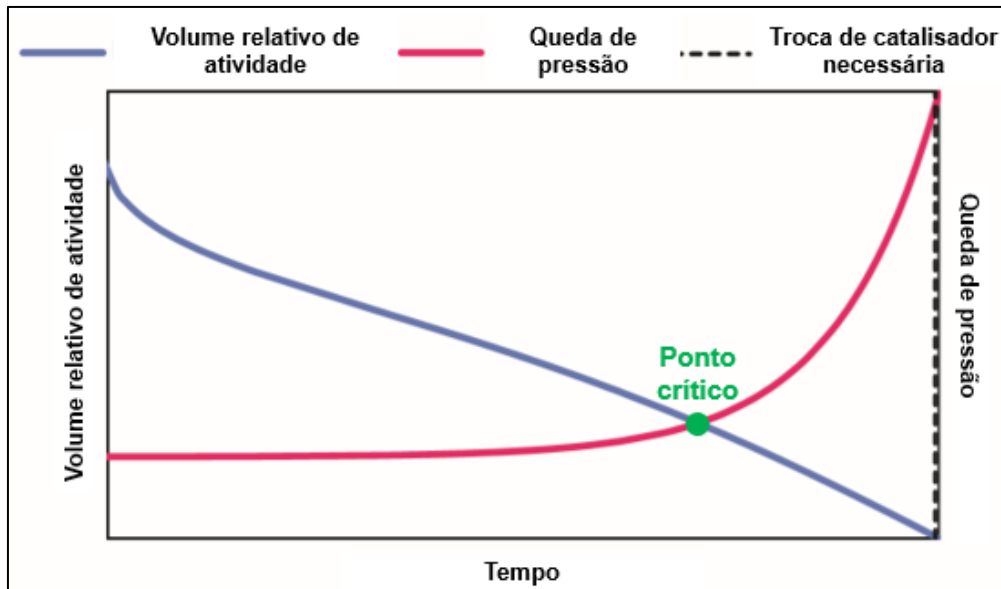


Figura 2.20 - Comportamento da queda de pressão teórica num ciclo de catalisador. Adaptado de [52].

A queda de pressão nos leitos compactados é comumente modelada pela equação de Ergun (Equação 2.2), para um fluxo monofásico, mas para modelar o fluxo bifásico através dos leitos compactados, existem versões modificadas da equação de Ergun. Esta equação mostra que a queda de pressão é inversamente proporcional à fração de vazios do leito do catalisador, e ao diâmetro efetivo das partículas [48].

$$\Delta P = \frac{150 \cdot \mu \cdot L \cdot (1 - \varepsilon)^2}{d_{p,e}^2 \cdot \varepsilon^3} \cdot v + \frac{1,75 \cdot L \cdot \rho \cdot (1 - \varepsilon)}{d_{p,e} \cdot \varepsilon^3} \cdot v^2$$

Equação 2.2

Sendo,

ΔP – Queda de pressão, bar;

μ – Viscosidade do fluido, kg/(m.s);

L – Comprimento do leito, m;

ε – Porosidade;

$d_{p,e}$ – Diâmetro equivalente do catalisador, m;

v – Velocidade do fluido, m/s;

ρ – Densidade do fluido, kg/m³.

Dois fenômenos que causam problemas de incrustação no reator são: a deposição de partículas finas nos espaços vazios entre as partículas de catalisador; e a ocorrência de reações químicas entre as partículas depositadas nos vazios entre as partículas de catalisador, causando a alteração da estrutura das partículas de catalisador [49].

Os dois casos referidos podem ser observados esquematicamente na Figura 2.21.

O Caso 1 representa uma situação em que a incrustação ocorre devido ao acúmulo de partículas finas nos vazios (como por exemplo, sulfeto de ferro, partículas de carbono, partículas de fosfato, etc.). Enquanto que, o Caso 2 representa um cenário em que ocorrem reações entre as partículas acumuladas, o que provoca uma alteração na forma do catalisador e diminuição do espaço vazio [49].

À medida que o leito é alimentado a fração de vazio ($\varepsilon_{(B,t)}$) altera de acordo com a Equação 2.3.

$$\varepsilon_{B,t} = 1 - \left(\frac{\pi R^2 L (1 - \varepsilon_{B,t-\Delta t}) + V_{f,t}}{\pi R^2 L} \right)$$

Equação 2.3

Sendo,

$\varepsilon_{B,t}$ – Porosidade do leito no tempo t,

R – Raio do reator, m,

L – Comprimento do enchimento do 1º leito, m,

$V_{f,t}$ – Volume de finos no tempo t, m³.

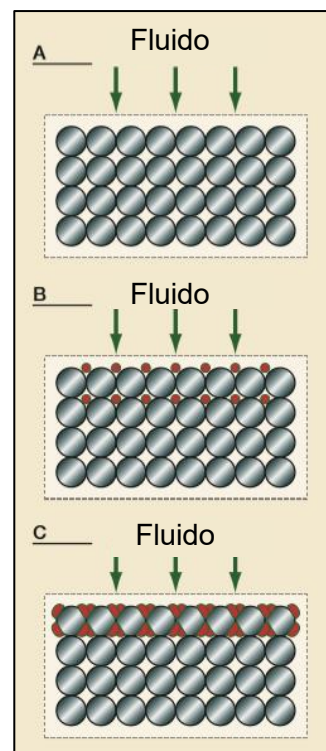


Figura 2.21 – Casos estudados para o aumento da perda de carga no 1º leito do hidrocracker. A: Leito de catalisador limpo; B: Leito de catalisador com partículas finas depositadas nos vazios; C: Leito de catalisador com partículas finas depositadas nos vazios e ocorrência de reações químicas [49].

O volume de finos ao longo do tempo provém da cinética de formação de coque. *Froment*, desenvolveu uma equação cinética geral acerca da formação de coque, tendo em consideração o crescimento do coque e bloqueio dos poros de catalisador e limitações difusionais do catalisador. Após um período inicial, a velocidade da reação coqueificação é dada pela Equação 2.4 [53].

$$r_{coke} = A \cdot P_{H_2}^{-1} \cdot P_{feed}^{0,75} \cdot C_{coke}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$$

Equação 2.4

Sendo,

r_{coke} – Velocidade da reação de coqueificação, kg/(m³.h),

P_{H_2} – Pressão parcial do hidrogênio, bar,

P_{feed} – Pressão parcial da alimentação, bar,

C_{coke} – Concentração de coque, kg/m³,

E_a – Energia de ativação, J/mol,

R – Constante dos gases perfeitos, J/(K.mol),

T – Temperatura de reação, K

A – Fator pré-exponencial (h^{-1}).

A concentração de coque ao longo do tempo é obtida através do balanço mássico ao reator:

$$dC_{\text{coke}} = r_{\text{coke}} \cdot dt$$

Equação 2.5

Assim, o volume de finos ao longo do tempo é dado pela Equação 2.6.

$$V_{f,t} = C_{\text{coque}} \cdot V_{1^{\circ} \text{ leito}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{coque}}}$$

Equação 2.6

Onde,

$V_{1^{\circ} \text{ leito}}$ – Volume do 1º leito do reator, m^3 ,

ρ_{coque} – Densidade do coque, kg/m^3 .

Caso 1: Incrustação devido ao acúmulo de partículas finas

Assumindo que as partículas finas que entram no leito são esféricas e com um tamanho uniforme ($r_{p,f}$), podemos quantificar facilmente o número de partículas depositadas no leito ao longo do tempo (Equação 2.7) [49].

$$n_{p,f,t} = \frac{\text{Volume de partículas finas depositadas no tempo 't'}}{\text{Volume de uma partícula fina}}$$

$$n_{p,f,t} = \left(\frac{V_{f,t}}{\frac{4}{3} \pi r_{p,f}^3} \right)$$

Equação 2.7

Onde,

$n_{p,f,t}$ – Número de partículas finas depositadas no tempo t,

$r_{p,f}$ – Raio das partículas finas, m.

O diâmetro equivalente do catalisador é obtido através do diâmetro médio de Sauter (Equação 2.8) [49].

$$d_{p,e} = 6 \left(\frac{\text{Volume de catalisador} + \text{Volume de partículas finas}}{\text{Área superficial de catalisador} + \text{Área superficial de partículas finas}} \right)$$

$$d_{p,e} = 2 \left(\frac{n_{p,c} r_{p,c}^3 + n_{p,f,t} r_{p,f}^3}{n_{p,c} r_{p,c}^2 + n_{p,f,t} r_{p,f}^2} \right)$$

Equação 2.8

Sendo,

$d_{p,e}$ – Diâmetro equivalente das partículas de catalisador, m,

$n_{p,c}$ – Número de partículas de catalisador,

$r_{p,c}$ – Raio das partículas de catalisador, m.

Caso 2: Acumulação de produtos incrustantes na superfície do catalisador

O número de partículas acumuladas neste caso é obtido da mesma forma que no Caso 1 (Equação 2.7). Contudo, para a obtenção da expressão do cálculo do diâmetro equivalente do catalisador (Equação 2.9), é assumido que a superfície formada devido à deposição de partículas é hemi-elipsoidal em cada parte (assumindo que as partículas do catalisador sejam divididas em quatro partes, como demonstrado na Figura 2.21C) [49].

$$d_{p,e} = 6 \left(\frac{\text{Volume de catalisador} + \text{Volume de partículas finas}}{\text{Área superficial da nova forma das partículas}} \right)$$

$$d_{p,e} = 6 \left(\frac{\pi r_{p,c}^2 L (1 - \varepsilon_{B,t}) + V_{f,t}}{4 n_{p,c} S_{e,t}} \right)$$

Equação 2.9

Sendo,

$S_{e,t}$ – Área da superfície da partícula equivalente, m².

A queda de pressão em ambos os casos foi calculada usando a Equação 2.10 (Equação 2.2 ajustada) [49]:

$$\Delta P = \frac{150 \cdot \mu \cdot L \cdot (1 - \varepsilon_{B,t})^2}{d_{p,e}^2 \cdot \varepsilon_{B,t}^3} \cdot v + \frac{1,75 \cdot L \cdot \rho \cdot (1 - \varepsilon_{B,t})}{d_{p,e} \cdot \varepsilon_{B,t}^3} \cdot v^2$$

Equação 2.10

Soluções testadas para diminuir o aumento de ΔP

Já existem diferentes formas de tentar evitar o aumento da queda de pressão no primeiro leito do reator de *hydrocracking*, como é o caso da instalação de filtros de alimentação. Estes filtros permitem a passagem da quantidade certa de líquido, enquanto que retêm as partículas sólidas normalmente com tamanhos inferiores a 25 microns. A seleção do tipo de filtro mais apropriado depende do tipo de alimentação e da sua qualidade, temperatura e nível de incrustação. A localização real do filtro de alimentação também desempenha um papel importante na maximização da eficácia da filtragem, uma vez que a viscosidade da alimentação precisa ser baixa o suficiente de modo a garantir uma filtragem suave das impurezas [50].

As soluções de classificação são mais uma técnica utilizada para a redução do aumento da queda e pressão. Utilizam-se materiais de classificação de diferentes tamanhos, formas e especificações, com o objetivo de criar um efeito de filtragem que captura os maiores contaminantes da corrente de alimentação nas camadas superiores e os menores nas camadas inferiores. De maneira a evitar a formação de produtos indesejados no interior do reator, a atividade catalítica de classificação deve ser aumentada nas camadas iniciais a fim de ampliar o tempo de vida do catalisador [51,55].

Quando as duas soluções anteriores não são suficientes para evitar o aumento da queda de pressão, é necessário trocar o catalisador. Este processo geralmente estende-se por um período de vários dias, sendo necessário a abertura do reator, para retirar o catalisador afetado e o carregamento do catalisador fresco. Assim, a utilização de filtros de alimentação e soluções de classificação apenas atrasam o inevitável, a troca de catalisador [50].

2.2.4. Variáveis do processo

Ao processo de hidrocrackeamento estão associadas as variáveis que podem afetar de forma direta ou indireta o seu rendimento, e ainda as inerentes ao processo. Sendo necessário compreender a interação entre as diversas variáveis do processo de modo a determinar o efeito global na refinaria quando alguma variável sofre alteração, uma vez que, a modificação de uma variável é suscetível de afetar outras.

Composição da alimentação

A qualidade da matéria-prima carregada à unidade de *hydrocracking* afetará a temperatura necessária no leito de maneira a alcançar a conversão desejada, a quantidade de hidrogénio consumida no processo, o período de tempo da atividade do catalisador e a qualidade dos produtos.

O efeito da qualidade da corrente de carga no desempenho da unidade é importante e deve ser bem compreendido, particularmente no que diz respeito a contaminantes que podem reduzir bastante a vida útil do catalisador.

✓ Gama de ebulição da carga

A carga de alimentação ao HC é composta por várias moléculas de diferentes tamanhos, sendo que a sua composição varia consoante o cude utilizado e as condições de funcionamento das unidades a montante [36].

À medida que os níveis de azoto, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e metais aumentam, o ponto de ebulição da carga também aumenta. Um maior nível de azoto e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos na carga exigem um catalisador superior. Alto teor em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, e metais também aumentam a incrustação do catalisador. Portanto, o aumento do intervalo de ebulição da carga encurta a vida do catalisador [36].

✓ Concentração de azoto

Os compostos que contêm azoto são vistos como um veneno temporário para o catalisador. Estes compostos ao serem adsorvidos pelos centros ativos do catalisador, neutralizam-nos e reduzem a sua eficácia no que toca à atividade de craqueamento, levando a um aumento da carga de craqueamento dos centros ativos não afetados de maneira a compensar os neutralizados. Isto resulta numa atividade mais baixa do catalisador à medida que a concentração de compostos com azoto aumenta, e como consequência o aumento da perda de carga. Por este motivo, alimentações com um

alto teor em azoto são mais difíceis de processar e requerem temperaturas mais elevadas do catalisador [39].

✓ **Concentração de enxofre**

Concentrações elevadas de enxofre na alimentação podem ter efeitos significativos nas vidas úteis dos reatores e dos restantes equipamentos da unidade de *hydrocracking*.

O enxofre na carga leva à formação de H_2S , e este será absorvido pelo gás de reciclo. Assim, a concentração de enxofre deve ser limitada de modo ao gás de reciclo ter capacidade para absorver todo o H_2S . O elevado teor de H_2S no gás de reciclo resulta numa diminuição da pressão parcial do hidrogénio e leva a uma redução na atividade do catalisador [39].

✓ **Concentração de metais**

Os compostos organometálicos contidos na alimentação são separados, e os metais resultantes são fortemente atraídos para o catalisador, reduzindo irreversivelmente a sua atividade catalítica, uma vez que estes não são removíveis por regeneração oxidativa. O teor de metais na alimentação é uma variável crítica que deve ser cuidadosamente controlada [39].

Os metais específicos que existem normalmente nas alimentações do tipo VGO são o níquel, vanádio e arsénio de origem natural. Caso a corrente de VGO sofra alguma contaminação ainda podem existir outros metais, como o chumbo, sódio, silício, fósforo e ferro.

O ferro pode combinar-se quimicamente com moléculas de hidrocarbonetos pesados, ou pode existir como partículas em suspensão. Em ambos os casos, não apenas desativa o catalisador através do entupimento dos poros, mas também entope os interstícios do catalisador de tal forma que se pode desenvolver uma perda de pressão excessiva. Normalmente, este entupimento aparece como na crosta no topo do reator de primeiro estágio. Assim, os filtros de carga destinam-se a reduzir a quantidade de partículas de ferro que atingem os leitos de catalisador, de modo a minimizar os entupimentos [36]. É ainda importante referir que os naftenatos de ferro são solúveis em óleo e serão um veneno para o catalisador, enquanto que o sulfato de ferro, produto obtido através da corrosão, não influencia a atividade catalítica, sendo por isso geralmente omitido quando se contabilizam os metais [39].

A tolerância do catalisador aos metais é difícil de quantificar pois depende do tipo de catalisador e da severidade da operação, ou seja, quanto mais severa a operação, menor será a tolerância aos metais, pois qualquer comprometimento da atividade catalítica afetará a conversão desejada. Sendo assim recomendado uma concentração de metais inferior a 2 ppm na alimentação [39].

É ainda de salientar que embora as partículas de catalisador tenham um aspeto de sólidas, cada uma é constituída por inúmeros e minúsculos poros onde as moléculas da carga e de hidrogénio podem penetrar e reagir. No entanto, os metais não conseguem penetrar nos poros do catalisador pois são demasiado grandes. Assim, os metais reagem apenas com a parte externa da partícula, ficando depositados na superfície do catalisador, obstruindo os centros ativos no exterior e impedindo a passagem para os poros dos mesmos [36].

✓ **Concentração de compostos aromáticos policíclicos**

Os compostos aromáticos policíclicos podem ter diversos anéis, o que leva à ocorrência de reações de desidrogenação, levando à formação de coque. Assim, a quantidade destes compostos na alimentação à unidade de *hydrocracking* tem um efeito significativo na atividade do catalisador e na taxa de incrustação [36].

✓ **Concentração de oxigénio**

A presença de oxigénio na carga leva a que ocorram reações de oxidação, o que pode resultar em entupimentos dos leitos do reator e incrustações nos permutadores de calor. Assim, de forma a eliminar o oxigénio da carga, deve haver um elevado controlo nos tanques de alimentação à unidade, e da inertização dos balões de carga [36].

✓ **Concentração de cloretos**

Compostos inorgânicos solúveis em água, como NaCl e MgCl, quando contidos na alimentação à unidade, determinam a rapidez com que o sal se acumula no primeiro leito do primeiro reator [36].

A perda de carga no primeiro leito do reator aumenta à medida que se forma a crosta de sal, podendo atingir o ponto onde a perda de pressão pode limitar o caudal de alimentação à unidade, culminando na sua paragem. Além disso, a crosta de sal causa o entupimento [36].

É ainda possível que os cloretos reajam com a amónia produzida através das reações de hidrotreatamento, podendo corroer e entupir os permutadores de calor. Uma vez que estes sais são bastantes prejudiciais, é necessário garantir um valor inferior a 1 ppm [36].

✓ **Concentração de olefinas**

O tratamento de matérias-primas craqueadas traz uma complicação adicional, uma vez que, contém olefinas e em particular diolefinas. Se estas matérias-primas forem expostas ao oxigénio, como por exemplo nos tanques de armazenamento, formarão uma espécie de goma, causando a acumulação de depósitos nos fornos e nos permutadores de calor. Estes depósitos podem desprender-se em flocos de grande tamanho e depositarem-se no leito do catalisador. Caso a matéria-prima seja alimentada diretamente ao reator, as olefinas e diolefinas podem reagir facilmente à entrada do reator e formar compostos poliméricos. Os produtos formados atuam como uma “cola” para cimentar as partículas contidas na alimentação, formando uma crosta no leito, causando um aumento da queda de pressão [51].

Propriedades do hidrogénio

Propriedades do hidrogénio como a pureza, pressão parcial e caudal têm extrema importância no rendimento do processo.

O hidrogénio é um ingrediente chave para a unidade de HC, sendo que a quantidade de hidrogénio necessária ao processo depende das características da corrente de alimentação. Para promover as reações de HC e HT, é importante manter a pressão parcial do hidrogénio e a temperatura na gama que favorece as reações pretendidas.

✓ **Pressão parcial do hidrogénio**

A pressão parcial de hidrogénio necessária para a operação da unidade é escolhida com base no tipo de matéria-prima a ser processada e na conversão desejada [39].

A pressão parcial do hidrogénio tem um efeito importante sobre a atividade catalítica e na velocidade de desativação no catalisador. Um aumento da pressão parcial de hidrogénio diminui o risco de desativação do catalisador por formação de coque, e ainda um baixo teor de azoto nos produtos. Portanto, a pressão parcial de hidrogénio deve ser maximizada dentro dos limites mecânicos do sistema de reação, de modo a aumentar o período de vida do catalisador [39].

Além da velocidade de incrustação do catalisador diminuir, um aumento na pressão parcial do hidrogénio causa uma maior conversão de moléculas aromáticas em nafténicas, melhorando o índice de cetano do gasóleo [36].

É de salientar que, operar com pressão acima da projetada inicialmente pode não ser possível, uma vez que, haverá uma limitação prática do equipamento na maioria das unidades que não permitirá pressão significativamente mais alta que a utilizada para o *design* do equipamento [39].

A principal variável de controlo na pressão parcial de hidrogénio é a pureza do gás de reciclagem, que deve ser monitorizada de forma a garantir que se encontre sempre acima do valor mínimo [39]. No entanto, a pressão parcial do hidrogénio é aumentada quando: a pressão total do sistema aumenta; a pureza do hidrogénio de *make-up* aumenta; a pureza do gás de reciclo aumenta; o caudal de gás de purga aumenta; temperatura do CHPS diminui [36].

✓ Pureza do hidrogénio

A pureza do hidrogénio tem uma grande influência na pressão parcial deste, e na taxa de gás de reciclado [39].

O hidrogénio de *make-up* vindo da unidade de produção de hidrogénio, é uma mistura de hidrogénio com uma pequena quantidade de metano. A maior parte do hidrogénio inserido no sistema é consumido quimicamente nas reações de HC e HT. No entanto, uma pequena quantidade é dissolvida fisicamente nos produtos dos reatores que posteriormente é libertada através de uma purga contínua nos separadores de alta pressão, no fracionamento e na secção de recuperação de gás [39].

É ainda importante referir que o metano existente no caudal de hidrogénio não se dissolve facilmente. Assim, a concentração de metano no gás de reciclo será maior que no gás de *make-up*, uma vez que o metano também se forma através das reações de HC, levando assim a uma redução da pressão parcial do hidrogénio nos reatores [39].

Portanto, de maneira a manter a pressão parcial de hidrogénio desejada, a pureza do hidrogénio de *make-up* deve ser mantida no mínimo a 99,5% mol de hidrogénio. Caso a corrente de *make-up* não apresente a pureza pretendida, é ainda possível libertar gás de reciclagem através da purga nos separadores de alta pressão para se manter os requisitos de pureza necessários [39].

✓ Taxa da reciclagem do hidrogénio

Além de manter uma pressão parcial de hidrogénio estabelecida no reator, é também importante manter o contacto físico entre o hidrogénio, o catalisador e o hidrocarboneto. Para isso, o gás reciclado é introduzido continuamente no circuito do reator através de um compressor de gás [39].

A quantidade de gás reciclado é uma variável de projeto novamente definida pela severidade da operação. A quantidade padrão de gás necessário é a razão entre a quantidade de gás reciclada e a quantidade de alimentação fresca. Assim, tal como a pressão parcial do hidrogénio, a proporção de gás reciclado/alimentação deve ser mantida de acordo com a proporção definida no projeto. O cálculo do rácio entre o gás reciclado e a alimentação fresca é dado pela Equação 2.11 [39].

$$\text{Rácio gás – alimentação} \left(\frac{\text{Nm}^3}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Total de gás reciclado no reator} \left(\frac{\text{Nm}^3}{\text{hr}} \right)}{\text{Total de alimentação fresca ao reator} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{hr}} \right)}$$

Equação 2.11

Tal como na pressão parcial de hidrogénio, qualquer redução da razão gás/alimentação abaixo do mínimo estipulado, acarreta efeitos adversos na vida útil do catalisador. Com o decorrer das operações ao longo do ciclo, a queda de pressão no reator tende a aumentar gradualmente, havendo assim uma tendência para a relação gás/alimentação diminuir. Quando a queda de pressão no reator atinge o ponto em que a razão mínima gás/alimentação já não se pode manter, é necessário diminuir a carga à unidade ou parar a unidade para regenerar ou substituir o catalisador [39].

Os rácios de gás/alimentação recomendados variam de acordo com o tipo de catalisador e os seus fornecedores. Mas, em geral, o mínimo recomendado para catalisadores amorfos é de 676 Nm³/m³, e para catalisadores zeólitos de 925 Nm³/m³ [39].

✓ Quantidade de hidrogénio

A quantidade de compostos não saturados (como oleofinas e aromáticos) contidos na alimentação terão efeito no calor libertado durante a reação e no consumo global de hidrogénio [39].

Em geral, para uma dada gama do ponto de ebulição da alimentação, uma redução no API (aumento da densidade) indica um aumento na quantidade de compostos insaturados e, portanto, maior calor libertado na reação, e consequentemente um maior consumo de hidrogénio. Grandes quantidades de hidrocarbonetos insaturados também podem causar um problema de balanço de energético caso a unidade não tenha sido projetada para processar esse tipo de alimentação [39].

Temperatura do catalisador

Tal como visto no **Capítulo 2.2.2**, o processo de craqueamento é exotérmico, no geral, a temperatura aumenta o craqueamento é maior e torna os produtos mais leves [36].

O calor gerado pelas reações hidrotratamento consegue ser muito superior ao consumido pelas reações de craqueamento somado com o calor perdido, fazendo assim, com que a temperatura no reator consiga aumentar muito rapidamente. As temperaturas excessivamente elevadas podem causar danos no catalisador e no reator. Para evitar estas situações, as diretrizes de temperatura devem ser observadas. Essas diretrizes dependem do tipo de matéria-prima e do tipo de catalisador [39].

De maneira a controlar adequadamente as reações à medida que os reagentes passam entre os diferentes leitos, é necessário monitorizar a temperatura de entrada, saída e radialmente através do leito [39].

A temperatura média do leito em peso (WABT) é normalmente utilizada para comparar a atividade do catalisador. O WABT é calculado pelas temperaturas do leito dos reatores, cada temperatura contribui para o WABT de acordo com a distribuição de peso do catalisador. A cada carregamento, o peso do catalisador e sua distribuição nos leitos podem alterar, portanto o WABT deve ser recalculado [55].

Para atingir a qualidade desejada do produto, as temperaturas do reator de craqueamento são alteradas, o que leva a alterações no WABT. O aumento da temperatura em relação à alimentação processada indica a taxa de desativação do catalisador. À medida que a unidade processa uma quantidade de alimentação maior, o reator necessita de temperaturas mais elevadas para atingir a qualidade desejada do produto, devido à ocorrência de reações de coqueificação e acumulação de elementos venenosos no catalisador [55].

Caso haja um WABT mais elevado num leito e mais baixo noutro, indica que existe uma má distribuição da reação nos diferentes leitos. Isso levará à mais rápida desativação do catalisador onde o WABT é mais elevado [55].

Velocidade espacial

A quantidade de catalisador carregada aos reatores é normalmente baseada na quantidade e qualidade da matéria-prima a processar, e no nível de conversão desejado.

A variável que é normalmente utilizada para relacionar a quantidade de catalisador com a quantidade de alimentação é denominada de velocidade espacial horária líquida (LHSV). LHSV é a razão entre a taxa de alimentação volumétrica por hora e o volume do catalisador. As unidades de *hydrocracking* são normalmente projetadas para um LHSV dependente da severidade da operação. O volume de catalisador é constante, portanto, a velocidade espacial varia diretamente com a taxa de alimentação. À medida que a taxa de alimentação aumenta, o tempo do contacto entre o catalisador e um determinado volume de alimentação diminui, consequentemente a conversão também. Para manter a conversão no nível adequado, quando a taxa de alimentação aumenta, a temperatura também tem de ser aumentada. Se o LHSV for executado significativamente acima do *design* da unidade, a taxa de desativação do catalisador pode se tornar inaceitável. O LHSV pode ser definido pela Equação 2.12 [39].

$$LHSV (hr^{-1}) = \frac{\text{Total de alimentação fresca ao reator} \left(\frac{m^3}{hr} \right)}{\text{Total de volume de catalisador} (m^3)}$$

Equação 2.12

Reciclagem de líquidos

A maioria dos *hydrocrackers* são projetados para reciclar os compostos não convertidos da coluna de fracionamento para os reatores. Esta corrente reciclada é normalmente constituída pelo produto da base da coluna, ou seja, os produtos mais pesados que ainda não foram convertidos [39].

A taxa de reciclagem da corrente de líquidos é normalmente ajustada de acordo com a alimentação fresca inserida. Essa variável é chamada de razão de alimentação combinada (CFR) e é definida da seguinte forma [39]:

$$CFR = \frac{\text{Taxa de alimentação fresca} + \text{Taxa de líquido reciclado}}{\text{Taxa de alimentação fresca}}$$

Equação 2.13

Caso a unidade não tenha reciclagem de líquidos, o CFR é 1, o que indica que a unidade opera de uma única vez, ou seja, a alimentação apenas passa pelo leito uma vez.

Uma função importante da reciclagem de líquidos é reduzir a severidade da operação. Considerando que a conversão por passe é definida da seguinte forma [39]:

$$\text{Conversão por passe} = \left(\frac{\text{Taxa de alimentação} - \text{Razão do frac de fundo para armazenamento}}{\text{Taxa de alimentação} + \text{Taxa de líquido reciclado}} \right) \cdot 100$$

Equação 2.14

Pode-se observar que, se a unidade operar de forma única (CFR = 1) e 100% da alimentação convertida em produtos, a conversão por passagem é de 100%, uma vez que, a alimentação apenas passa uma vez por cada leito. No entanto, se uma unidade é projetada com uma CFR de 2 e 100% da alimentação convertida em produtos, a conversão por passagem é de apenas 50%. Desta forma, conclui-se que à medida que o CFR aumenta, a conversão por passe diminui [39].

É importante ainda referir que, a redução do CFR leva a um aumento de temperatura do catalisador. Portanto, reduzir o CFR abaixo do valor estipulado para o processo pode levar a temperaturas mais elevadas de catalisador e um menor tempo de vida útil deste [39].

3. Estratégias e metodologias

3.1. Base de dados

Para o desenvolvimento de um modelo robusto capaz de otimizar a *performance* da unidade de *hydrocracking* é necessário compreender o tipo de dados disponibilizados. Nesta tese, os dados utilizados dizem respeito aos seguintes grupos de informação:

- ✓ Dados de qualidade da matéria-prima – 24 variáveis;
- ✓ Dados do processo – 349 variáveis;
- ✓ Dados da variável objetivo – 1 variável.

Uma vez que a unidade recebe cargas com diferentes origens, existem os dados que nos indicam a qualidade da matéria-prima, ou seja, dados conseguidos através de análises laboratoriais efetuadas às cargas. Os parâmetros analisados são disponibilizados na plataforma *Laboratory Information Management System (LIMS)*. Todos os dados são resultados das amostras retiradas da unidade fabril e analisadas no Laboratório da refinaria de Sines, um laboratório creditado, com LO190 como número de certificado dado pela IPAC em 1997.

Os dados do processo são relativos a variáveis que afetam a operação das diferentes secções. A manipulação de uma variável pode implicar a alteração noutra variável ou variáveis. Assim, é essencial compreender a interação entre as diversas variáveis de processo para determinar o efeito global que uma mudança teria sobre a operação da refinaria. As variáveis utilizadas estão disponíveis nas plataformas RTDB (*aspenTech InfoPlus21*) e OAS (*Oil Accounting and Shipment System*) [36].

Por fim, ainda existem dados da variável objetivo, ou seja, a queda de pressão no primeiro leito do primeiro reator. Estes dados permitem a comparação entre os resultados obtidos através dos modelos realizados e os dados adquiridos na unidade de funcionamento, verificando assim a veracidade dos modelos utilizados.

Além dos dados referentes às variáveis, ainda foram tidos em consideração dados relativos aos eventos de indisponibilidade ocorridos, aos balanços mássicos à unidade de HC e às análises laboratoriais realizadas ao catalisador descarregado do 2º e 3º ciclos.

É ainda de salientar que as diferentes bases de dados não apresentam o mesmo tempo de amostragem, implicando um pré-processamento extra dos mesmos.

Na unidade de *hydrocracker* da refinaria de Sines até ao momento ocorreram quatro ciclos de catalisador, estando neste momento a decorrer o quarto ciclo (Tabela **B.1** no **Apêndice B**).

Devido à quantidade massiva de dados para processar, são utilizados modelos matemáticos que fazem uso de algoritmos de *machine learning*.

3.2. Modelos de Data Science

A atual era digital, alavancada pela Indústria 4.0, tem promovido diversas alterações estruturais na sociedade, nos hábitos de consumo e nos modelos de negócio de várias empresas. Tal deve-se à crescente interligação e conectividade de serviços e setores, o que tem contribuído para uma geração contínua e massiva de dados, que podem e devem ser utilizados para melhorar as métricas de negócio.

Por forma a desenvolver algoritmos capazes de identificar as causas que justificam o aumento inesperado da queda de pressão no *hydrocracker*, para prever ciclos de catalisador futuros e otimizar a unidade, recorreu-se aos programas *RStudio* e *Tanagra*.

Atualmente, a linguagem de programação *RStudio* é uma das mais utilizadas em todo o mundo. Esta linguagem tem como principal vantagem a vasta oferta de pacotes de técnicas estatísticas gratuitos [56]. Segunda a *O'Reilly*, em 2015 em 3º lugar das linguagens mais utilizadas de *Data Science* estavam o *RStudio* e o *Phyton*, apenas ultrapassadas por *Structured Query Language* e pelo *Excel* [57].

Numa abordagem inicial, começou-se com uma análise explorativa dos dados, ao nível das variáveis operacionais, propriedades físico-químicas da matéria-prima e da sua origem, bem como uma lista de eventos ocorridos na unidade de *hydrocracker* que possibilitasse a geração de modelos preditivos para alcance de superiores níveis de eficiência.

Posteriormente, foi realizado um pré-processamento dos dados de trabalho, tendo sido identificados e removidos os *outliers*, e ainda a normalização dos mesmos.

3.2.1. Principal Components Analysis

A análise de componentes principais foi utilizada para estudar os dados de qualidade da matéria-prima. O PCA é amplamente utilizado em quase todas as áreas de pesquisa em que a manipulação de um grande número de variáveis é necessária. Utilizando este modelo, pode-se reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados, sem perda significativa de informações [58]. Este processo é feito pela transformação linear do conjunto de variáveis original em um conjunto com menor dimensão, onde passam a estar presentes os componentes principais (PCs) [58,59]. Os componentes principais são não correlacionados e ordenados, para que os primeiros retenham a maior parte da variação presente em todas as variáveis originais [61].

As etapas básicas do PCA são demonstradas na Figura 3.1.

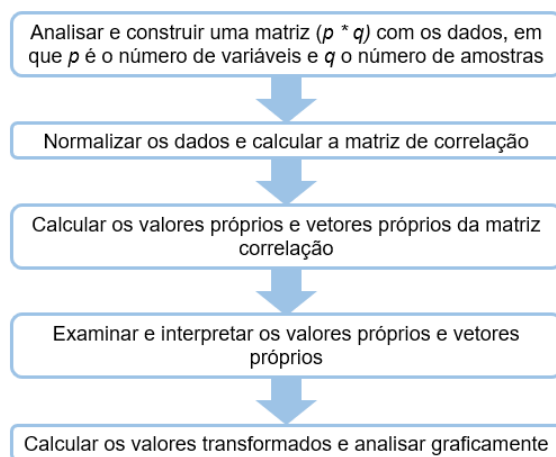


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas básicas do PCA.

No PCA, o conjunto de dados contém variáveis com diferentes unidades e escalas, sendo assim necessário realizar a normalização da matriz de dados para que cada dimensão tenha variação entre zero e um. Esta nova escala faz com que todos os eixos de coordenadas, correspondentes às várias dimensões, tenham o mesmo comprimento, o que, por sua vez, confere a cada variável a mesma influência no modelo. Uma matriz de covariância é calculada utilizando os valores normalizados. A percentagem cumulativa de valores próprios fornece a variabilidade percentual do conjunto de dados. Os valores dos vetores próprios (dimensão original) de cada PC (que variam de -1 a +1) podem ser interpretados como um índice da ação combinada ou do contraste das dimensões originais [62]. Selecionamos apenas os PCs que contribuem com a maior variabilidade para os dados, o que nos permite reduzir significativamente a dimensionalidade dos dados.

Neste estudo, o PCA é utilizado para identificar grupos de variáveis do processo que têm características semelhantes.

Para a execução deste modelo instalaram-se os seguintes pacotes em *RStudio*: *usethis*, *devtools*, *ggbiplot*, *nnet* e *psych*. As funções utilizadas foram as seguintes: *prcomp* e *ggbiplot*. Para o teste de previsão utilizaram-se 70% dos dados para o treino e 30% dos dados para o teste.

3.2.2. Classificação

Os algoritmos de *cluster* têm como principal objetivo a separação das variáveis de um conjunto de dados de acordo com as suas similaridades [63].

O algoritmo de classificação é um método comumente utilizado para particionar automaticamente um conjunto de dados em *k* grupos. No entanto, este método produz um resultado diferente dependendo do número de *cluster* dados inicialmente, sendo assim importante a seleção do número de *cluster* correto [62,63].

Neste caso, realizou-se uma classificação de acordo com o local que provêm a carga alimentada ao HC naquele momento, uma vez que a carga alimentada ao HC pode derivar de diversas origens. Considerou-se que a alimentação ao HC poderia classificar-se de cinco diferentes formas:

- ✓ 0 – Alimentação com carga quente, isto é, a alimentação ao HC é feita por VGO produzido nas unidades de vácuo da Refinaria de Sines;
- ✓ 1 – Alimentação da armazenagem (TK424 ou TK425);
- ✓ 2 – Alimentação da armazenagem, e a armazenagem também se encontra a receber carga;
- ✓ 3 – Alimentação com carga quente e da armazenagem;
- ✓ 4 – Alimentação com carga quente e da armazenagem, e a armazenagem também se encontra a receber carga.

Uma outra abordagem realizada foi a classificação de acordo com o tipo de funcionamento da unidade segundo as condições de *design*:

- ✓ 0 - Caudal VGO alimentado < Caudal VGO **ótimo**;
- ✓ 1 - Caudal VGO alimentado < Caudal VGO **ótimo** e temperatura do primeiro leito < temperatura do primeiro leito **ótima**;
- ✓ 2 - Caudal VGO alimentado < Caudal VGO **ótimo**, temperatura do primeiro leito < temperatura do primeiro leito **ótima** e pressão de entrada do caudal de VGO < pressão de entrada do caudal de VGO **ótima**;
- ✓ 3 - Temperatura do primeiro leito < temperatura do primeiro leito **ótima**;
- ✓ 4 - Temperatura do primeiro leito < temperatura do primeiro leito **ótima** e pressão de entrada do caudal de VGO < pressão de entrada do caudal de VGO **ótima**;
- ✓ 5 - Pressão de entrada do caudal de VGO < pressão de entrada do caudal de VGO **ótima**;
- ✓ 6 - Caudal VGO alimentado > Caudal VGO **ótimo**, temperatura do primeiro leito > temperatura do primeiro leito **ótima** e pressão de entrada do caudal de VGO > pressão de entrada do caudal de VGO **ótima** (funcionamento “normal”).

3.2.3. Regressão Linear Multivariável

A regressão linear multivariável, também conhecida simplesmente como regressão multivariável, é uma técnica estatística que usa várias variáveis explicativas (independentes) para prever o resultado de uma variável de resposta (dependente), modelando assim uma relação linear [66].

A ideia base desta análise é a construção de um modelo com o auxílio de uma função matemática que descreva a queda de pressão (variável resultado) da forma mais precisa possível por meio de uma função baseada nas variáveis explicativas, como demonstra a Figura 3.2.

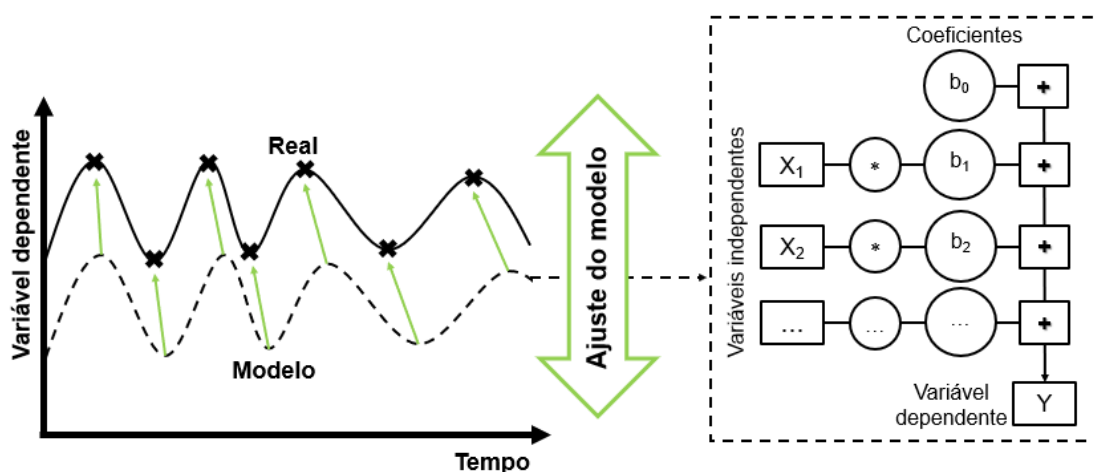


Figura 3.2 - Modelo de regressão linear multivariável.

Além da consideração simultânea de múltiplas variáveis e descrição comum dos relacionamentos, este modelo permite previsões específicas da variável dependente. A regressão linear multivariável é baseada na Equação 3.1 [66]:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \dots + b_nX_n$$

Equação 3.1

Neste contexto, o Y representa a variável dependente, a queda de pressão, b_0 é a constante correspondente à interseção com o eixo dos y, b_n representa os respectivos coeficientes de regressão das variáveis independentes X_n , sendo neste caso as variáveis relacionadas com a qualidade da matéria-prima. A força da relação entre a variável dependente e as independentes é mostrada por indicadores estatísticos como correlação, coeficiente de determinação e significância [66].

Para a implementação deste modelo em *RStudio* instalou-se o pacote disponibilizado pelo *software tribble*. No entanto, na execução do modelo utilizou-se a função *lm* que já vem incluída no pacote básico do *RStudio*. Para o teste de previsão utilizaram-se 70% dos dados para o treino e 30% dos dados para o teste.

Inicialmente, observou-se quais as propriedades da carga que têm impacto na queda de pressão. Os dados utilizados são referentes às análises realizadas à matéria-prima, ou seja, as análises laboratoriais. Uma vez que a periodicidade das análises laboratoriais não é a mesma da variável da queda de pressão, assume-se que na inexistência de análises referente a um dado momento o valor é o mesmo da última análise.

Posteriormente, realizou-se duas abordagens diferentes com este método para avaliar a possível relação entre os contaminantes provenientes da carga ao *hydrocracker* e o aumento da

queda de pressão. Numa primeira abordagem, considerou-se que a concentração de contaminantes na carga era uma variável cumulativa. Na segunda abordagem adotada introduziu-se um fator de tempo na equação, dependendo assim a queda de pressão da concentração de contaminantes e do instante de tempo no ciclo.

De referir que não existem análises laboratoriais à carga com a mesma frequência que a medição da perda de carga no reator, então assumiu-se que na inexistência de análises à carga o valor se mantém constante até haver realização de uma nova análise. Além disso, para contabilizar o valor em massa de cada contaminante que entra no reator, a concentração de contaminante à entrada do reator foi multiplicada pelo caudal de alimentação no momento correspondente. No entanto, como o maior número de análises ao VGO são realizadas aos navios de carga externa antes de entrarem nos tanques de armazenamento, de modo a não se perder um grande volume de dados, realizou-se o mesmo cálculo mencionado anteriormente, multiplicando-se essas análises pelo caudal no momento em que o tanque começa a alimentar a unidade, tendo este cálculo um erro associado uma vez que, a unidade pode estar a receber carga quente em simultâneo com a carga dada pelo tanque. Previamente a esta consideração, realizou-se uma comparação das concentrações das amostras realizadas nos diferentes pontos de amostragem de maneira a validar a sua semelhança (**Apêndice C**).

É de salientar que para a obtenção de um modelo com menor erro, foram sempre removidos do modelo os contaminantes que apresentavam o valor-P muito elevado ($>0,05$). O valor-P testa a hipótese nula de que o coeficiente é igual a zero para cada contaminante. De reparar que o valor-P muito baixo pode refletir outras propriedades para além da importância, como uma estimativa muito precisa e um grande tamanho amostral.

3.2.3.1. Contaminantes processados em cada ciclo

Com base nos modelos desenvolvidos obteve-se a quantidade de cada contaminante processada pelo HC, uma vez que, o ΔP é uma função da acumulação dos contaminantes.

Inicialmente realizou-se uma comparação quantitativa entre os contaminantes processados pelos três ciclos diferentes. Adicionalmente, analisou-se a quantidade de contaminantes processada nos ciclos anteriores para um valor de ΔP igual a 0,44 bar (valor de ΔP à data da realização do estudo).

Por último, ainda se realizou outra análise distinta, onde as quantidades de contaminantes processados no 2º e 3º ciclos são comparadas com as quantidades de contaminantes obtidas no catalisador descarregado no final de cada ciclo correspondente.

3.2.3.2. Previsão do 4ºCiclo de catalisador com base nos modelos de regressão linear multivariada

De forma a verificar se os modelos descritos anteriormente podem ser bons preditores de ciclos futuros, aplicaram-se os modelos desenvolvidos ao ciclo a decorrer no momento. Realizou-se duas previsões diferentes para cada modelo, uma em que se prevê o 4º ciclo apenas num espaço temporal de um mês, e outra em que se prevê o ciclo com duração de aproximadamente dois anos.

3.2.4. Árvore de decisão

A árvore de decisão é uma estrutura em árvore que se assemelha com um fluxograma. Todos os nós na árvore representam uma condição a uma determinada variável, sendo as ramificações a saída dessa condição, no final é obtida uma classificação [67]. Este método possui uma propriedade interna para estimar recursos adequados que separam variáveis que representam diferentes classes.

Ele é utilizado para prever o valor de uma variável de destino com base em várias variáveis de entrada. As informações sobre a previsão da classificação podem ser facilmente interpretadas graças à sua estrutura em árvore. No entanto, este método não apresenta uma grande robustez comparativamente com o método que utiliza várias árvores de decisão (*random forest*) [68].

Para a utilização deste algoritmo em *RStudio* instalou-se o pacote *rpart*, no qual está incluída a função utilizada *rpart*. Este modelo foi utilizado para resolver um problema de regressão, ou seja, prever os resultados da variável de saída (queda de pressão), com base no mapeamento de variáveis de entrada (concentração dos contaminantes na corrente de alimentação) numa função contínua. Tal como nos modelos anteriores, para a realização do teste de previsão utilizaram-se 70% dos dados para o treino e 30% dos dados para o teste.

3.2.5. Random Forest

O *random forest* é um modelo baseado em árvores de decisão. Este modelo faz previsões combinando os resultados de muitas árvores de decisão individuais, por essa razão é denominado por “floresta de árvores de decisão”.

Este algoritmo divide o conjunto de amostras iniciais em diversos subconjuntos. A partir de cada um destes pequenos conjuntos, este modelo cria diversas árvores de decisão, sendo cada uma treinada com partes de amostra diferentes e considerando algumas das características disponíveis. Assim, as árvores criadas pelo classificador são todas distintas entre si. Cada árvore de decisão fornece uma classificação para dados de entrada. Por fim, o *random forest* recolhe todas as classificações e escolhe a previsão mais votada como resultado [69].

A Figura 3.3 demonstra esquematicamente o funcionamento do modelo *random forest*.

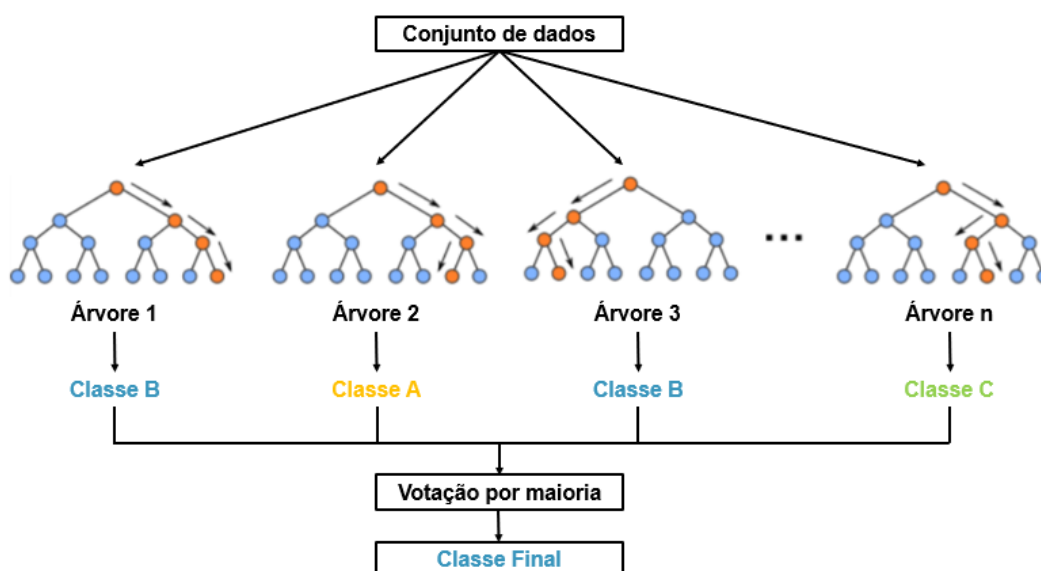


Figura 3.3 - Esquema representativo do funcionamento do método *random forest*.

Para a implementação deste algoritmo em *RStudio* instalou-se o pacote *randomForest*, no qual está incluída a função utilizada *randomForest*. Este algoritmo, tal como o da árvore de decisão, é um algoritmo de aprendizagem supervisionada, ou seja, serve para prever os resultados da queda de pressão com base na concentração dos contaminantes na corrente de alimentação. Tal como nos modelos anteriores, para a realização do teste de previsão utilizaram-se 70% dos dados para o treino e 30% dos dados para o teste.

3.2.6. Partial Least Squares

O algoritmo *partial least squares* (PLS) é utilizado para construir modelos preditivos quando os fatores são colineares. Este algoritmo tem ênfase na previsão da variável de saída, mas não necessariamente na tentativa de entender o relacionamento subjacente entre as variáveis. Por exemplo, o PLS geralmente não é apropriado para rastrear variáveis que têm um efeito insignificante na variável de saída. No entanto, quando a previsão da variável resposta é o objetivo e não há necessidade prática de limitar o número de fatores medidos, o PLS é a ferramenta útil.

Este método procura explicar a relação quantitativa entre duas tabelas de dados (X e Y), sendo X a matriz com as variáveis de entrada e Y com as variáveis de saída, como se pode observar na Figura 3.4.

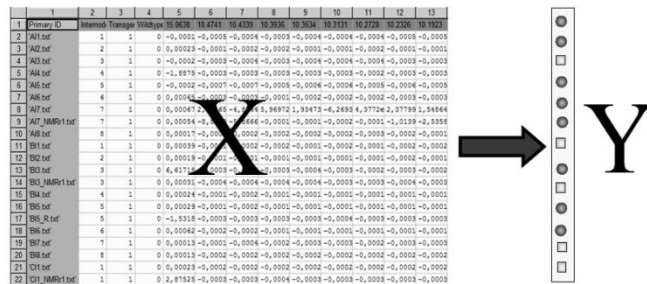


Figura 3.4 - Exemplo ilustrativo do funcionamento do algoritmo PLS [70].

A regressão PLS pode ser decomposta em duas etapas diferentes: inicialmente, dado um conjunto de dados para treinar, constrói-se o modelo; de seguida, dado um segundo conjunto de dados independente, chamado o conjunto de teste, são realizadas previsões variando o número de fatores, o número de fatores que fornecer a melhor previsão é o utilizado para o modelo [71].

Para a execução deste modelo utilizou-se o *software Tanagra*, com o intuito de obter duas expressões matemáticas que demonstrem a dependência da pressão parcial do hidrogénio e do VGO de variáveis de entrada (caudais, temperaturas e pressões do hidrogénio e do VGO) [72].

3.3. Curva teórica da queda de pressão

Com o intuito de prever a evolução da queda de pressão em cada ciclo de catalisador modelou-se a equação teórica da queda de pressão apresentada no **Capítulo 2.3.3** (Equação 2.9) com o objetivo de determinar os parâmetros referentes a cada ciclo.

De modo a obter-se uma equação da viscosidade e densidade do VGO em função da temperatura, recorreu-se ao simulador Petro-SIM™ versão 6.2, uma vez que é o principal software de simulação de processos e a plataforma de otimização das indústrias de hidrocarbonetos [73].

Várias viscosidades e densidades foram obtidas através da corrente de alimentação a diferentes temperaturas. No final, ajustou-se a linha tendência com menor erro associado.

De seguida, aplicou-se fatores de ajuste (f_1 e f_2) à densidade e viscosidade, uma vez que, a viscosidade e densidade determinadas são referentes apenas ao VGO, e não à mistura heterogênea de hidrogénio e VGO.

$$\Delta P = \frac{150 \cdot \mu \cdot f_2 \cdot L \cdot (1 - \varepsilon)^2}{d_{p,e}^2 \cdot \varepsilon^3} \cdot v + \frac{1,75 \cdot L \cdot \rho \cdot f_1 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_{p,e} \cdot \varepsilon^3} \cdot v^2$$

Equação 3.2

Para o cálculo da velocidade da reação de coqueificação (Equação 2.4) é necessário primeiro determinar a pressão parcial do hidrogénio e do VGO. Recorrendo novamente ao Petro-SIM™, simulou-se a corrente da mistura de VGO e hidrogénio no primeiro leito do reator de *hydrocracking*. Esta simulação teve em conta os pressupostos em **Apêndice D**.

A fração de cada componente na fase gasosa existente na mistura foi determinada através da realização de várias simulações. Estas simulações consistiram em variar os valores das variáveis anteriores dentro dos limites mencionados. Com a pressão e a fração de cada componente na mistura gasosa, determinou-se a pressão parcial de cada um.

Após a construção de uma matriz no qual se observa a pressão parcial do hidrogénio e do VGO para determinados caudais, temperaturas e pressões de entrada, desenvolveu-se um modelo em PLS que mostra a dependência das variáveis resposta pelas variáveis de entrada, tal como descrito no **Capítulo 3.2.6**.

Relativamente à energia de ativação da reação de coqueificação, considerou-se que esta apresenta uma variação ao longo do tempo, uma vez que, à medida que o ciclo decorre a energia necessária para a formação de coque aumenta. Este fenómeno também pode ser observado na velocidade de formação de coque, que tende a diminuir ao longo do ciclo devido ao coque que se vai acumulando. Sendo assim a energia de ativação ao longo do tempo é dada pela Equação 3.3.

$$Ea_t = Ea_0 + K'''' \cdot t$$

Equação 3.3

Onde,

Ea_t – Energia de ativação no tempo t , J/mol,

Ea_0 – Energia de ativação inicial, J/mol,

K'''' – Constante de ajuste da energia de ativação ao longo do tempo, J/(mol.h);

t – Instante de tempo, h.

Sabe-se que as partículas de catalisador utilizadas no reator de *hydrocracking* não são esféricas. No entanto, as Equações 2.8 e 2.9 descritas no **Capítulo 2.3.3** são referentes a partículas esféricas. Portanto, colocou-se fatores de ajuste de forma em cada equação (K' e K''). Sendo dado o diâmetro equivalente do catalisador para o Caso 1 pela Equação 3.4, e o diâmetro equivalente do catalisador no Caso 2 pela Equação 3.5.

$$d_{p,e} = 2 \left(\frac{n_{p,c} r_{p,c}^3 + n_{p,f,t} r_{p,f}^3}{n_{p,c} r_{p,c}^2 + n_{p,f,t} r_{p,f}^2} \right) \cdot K'$$

Equação 3.4

$$d_{p,e} = 6 \left(\frac{\pi r_{p,c}^2 L (1 - \varepsilon_{B,t}) + V_{f,t}}{4 n_{p,c} S_{e,t}} \right) \cdot K''$$

Equação 3.5

É de notar ainda que, para o cálculo da área da superfície da partícula equivalente presente na Equação 3.5, utilizou-se a seguinte equação:

$$S_{e,t} = S_{e,0} + K'''' \cdot t$$

Equação 3.6

Sendo,

$S_{e,0}$ – Área da superfície da partícula equivalente inicial, m^2 ,

K''' – Constante de ajuste da área da superfície da partícula equivalente ao longo do tempo, m^2/h ,

t – Instante de tempo, h.

Para a aplicação da equação teórica da queda de pressão, dados necessários relativos a cada ciclo foram recolhidos e encontram-se organizados na Tabela **E.1** em **Apêndice E**.

É ainda de salientar que a densidade do coque considerada foi de 825 kg/m^3 [74].

Neste problema de otimização, o software utilizado foi o *Excel* com recurso ao *Solver*. No *Solver* é necessária a identificação das variáveis de decisão (parâmetros) da função objetivo (erro quadrado entre a queda de pressão teórica e a real) e a natureza da função objetivo (minimização).

O *Solver* utiliza algoritmos matemáticos na sua execução. O método utilizado neste caso foi o *GRG Nonlinear*, uma vez que, a nossa célula objetivo e as células de restrições resultam de funções não lineares das variáveis de decisão [75].

3.3.1. Previsão de ciclos passados com apenas uma parte inicial dos dados

De maneira a validar o modelo teórico desenvolvido, realizaram-se várias previsões para cada ciclo passado, com o objetivo de compreender a quantidade de dados necessária para se obter uma boa previsão do restante ciclo.

Realizou-se três previsões para cada ciclo, no 1º ciclo partiu-se de uma previsão com base em 30% dos dados iniciais, seguidamente de 40% e 50% dos dados. Relativamente ao 2º ciclo, este apresenta um comportamento menos uniforme, tal como o 3º ciclo, então começou-se por uma previsão com 40% dos dados iniciais do ciclo, e posteriormente com 55% e 70% dos dados. Por último, para a previsão do 3º ciclo iniciou-se com 40% dos dados, e depois com 50% e 60%. É de salientar que, teve-se em atenção em incluir nos dados utilizados para a previsão o ponto crítico, com exceção do 1º ciclo, pois o ponto crítico é atingido numa fase tardia do ciclo.

3.3.2. Previsão do 4º Ciclo com base na curva teórica da queda de pressão

Com o objetivo de prever o 4º ciclo de catalisador, ajustou-se a curva teórica da queda de pressão aos valores do ciclo a decorrer no momento. Analogamente aos ciclos anteriores, ajustou-se os parâmetros variáveis na equação teórica da queda de pressão com o objetivo de minimizar o erro quadrático.

Após a determinação dos parâmetros da equação, assumiu-se que variáveis como a temperatura do leito, caudal de alimentação à unidade, pressão de entrada, caudal de hidrogénio e temperatura de hidrogénio se mantinham constantes durante o restante tempo de ciclo.

Assim, realizou-se dois diferentes cenários: um primeiro cenário em que a previsão é apenas num horizonte de dois meses e um segundo cenário onde se prevê um ciclo com duração de aproximadamente 2.5 anos.

3.4. Eventos de indisponibilidade

Os eventos de indisponibilidade consistem num período em que a unidade não está a funcionar nas suas condições normais de operação por algum motivo associado. Eles podem ser classificados em dois diferentes grupos:

- ✓ Eventos de *upset*;
- ✓ Eventos de *slowdown*.

Os eventos de *upset*, normalmente são paragens de emergência. Na maioria dos casos, estas situações são causadas por falhas de equipamento ou perda parcial ou completa de utilidades. Quando uma emergência se manifesta, os operadores da unidade têm de tomar decisões imediatas no sentido de corrigir ou estabilizar a emergência. A resposta mais rápida é a redução da pressão do sistema e a limitação da disponibilidade do hidrogénio. Esta redução de H_2 de make-up faz reduzir significativamente o H_2 disponível no sistema e consequentemente ocorrem limitações nas reações de hidrogenação e uma diminuição no calor libertado. A pressão global do sistema irá também diminuir à medida que o hidrogénio é consumido. Além disso, as altas temperaturas podem danificar os equipamentos e o catalisador, e quando combinado com baixas pressões parciais de hidrogénio, podem coqueificar o catalisador. Apesar de, a coqueificação e o *cracking* térmico serem reações endotérmicas, as reações de hidrogenação exotérmicas que as acompanham resultam numa libertação líquida de calor que aumenta a temperatura significativamente, resultando em mais *cracking* térmico e coqueificação. Portanto, para além de limitar a disponibilidade de hidrogénio, é importante arrefecer o reator tão cedo quanto possível.

Relativamente aos eventos de *slowdown*, trata-se de uma situação controlada, normalmente causadas por uma manutenção na unidade ou necessidade de operar a caudal baixo por razões externas. Nestas situações apenas ocorre uma redução momentânea da carga à unidade durante um curto período.

No contexto desta dissertação, estudou-se cada evento de indisponibilidade ocorrido até ao momento, identificando-se o tipo de evento e a sua causa (Tabela **F.1** em **Apêndice F**), com o intuito analisar o impacto nas variáveis do processo.

3.4.1. Ajuste da queda de pressão teórica aos eventos de *upset*

Numa outra abordagem, aplicou-se uma equação simplificada da curva teórica da queda de pressão (Equação **3.2**) aos arranques dos eventos de *upset*, com o intuito de calcular os parâmetros de ajuste, minimizando o erro entre a queda de pressão teórica e real.

A equação simplificada da queda de pressão teórica apenas tem em conta os fatores de ajuste da densidade e viscosidade, e um ajuste à porosidade. Em relação à porosidade, esta é dependente do instante de tempo no ciclo. Portanto, a porosidade considerada para o ajuste é obtida através da curva teórica da perda de carga em cada ciclo determinadas anteriormente (**Capítulo 3.3**), no momento antes de ocorrer a paragem.

Esta análise tem como principal objetivo a determinação de um intervalo correspondente a cada fator de ajuste (f_1 e f_2), de modo a obter-se um arranque da unidade que não proporcione o aumento brusco da queda de pressão.

3.4.2. Determinação de um arranque ótimo do HC após um evento de *upset*

Uma vez realizadas as análises anteriores, é importante perceber de que modo se deve operar numa situação de arranque da unidade após um evento de *upset*, de modo a que o aumento da queda de pressão seja controlado.

Analogamente ao descrito no **Capítulo 3.2.3**, desta vez com o intuito de se obter um modelo para o degrau de ΔP que depende do tempo de ciclo e da velocidade de arranque em termos de estabilização do caudal de VGO. O modelo obtido é uma regressão linear multivariada e teve em consideração todas as variáveis dos eventos de *upset* ocorridos até à data. Desta forma, podemos determinar a velocidade de arranque para um degrau de ΔP pretendido.

De seguida, analisou-se o ciclo com maior número de eventos, o 2º ciclo de catalisador, e tendo em conta o ΔP objetivo, realizou-se várias iterações de maneira a encontrar qual o declive teórico do ΔP . É de referir ainda, que nos eventos ocorridos o degrau de ΔP foi determinado através do modelo anterior, tendo sempre em conta a sua minimização. Quanto ao instante em que o ponto crítico é atingido, foi considerado o mesmo que resultou da curva teórica determinada no **Capítulo 3.3**.

Analogamente ao 2º ciclo, realizou-se o mesmo procedimento para o ciclo a decorrer no momento, o 4º ciclo de catalisador. Este ciclo até à data apresenta um evento de *upset*. Assim, calculou-se o degrau mínimo de ΔP para este evento, e de seguida o declive ótimo de crescimento da queda de pressão tendo em conta o ΔP objetivo.

3.5. Estudo da otimização económica da unidade de *hydrocracker*

Anteriormente, procedeu-se à análise teórica e estatística da unidade de *hydrocracker*. Com o intuito de estudar o desempenho financeiro e um planeamento futuro da unidade, procedeu-se a uma análise económica.

Inicialmente começou-se por determinar a conversão e a seletividade do processo ao longo do tempo. A conversão mede a quantidade de carga (VGO) que origina produtos com valor económico. Relativamente à seletividade, esta calcula a quantidade de carga (VGO) que é transformada em produtos desejados (jet, jet para gasóleo e gasóleo). De seguida, através da multiplicação da conversão pela seletividade, obteve-se o rendimento do processo em destilados médios.

Posteriormente, determinou-se a margem bruta para cada ciclo ao longo do tempo tendo em conta diferentes preços. Esta análise tem como objetivo a avaliação da influência do preço de compra e venda de produtos na margem. Numa outra abordagem também se observou o impacto da conversão e da seletividade na margem bruta da unidade.

De forma a perceber qual o efeito do rendimento na queda de pressão, analisou-se períodos estáveis de funcionamento da unidade, ou seja, períodos em que o caudal não sofria alterações superiores a 5%.

Por fim, comparou-se o rendimento da unidade com o crescimento da queda de pressão, de maneira a determinar qual o perfil de funcionamento mais rentável para a unidade.

4. Apresentação e discussão dos resultados

4.1. Dados disponibilizados

Como referido no **Capítulo 3.2**, utilizou-se o software *RStudio* para se proceder ao pré-processamento dos dados. Numa fase inicial, procedeu-se à remoção *outliers*, ou seja, os valores que diferem das séries de dados, uma vez que estes podem causar modelos erróneos. Este processo deu-se manualmente, através da aplicação de restrições a cada variável processual. No **Apêndice G** encontra-se representada a queda de pressão nos diferentes ciclos antes do processamento dos dados.

Nas Figuras **4.1** a **4.4** pode observar-se a evolução da variável da queda de pressão no primeiro leito do *hydrocracker* dos quatro diferentes ciclos de catalisador após o pré-processamento aplicado às 349 variáveis do processo.

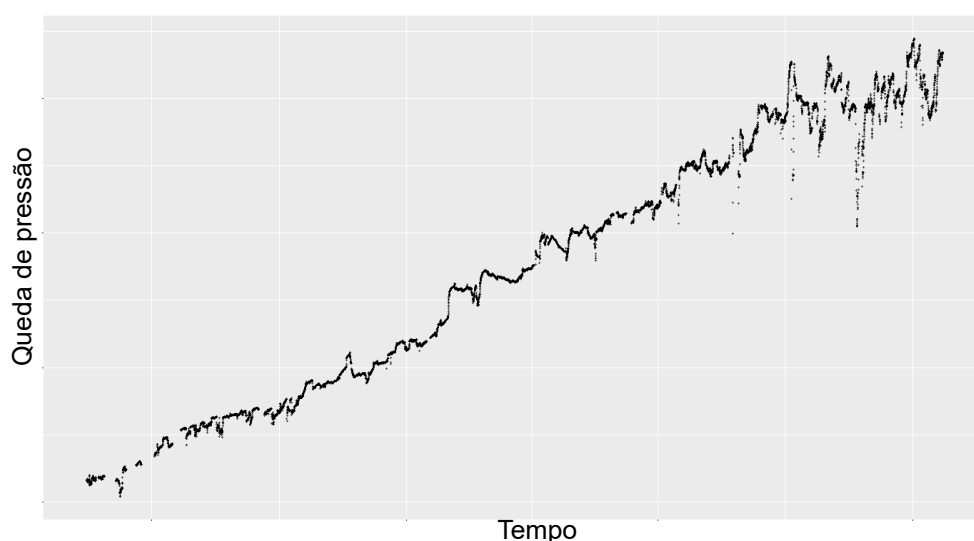


Figura 4.1 - ΔP ao longo do tempo sem outliers do 1ºCiclo de catalisador.

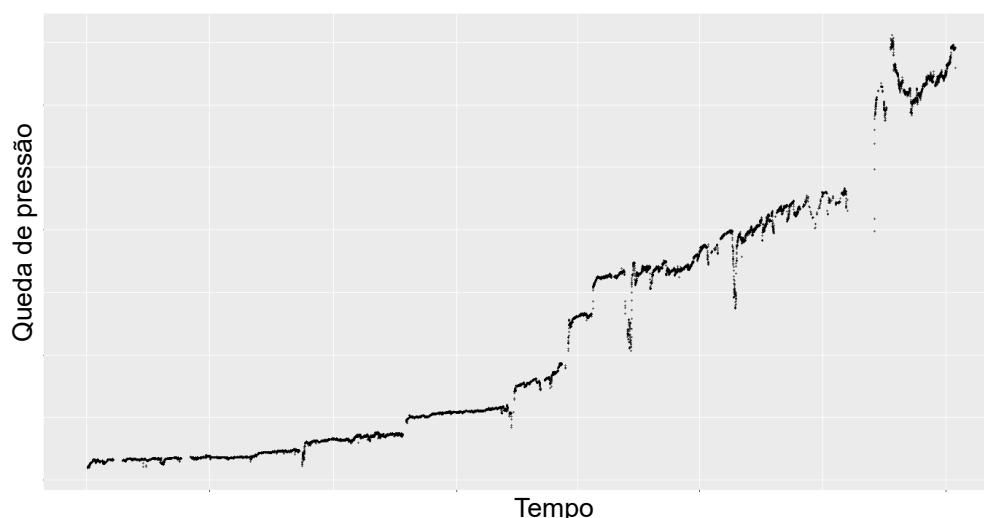


Figura 4.2 - ΔP ao longo do tempo sem outliers do 2ºCiclo de catalisador.

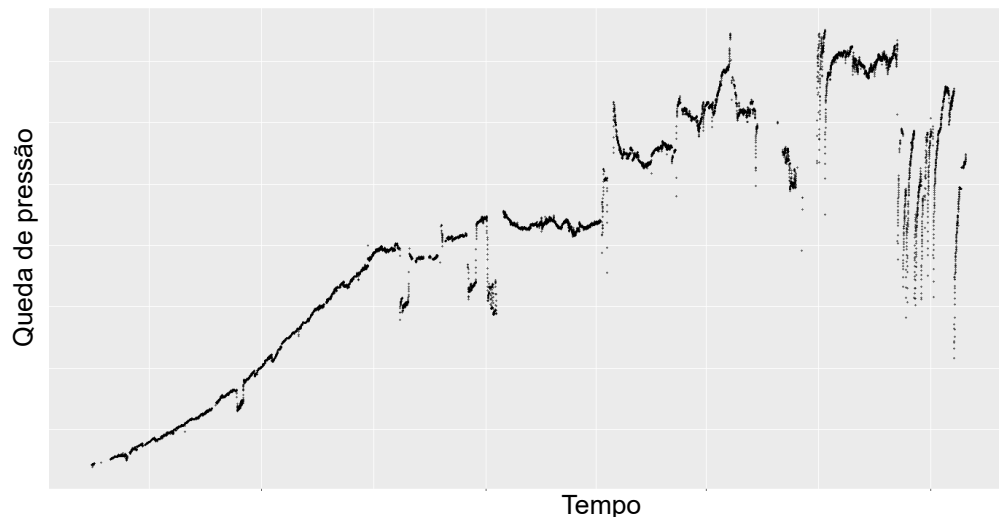


Figura 4.3 - ΔP ao longo do tempo sem outliers do 3ºCiclo de catalisador.

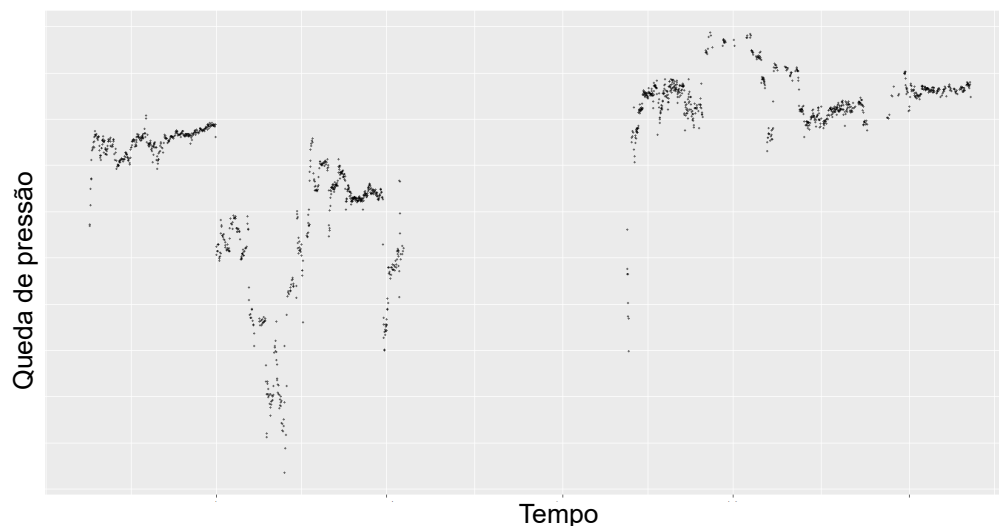


Figura 4.4 - ΔP sem outliers ao longo do início do 4ºCiclo de catalisador.

4.2. Modelos de Data Science

4.2.1. Principal Components Analysis

Recorrendo à metodologia descrita no **Capítulo 4.2.1**, obteve-se a **Figura 4.5**.

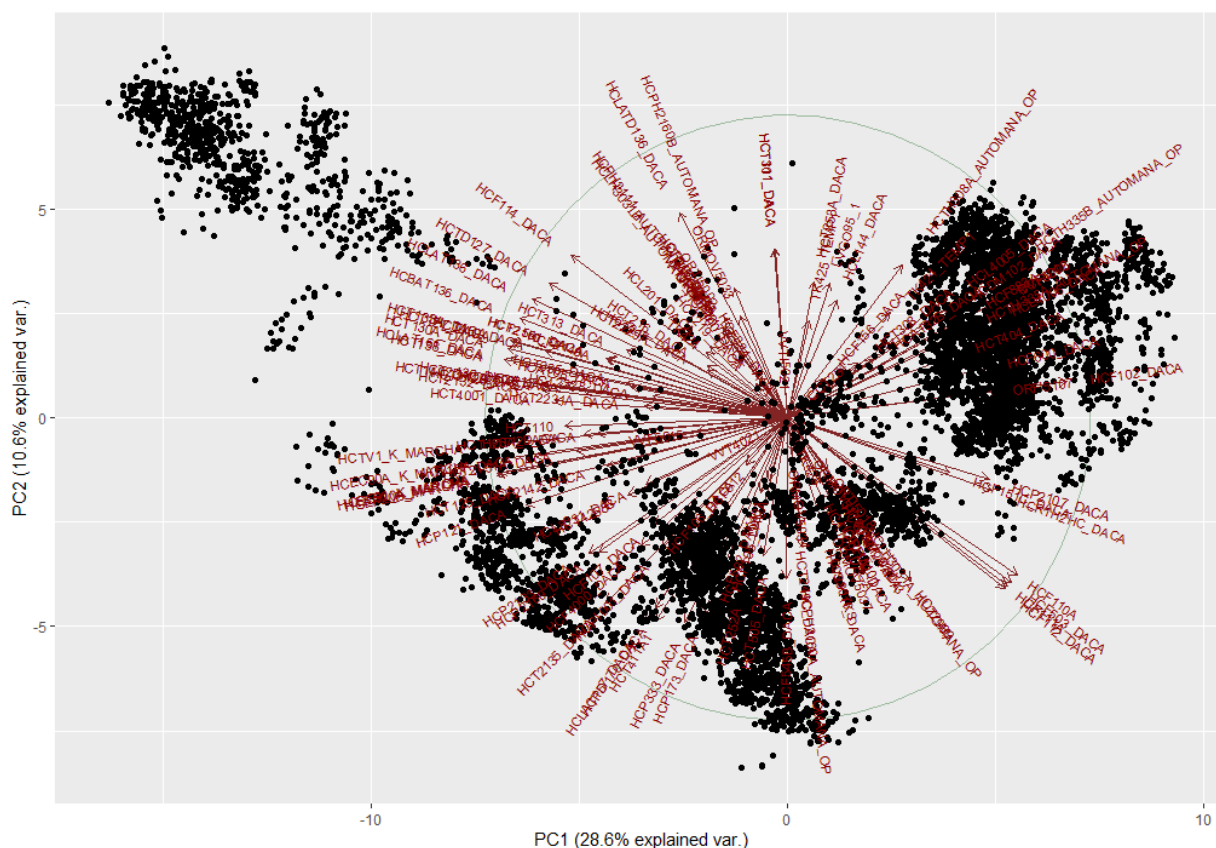


Figura 4.5 - Análise dos componentes principais às variáveis do processo.

Observando a Figura 4.5, nota-se a existência de cinco grupos de variáveis distintos. No entanto, quando analisado cada conjunto de variáveis, verifica-se que estas não se encontram relacionadas entre si.

4.2.2. K-Means Clustering

De acordo com a metodologia descrita no **Capítulo 3.3.2**, classificou-se a queda de pressão de acordo com a origem da carga alimentada ao HC (Figura 4.7 e 4.8). Esta análise não foi realizada ao 1º ciclo porque o procedimento de alimentação à unidade era diferente neste ciclo. Mais concretamente, no 1º ciclo toda a carga vinha da armazenagem e a partir do 2º ciclo passou a ser possível incorporar diretamente VGO proveniente dos vácuos (carga quente).

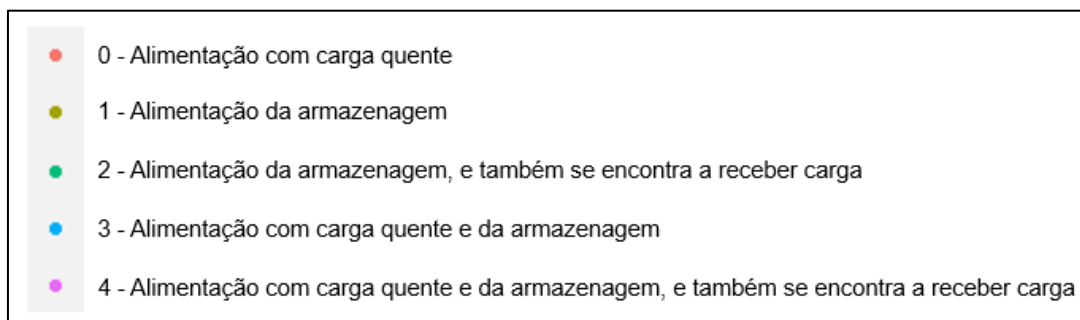


Figura 4.6 - Legenda das Figuras 4.7 e 4.8.

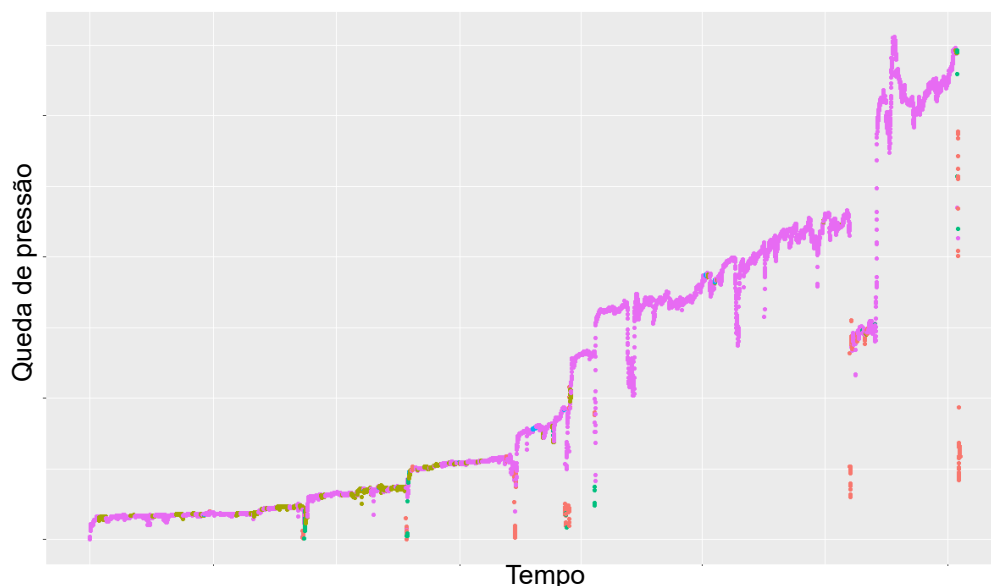


Figura 4.7 - Classificação do ΔP do 2º Ciclo consoante o tipo de alimentação ao HC.

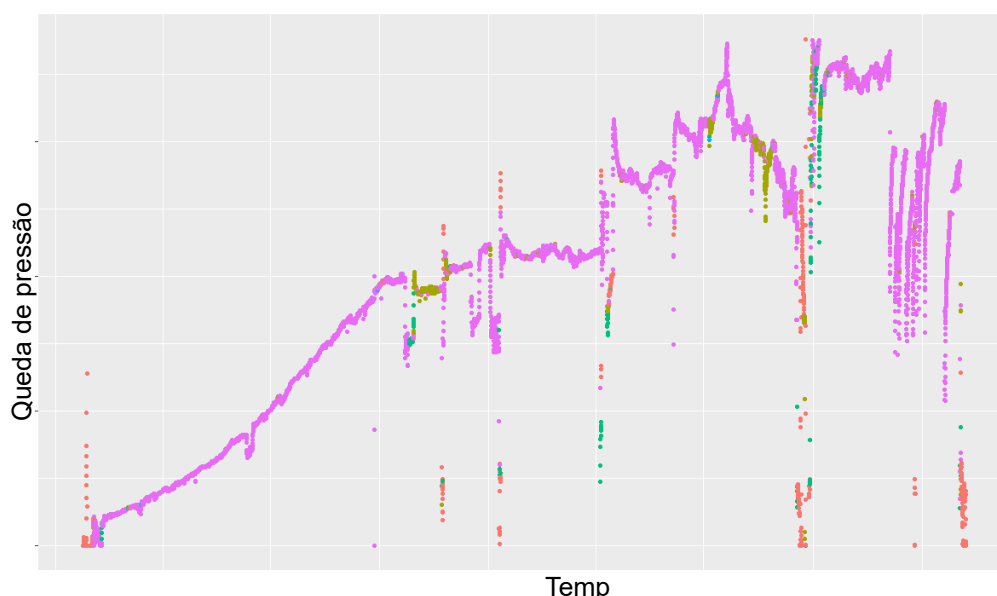


Figura 4.8 - Classificação do ΔP do 3º Ciclo consoante o tipo de alimentação ao HC.

Observando a Figura 4.7 e 4.8 nota-se que a cor mais predominante em ambos os ciclos é a correspondente à alimentação simultânea da armazenagem e da carga quente, sendo que armazenagem se encontra também a receber carga.

Esta análise partiu do pressuposto de que a carga da armazenagem poderia conter uma maior concentração de contaminantes, uma vez que, o VGO utilizado provém de diferentes fontes externas. Além disso, a carga proveniente dos tanques poderá apresentar maior sujidade, pois apesar de os tanques que contêm VGO terem agitação, há sempre deposição dos compostos mais densos e formação de aglomerados, tal como foi possível comprovar pelas análises laboratoriais realizadas aos tanques em julho de 2019.

O principal objetivo desta classificação seria observar a existência de alguma relação entre o local proveniente da carga e o aumento da queda de pressão. No entanto, uma vez que ambos os ciclos recebem na maioria do tempo carga simultânea da armazenagem e quente, não se conseguiu obter nenhuma relação significativa.

Analogamente à abordagem anterior, classificou-se a queda de pressão de acordo com o tipo de funcionamento do HC (Figura 4.10 à 4.12).

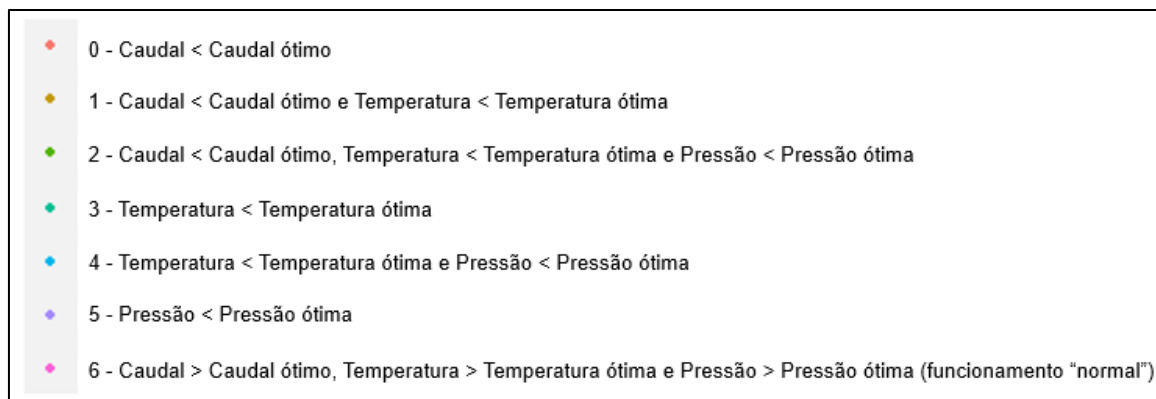


Figura 4.9 - Legenda das Figuras 4.10 a 4.12.

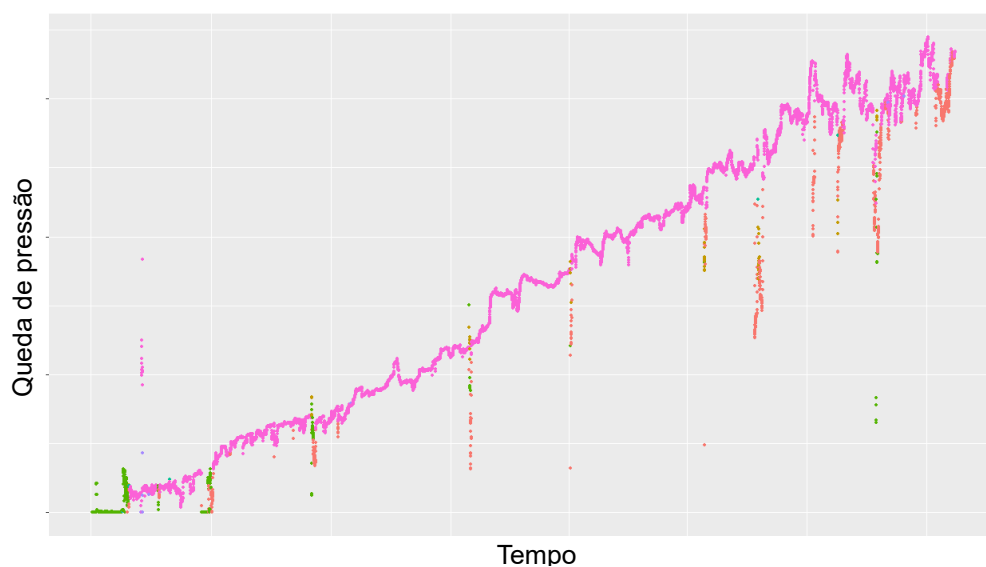


Figura 4.10 - Classificação do ΔP do 1º Ciclo consoante o tipo de alimentação ao HC.

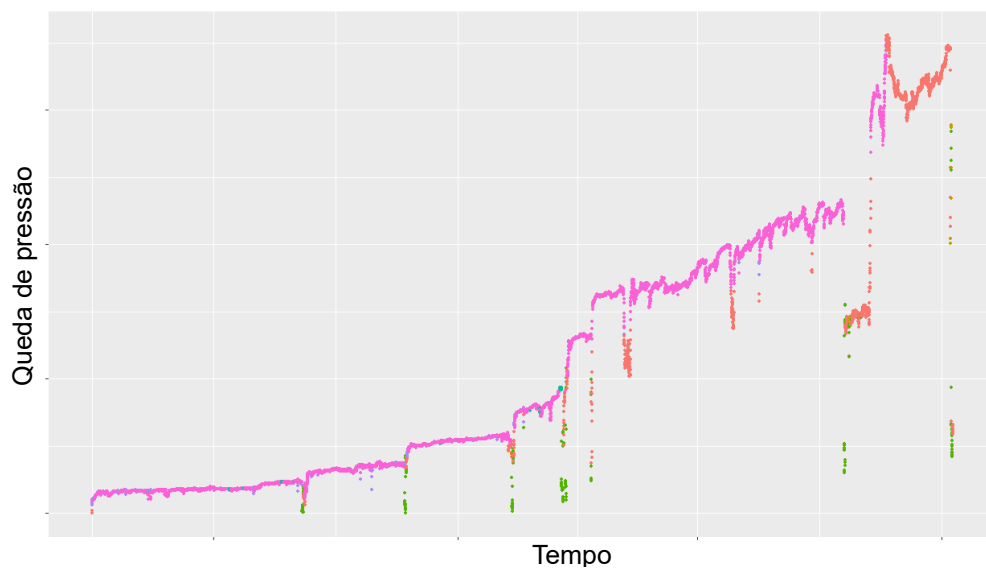


Figura 4.11 - Classificação do ΔP do 2º Ciclo consoante o tipo de alimentação ao HC.

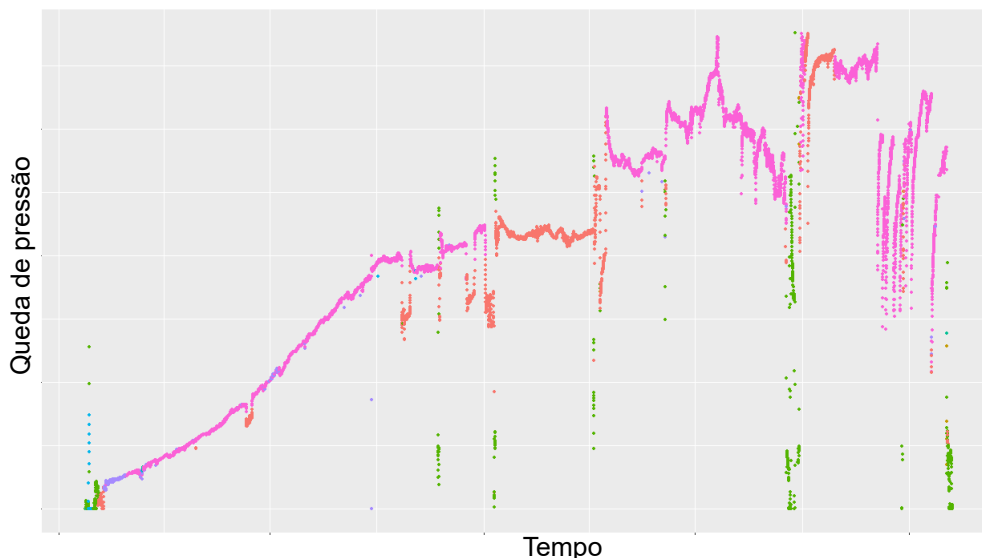


Figura 4.12 - Classificação do ΔP do 3º Ciclo consoante o tipo de alimentação ao HC.

Analisando as Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 nota-se que na maioria do tempo a unidade apresenta um funcionamento de acordo com as especificações de *design*. Como era de esperar, também se observa que nas paragens e arranques, a unidade não está com um funcionamento designado de “normal”. Ainda se repara que há períodos em que a unidade está a funcionar com um caudal inferior ao caudal de *design*, o que indica que poderemos estar presentes um evento de indisponibilidade do tipo *slowdown*.

Contudo, a análise realizada não foi conclusiva quanto à relação entre o funcionamento da unidade de HC e o aumento da queda de pressão ao longo o ciclo, dado que na maioria do ciclo a unidade está a funcionar em condições ditas “normais”.

4.2.3. Regressão Linear Multivariável

Inicialmente, analisou-se quais as propriedades da carga que têm impacto na queda de pressão. Avaliou-se as correlações existentes entre os contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão recorrendo-se a gráficos de dispersão e correlações de *Pearson* (Figuras H.1 à H.4 no Apêndice H). Os valores das correlações de *Pearson* para os diferentes contaminantes para os diferentes ciclos estão organizados na Tabela 4.1.

Através da Tabela 4.1 observa-se que não existe um padrão na relação dos contaminantes com a queda de pressão. No 1º Ciclo o contaminante com uma correlação direta maior é o cobre, e com maior correlação inversa os hidrocarbonetos triaromáticos. Enquanto no 2º Ciclo, o contaminante mais diretamente correlacionado com a queda de pressão é o azoto, e o indiretamente correlacionado os hidrocarbonetos monoaromáticos. Contudo, no 3º Ciclo, os contaminantes com maiores correlações são diferentes dos ciclos anteriores, com correlação direta verifica-se um valor mais elevado no cálcio, e com correlação inversa os hidrocarbonetos diaromáticos e o níquel partilham o maior resultado.

Relativamente ao 4º ciclo, este apresenta correlações mais elevadas que os restantes, o que poderá ser explicado pelo volume de dados utilizados ser muito menor. Enquanto que para os ciclos passados os dados continham valores para o ciclo inteiro, no 4º ciclo apenas foram incluídos os dados obtidos até à data (31/08/2020).

Observa-se que os compostos aromáticos apresentam sempre uma correlação elevada com a queda de pressão, o que pode ser explicado pelo simples facto de estes compostos terem efeitos

inibidores substanciais no catalisador, pois levam à formação de coque, tal como referido no **Capítulo 2**.

Tabela 4.1 - Correlações entre os contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão.

	Correlação com ΔP			
	1ºCiclo	2ºCiclo	3ºCiclo	4ºCiclo
Azoto	-0,38	0,43	-0,36	0,62
Cálcio	-0,32	0	0,22	0,14
Cinzas	-0,08	0,01	-0,26	-0,04
Cloretos	-0,07	0,17	0,18	0,29
Cobre	0,39	-0,02	-0,23	-0,11
Enxofre	-0,16	-0,43	0,12	0,28
Ferro	-0,14	-0,27	-0,06	-0,07
Hidro. aromáticos policíclicos	-0,25	-0,29	-0,21	0,58
Hidro. diaromáticos	0,35	-0,40	-0,42	0,65
Hidro. monoaromáticos	-0,31	-0,52	-0,11	0,73
Hidro. triaromáticos	-0,49	0,07	0,10	0,16
Magnésio	-0,22	0,14	0,04	0,09
Níquel	-0,47	0,25	-0,42	-0,03
Sódio	0,19	-0,03	0,15	0,42
Vanádio	-0,41	0,17	-0,17	0,31

Uma vez que os contaminantes presentes na carga do HC podem reagir entre si, realizou-se uma análise a todas as combinações possíveis e correlacionou-se a matriz resultado com a queda de pressão. Nas Tabelas **4.2** à **4.5** apresentam-se as dez correlações diretas e indiretas mais elevadas referentes a cada ciclo de catalisador.

Tabela 4.2 – Correlações das combinações dos contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão no 1ºCiclo.

1ºCiclo		
Correlações inversas	Azoto - Enxofre - Hidro. Triaromáticos - Níquel	-0,665
	Azoto - Enxofre - Hidro. monoaromáticos - Hidro. Triaromáticos - Níquel	-0,657
	Azoto - Enxofre - Hidro. Triaromáticos	-0,645
	Enxofre - Hidro. Triaromáticos - Níquel	-0,640
	Azoto - Enxofre - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Triaromáticos - Níquel	-0,639
Correlações diretas	Azoto - Cobre - Hidro. Diaromáticos - Hidro. Monoaromáticos	0,457
	Cobre - Hidro. Diaromáticos	0,461
	Cobre - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Diaromáticos	0,466
	Cobre - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Diaromáticos - Hidro. Monoaromáticos	0,472
	Cobre - Hidro. Diaromáticos - Hidro. Monoaromáticos	0,475

Tabela 4.3 - Correlações das combinações dos contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão no 2ºCiclo.

2ºCiclo		
Correlações inversas	Hidro. Diaromáticos - Hidro. Monoaromáticos	-0,488
	Enxofre - Hidro. Monoaromáticos	-0,450
	Enxofre - Hidro. Diaromáticos - Hidro. Monoaromáticos	-0,447
	Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Diaromáticos - Hidro. Monoaromáticos	-0,432
	Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Monoaromáticos	-0,432
Correlações diretas	Azoto - Cloretos - Hidro. Triaromáticos - Níquel - Vanádio	0,432
	Azoto - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Níquel - Vanádio	0,436
	Azoto - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Triaromáticos - Níquel - Vanádio	0,447
	Azoto - Níquel - Vanádio	0,450
	Azoto - Hidro. Triaromáticos - Níquel - Vanádio	0,457

Tabela 4.4 - Correlações das combinações dos contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão no 3ºCiclo.

3ºCiclo		
Correlações inversas	Azoto - Cobre - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Triaromáticos	-0,436
	Azoto - Cobre - Enxofre - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Triaromáticos - Níquel	-0,433
	Azoto - Cobre - Enxofre - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Triaromáticos	-0,432
	Azoto - Cobre - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Diaromáticos - Hidro. Triaromáticos	-0,431
	Azoto - Cobre - Enxofre - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Diaromáticos - Hidro. Triaromáticos - Níquel	-0,431
	Azoto - Cloretos - Hidro. Triaromáticos	0,366
Correlações diretas	Cloretos - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Monoaromáticos - Hidro. Triaromáticos	0,370
	Cloretos - Hidro. Monoaromáticos - Hidro. Triaromáticos	0,398
	Cloretos - Hidro. Aromáticos Policíclicos - Hidro. Triaromáticos	0,403
	Cloretos - Hidro. Triaromáticos	0,436

Tabela 4.5 - Correlações das combinações dos contaminantes presentes na carga ao HC e a queda de pressão no 4ºCiclo.

4ºCiclo		
Correlações inversas	Azoto - Hidro. Monoaromáticos	0,748
	Azoto - Hidro. Diaromáticos	0,675
	Azoto - Hidro. Aromáticos Policíclicos	0,667
	Azoto - Enxofre - Hidro. Diaromáticos	0,570
	Azoto - Enxofre - Hidro. Monoaromáticos	0,523
Correlações diretas	Cloretos - Cobre	-0,026
	Cinzas - Níquel	-0,067
	Cinzas - Hidro. Triaromáticos	-0,067
	Azoto - Cinzas - Ferro	-0,118
	Cinzas - Ferro	-0,187

Numa primeira análise, pode constatar-se que os contaminantes presentes nas combinações das tabelas acima, são os contaminantes com maior correlação individual com a queda de pressão presentes na Tabela 4.1. Também se pode observar que os contaminantes quando combinados apresentem um valor de correlação sempre superior a qualquer um deles individual. No entanto, mais uma vez, não se observa nenhum padrão de contaminantes entre os diferentes ciclos.

Apesar das correlações obtidas não serem análogas nos diferentes ciclos, podemos concluir que os contaminantes provenientes da carga têm uma forte influência no aumento da perda de carga. Neste sentido, utilizou-se o método de regressão linear multivariada descrito no **Capítulo 3.3.3**, para modelar essa influência.

Nas Figuras 4.13 à 4.15 observa-se os resultados da primeira abordagem realizada ao problema em questão, ou seja, onde se considera para o modelo os valores acumulados dos contaminantes para os três primeiros ciclos. Os modelos obtidos para cada ciclo são apresentados a seguir aos respectivos gráficos.

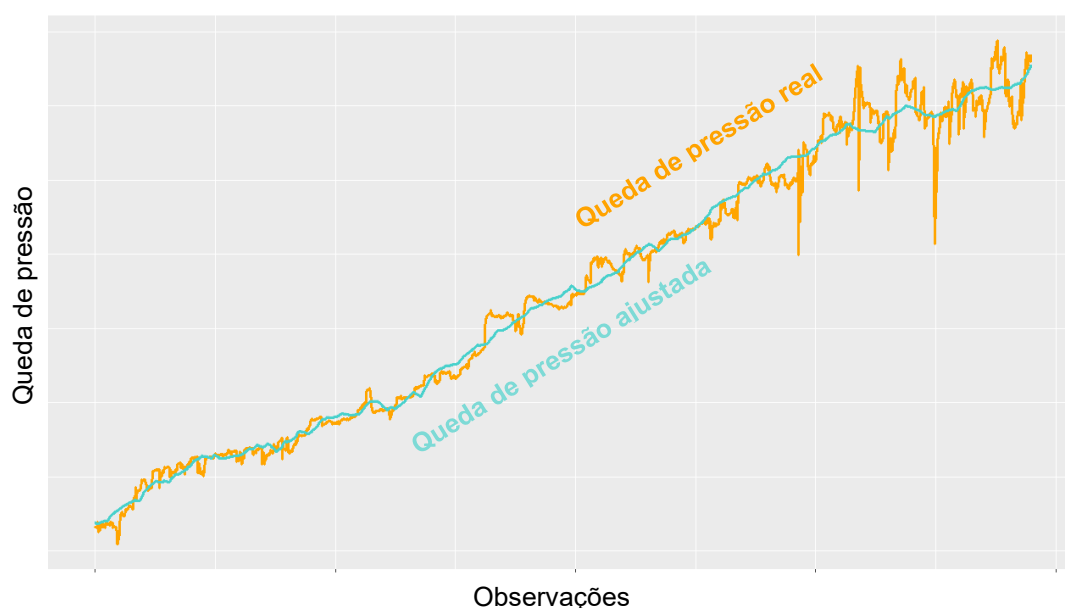


Figura 4.13 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 1º Ciclo com o ΔP a ser uma função cumulativa dos contaminantes.

$$\begin{aligned} \Delta P = & 11 - 7,34 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{azoto}} - 0,52 \cdot C_{\text{cálcio}} - 0,75 \cdot C_{\text{ferro}} - 2,98 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{enxofre}} + 1358 \cdot C_{\text{cinzas}} \\ & - 0,13 \cdot C_{\text{cloretos}} + 961 \cdot C_{\text{Hidro.aromáticos policíclicos}} - 875 \cdot C_{\text{Hidro.diaromáticos}} - 70 \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} \\ & - 9,92 \cdot C_{\text{Hidro.triaromáticos}} - 20 \cdot C_{\text{magnésio}} - 7,15 \cdot C_{\text{níquel}} + 3,18 \cdot C_{\text{sódio}} - 2,77 \cdot C_{\text{vanádio}} \end{aligned}$$

Equação 4.1

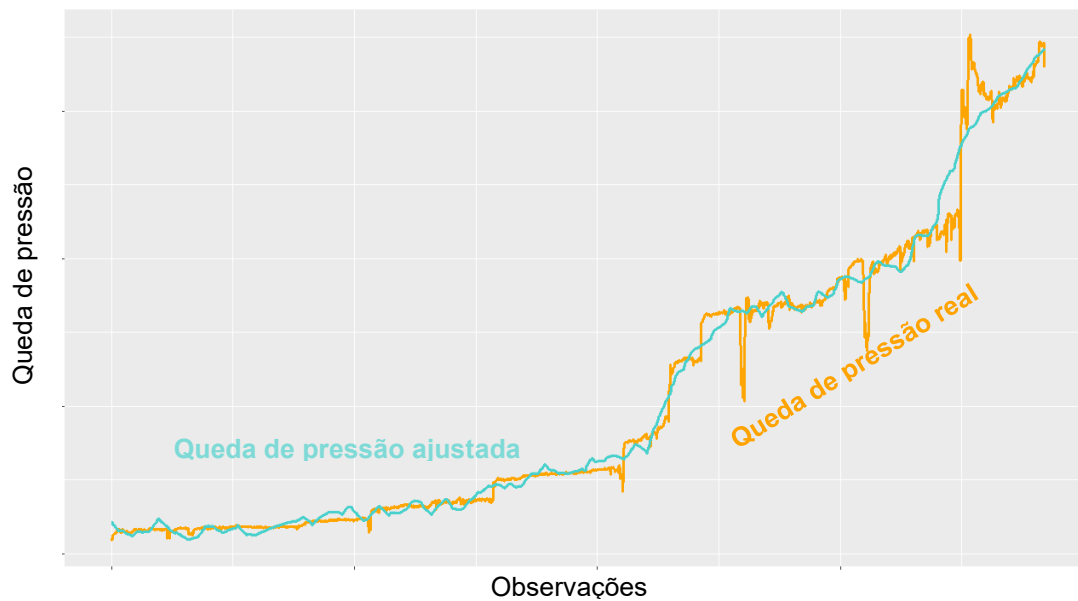


Figura 4.14 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 2º Ciclo com o ΔP a ser uma função cumulativa dos contaminantes.

$$\begin{aligned} \Delta P = & 12 + 1,23 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{azoto}} + 930 \cdot C_{\text{cinzas}} + 0,91 \cdot C_{\text{cloretos}} - 11 \cdot C_{\text{cobre}} \\ & - 97 \cdot C_{\text{Hidro.aromáticos policíclicos}} - 33 \cdot C_{\text{Hidro.diarmáticos}} - 172 \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} \\ & + 50 \cdot C_{\text{magnésio}} - 7,97 \cdot C_{\text{níquel}} + 1,54 \cdot C_{\text{sódio}} + 9,75 \cdot C_{\text{vanádio}} \end{aligned}$$

Equação 4.2

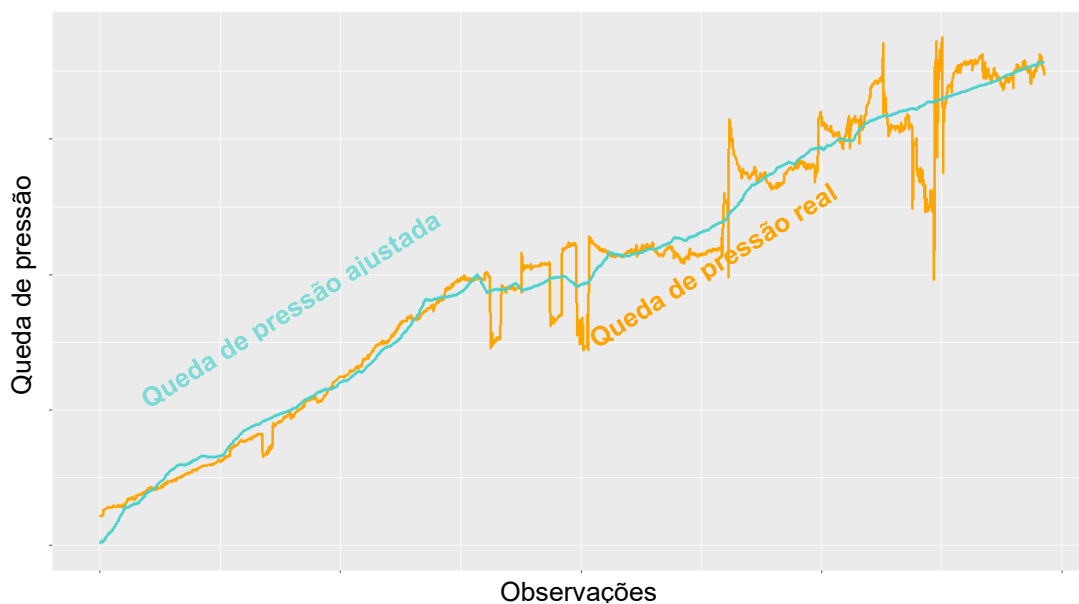


Figura 4.15 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo com o ΔP a ser uma função cumulativa dos contaminantes.

$$\Delta P = 35 - 4,58 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{azoto}} + 17 \cdot C_{\text{cálcio}} - 2,59 \cdot C_{\text{ferro}} + 361 \cdot C_{\text{enxofre}} - 1,36 \cdot 10^5 \cdot C_{\text{cinzas}} + \\ 0,18 \cdot C_{\text{cloretos}} - 4,07 \cdot C_{\text{cobre}} - 321 \cdot C_{\text{Hidro.di aromáticos}} + 157 \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} + \\ 28 \cdot C_{\text{magnésio}} - 5,78 \cdot C_{\text{níquel}} + 2,49 \cdot C_{\text{sódio}}$$

Equação 4.3

Na Tabela **4.6** encontram-se representados os contaminantes contabilizados no modelo de cada ciclo por ordem decrescente de importância, assim como o respetivo erro relativo médio.

Tabela 4.6 - Contaminantes contabilizados no modelo de regressão linear multivariável para cada ciclo onde o com o ΔP é uma função cumulativa.

	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Contaminantes contabilizados no modelo	• Cinzas • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos • Sódio • Azoto • Cloretos • Cálcio • Ferro • Vanádio • Níquel • Magnésio • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Enxofre • Hidrocarbonetos diaromáticos • Hidrocarbonetos triaromáticos	• Cinzas • Magnésio • Vanádio • Níquel • Sódio • Cloretos • Azoto • Cobre • Hidrocarbonetos diaromáticos • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos • Hidrocarbonetos monoaromáticos	• Enxofre • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Magnésio • Cálcio • Sódio • Cloretos • Azoto • Ferro • Cobre • Níquel • Hidrocarbonetos diaromáticos • Cinzas
Contaminantes não contabilizados no modelo	• Cobre	• Cálcio • Ferro • Enxofre • Hidrocarbonetos triaromáticos	• Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e triaromáticos • Vanádio
Erro	5,95%	9,55%	7,81%

Com base na Tabela **4.6**, criou-se um novo modelo onde apenas se teve em consideração os contaminantes comuns aos três ciclos. Os resultados obtidos estão ilustrados das Figuras **4.16** à **4.18**. Como anteriormente, os modelos obtidos são apresentados a seguir a cada imagem.

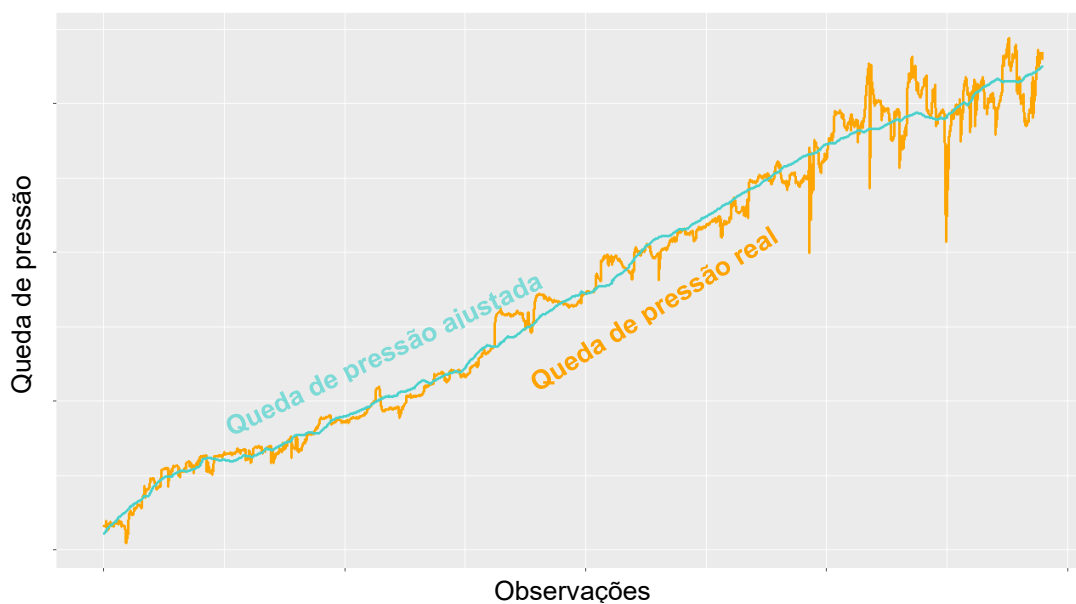


Figura 4.16 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 1º Ciclo considerando apenas contaminantes comuns aos três ciclos.

$$\Delta P = 0,57 + 7,37 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{azoto}} + 447 \cdot C_{\text{cinzas}} - 9,60 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{cloretos}} + 0,13 \cdot C_{\text{Hidro.diaromáticos}} - 0,13 \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} + 7,45 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{magnésio}} + 2,44 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{níquel}} + 1,73 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{sódio}}$$

Equação 4.4

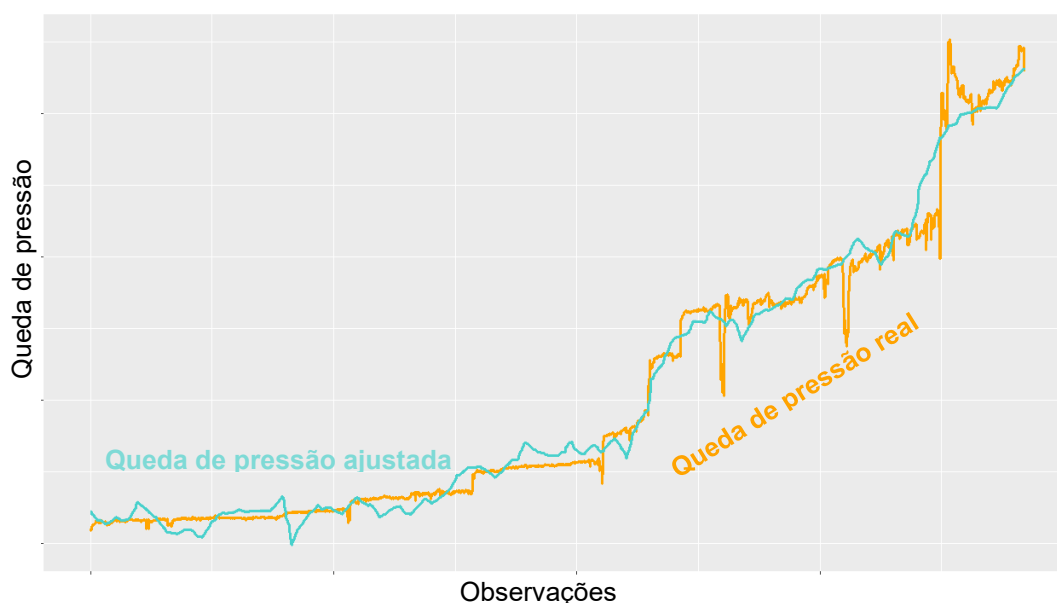


Figura 4.17 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 2º Ciclo considerando apenas contaminantes comuns aos três ciclos.

$$\Delta P = 0,22 + 4,17 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{azoto}} - 16,3 \cdot C_{\text{cinzas}} + 1,82 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{cloretos}} - 8,49 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{Hidro.diaromáticos}} - 5,82 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} + 3,82 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{magnésio}} - 6,99 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{níquel}} - 2,92 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{sódio}}$$

Equação 4.5

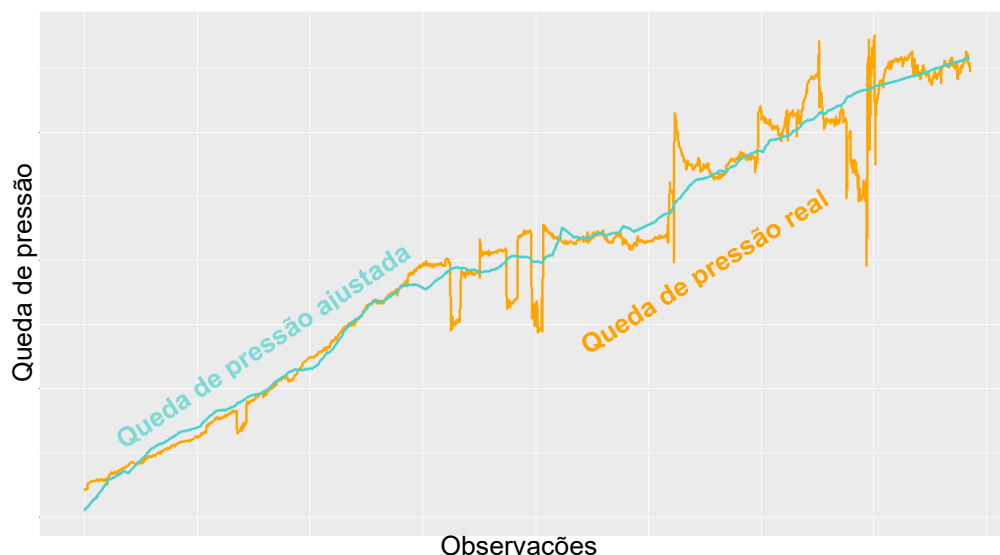


Figura 4.18 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo considerando apenas contaminantes comuns aos três ciclos.

$$\Delta P = 8,99 \cdot 10^{-2} + 1,20 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{azoto}} - 158 \cdot C_{\text{cinzas}} + 5,29 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{cloretos}} - 8,38 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{Hidro.diaromáticos}} - 1,88 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} - 4,19 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{magnésio}} + 6,44 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{níquel}} + 5,08 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{sódio}}$$

Equação 4.6

Na Tabela 4.7 encontram-se representados os contaminantes que contribuíram para o novo modelo por ordem decrescente de importância, assim como o respetivo erro relativo médio.

Tabela 4.7 - Contaminantes contabilizados no modelo de regressão linear multivariável onde o ΔP é uma função cumulativa e apenas se considerou os contaminantes comuns.

	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Contaminantes contabilizados no modelo	• Cinzas • Hidrocarbonetos diaromáticos • Magnésio • Níquel • Sódio • Azoto • Cloretos • Hidrocarbonetos monoaromáticos	• Magnésio • Cloretos • Azoto • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Sódio • Níquel • Hidrocarbonetos diaromáticos • Cinzas	• Níquel • Sódio • Cloretos • Azoto • Hidrocarbonetos diaromáticos • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Magnésio • Cinzas
Contaminantes não contabilizados no modelo	• Cálcio • Ferro • Enxofre • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e triaromáticos • Vanádio • Cobre		
Erro	5,98%	16,03%	7,30%

Comparando a Tabela 4.6 com a Tabela 4.7 observa-se que o erro relativo médio aumentou no modelo em que o número de variáveis de entrada foi reduzido, com exceção do 3º Ciclo. Tal facto indica que, variáveis que contribuíam significativamente para o primeiro modelo desenvolvido no 1º e 2º ciclos foram retiradas, como é o caso dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e o cálcio.

Observa-se ainda que, a contribuição dos contaminantes não é semelhante nos três ciclos, o que pode ser explicado pela grande diferença dos perfis da perda de carga.

Partindo para a segunda abordagem adotada, onde a concentração de contaminantes não é considerada uma variável cumulativa, mas introduziu-se um fator de tempo na equação linear. Os resultados obtidos estão demonstrados nas Figuras 4.19 à 4.21.

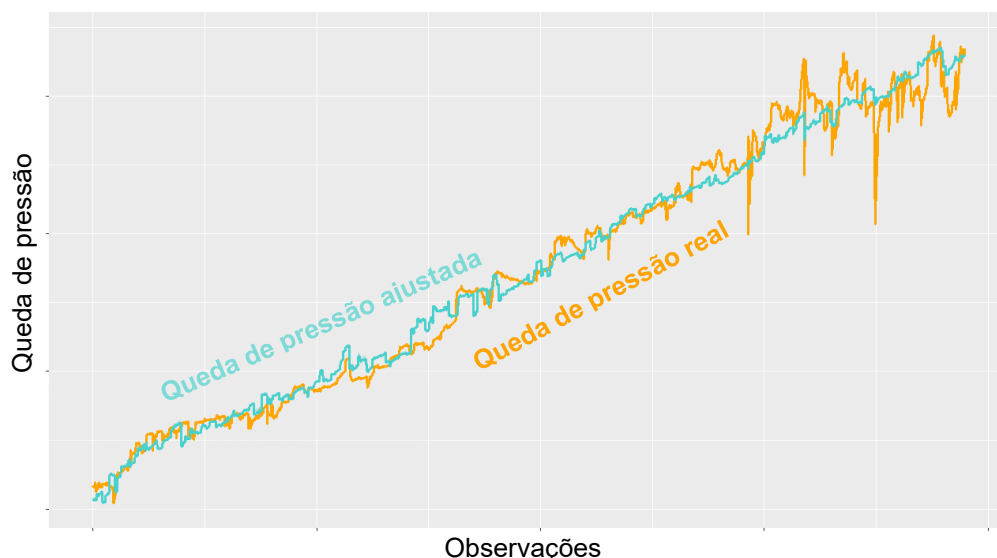


Figura 4.19 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 1º Ciclo considerando o fator tempo.

$$\Delta P = -0,52 - 4,18 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{azoto}} + 0,56 \cdot C_{\text{cálcio}} + 471 \cdot C_{\text{Hidro.aromáticos policíclicos}} - 458 \cdot C_{\text{Hidro.diaromáticos}} + 7,87 \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} - 471 \cdot C_{\text{Hidro.triaromáticos}} + 0,80 \cdot C_{\text{níquel}} - 0,70 \cdot C_{\text{vanádio}} + 4,45 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Tempo}$$

Equação 4.7

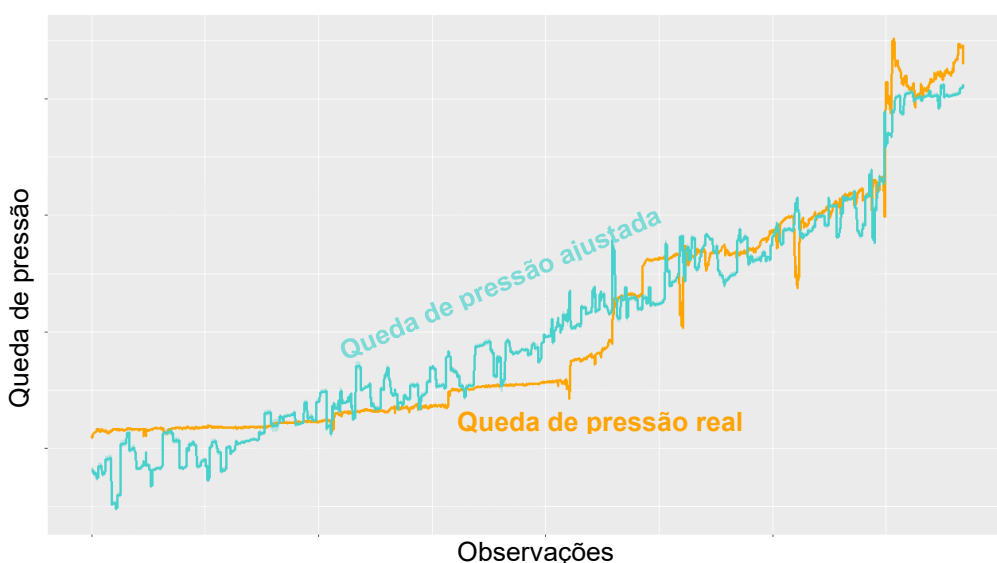


Figura 4.20 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 2º Ciclo considerando o fator tempo.

$$\Delta P = 2,23 + 1,20 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{azoto}} + 11,17 \cdot C_{\text{cálcio}} + 1,32 \cdot C_{\text{ferro}} - 6,67 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{cinzas}} - 3,45 \cdot C_{\text{cobre}} - 45,33 \cdot C_{\text{Hidro.diaromáticos}} - 20,27 \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} - 51,69 \cdot C_{\text{Hidro.triaromáticos}} + 1,91 \cdot C_{\text{sódio}} + 5,14 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Tempo}$$

Equação 4.8

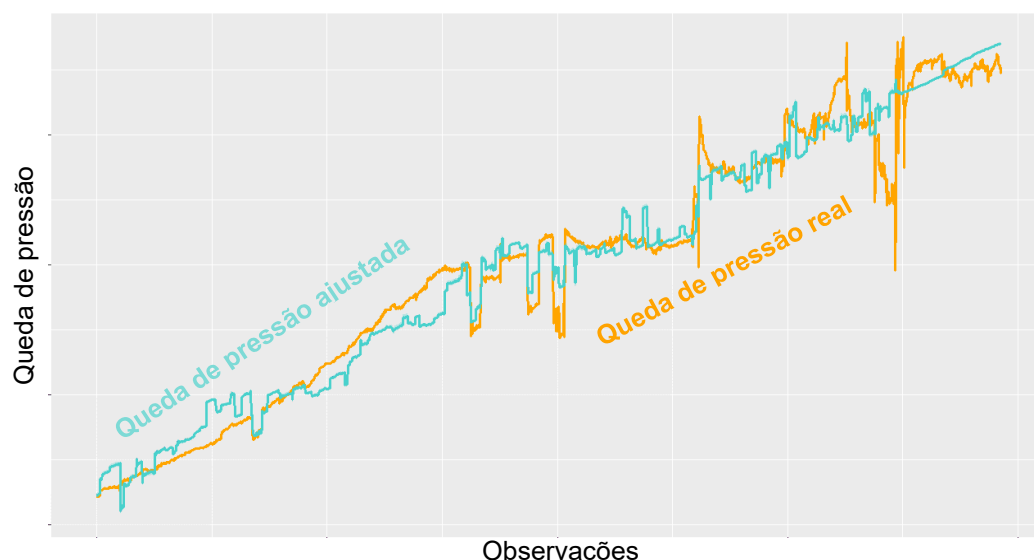


Figura 4.21 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo considerando o fator tempo.

$$\Delta P = -0,91 + 0,76 \cdot C_{\text{ferro}} + 2,60 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{cinzas}} + 9,02 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{cloretos}} - 42,51 \cdot C_{\text{Hidro.aromáticos policíclicos}} + 41,52 \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} + 2,93 \cdot C_{\text{níquel}} + 4,61 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Tempo}$$

Equação 4.9

Na Tabela **4.8** encontram-se representados os contaminantes contabilizados no modelo de cada ciclo por ordem decrescente de importância, assim como o respetivo erro relativo médio.

Quando comparado o modelo que considera os contaminantes de forma cumulativa com o que se teve em conta o fator de tempo, observa-se que o erro relativo médio é maior neste último cenário e que os contaminantes de interesse são distintos.

No 2º ciclo, é de salientar o distanciamento existente entre a curva de ΔP real e a estimada, o que provoca um valor elevado para o erro, 51%.

Neste caso, apenas existe um contaminante comum aos três ciclos, os hidrocarbonetos monoaromáticos. Por esta razão não se realizou uma segunda iteração do modelo como na abordagem anterior.

Tabela 4.8- Contaminantes contabilizados no modelo de regressão linear multivariável para cada ciclo considerando o fator tempo.

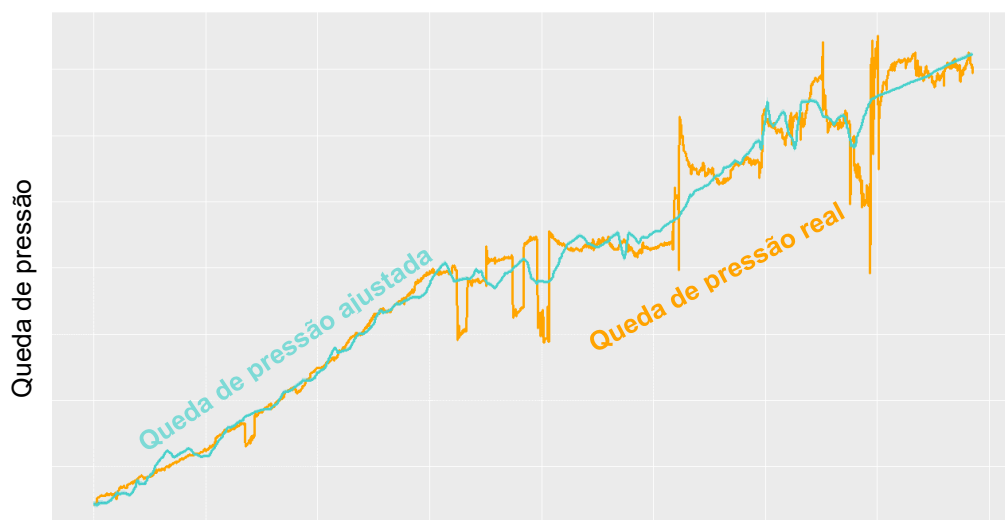
	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Contaminantes contabilizados no modelo	• Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Níquel • Cálcio • Tempo • Azoto • Vanádio • Hidrocarbonetos diaromáticos • Hidrocarbonetos triaromáticos	• Cálcio • Sódio • Ferro • Azoto • Tempo • Cobre • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Hidrocarbonetos diaromáticos • Hidrocarbonetos triaromáticos • Cinzas	• Cinzas • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Níquel • Ferro • Cloretos • Tempo • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
Contaminantes não contabilizados no modelo	• Ferro • Cobre • Enxofre • Cinzas • Cloretos • Magnésio • Sódio	• Enxofre • Cloretos • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos • Magnésio • Níquel • Vanádio	• Azoto • Cálcio • Enxofre • Cobre • Hidrocarbonetos triaromáticos e diaromáticos • Magnésio • Sódio • Vanádio
Erro	7,45%	50,51%	9,49%

No final de cada ciclo, quando o catalisador é descarregado, são realizadas análises laboratoriais para identificar os contaminantes presentes. Após esta análise, podem ser tomadas novas decisões que serão aplicadas nos ciclos seguintes. Mais concretamente, os contaminantes analisados durante o 3º e 4º ciclos diferem os ciclos anteriores. Com o objetivo de ter em consideração os novos contaminantes analisados (fósforo, alumínio, silício, potássio, manganês, chumbo, zinco e bário), um modelo que considera todos os contaminantes foi desenvolvido para o 3º e 4º ciclos.

Note-se que, como referido no **Capítulo 3.3.2**, o modelo pode sofrer várias iterações tendo em conta o valor do *p-value*.

Com base nestes novos dados, efetuou-se duas abordagens diferentes como anteriormente, uma onde se considerou que o ΔP é uma função dos contaminantes cumulativos e outra em que se teve em conta o tempo de ciclo.

Nas Figuras **4.22** e **4.23** observam-se o resultado para o 3º e 4º ciclos de catalisador, considerando a soma cumulativa dos contaminantes.

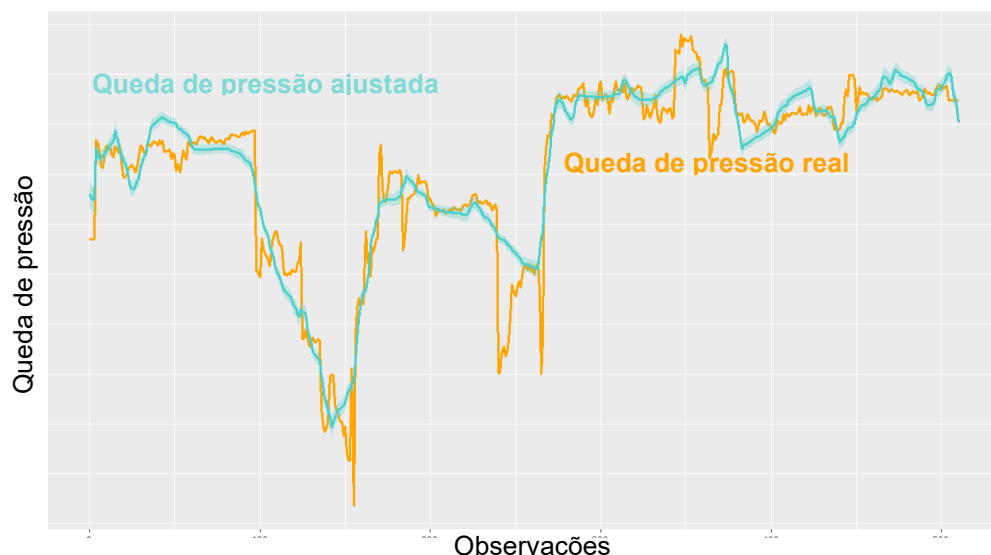


Observações

Figura 4.22 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo com o ΔP a ser uma função cumulativa das novas análises de contaminantes.

$$\begin{aligned} \Delta P = & 0,43 - 1,54 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{azoto}} - 4,41 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{cálcio}} - 6,57 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{ferro}} - 0,57 \cdot C_{\text{enxofre}} - \\ & 4,22 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{cloretos}} - 1,01 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{cobre}} - 7,65 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{Hidro.diaromáticos}} + 0,17 \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} + \\ & 1,55 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{níquel}} + 4,16 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{vanádio}} - 1,02 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{fósforo}} - 9,87 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{alúminio}} + \\ & 4,55 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{silício}} - 1,61 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{potássio}} + 6,62 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{manganês}} + 2,48 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{chumbo}} - \\ & 1,43 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{zinco}} + 7,81 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{bário}} \end{aligned}$$

Equação 4.10



Observações

Figura 4.23 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao início de 4º Ciclo com o ΔP a ser uma função cumulativa das novas análises de contaminantes.

$$\begin{aligned} \Delta P = & 0,33 + 7,82 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{cálcio}} - 3,34 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{ferro}} + 1,51 \cdot C_{\text{enxofre}} - 4,41 \cdot 10^2 \cdot C_{\text{cinzas}} - \\ & 1,01 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{cloretos}} - 0,17 \cdot C_{\text{cobre}} + 0,22 \cdot C_{\text{Hidro.aromáticos policíclicos}} - 0,28 \cdot C_{\text{Hidro.diaromáticos}} - \\ & 6,80 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} - 1,54 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{níquel}} - 1,41 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{vanádio}} - 7,45 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{fósforo}} + \\ & 1,14 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{alúminio}} - 3,37 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{silício}} + 2,44 \cdot 10^{-1} \cdot C_{\text{manganês}} - 1,32 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{bário}} \end{aligned}$$

Equação 4.11

Na Tabela 4.9 encontram-se representados os contaminantes contabilizados no modelo de cada ciclo por ordem decrescente de importância, assim como o respetivo erro relativo médio.

Tabela 4.9 - Contaminantes contabilizados no modelo de regressão linear multivariável para o 3º e 4º ciclos com o ΔP a ser uma função cumulativa das novas análises de contaminantes.

	3º Ciclo	4º Ciclo
Contaminantes contabilizados no modelo	• Hidrocarbonetos monoaromáticos • Bário • Manganês • Chumbo • Níquel • Vanádio • Silício • Azoto • Cloretos • Ferro • Alumínio • Cobre • Fósforo • Zinco • Potássio • Cálcio • Hidrocarbonetos diaromáticos • Enxofre	• Enxofre • Manganês • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos • Cálcio • Alumínio • Cloretos • Ferro • Silício • Fósforo • Bário • Vanádio • Níquel • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Cobre • Hidrocarbonetos diaromáticos • Cinzas
Contaminantes não contabilizados no modelo	• Cinzas • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e triaromáticos • Magnésio • Sódio	• Chumbo • Azoto • Zinco • Potássio • Hidrocarbonetos triaromáticos • Magnésio • Sódio
Erro	5,97 %	8,61%

Observa-se novamente pela Tabela 4.9 que os contaminantes de interesse e a sua contribuição é diferente em cada ciclo. Neste caso, esta diferença pode ser explicada pelo facto de que estamos a comparar os resultados de um ciclo completo (3º ciclo) com a apenas a parte inicial de outro (4º ciclo).

Relativamente à segunda abordagem realizada, onde o ΔP é uma função dos contaminantes com um fator de tempo, obteve-se os resultados demonstrados nas Figuras 2.24 e 2.25.

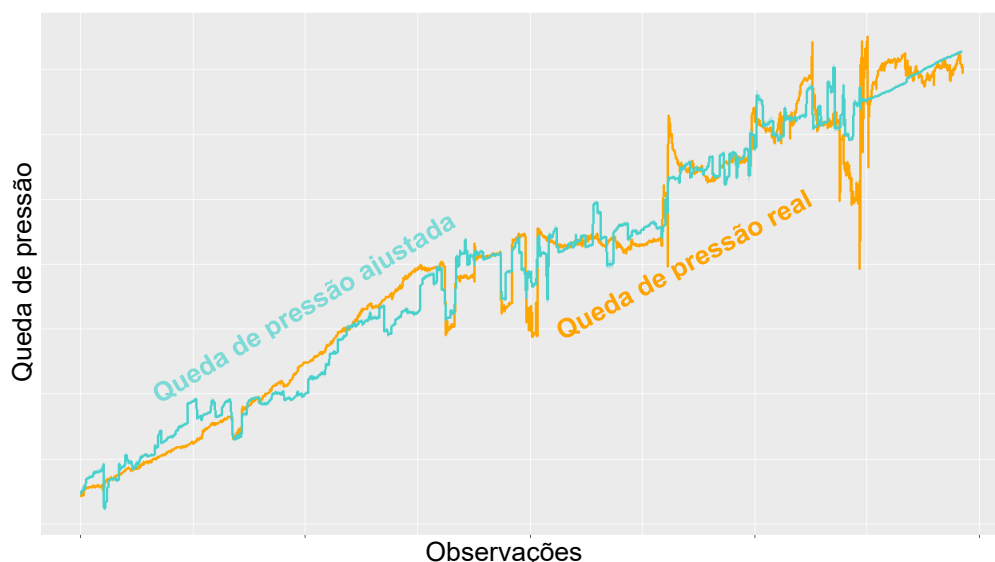


Figura 4.24 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo com o ΔP a ser uma função dos contaminantes e do tempo com as novas análises de contaminantes.

$$\Delta P = -0,98 + 6,87 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{azoto}} + 4,34 \cdot C_{\text{cálcio}} + 1,00 \cdot C_{\text{ferro}} + 53,60 \cdot C_{\text{enxofre}} + 2,54 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{cinzas}} + 5,81 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{cloretos}} + 0,58 \cdot C_{\text{cobre}} - 3,15 \cdot 10^2 \cdot C_{\text{Hidro.aromáticos policíclicos}} + 3,20 \cdot 10^2 \cdot C_{\text{Hidro.diaromáticos}} + 29 \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} + 2,83 \cdot 10^2 \cdot C_{\text{Hidro.triaromáticos}} + 2,00 \cdot C_{\text{níquel}} + 0,30 \cdot C_{\text{sódio}} - 0,77 \cdot C_{\text{vanádio}} + 0,26 \cdot C_{\text{fósforo}} - 1,03 \cdot C_{\text{alumínio}} - 0,16 \cdot C_{\text{silício}} - 1,35 \cdot C_{\text{potássio}} + 0,62 \cdot C_{\text{chumbo}} - 15,4 \cdot C_{\text{bário}} + 4,65 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Tempo}$$

Equação 4.12

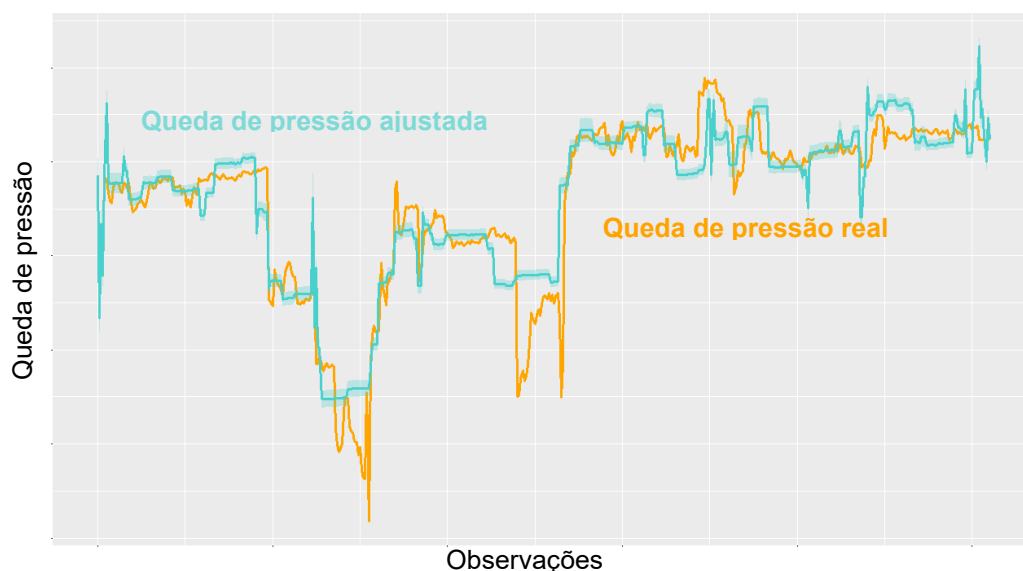


Figura 4.25 - Modelo de regressão linear multivariável aplicada ao 3º Ciclo com o ΔP a ser uma função dos contaminantes e do tempo com as novas análises de contaminantes.

$$\Delta P = -5,65 \cdot 10^{-2} + 2,86 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{azoto}} - 0,13 \cdot C_{\text{ferro}} - 24,5 \cdot C_{\text{enxofre}} + 8,16 \cdot 10^3 \cdot C_{\text{cinzas}} - 2,22 \cdot C_{\text{cobre}} - 6,40 \cdot C_{\text{Hidro.aromáticos policíclicos}} + 7,38 \cdot C_{\text{Hidro.diaromáticos}} + 8,77 \cdot C_{\text{Hidro.monoaromáticos}} + 0,90 \cdot C_{\text{magnésio}} - 0,49 \cdot C_{\text{sódio}} + 0,12 \cdot C_{\text{vanádio}} + 0,29 \cdot C_{\text{fósforo}} + 0,27 \cdot C_{\text{alumínio}} - 0,43 \cdot C_{\text{potássio}} - 0,82 \cdot C_{\text{chumbo}} + 0,48 \cdot C_{\text{zinco}} + 0,44 \cdot C_{\text{bário}} + 2,78 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Tempo}$$

Equação 4.13

Na Tabela **4.10** encontram-se representados os contaminantes contabilizados no modelo de cada ciclo por ordem decrescente de importância, assim como o respetivo erro relativo médio.

Tabela 4.10 - Contaminantes contabilizados no modelo de regressão linear multivariável para o 3º e 4º ciclos com o ΔP a ser uma função cumulativa das novas análises de contaminantes.

	3º Ciclo	4º Ciclo
Contaminantes contabilizados no modelo	• Cinzas • Hidrocarbonetos diaromáticos • Hidrocarbonetos triaromáticos • Enxofre • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Cálcio • Níquel • Ferro • Chumbo • Cobre • Sódio • Fósforo • Cloretos • Azoto • Tempo • Silício • Vanádio • Alumínio • Potássio • Bário • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	• Cinzas • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Hidrocarbonetos diaromáticos • Magnésio • Zinco • Bário • Fósforo • Alumínio • Vanádio • Azoto • Tempo • Ferro • Potássio • Sódio • Chumbo • Cobre • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos • Enxofre
Contaminantes não contabilizados no modelo	• Magnésio • Manganês • Zinco	• Hidrocarbonetos triaromáticos • Cálcio • Níquel • Cloretos • Silício • Manganês
Erro	8,48 %	10,68 %

Tal dito como anteriormente, o modelo que contabiliza o fator de tempo (Tabela **4.10**) apresenta um erro relativo médio superior ao que tem em consideração a acumulação da massa de contaminantes que entra no reator. Novamente, ainda se observa que os contaminantes que contribuem para cada modelo não são similares.

Assim, com base em todos os modelos desenvolvidos, afirma-se que cada ciclo apresenta contaminantes específicos que contribuem para o aumento da queda de pressão, estando estes relacionados principalmente com a qualidade da carga externa.

4.2.3.1. Contaminantes processados em cada ciclo

Esta secção tem como objetivo analisar a quantidade máxima de contaminantes processados nos diferentes ciclos e relacionar essa acumulação com a perda de carga.

Como descrito no **Capítulo 3.2.3.1**, inicialmente determinou-se a quantidade de contaminantes processados no HC em cada ciclo (Tabela **I.1 – Apêndice I**).

Por observação da Tabela **I.1**, nota-se que o ciclo que processou uma maior quantidade de contaminantes foi o 1º ciclo de catalisador, o que pode ser a razão para o facto deste ciclo ter tido uma duração inferior aos seguintes. Repara-se que a concentração de contaminantes vai diminuindo de ciclo para ciclo, o que poderá ser explicado por uma seleção de cargas de VGO com melhor qualidade e a diminuição da *mesh* do filtro que se encontra a montante da entrada do reator.

É de salientar ainda que análises a contaminantes como alumínio, potássio, manganês, fósforo, chumbo, silício, zinco e bário, só começaram a ser realizadas a partir do 3º ciclo de catalisador, consequência da deteção de valores acima do normal quando analisado o catalisador descarregado do 2º ciclo.

De seguida, analisou-se os contaminantes processados nos ciclos passados para um ΔP igual ao atingido pelo 4º ciclo no final de agosto de 2020 – 0,44 bar (Tabela **I.2 – Apêndice I**).

Através da Tabela **I.2**, constata-se que o 4º ciclo de catalisador processou uma maior quantidade de contaminantes, para o mesmo ΔP . No entanto, o mesmo ΔP foi atingido em momentos temporais diferentes, apresentando o 4º ciclo uma menor velocidade de crescimento da queda de pressão. Até ao momento, o 4º ciclo já processou mais carga que os ciclos anteriores, tendo processado 35 vezes mais quando comparado com o 3º ciclo, podendo justificar-se assim uma maior concentração de contaminantes processada.

Com base na quantidade de contaminantes processada nos ciclos passados e na duração dos ciclos, prevê-se que o 4º ciclo tenha uma duração superior à dos ciclos anteriores, tendo em conta a quantidade de contaminantes processada até ao momento.

Por último, de maneira a verificar a veracidade da concentração de contaminantes processada em cada ciclo, comparou-se esses valores com os resultados das análises laboratoriais ao catalisador descarregado no final do 2º e 3º ciclos (Tabela **I.3 – Apêndice I**).

Analisando a Tabela **I.3**, na maioria a massa de contaminantes processados ao longo do ciclo é superior à massa de contaminantes encontrada nas análises realizadas ao catalisador descarregado, pois nem todos os contaminantes que entram no reator ficam retidos no primeiro leito.

Relativamente ao ferro, que apresenta um valor elevado, este pode entrar com o caudal de alimentação na forma de ferro orgânico (naftenatos de ferro) ou produtos de corrosão. O ferro orgânico é reduzido no reator dando origem a sulfeto de ferro, e este último funciona como um catalisador na reação de formação e coque.

Em relação à massa de cloretos obtida no catalisador, nota-se que é apenas 1% da massa total de cloretos processada. Estes valores tão díspares podem ser facilmente justificados pelos aditivos adicionados. No entanto, o valor da massa de cloretos obtida no catalisador descarregado é elevado, 0,74% em peso no leito superior do catalisador, resultando num nível médio de 5 ppm de cloretos na alimentação fresca.

Os valores de sódio também se destacam pela negativa, sendo a fonte mais provável de sódio a sua presença na água arrastada com a alimentação fresca, dado que esta pode ser proveniente de VGO importados que constituem uma parte significativa da carga processada pela unidade. De salientar que, níveis elevados de sódio afetam a integridade mecânica do catalisador.

Quando os cloretos reagem com o sódio formando o cloreto de sódio aquoso, este pode formar produtos de corrosão que contribuem para o aumento do teor de ferro.

Outras espécies de contaminantes também detetadas são o vanádio e o níquel, 6,9 m/m% e 4,2 m/m%. O que resulta em valores inferiores a 1ppm na alimentação fresca, valores inferiores à faixa típica para a alimentação de VGO.

Partindo agora para a análise dos resultados obtidos para o 3º ciclo de catalisador demonstrados na Tabela **1.4** no **Apêndice I**.

Analisando a Tabela **1.4**, observa-se que a massa de contaminantes encontrada no catalisador descarregado é sempre inferior à quantidade processada, com exceção do ferro.

Tal como dito anteriormente, o ferro pode entrar no caudal de alimentação na forma de ferro orgânico ou produtos de corrosão. O ferro proveniente da degradação de equipamentos e resultante de processos corrosivos, surge em partículas muito finas devido à fragmentação que ocorre aquando da passagem por bombas no percurso Unidades/Armazenagem/Navios/Armazenagem/Unidades. Assim, justifica-se o facto de a massa de ferro obtida no catalisador descarregado ser superior à quantidade processada.

De referir a presença de fósforo, em concentração particularmente elevada, que poderá resultar da utilização de substâncias na proteção de equipamentos face a fenómenos de corrosão/acidez.

Contaminantes como o sódio, chumbo, potássio, cálcio e magnésio, também se observou quantidades superiores às estipuladas na carga, tendo-se obtido uma massa significativa destes no catalisador descarregado.

4.2.3.2. Previsão do 4ºCiclo de catalisador com base nos modelos de regressão linear multivariada

Após a análise de todos os modelos realizados anteriormente, verificou-se que cada ciclo apresenta um conjunto específico de contaminantes a contribuir para o modelo. No entanto, realizou-se de igual forma a previsão do 4º ciclo com todas as expressões matemáticas obtidas em cada modelo. Mas, observou-se que a única expressão matemática capaz de acompanhar o crescimento da queda de pressão é a correspondente ao modelo realizado para o 4º ciclo de catalisador em que se considera um fator de tempo juntamente com a massa de contaminantes a entrar no HC.

Assim, apenas se apresenta na Figura **2.26** uma representação gráfica deste modelo para uma previsão de dois meses após o dia 31 de agosto de 2020. Na Figura **2.27** é representada uma previsão do 4º ciclo num horizonte de dois anos.

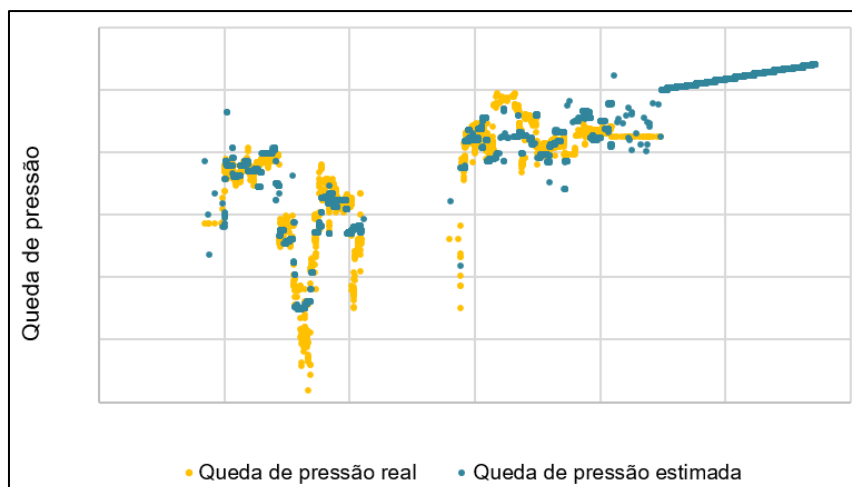


Figura 4.26 - Queda de pressão estimada para o 4º ciclo num horizonte de 2 meses.

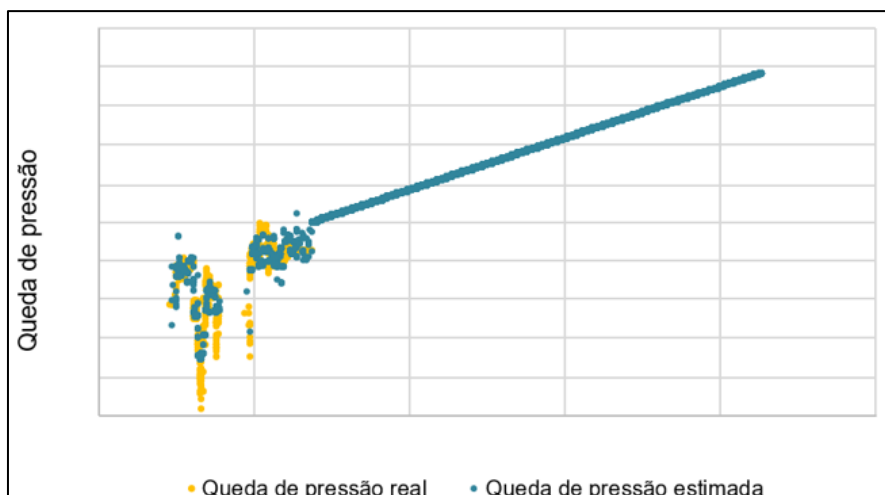


Figura 4.27 - Queda de pressão estimada para o 4º ciclo num horizonte de 2 anos.

Analisando os resultados obtidos (Figura 4.26 e 4.27), nota-se que ao final dos dois anos de ciclo de catalisador, se atinge um valor de queda de pressão aproximadamente 90% inferior aos obtidos nos ciclos anteriores, o que indica que o ΔP está a crescer com uma velocidade bastante inferior. Porém, esta velocidade de crescimento não será a mesma ao longo de todo o ciclo.

É de salientar que, a queda de pressão não irá crescer com a velocidade de crescimento apresentada na Figura 4.27 pois, esta velocidade foi obtida através do ajuste de regressão multivariada a uma fase inicial do 4º ciclo, ou seja, a matriz de dados considerados ainda apresenta uma dimensão muito baixa. Como a queda de pressão no início do 4º ciclo está a crescer com uma velocidade muito lenta, consequentemente a obtida para o ciclo todo também o é. Além disso, a perda de carga ainda atingirá a sua fase de crescimento exponencial, a qual não se observa na Figura 4.27.

Para estes modelos se ajustarem à realidade, devem ser re-treinados ao longo do tempo. No entanto, através de características da Indústria 4.0 podemos alimentar estes modelos *on-line* em tempo real.

4.2.4. Árvore de decisão

No que diz respeito ao algoritmo de *decision tree*, os resultados obtidos encontram-se da Figura 4.28 à 4.30.

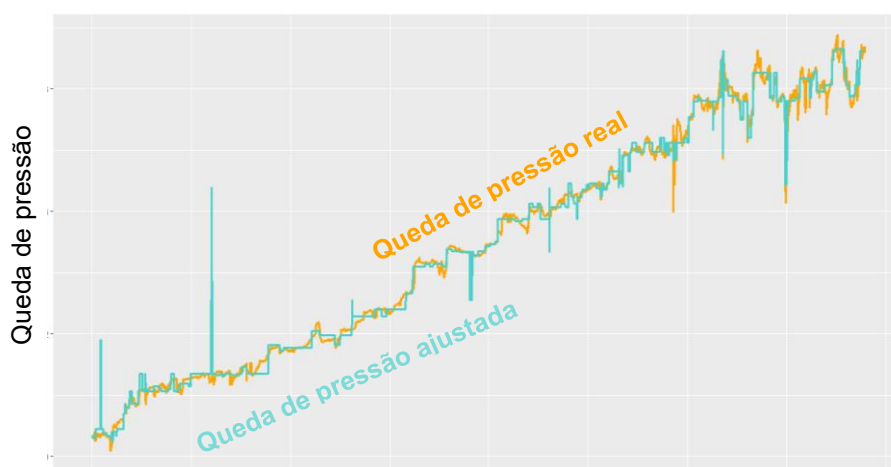


Figura 4.28 – Algoritmo de árvore de decisão aplicado ao 1º Ciclo.

Observações

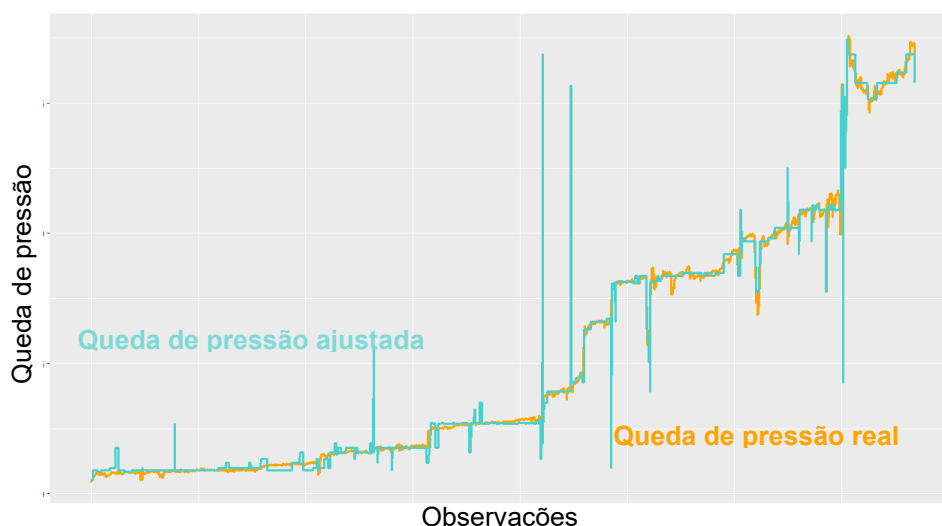


Figura 4.29 - Algoritmo de árvore de decisão aplicado ao 2º Ciclo.

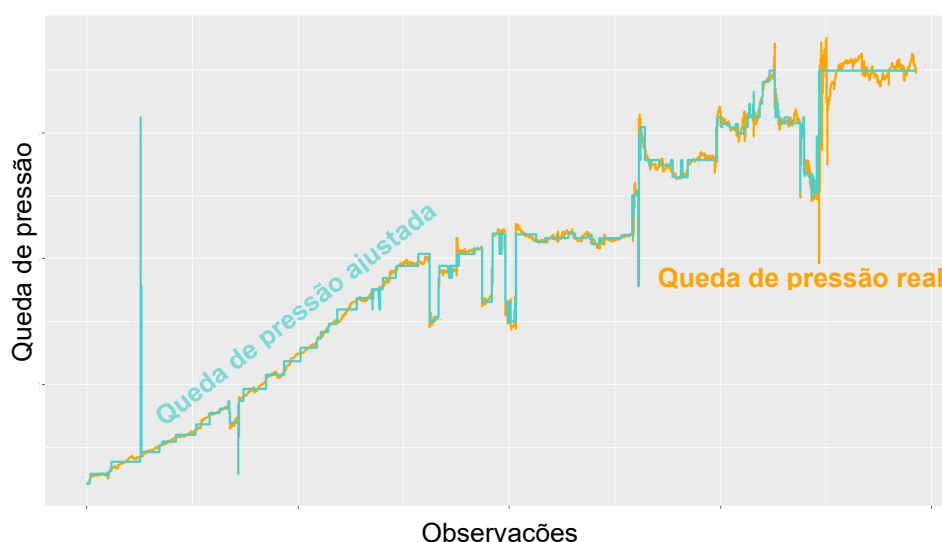


Figura 4.30 - Algoritmo de árvore de decisão aplicado ao 3º Ciclo.

Tabela 4.11 - Erro relativo médio associado ao algoritmo de árvore de decisão em cada ciclo.

	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Erro	4,26%	7,36%	2,47%

O modelo da árvore de decisão única teve como objetivo a previsão da queda de pressão com base nos contaminantes presentes na carga ao HC. Observa-se que o erro associado a cada ciclo é baixo, sempre inferior a 10%. Para esta abordagem não existe uma equação matemática que representa o modelo. Neste caso, a estrutura do modelo fica guardada no *software RStudio*. No entanto, como estes métodos se ajustam demasiado aos comportamentos treinados, não têm uma *performance* boa quando existe alterações repentinas de comportamento.

4.2.5. Random Forest

Nesta secção será executada a metodologia descrita no **Capítulo 3.2.5**, ou seja, os algoritmos de *random forest*. Para cada ciclo, o ajuste à queda de pressão está ilustrado nas Figuras **4.31** à **4.33**.

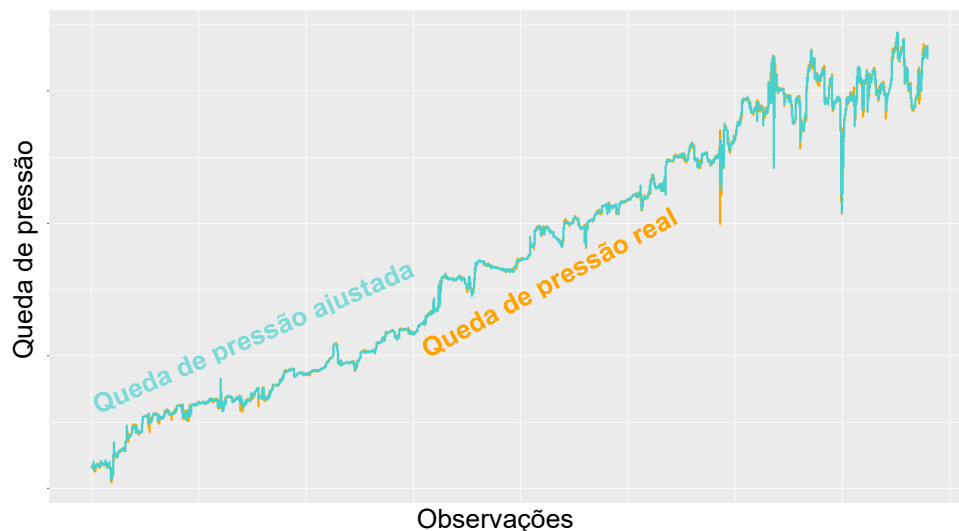


Figura 4.31 - Algoritmo de random forest aplicado ao 1º Ciclo.

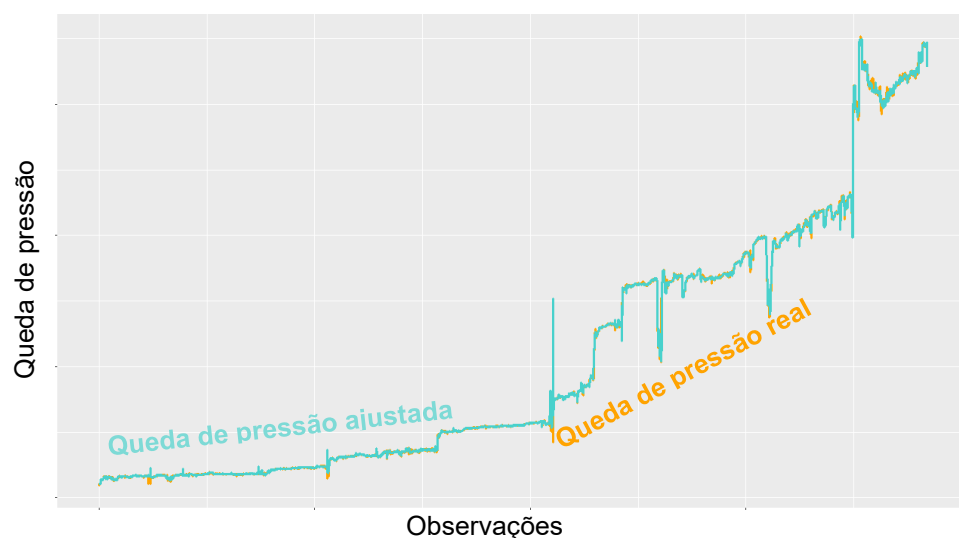


Figura 4.32 - Algoritmo de random forest aplicado ao 2º Ciclo.

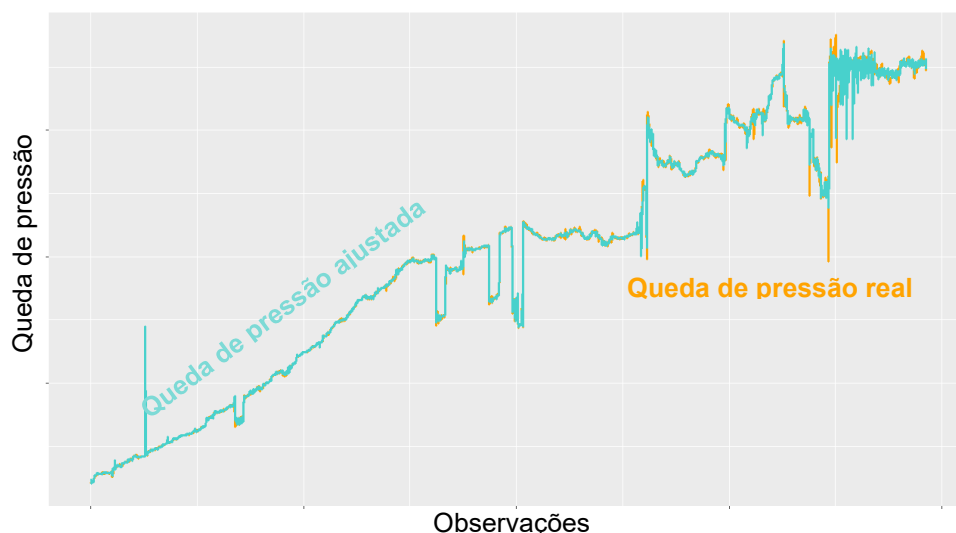


Figura 4.33 - Algoritmo de random forest aplicado ao 3º Ciclo.

Na Tabela **4.12** encontram-se representados os contaminantes por ordem decrescente de contribuição no modelo (representação gráfica no **Apêndice J**), assim como o respetivo erro relativo associado.

Tabela 4.12 – Ordem decrescente de contribuição dos contaminantes no modelo random forest em cada ciclo.

	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Contaminantes	• Hidrocarbonetos triaromáticos • Cobre • Cálcio • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Hidrocarbonetos diaromáticos • Níquel • Vanádio • Magnésio • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos • Azoto • Cinzas • Ferro • Enxofre • Cloretos • Sódio	• Hidrocarbonetos monoaromáticos • Azoto • Hidrocarbonetos triaromáticos • Hidrocarbonetos diaromáticos • Vanádio • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos • Níquel • Enxofre • Magnésio • Cloretos • Cobre • Cálcio • Ferro • Sódio • Cinzas	• Hidrocarbonetos diaromáticos • Níquel • Hidrocarbonetos triaromáticos • Cinzas • Cloretos • Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos • Cálcio • Hidrocarbonetos monoaromáticos • Magnésio • Enxofre • Cobre • Vanádio • Azoto • Sódio • Ferro
Erro	0,98%	1,35%	0,99%

Comparando os resultados obtidos pelo modelo *random forest* com os do modelo da árvore de decisão, observa-se que o erro associado ao algoritmo *random forest* é bem menor. Tal facto deve-se essencialmente ao algoritmo *random forest* considerar muitas árvores de decisão, enquanto que o da árvore de decisão apenas considera uma árvore (a mais precisa). Além disso, o *random forest* apresenta algumas vantagens comparativamente com o algoritmo da árvore de decisão, tais como: valores de alta precisão; permite a entrada de milhares de variáveis; é possível saber o peso de cada variável; e funciona muito bem mesmo com conjunto de dados desequilibrados. No entanto, apresenta a mesma desvantagem que o modelo da árvore de decisão, não é adequado para aplicar nas previsões de ciclos futuros porque se ajusta demasiado aos dados de treino.

4.2.6. Partial Least Squares

Como mencionado no **Capítulo 3.2.6**, os modelos matemáticos que demonstram a dependência das pressões parciais do VGO e Hidrogénio em função dos caudais, temperaturas e pressões dos mesmos foram obtidos através do *software* Tanagra pelo método *partial least squares*.

$$P_{parcial_{VGO}} = -3,32 + 8,03 \cdot 10^{-4} \cdot C_{VGO} + 9,82 \cdot 10^{-3} \cdot T_{VGO} - 1,91 \cdot 10^{-3} \cdot C_{H_2} + 1,77 \cdot 10^{-3} \cdot T_{H_2}$$

Equação 4.14

$$P_{parcial_{H_2}} = 168,32 - 8,03 \cdot 10^{-4} \cdot C_{VGO} - 9,82 \cdot 10^{-3} \cdot T_{VGO} + 1,91 \cdot 10^{-3} \cdot C_{H_2} - 1,77 \cdot 10^{-3} \cdot T_{H_2}$$

Equação 4.15

Sendo,

$P_{parcial_{VGO}}$ – Pressão parcial do VGO, bar,

$P_{parcial_{H_2}}$ – Pressão parcial do hidrogénio, bar,

C_{VGO} – Cauda de VGO, m³/h,

T_{VGO} – Temperatura do VGO, °C,

C_{H_2} – Caudal de hidrogénio, m³/h,

T_{H_2} – Temperatura do hidrogénio, °C.

As Equações **4.14** e **4.15** serão utilizadas no **Capítulo 4.3** para o cálculo da pressão parcial do VGO e do Hidrogénio para posteriormente se obter a velocidade de formação de coque ao longo de cada ciclo de catalisador.

4.3. Curva teórica da queda de pressão

De modo a determinar-se a queda de pressão teórica através da **Equação 3.2**, começou-se por calcular a expressão teórica que relaciona a densidade e viscosidade do VGO com a temperatura. Nas Figuras **4.34** e **4.35** observa-se graficamente a relação entre estas variáveis.

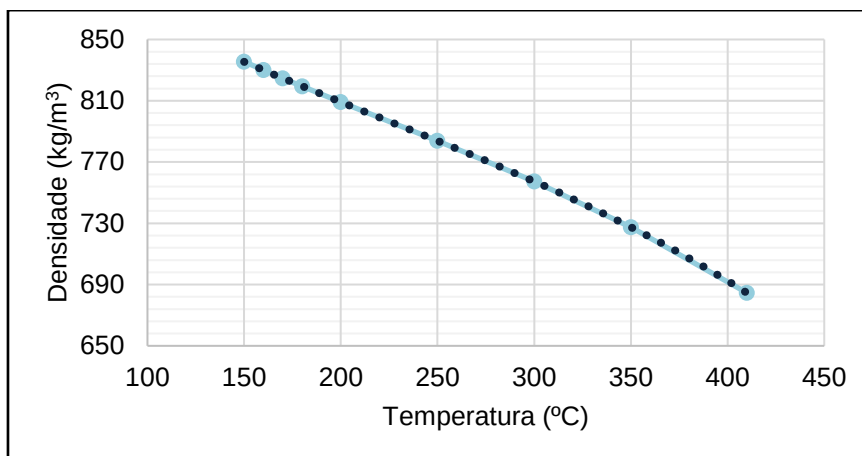


Figura 4.34 - Densidade do VGO em função da temperatura.

A expressão matemática de ajuste à curva representada na Figura 4.34, é uma equação polinomial de terceiro grau dada pela Equação 4.16.

$$\rho_{VGO} = -3 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,906 \cdot T + 939,72$$

Equação 4.16

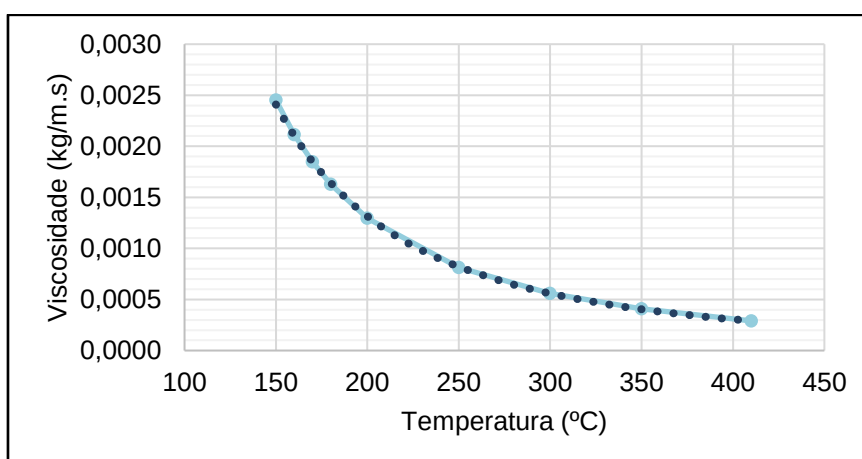


Figura 4.35 - Viscosidade do VGO em função da temperatura.

Relativamente à viscosidade do VGO, a expressão matemática que melhor se ajusta à curva representada na Figura 4.35 é uma equação polinomial (Equação 4.17).

$$\mu_{VGO} = 92571 \cdot T^{-2,107}$$

Equação 4.17

De seguida, através das expressões descritas no **Capítulo 2.2.3** e no **Capítulo 3.3** determinou-se os parâmetros de ajuste da curva da queda de pressão teórica à curva real (Tabela 4.16). As representações gráficas dos ajustes de cada ciclo encontram-se nas Figuras 4.36 à 4.38.

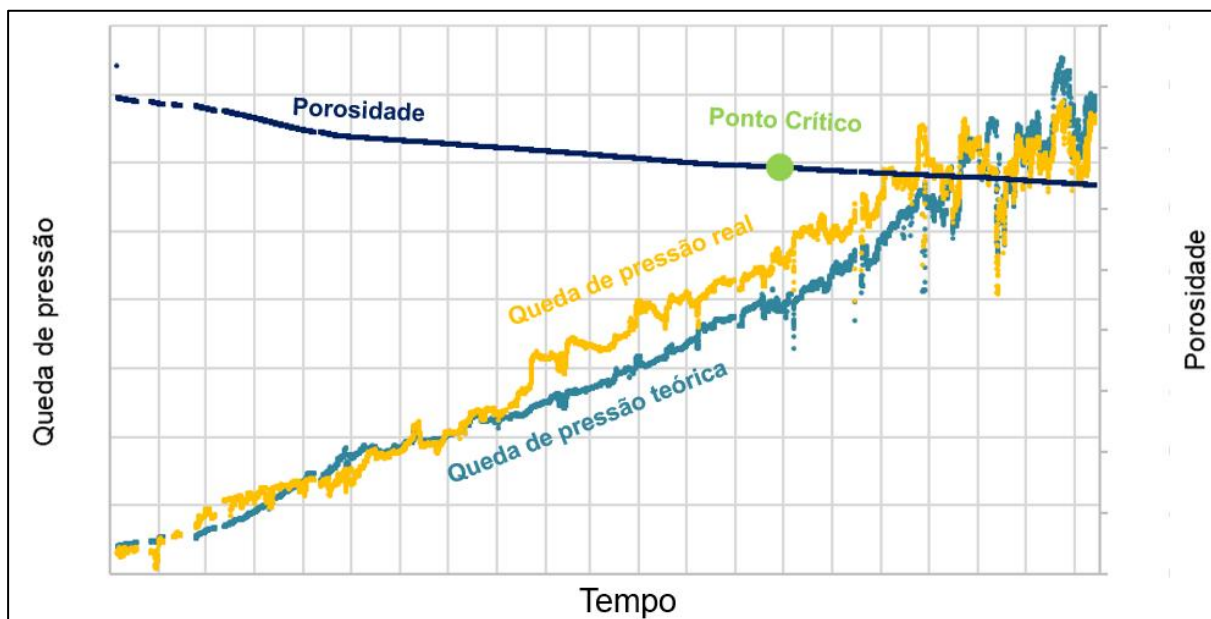


Figura 4.36 - Curva de ajuste da queda de pressão teórica à real do 1ºCiclo.

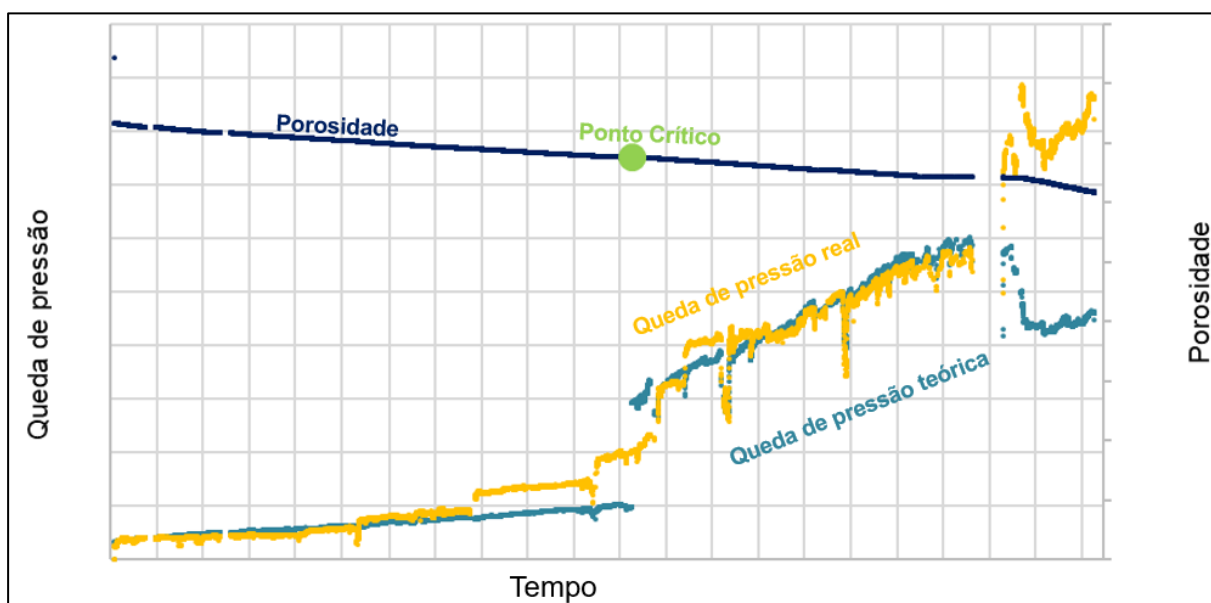


Figura 4.37 - Curva de ajuste da queda de pressão teórica à real do 2ºCiclo.

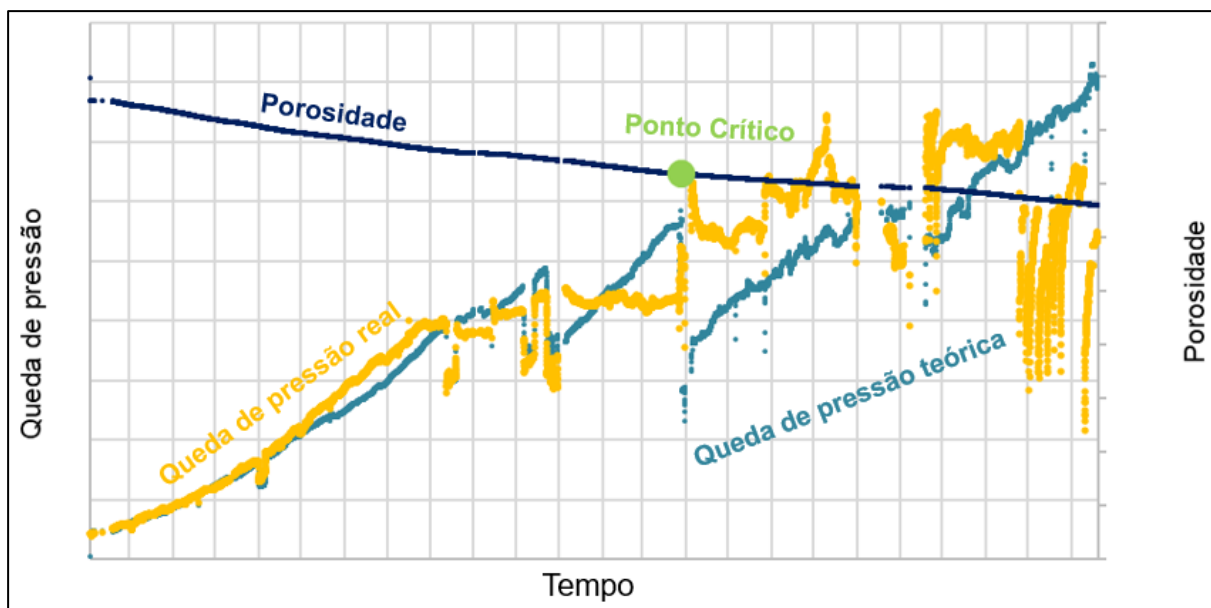


Figura 4.38 - Curva de ajuste da queda de pressão teórica à real do 3º Ciclo.

Tabela 4.13 - Parâmetros do modelo teórico ajustados pelo Solver do Excel.

	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
f_1	0,61	0,59	0,59
f_2	0,54	0,51	0,59
$r(p,f)$ (m)	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$
K'	8,73	16,66	5,79
K'''	$1 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-17}$
K''	66,17	41,03	71,39
A (h^{-1})	$6,25 \cdot 10^9$	$6,21 \cdot 10^9$	$4,11 \cdot 10^9$
E_a (J/mol)	99 481	95 503	94 881
K''''	0,085	0,066	0,076
C_{coque_0} (kg/m^3_{reator})	$8,57 \cdot 10^{-3}$	$9,57 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$
Erro relativo médio	12,52%	18,49%	14,35%

A Tabela 4.13 apresenta a estimativa dada pelo Solver do Excel dos parâmetros do modelo teórico.

Analisando a Tabela 4.13, salienta-se em primeiro lugar que o valor de um dado parâmetro nos diferentes ciclos encontra-se sempre na mesma ordem de grandeza, apenas com ligeiras variações.

Uma vez que o hidrogénio apresenta uma viscosidade e uma densidade inferiores às do VGO, quando misturados os dois componentes, a viscosidade e densidade da mistura são inferiores às do VGO [76]. Assim, determinou-se uma média ponderada da viscosidade e densidade da mistura, de maneira a perceber-se quais seriam os intervalos característicos do f_1 e f_2 . Tendo-se obtido que f_1 e f_2 pertencem ao intervalo de 0 a 0,6.

Relativamente ao raio das partículas de finos, este deve encontrar-se dentro do intervalo de 0,01 a 0,1 do raio das partículas de catalisador [76]. À entrada do reator, foi colocado um filtro que

retêm todas as partículas com raio superior a 14 milímetros e ainda algumas com raio entre 4 e 6 milímetros.

Para o cálculo do diâmetro das partículas de catalisador ao longo do tempo, utilizou-se uma equação específica para partículas esféricas. No entanto, as partículas de catalisador apresentam um formato diferente. Por isso, adicionou-se ao cálculo do diâmetro do catalisador um fator de ajuste de forma (K' – para o cálculo do diâmetro do catalisador na primeira parte do ciclo; K'' – para o cálculo do diâmetro do catalisador na segunda parte do ciclo). Assim, o valor destes dois fatores de ajuste de forma deve ser tal, que o diâmetro do catalisador obtido apresente a mesma ordem de grandeza que o diâmetro de catalisador inicial.

Em relação à constante K''' , esta representa um fator de ajuste da área superficial das partículas de finos ao longo do tempo. Ao longo do ciclo, as partículas de finos quase não alteram a sua área superficial, assim sendo é de esperar que esta constante tenha um valor relativamente baixo [76].

A constante A , é designada de fator pré-exponencial, e representa a frequência de colisões existente entre as moléculas de reagentes. Muitas vezes o fator pré-exponencial é descrito como independente da temperatura. No entanto, não o é, porque está relacionado com a colisão molecular, que é uma função da temperatura [77]. À medida que a temperatura aumenta, as moléculas movimentam-se com maior velocidade, logo a probabilidade de colidirem é maior, portanto, afeta a frequência de colisão, A . O valor deste fator deve situar-se entre 10^8 e 10^{18} h^{-1} [78].

A energia de ativação necessária para ocorrer a formação de coque depende de vários fatores, como a temperatura da reação e os componentes iniciais e intermediários. Visto que, tanto a temperatura da reação como os componentes variam ao longo do tempo, a energia de ativação para a formação de coque também sofre variações. Portanto, foi aplicado um fator de variação com o tempo à energia de ativação, K'''' . O valor de K'''' é relativamente baixo, pois a alteração da energia de ativação ao longo do tempo é praticamente insignificante. Relativamente ao valor da energia de ativação para a reação de coqueificação, esta encontra-se no intervalo de 90 e 100 KJ/mol [79].

No que se refere à concentração de coque inicialmente no reator, o valor pode ser desprezável, uma vez que o reator é sujeito a uma limpeza antes de se iniciar um novo ciclo. No entanto, com a utilização do reator, a concentração de coque inicial tende ser maior de ciclo para ciclo [80].

Na Tabela **K.1** em **Apêndice K** encontra-se uma caracterização de cada ciclo de catalisador. Observa-se que o 1º Ciclo de catalisador é o ciclo com menor duração, onde ocorre uma maior redução da porosidade, apesar do ponto crítico ser atingido bastante mais tarde comparativamente com os dois seguintes ciclos. No entanto não é o ciclo onde se atinge a maior concentração de coque.

Relativamente ao 2º e 3º ciclos de catalisador, apesar de apresentarem curvas de queda de pressão muito distintas, certos parâmetros que os caracterizam são muito semelhantes. Em ambos ocorreu a mesma redução da porosidade do leito, o ponto crítico foi atingido relativamente próximo, a concentração de coque no final é semelhante, e a energia de ativação necessária para ocorrer a formação de coque não varia mais de 1% entre os diferentes ciclos.

4.3.1. Previsão de ciclos passados com apenas uma parte inicial dos dados

Como descrito pela metodologia no **Capítulo 3.3.1**, a previsão dos ciclos passados foi realizada tendo por base o treinamento dos modelos aos dados iniciais com diferentes abordagens. Primeiro, o 1º ciclo foi previsto com apenas 30% dos dados iniciais (Figura **4.39**). De seguida, aumentou-se a base de dados da previsão para 40% e 50% dos dados iniciais, Figura **4.40** e **4.41**, respetivamente.

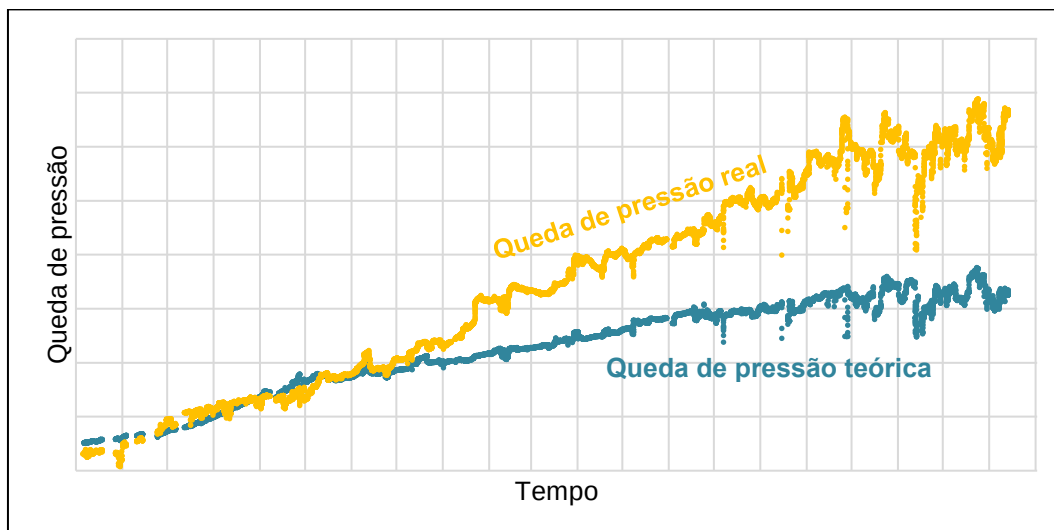


Figura 4.39 - Previsão do 1º ciclo com base em 30% dos dados iniciais.

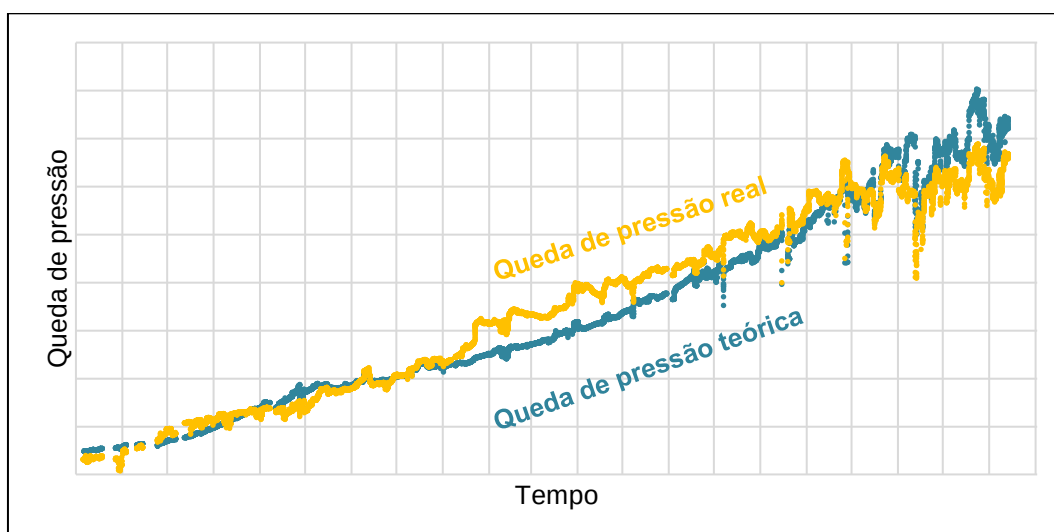


Figura 4.40 - Previsão do 1º ciclo com base em 40% dos dados iniciais.

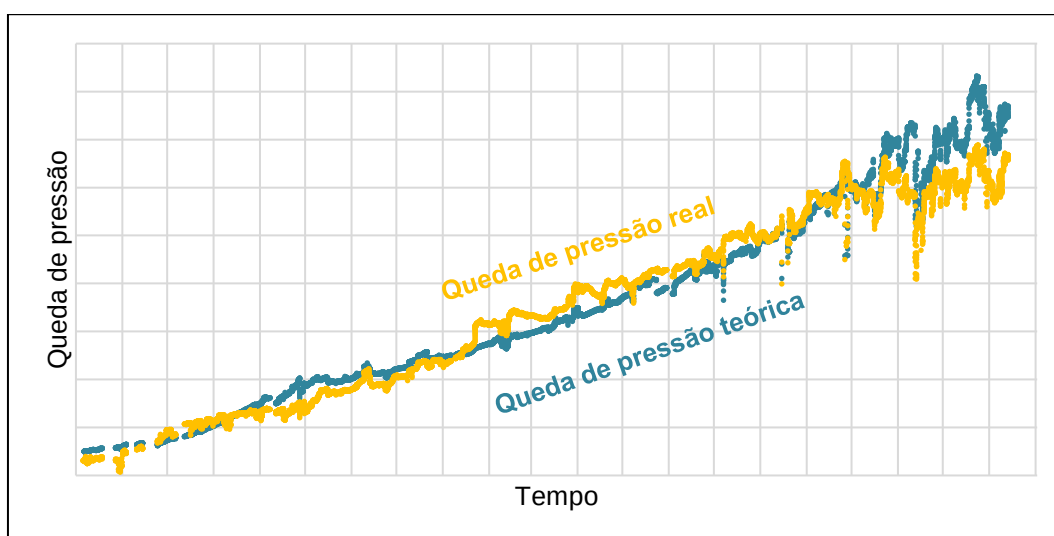


Figura 4.41 - Previsão do 1º ciclo com base em 50% dos dados iniciais.

Observando a Figura 4.39, nota-se que a previsão não apresenta uma boa precisão, tendo um erro relativo médio associado de 30 %. No entanto, quando a base de dados aumenta para 40% dos dados iniciais, obtêm-se um erro relativo médio de 13%, menos de metade do obtido anteriormente, o que indica que para se saber o comportamento do 1º ciclo de catalisador, basta recorrer-se a 40% dos dados iniciais.

Por fim, ainda se realizou uma última previsão com 50% dos dados, mas observou-se que o erro relativo médio diminuiu menos de 1% quando comparado com a previsão anterior.

De seguida, partiu-se para a análise do 2º ciclo de catalisador. Este ciclo apresenta um comportamento irregular, o que poderá ser explicado pelo grande número de eventos de indisponibilidade, como se verificará no **Capítulo 4.4**, então iniciou-se a previsão com 40% dos dados iniciais, seguidamente com 55% e 70%, Figura 4.42 à 4.44, respetivamente.

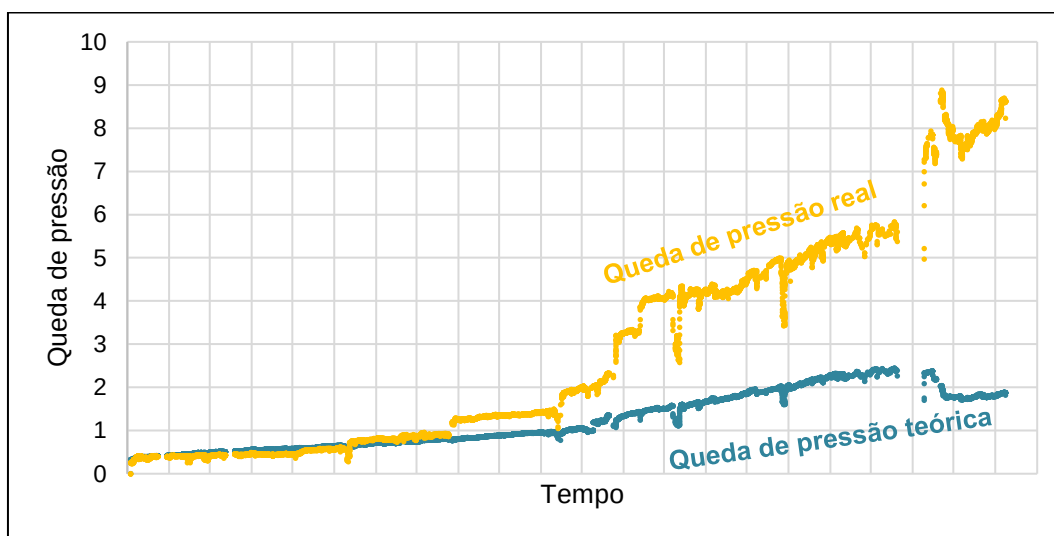


Figura 4.42 - Previsão do 2º ciclo com base em 40% dos dados iniciais.

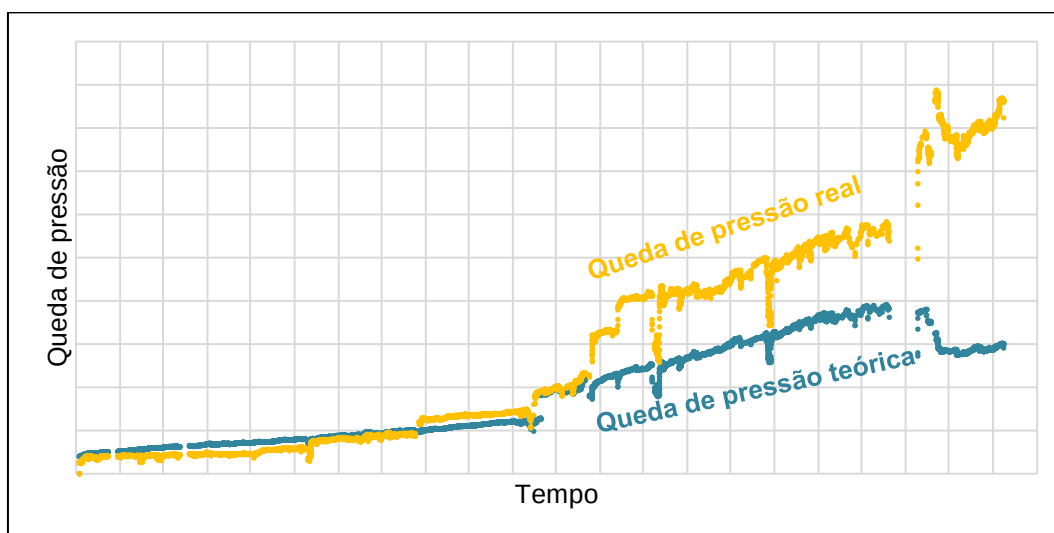


Figura 4.43 - Previsão do 2º ciclo com base em 55% dos dados iniciais.

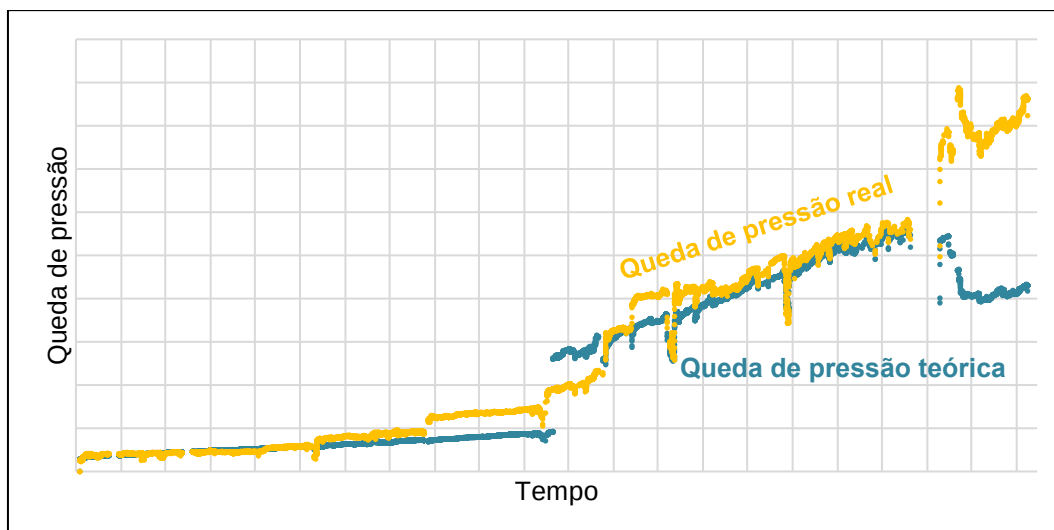


Figura 4.44 - Previsão do 2º ciclo com base em 70% dos dados iniciais.

Relativamente às previsões realizadas para o 2º ciclo, observa-se que nas duas primeiras a curva teórica da queda de pressão encontra-se bem distante da real, com um erro relativo médio de 39% e 32%, respetivamente. Contudo, quando a base de dados é aumentada para 70% dos dados iniciais, o erro relativo médio desce para 19%, o que se traduz na aproximação significativa das curvas como podemos observar na Figura 4.44.

Assim, concluiu-se que para se obter uma boa previsão do 2º ciclo, teria sido necessário atingir 70% do seu tempo. É de perceber que, este ciclo apresenta um comportamento instável do ΔP , várias subidas repentinas, o que afeta o ajuste da queda de pressão teórica.

Por fim, realizou-se também várias previsões para o 3º ciclo de catalisador, nas quais se iniciou com 40% dos dados iniciais, seguidamente com 50% e 60%, Figura 4.45 à 4.47, respetivamente.

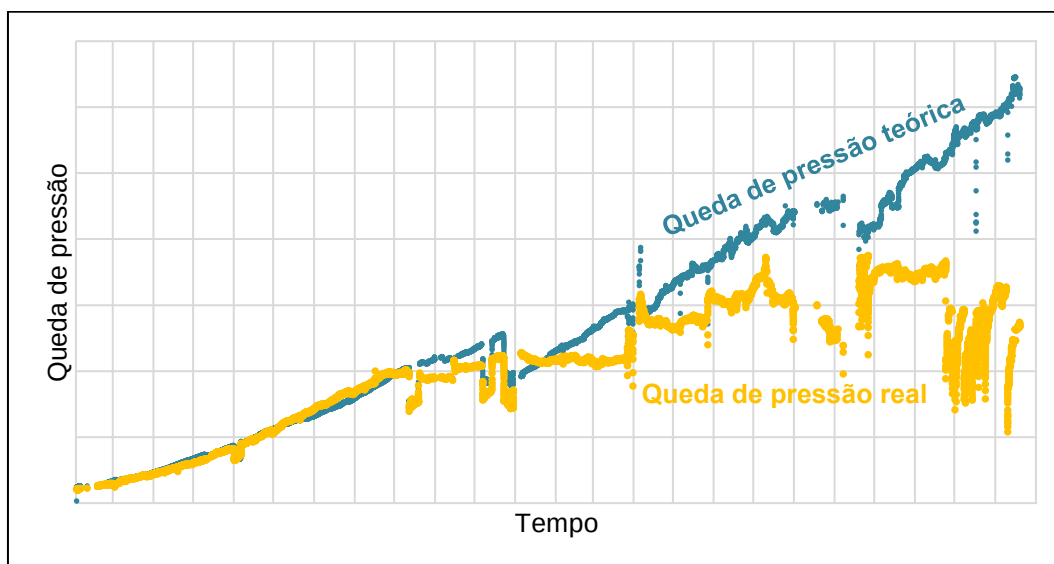


Figura 4.45 - Previsão do 3º ciclo com base em 40% dos dados iniciais.

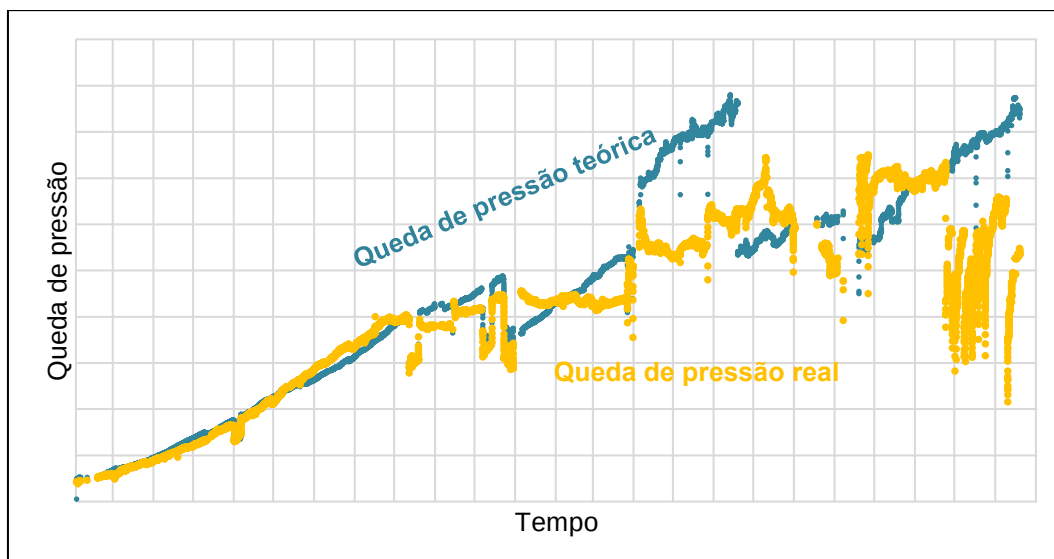


Figura 4.46 - Previsão do 3º ciclo com base em 50% dos dados iniciais.

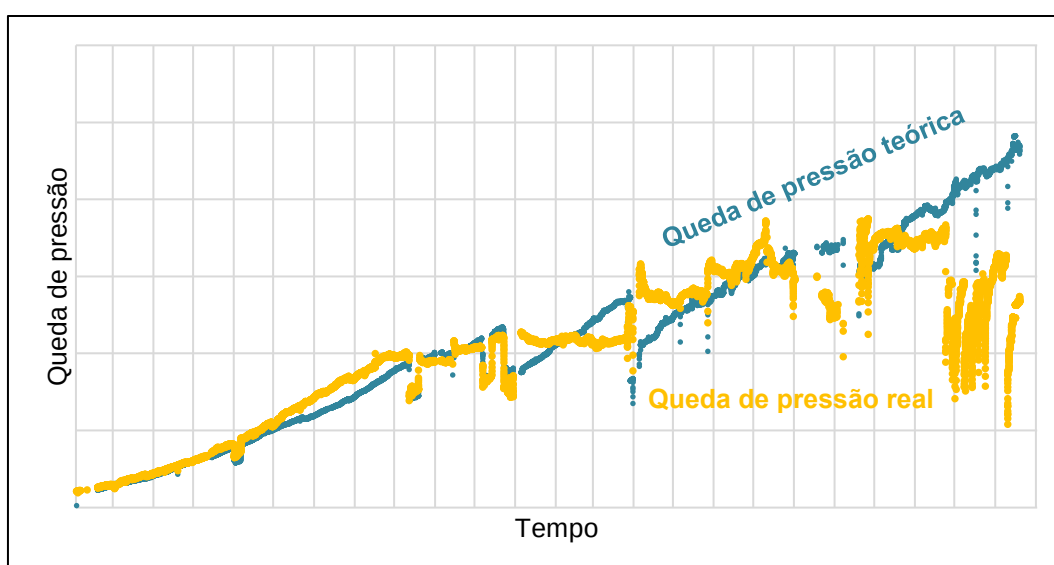


Figura 4.47 - Previsão do 3º ciclo com base em 60% dos dados iniciais.

Analisando as previsões do 3º ciclo de catalisador, nota-se que as duas primeiras não apresentam um bom ajuste, principalmente na parte final do ciclo, devido ao facto de que o ponto crítico deste ciclo ser atingido a 60% do tempo total. No entanto, na última previsão em que se utiliza 60% dos dados iniciais e o ponto crítico já se encontra incluído, o erro relativo médio obtido é o menor erro dos três ajustes realizados a este ciclo e corresponde a um erro de 15%.

Assim sendo, para se obter uma boa previsão do 3º ciclo de catalisador seria necessário incluir nos dados o ponto crítico, uma vez que este ciclo apresenta um comportamento muito distinto entre as duas fases, a anterior e a posterior ao ponto crítico.

4.3.2. Previsão do 4º ciclo com base na curva teórica da queda de pressão

Tal como descrito no **Capítulo 4.3.2**, iniciou-se a análise por ajustar a curva teórica da queda de pressão à curva real (Figura 4.48) obtida no 4º ciclo.

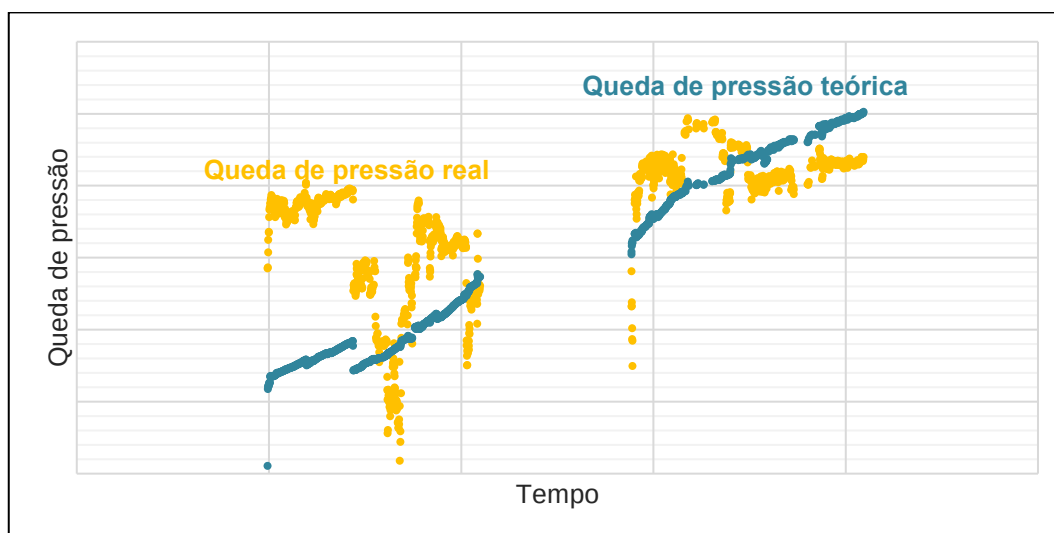


Figura 4.48 - Ajuste da queda e pressão teórica à fase inicial do 4º ciclo.

Tabela 4.14 - Parâmetros do modelo teórico ajustados pelo Solver para o início do 4º ciclo de catalisador.

	4º Ciclo
f_1	0,63
f_2	0,61
$r(p,f)$ (m)	$2,32 \cdot 10^{-5}$
K'	11,66
K'''	$1 \cdot 10^{-17}$
K''	76,39
A (h^{-1})	$9,07 \cdot 10^9$
E_a (J/mol)	95 182
K''''	0,085
C^{coque}_0 (kg/m^3_{reator})	$1,41 \cdot 10^{-2}$
Erro relativo médio	29,96%

Comparando a Tabela 4.14 com a Tabela 4.13, nota-se que o valor dos parâmetros obtidos para o início do 4º ciclo não se distancia dos valores alcançados para os ciclos anteriores, apesar do erro associado a este último ciclo ser elevado.

Posto isto, realizou-se a previsão do 4º ciclo de catalisador no horizonte de dois meses (Figura 4.49) com base nos parâmetros apresentados na Tabela 4.14.

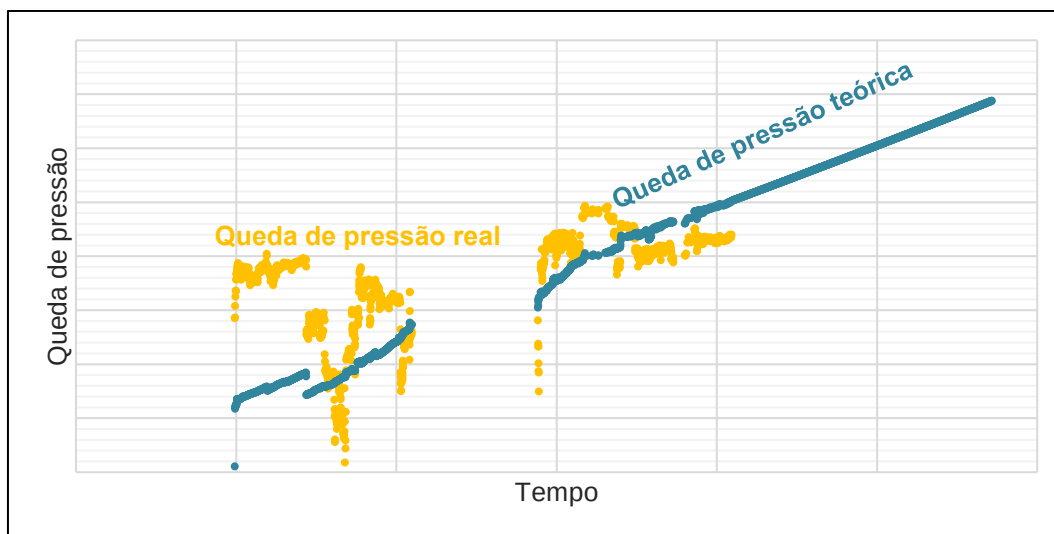


Figura 4.49 - Previsão do 4º ciclo num horizonte de 2 meses.

Aplicando o mesmo raciocínio que anteriormente, mas agora num horizonte de 2,5 anos, obteve-se a Figura 4.50.

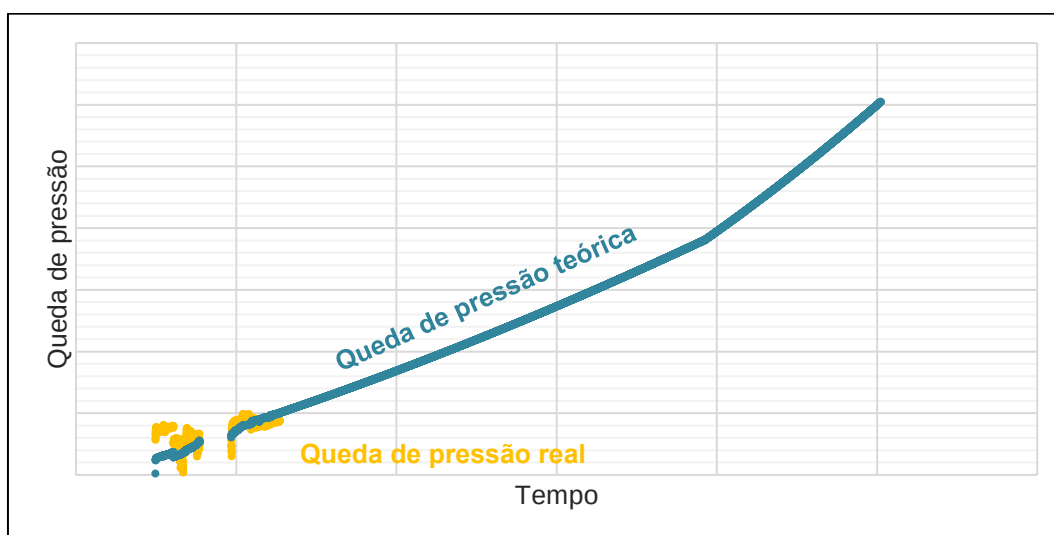


Figura 4.50 - Previsão do 4º ciclo num horizonte de 2,5 anos.

Pela Figura 4.50 observa-se que o ΔP do 4º ciclo de catalisador no final de 2,5 anos é bastante inferior ao valor atingido na fase final dos ciclos anteriormente ocorridos, tendo atingido o ponto crítico a 75% do tempo de ciclo. É de referir que a previsão apresenta uma velocidade de crescimento de ΔP inferior aos ciclos passados, e que esta velocidade pode ser alterada a qualquer momento devido à possibilidade de ocorrência de eventos de indisponibilidade, como se contatará mais à frente no **Capítulo 4.4**.

4.4. Eventos de indisponibilidade

Esta secção analisará o impacto dos eventos de indisponibilidade no aumento abruito da perda de carga, de acordo com o descrito no **Capítulo 3.4**. As Tabelas L.1 e L.2 no **Apêndice L** apresentam

a informação de todos os arranques após ter ocorrido um evento de indisponibilidade de acordo com o tipo de evento.

Com a análise da Tabela **L.1**, concluiu-se que apenas se pode comparar declives e degraus de ΔP ($\Delta P_{\text{depois da paragem}} - \Delta P_{\text{antes da paragem}}$) que estejam com um ΔP antes da paragem próximo.

Comparando assim arranques onde o ΔP é semelhante, constata-se que quanto mais rápido é o arranque da unidade maior será o degrau de ΔP . Como por exemplo, comparando o 7º evento com o 8º evento, onde o ΔP antes da paragem era 1,28 e 1,89, respetivamente, nota-se que o arranque do 8º evento foi 20% mais rápido, o que se refletiu num degrau 45% superior ao 7º evento. O mesmo se observa quando equiparamos o 10º evento com o 16º evento, ou o 17º evento com o 18º evento.

Relativamente aos eventos de *slowdown*, Tabela **L.2**, nota-se que não existe nenhuma correlação entre os declives de estabilização da unidade para as condições normais e o degrau de ΔP . Tal facto era esperado, pois neste tipo de eventos a unidade encontra-se controlada, não ocorre nenhuma redução brusca de qualquer variável. Observa-se ainda que os degraus de ΔP nos eventos de *slowdown* são relativamente próximos entre si, com exceção do 14º evento, que pode ser explicado pela rápida velocidade de crescimento do ΔP enquanto a unidade funcionava com baixos caudais.

Salienta-se ainda, para o facto de que nos eventos de *upset* existe a paragem total da unidade e o caudal da carga passa a ser zero antes do arranque. Por esta razão, utilizou-se a denominação de declive de arranque na Tabela **L.1**. Contrariamente, nos eventos de *slowdown* não existe a paragem da unidade, existindo apenas a redução do caudal da carga. Por esta razão, adotou-se a denominação de declive de estabilização na Tabela **L.2**.

4.4.1. Ajuste da queda de pressão teórica aos eventos de *upset*

A Equação **3.2** foi aplicada aos eventos de *upset*, com o objetivo de determinar os parâmetros de ajuste em cada evento e relacioná-los.

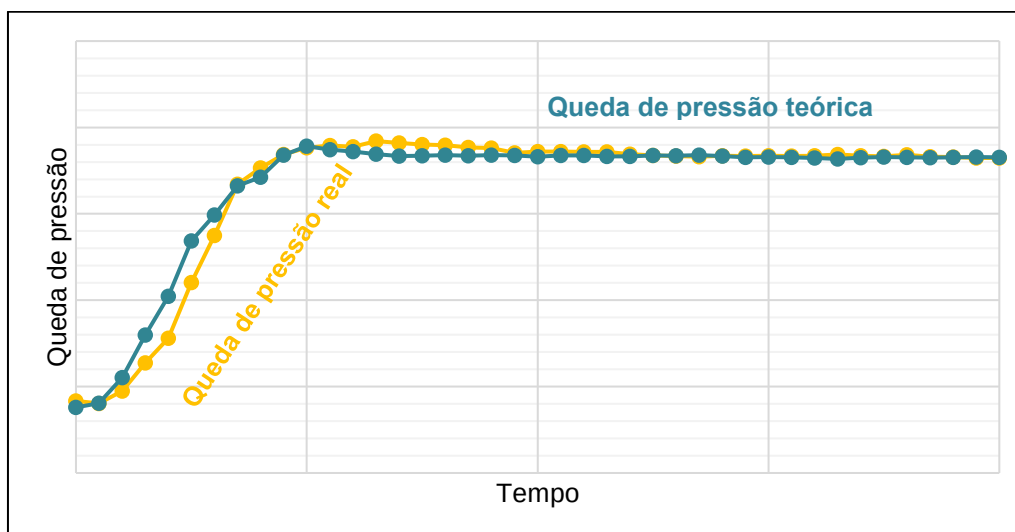


Figura 4.51 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 2º Evento.

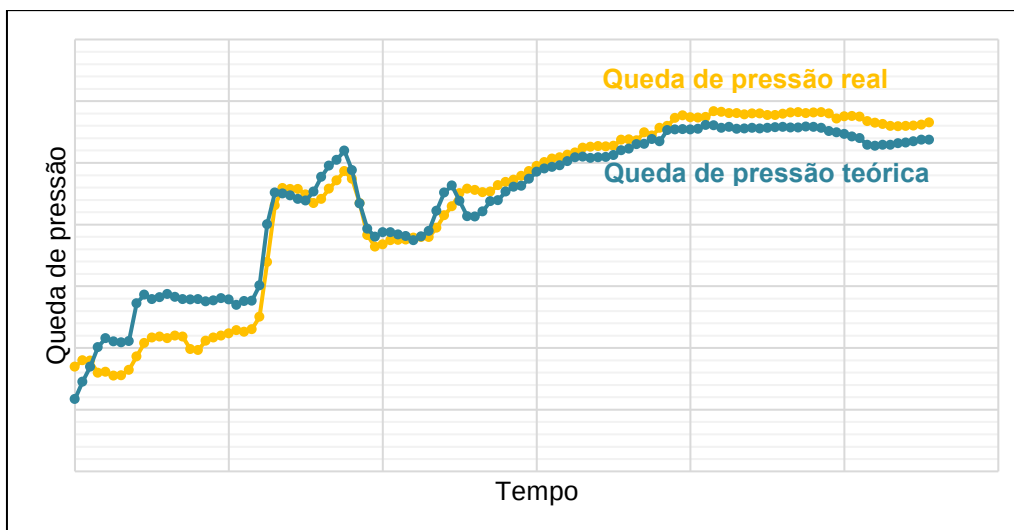


Figura 4.52 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 5º Evento.

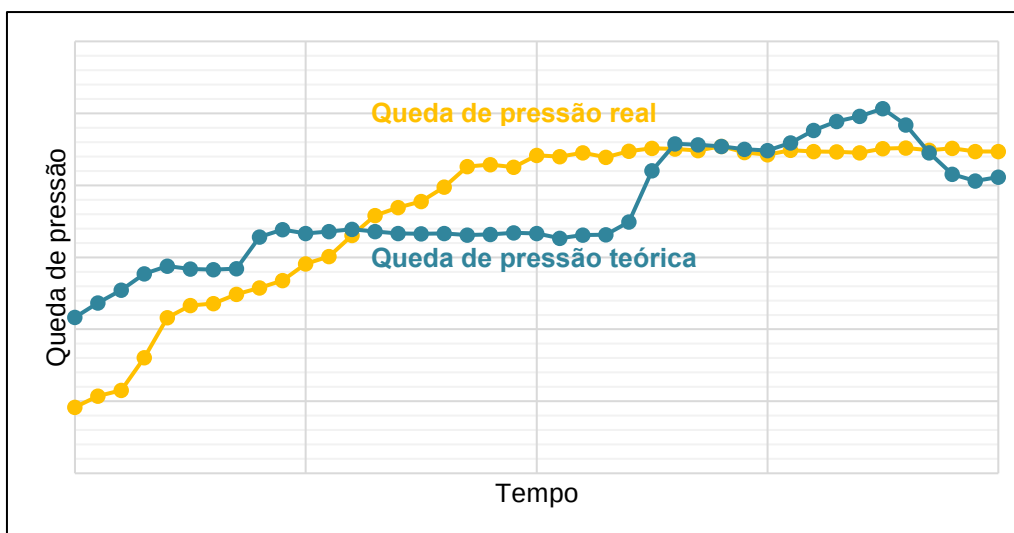


Figura 4.53 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 6º Evento.

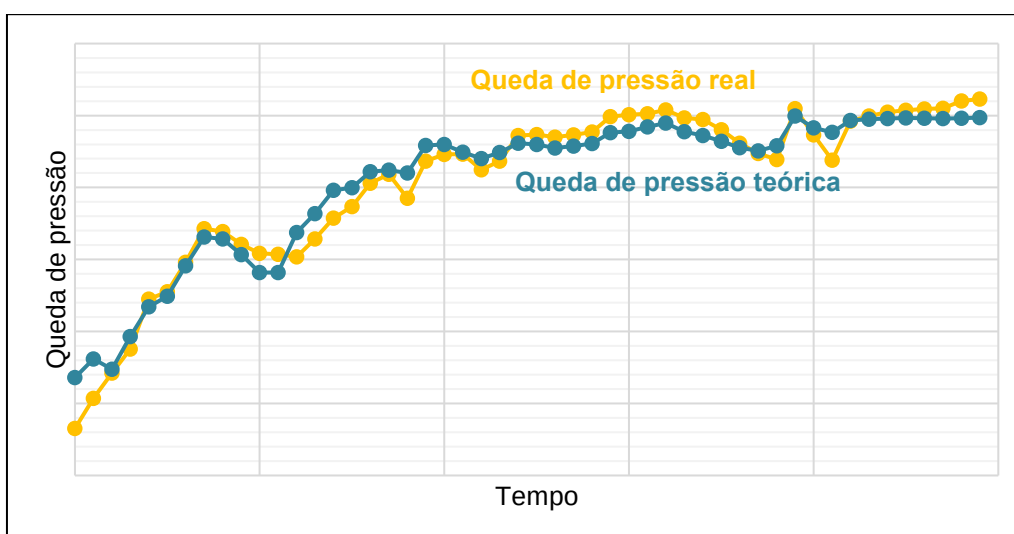


Figura 4.54 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 7º Evento.

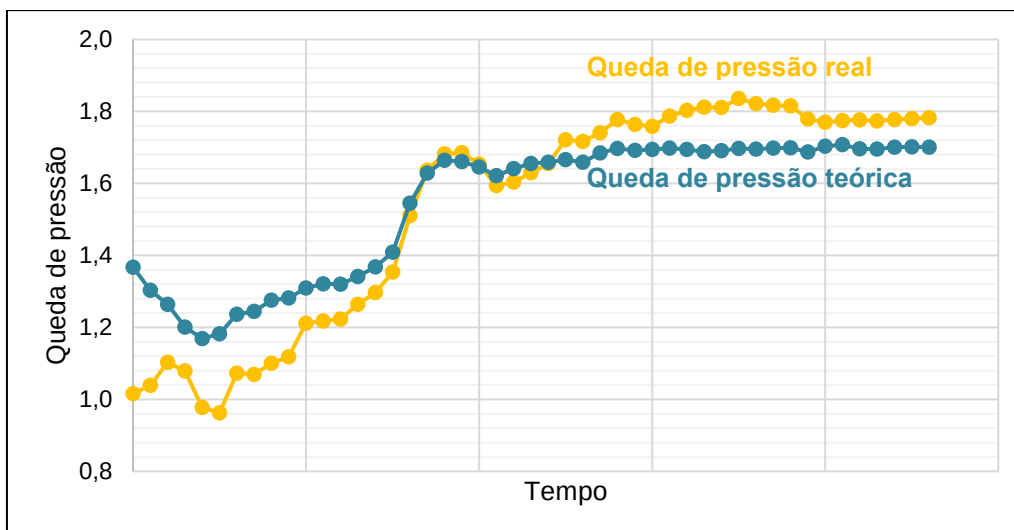


Figura 4.55 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 8º Evento.

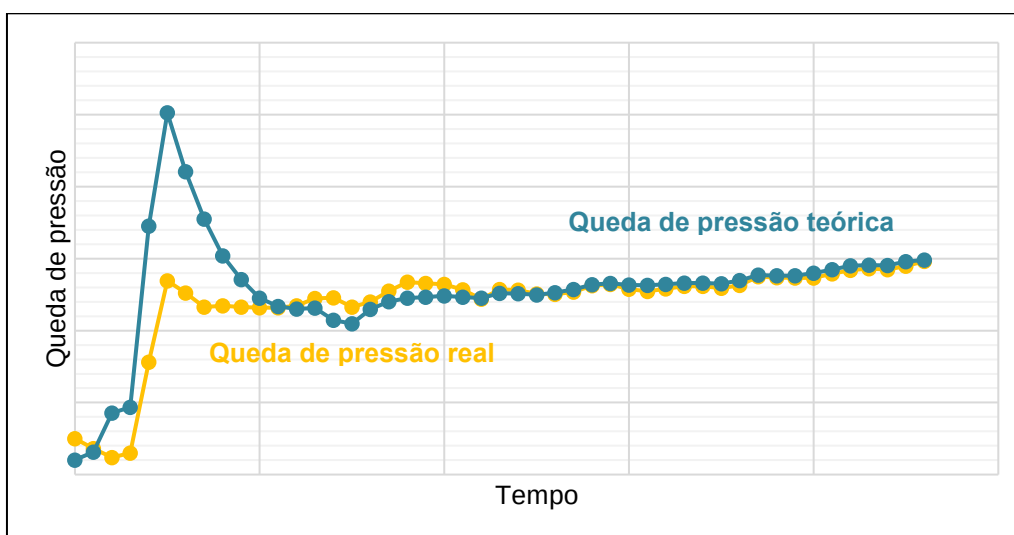


Figura 4.56 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 9º Evento.

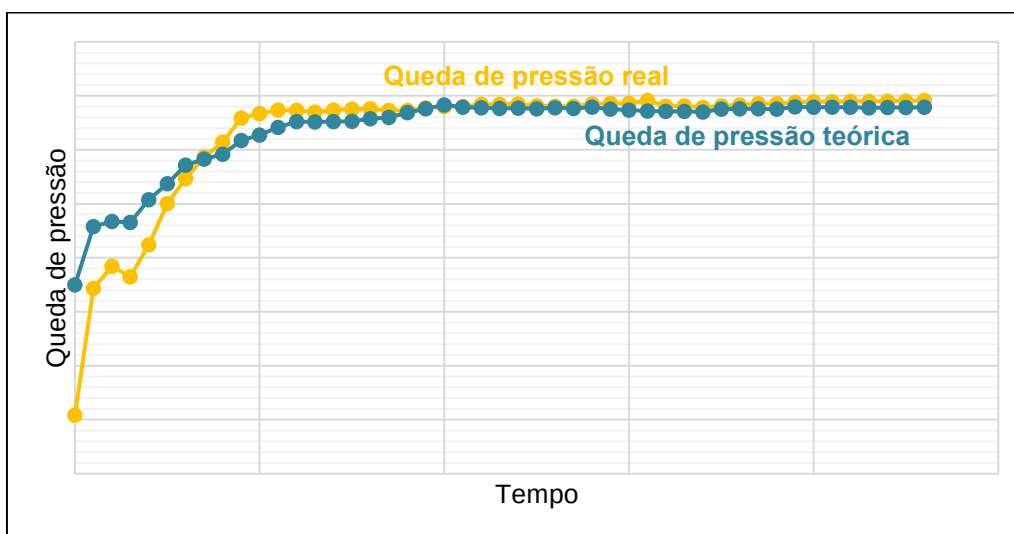


Figura 4.57 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 10º Evento.

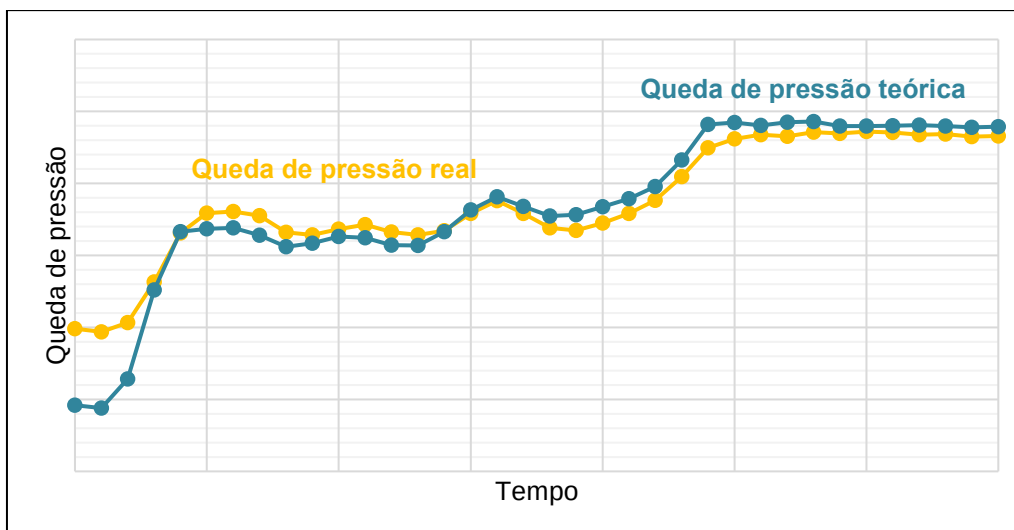


Figura 4.58 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 16º Evento.

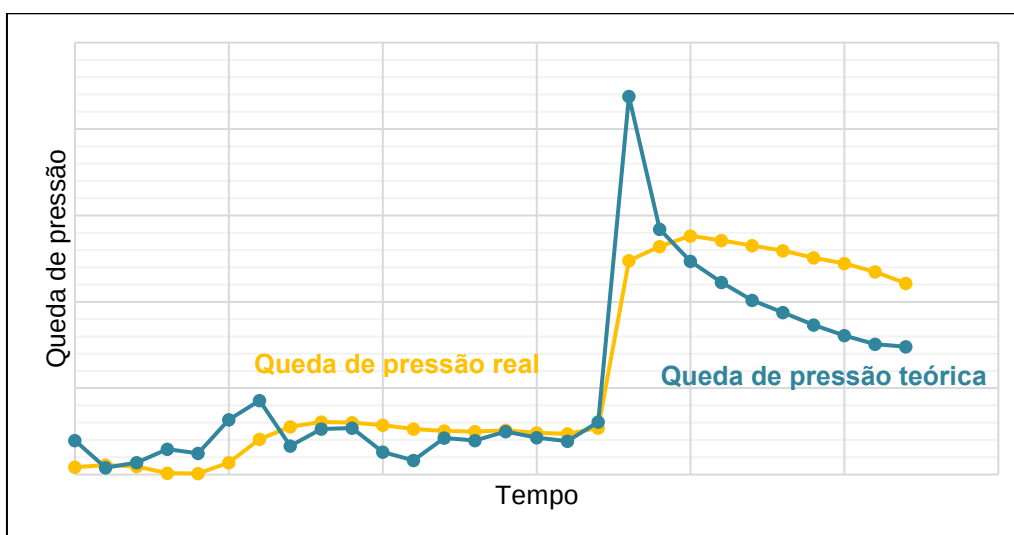


Figura 4.59 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 17º Evento.

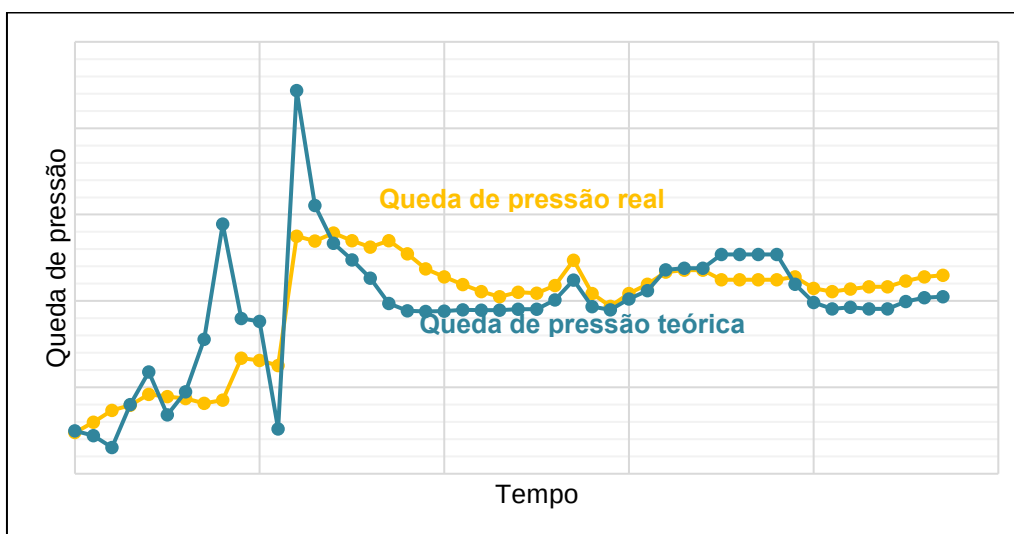


Figura 4.60 - Ajuste da curva teórica da queda de pressão ao arranque do 18º Evento.

Analisando os gráficos das Figuras 4.51 à 4.60 com a Tabela M.1 no Apêndice M, nota-se que tanto o 17º evento como o 18º evento não obtiveram um bom ajuste, o que acarreta um erro muito superior quando comparados com os outros eventos. Nota-se que, o valor do erro relativo médio para o evento 17 é muito elevado porque o ΔP real (denominador da expressão do erro) é muito baixo.

É ainda de notar que o f_1 , fator de ajuste da densidade da mistura VGO-H₂, encontra-se sempre compreendido entre 0,50 e 0,61 em todos os eventos. Um intervalo tão curto não se observa quando analisamos o f_2 , fator de ajuste da viscosidade da mistura VGO-H₂. No 6º, 7º e 8º eventos o valor do f_2 foi discrepante em relação aos restantes eventos, o que está relacionado com o rácio VGO-H₂ no arranque da unidade.

Relativamente à porosidade, esta depende do momento temporal de ciclo, teve-se sempre em consideração o ajuste à porosidade no momento antes de ocorrer o evento. Observa-se também pela Tabela M.1 que tal como esperado, a porosidade diminuiu ao longo do ciclo.

4.4.2. Determinação de um arranque ótimo do HC após um evento de *upset*

Como descrito no Capítulo 3.4.2, um modelo de regressão linear multivariável foi aplicado à matriz de dados, composta pelo degrau de ΔP , velocidade de arranque do caudal e o instante de tempo do ciclo. O modelo obtido é descrito pela Equação 4.18.

$$Degr_{\Delta P} = -0,189 + 0,015 \cdot t + 0,004 \cdot v$$

Equação 4.18

Onde,

$Degr_{\Delta P}$ – Diferença entre o ΔP depois da paragem e o ΔP antes da paragem, bar;

t – Instante de tempo no ciclo, meses;

v – velocidade de arranque do caudal, m³/h².

Na Figura 4.61 pode observar-se a representação tridimensional da Equação 4.18.

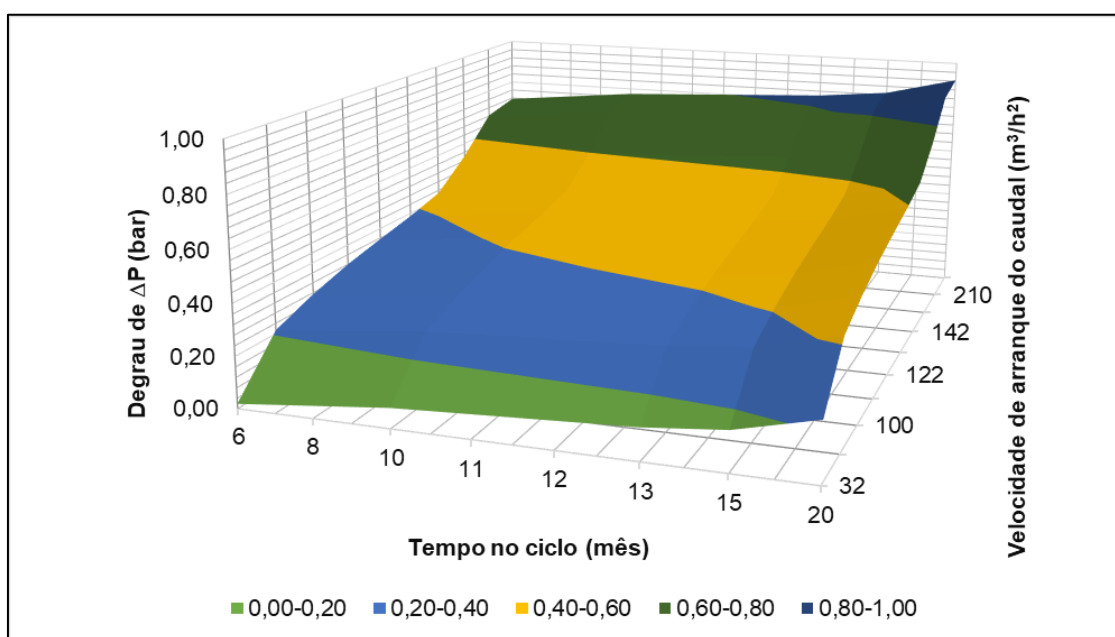


Figura 4.61 - Degrado de ΔP em função do tempo no ciclo e da velocidade de arranque do caudal.

Através da Figura **4.61** consegue-se verificar a dependência do degrau de ΔP com o tempo de ciclo e com a velocidade do caudal no arranque. Constata-se que, à medida que o ciclo decorre o degrau de ΔP é maior, o mesmo se observa quando analisamos a velocidade do caudal no arranque, quanto mais rápido for o arranque, maior será o degrau de ΔP .

Quando se fala em arranques da unidade rápidos, quer dizer que o fluxo introduzido será maior, logo a concentração de contaminantes introduzida num curto período também será elevada, além da turbulência e o possível arrastamento de sujidade para o reator associados. Em consequência, pode resultar num entupimento da malha no 1º leito, levando a degraus de ΔP elevados neste tipo de arranques.

O desfecho desta análise veio comprovar a conclusão retirada quando se analisou a Tabela **L.1**.

De seguida, analisou-se o ciclo com maior número de eventos (2º ciclo). Para determinar os degraus de ΔP para cada evento recorreu-se à Equação **4.18** colocando a restrição de que a velocidade de arranque tem de ser positiva (Tabela **M.1** em **Apêndice M**).

$$v = \frac{\text{Degrau}_{\Delta P} + 0,189 - 0,015 \cdot t}{0,004}$$

Para $v > 0$,

$$\frac{\text{Degrau}_{\Delta P} + 0,189 - 0,015 \cdot t}{0,004} > 0$$

$$\frac{\text{Degrau}_{\Delta P} + 0,189}{0,004} > \frac{0,015 \cdot t}{0,004}$$

$$\text{Degrau}_{\Delta P} > 0,015 \cdot t - 0,189$$

Equação 4.19

Posteriormente, realizou-se várias iterações de maneira a determinar-se o declive de crescimento do ΔP , para um dado objetivo (Figura **4.62**).

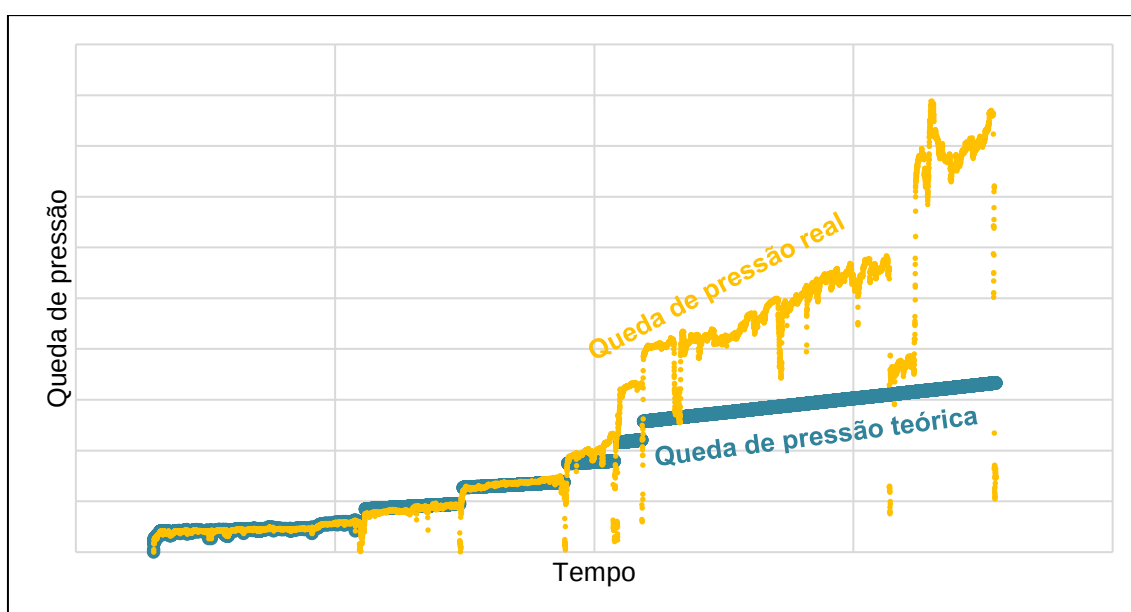


Figura 4.62 - Queda de pressão teórica com base nos eventos de indisponibilidade.

Na Figura 4.63 pode verificar-se que se ΔP do 2º ciclo crescesse com a velocidade igual à observada na figura, apesar dos vários eventos ocorridos, no final do ciclo seria atingido o valor objetivo de ΔP . Verifica-se ainda que as duas últimas retas azuis apresentadas têm um declive mais acentuado que as anteriores, o que indica que estamos perante a fase exponencial de crescimento do ΔP .

Aplicando ao 4º ciclo a metodologia apresentada, determinou-se o declive de crescimento ótimo para o ΔP . A Figura 4.63 apresenta os resultados obtidos para a fase inicial do ciclo.

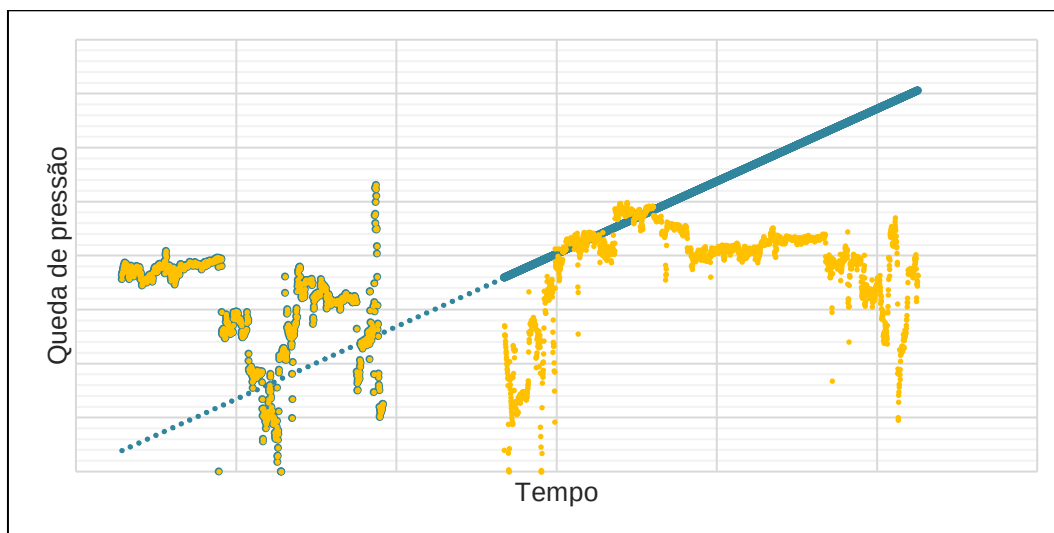


Figura 4.63 - Declive ótimo de crescimento do ΔP na fase inicial do 4º ciclo.

Na Figura 4.63, observa-se que positivamente a queda de pressão real apresenta um comportamento inferior à queda de pressão ótima após o evento de indisponibilidade. Na Figura 4.64 visualiza-se a representação gráfica do 4º ciclo para o horizonte objetivo.

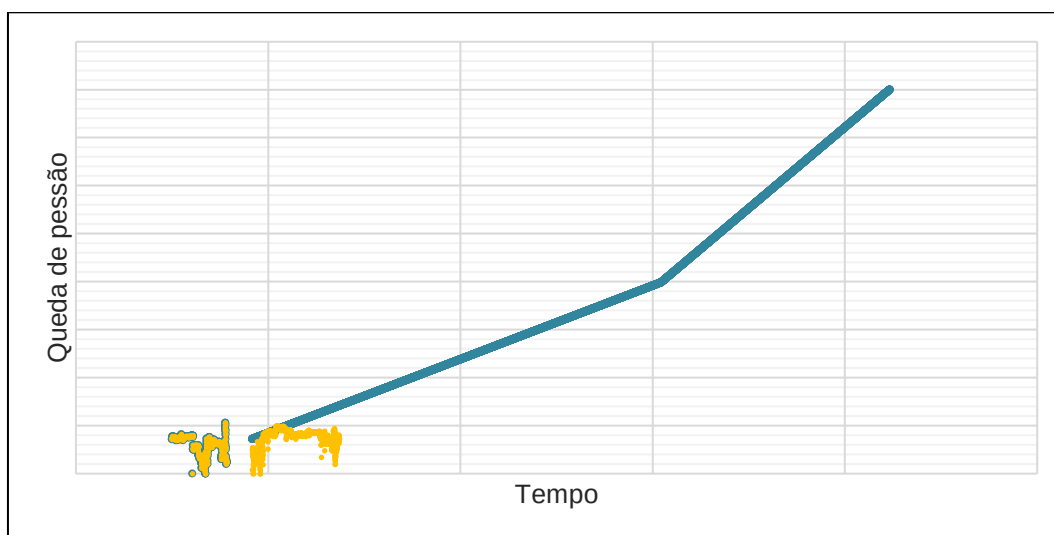


Figura 4.64 - Declive ótimo de crescimento do ΔP do 4º ciclo para o horizonte objetivo.

Observando a Figura 4.64, nota-se que caso o ΔP de 4º ciclo cresça com uma velocidade igual à demonstrada na figura, para o mesmo tempo de ciclo que os ciclos anteriores, o ΔP final do 4º ciclo será cerca de 40% inferior ao obtido nos ciclos passados.

Por fim, adicionou-se duas previsões à Figura 4.64, onde se atinge o mesmo ΔP para um horizonte objetivo 25% e 50% superior que o anterior (Figura 4.65).

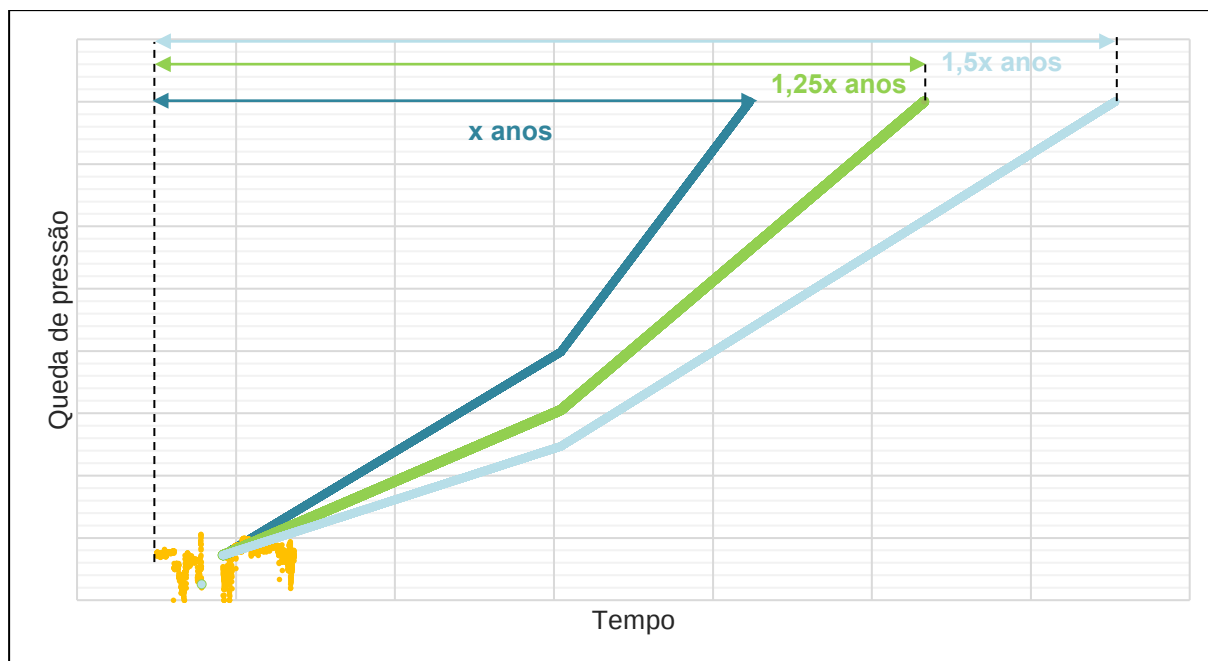


Figura 4.65 - Declive ótimo de crescimento do ΔP do 4º ciclo tendo em conta vários horizontes.

Como era de esperar, para um ciclo durar mais tempo a velocidade de crescimento da queda de pressão tem de ser menor, como se pode observar pela Figura 4.65. No entanto, na figura apresentada, o ponto crítico é atingido no momento correspondente ao determinado pelo ajuste teórico realizado no **Capítulo 4.3.2** em todas as previsões. Mas, na realidade quanto menor é o declive de crescimento da queda de pressão, mais tarde será atingido o ponto crítico. Assim, era de esperar que nas curvas verde e azul clara, o ponto crítico fosse atingido mais tarde. Contudo, o instante de tempo em que o ponto crítico é atingido não perturbará esta análise realizada, uma vez que o objetivo final é atingido no mesmo momento.

Esta abordagem permite um maior rigor nos ciclos futuros, pois passou-se a ter um termo de comparação para o ΔP . Se delinearmos o nosso ΔP objetivo para determinado espaço temporal, obtemos um declive de crescimento correspondente. Através da comparação do ΔP real com o teórico, consegue-se perceber o procedimento ótimo de operar a unidade nos arranques de forma a minimizar o impacto no ΔP . A velocidade do caudal no arranque passa a ser determinada pelo modelo proposto. Assim, se for detetada uma velocidade de crescimento de ΔP superior à pretendida, é necessário agir e ter uma maior cautela no manuseamento da unidade.

4.5. Estudo da otimização económica da unidade de hydrocracker

Tal como descrito no **Capítulo 3.5**, inicialmente começou-se por determinar a conversão e a seletividade do processo para os três ciclos. A seletividade e a conversão de cada ciclo estão representadas das Figuras 4.66 à 4.68.

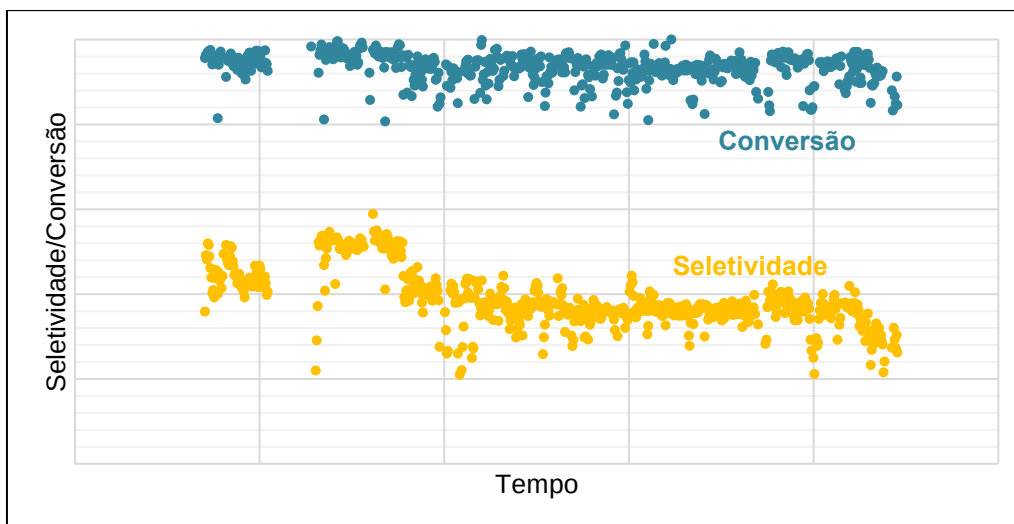


Figura 4.66 - Conversão e seletividade do HC ao longo do 1º Ciclo.

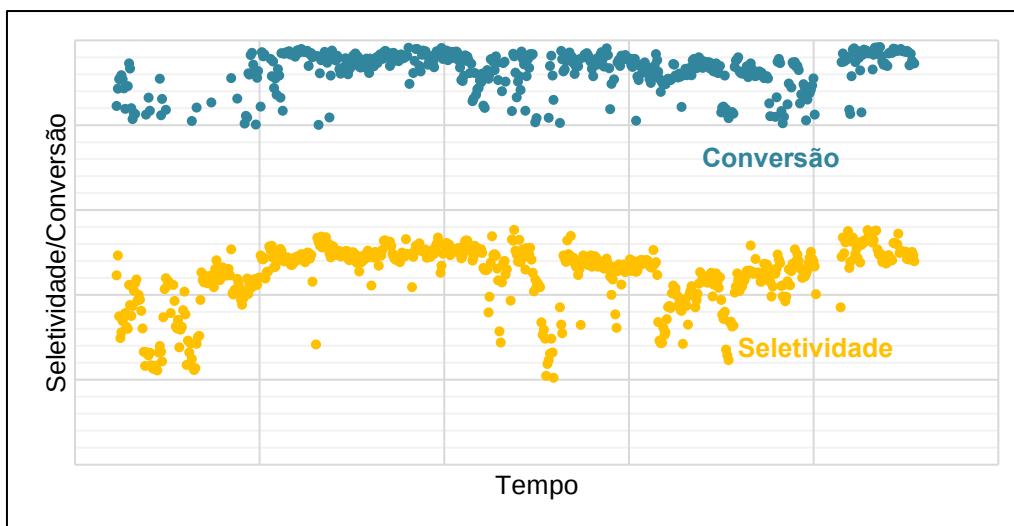


Figura 4.67 - Conversão e seletividade do HC ao longo do 2º Ciclo.

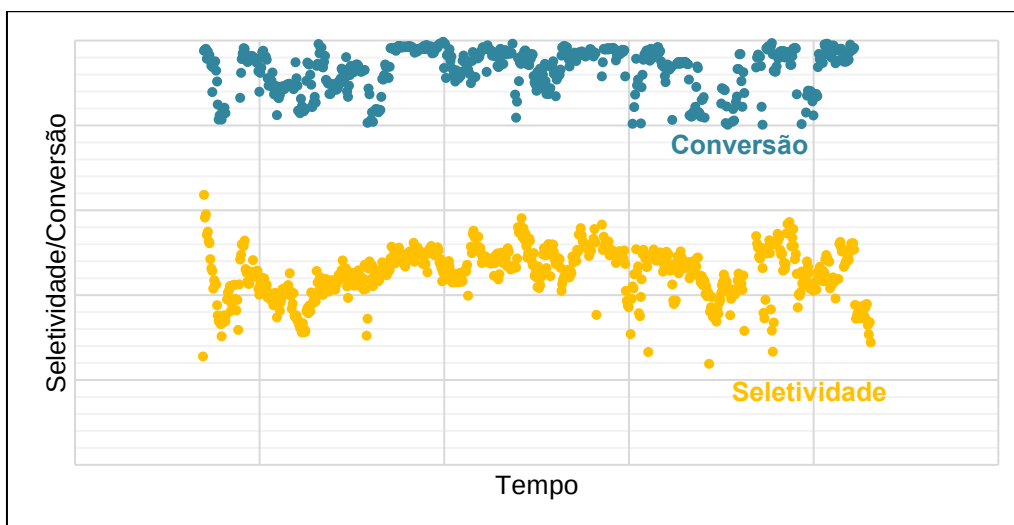


Figura 4.68 - Conversão e seletividade do HC ao longo do 3º Ciclo.

Analisando as Figuras 4.66 à 4.68, verifica-se que o intervalo da conversão em destilados médios encontra-se sempre superior ao intervalo da seletividade em destilados médios.

De seguida, nas Figuras 4.69 à 4.71, pode observar-se diferentes margens brutas relativas ao longo de cada ciclo (os preços utilizados para os cálculos podem ser consultados no **Apêndice O**).

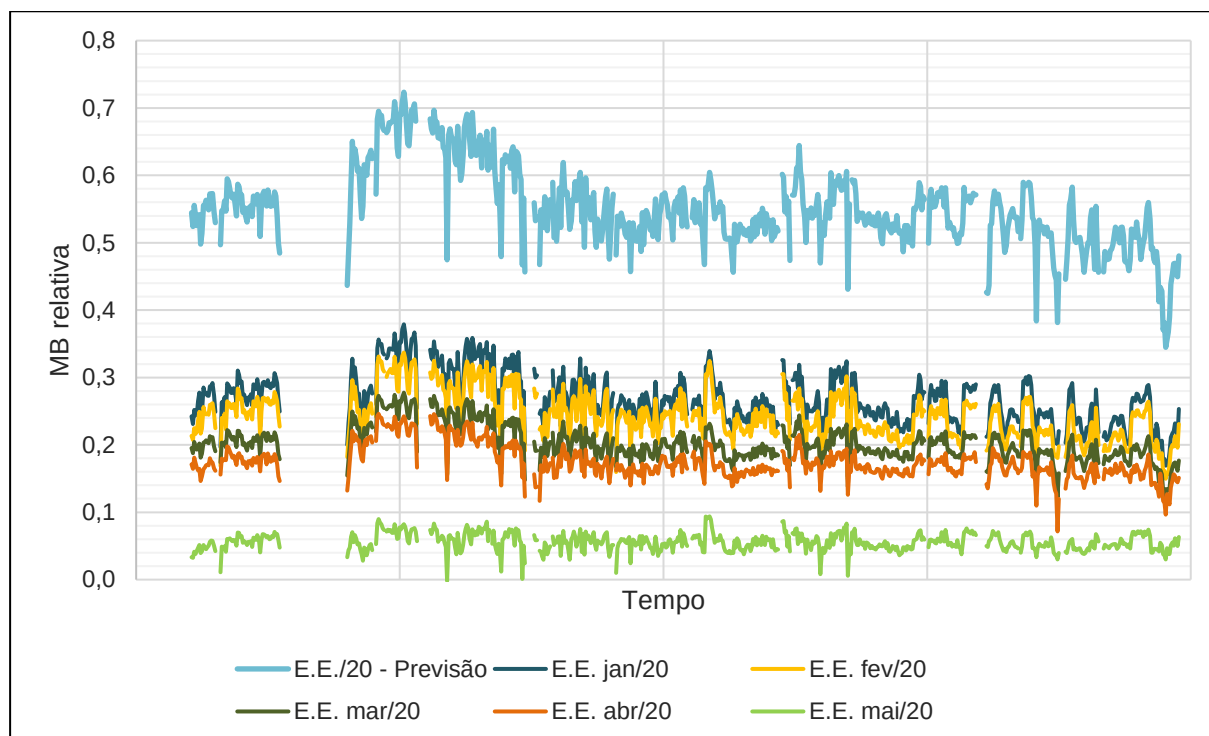


Figura 4.69 - Margem bruta relativa da unidade de hydrocracker ao longo do 1º Ciclo, tendo em conta diferentes preços. Legenda: E.E. – Enquadramento económico.

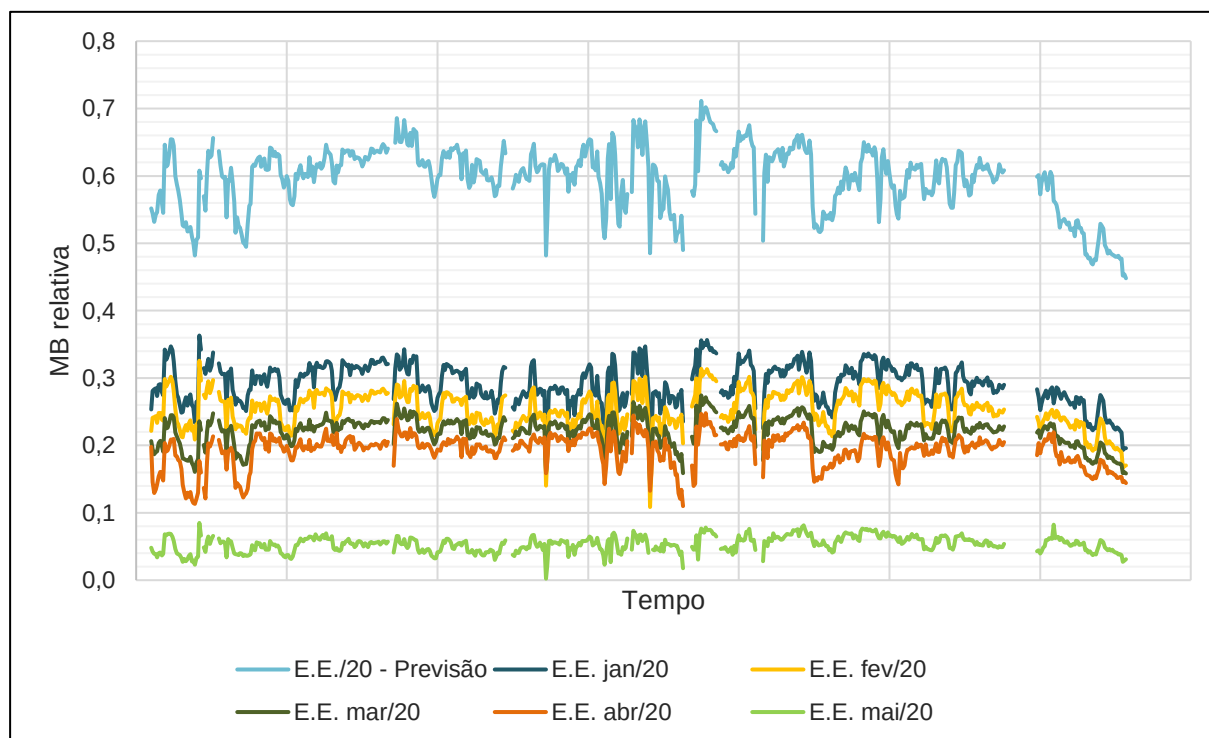


Figura 4.70 - Margem bruta relativa da unidade de hydrocracker ao longo do 2º Ciclo, tendo em conta diferentes preços. Legenda: E.E. – Enquadramento económico.

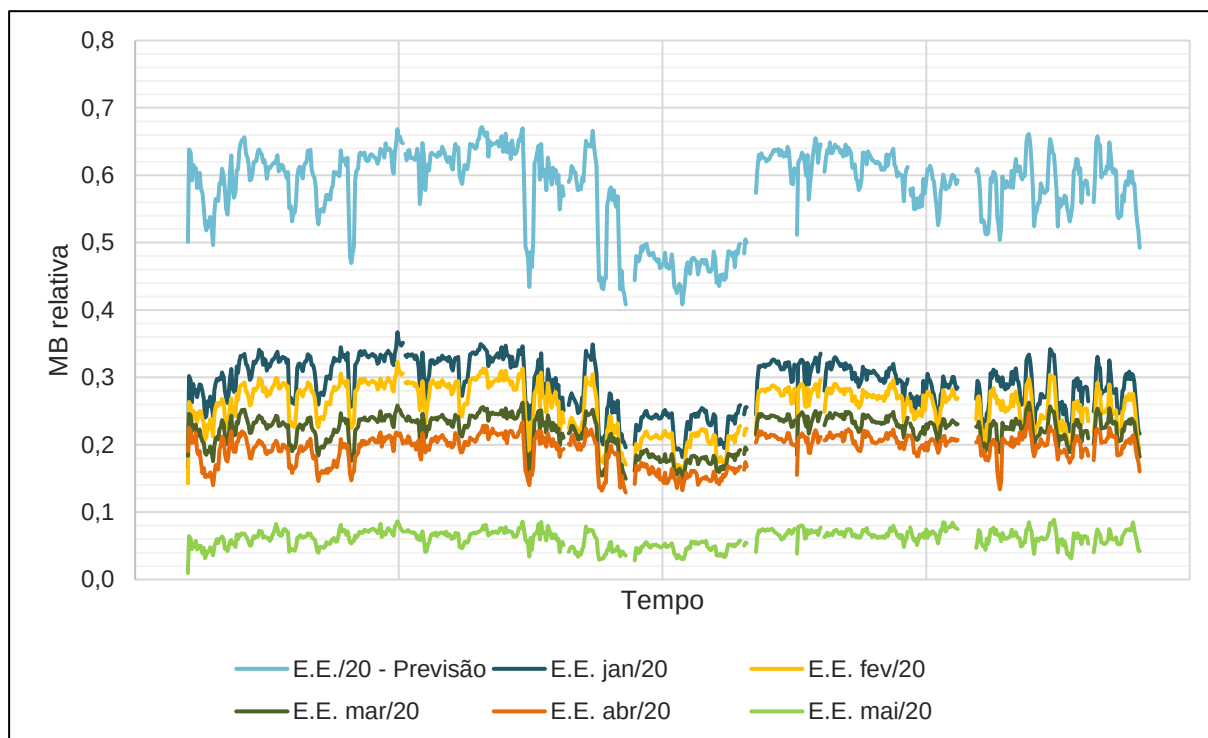


Figura 4.71 - Margem bruta relativa da unidade de hydrocracker ao longo do 3º Ciclo, tendo em conta diferentes preços. Legenda: E.E. – Enquadramento económico.

As diferentes margens brutas relativas apresentadas em casa ciclo, têm por base os distintos preços praticados no presente ano de 2020 (**Tabela O.1** em **Apêndice O**). Esta análise é importante na medida em que a margem bruta influencia a tomada de decisões dos produtores.

Observa-se que ao utilizar o histórico de preços entre janeiro e maio de 2020 a margem bruta relativa tende a diminuir mês após mês. Este facto pode ser explicado pela descida dos preços de produtos, principalmente dos de maior valor, devido ao baixo consumo nesta fase. Além dos preços de venda diminuírem, o preço de compra da matéria-prima também teve um decréscimo de até 60% do valor médio de mercado, possibilitando assim a prática de uma margem bruta a rondar os 5% por dia na pior fase.

É de salientar que, na restante análise económica, os preços tidos em conta são correspondentes ao orçamento programado para 2020.

Neste contexto, é importante perceber a relação entre a margem bruta e a conversão e seletividade. Da **Figura 4.72** à **Figura 4.74** encontram-se representados os rendimentos em destilados médios em função das margens brutas para os três diferentes ciclos.

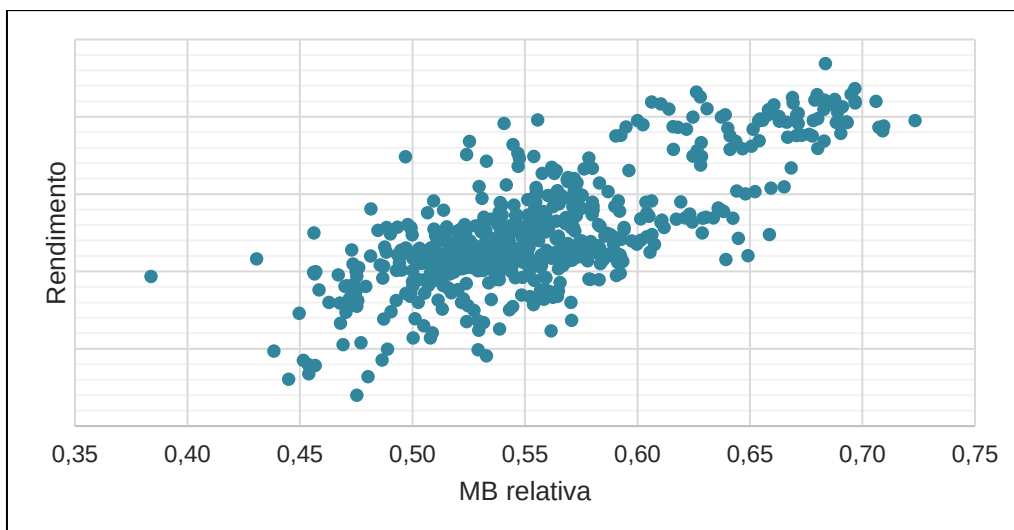


Figura 4.72 - Rendimento em destilados médios em função da margem bruta - 1º Ciclo.

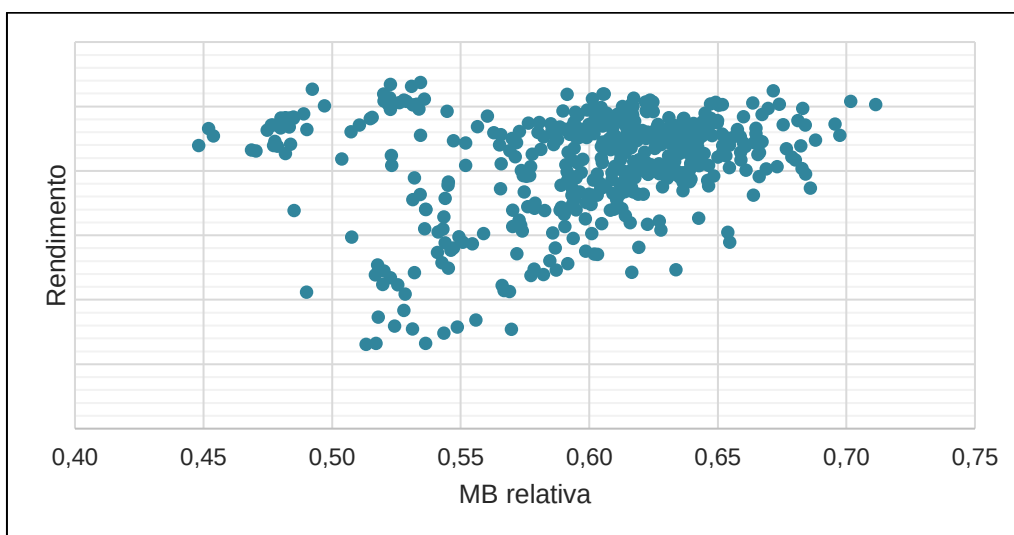


Figura 4.73 - Rendimento em destilados médios em função da margem bruta - 2º Ciclo.

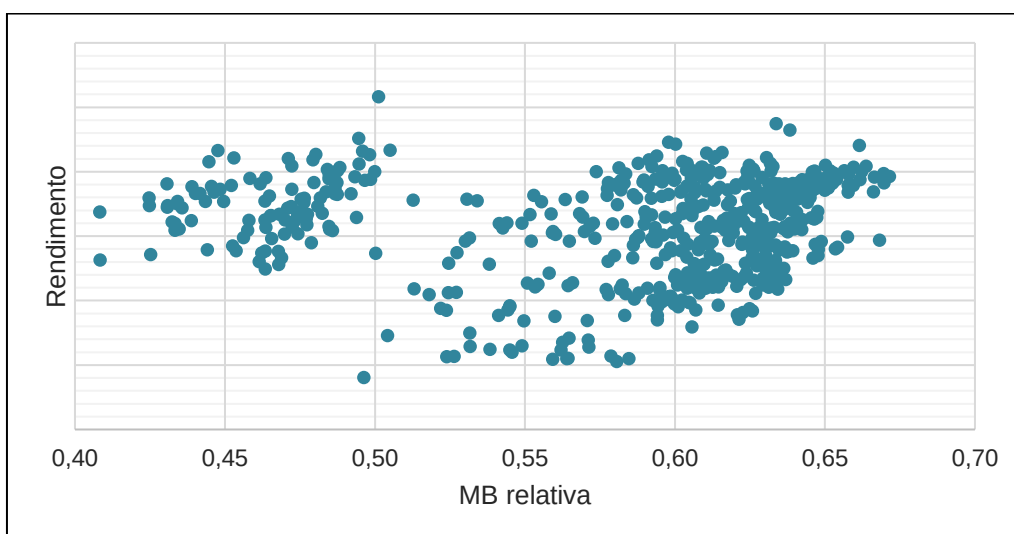


Figura 4.74 - Rendimento em destilados médios em função da margem bruta - 3º Ciclo.

Da análise das Figuras **4.72** à **4.74** verifica-se que, quanto maior o rendimento em destilados médios, maior é a margem bruta da unidade de HC. Uma vez que o rendimento é a multiplicação da

conversão pela seletividade, pode-se afirmar que quanto maior a conversão, maior será a margem bruta, e o mesmo raciocínio é aplicado à seletividade.

De seguida, tal como referido no **Capítulo 3.5**, analisou-se a influência do rendimento em destilados médios na queda de pressão do 1º leito do reator de *hydrocracker* ao longo do tempo, em períodos que o caudal não oscila mais de 5%. Na Tabela **0.2** no **Apêndice O** pode-se observar os períodos selecionados em cada ciclo, assim como o degrau de ΔP (o aumento de ΔP naquele período), a velocidade de crescimento de ΔP naquele intervalo ($\Delta\Delta P$), a conversão, a seletividade, o rendimento e a margem bruta correspondente.

Para uma análise simplificada da Tabela **0.2**, representou-se graficamente a velocidade de crescimento do ΔP e o aumento do ΔP em função do rendimento, Figura **4.75** e **4.76**, respetivamente.

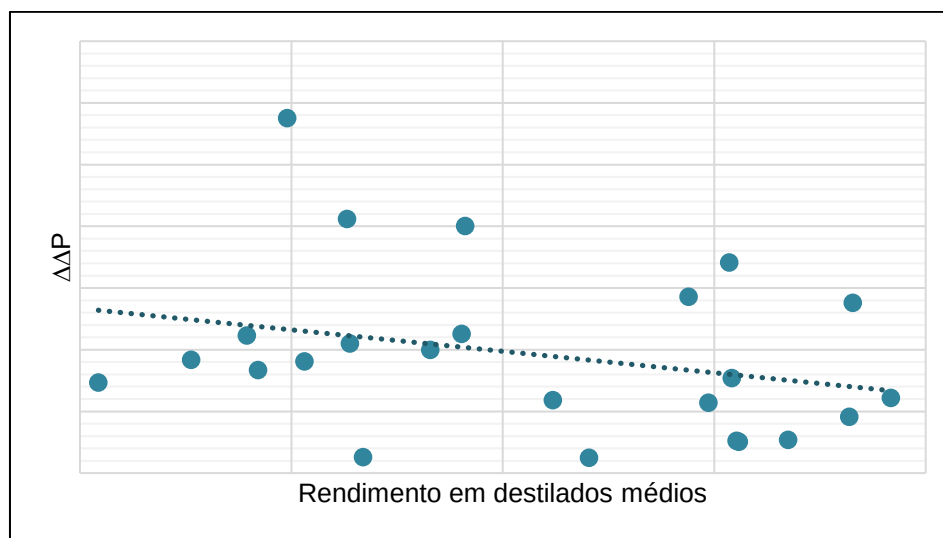


Figura 4.75 - $\Delta\Delta P$ em função do rendimento em destilados médios.

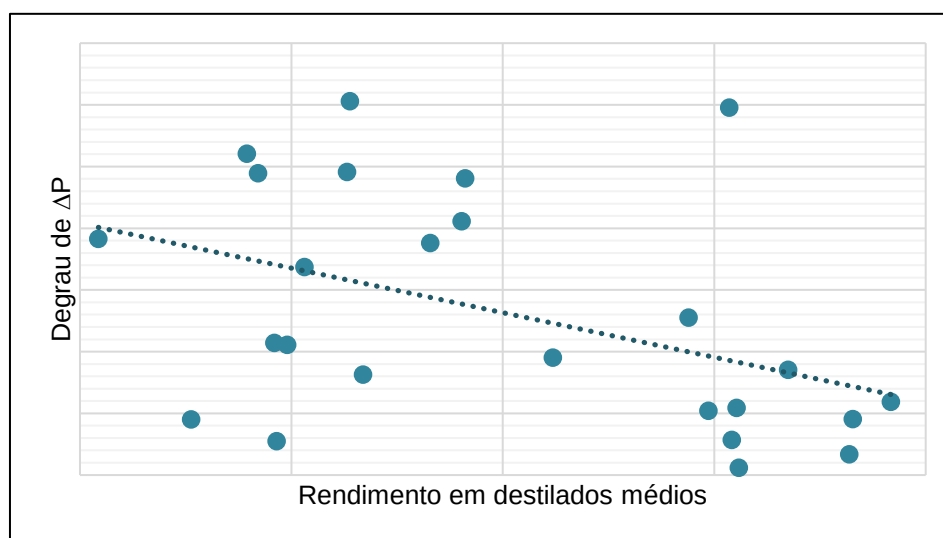


Figura 4.76 – Degrau de ΔP em função do rendimento em destilados médios.

Através das Figuras **4.75** e **4.76** pode afirmar-se que quanto maior é o rendimento em destilados médios, menor é o impacto na queda de pressão. Assim, pode concluir-se que é mais vantajoso operar a conversões e seletividade altas, obtendo dessa forma uma margem bruta maior, e um menor impacto na queda de pressão.

5. Conclusão e propostas de trabalho

5.1. Contribuições

Este trabalho apresenta uma mais valia, pois visa sustentar uma abordagem química e tecnológica para a otimização da *performance* da unidade de *hydrocracker* da Refinaria de Sines.

A otimização da *performance* da unidade de *hydrocracker* tem grande importância a nível do controlo do aumento da perda de carga no primeiro leito do primeiro reator. Levando ao aumento do tempo de vida do catalisador, e consequentemente resultando a margens de lucro da unidade maiores.

A este nível, o estudo realizado contou com um conjunto de modelos químicos e matemáticos realizados (i) para analisar o efeito dos contaminantes provenientes da carga ao reator de *hydrocracker* na queda de pressão, (ii) para o ajuste da curva teórica da perda de carga à real, (iii) para analisar o impacto dos eventos de indisponibilidade no aumento da queda de pressão, bem como um arranque de unidade ótimo, e (iv) para realizar um estudo de otimização económica na unidade de *hydrocracker*.

Nos modelos matemáticos desenvolvidos para relacionar a massa de contaminantes processada pelo reator de hidrocrackeamento com a queda de pressão, percebeu-se que cada ciclo tem um conjunto de contaminantes característico que influencia o ΔP , evidenciando-se não sendo sempre os mesmos contaminantes em todos os ciclos. No entanto, os modelos criados possibilitam a perceção de quais os contaminantes que influenciam um aumento da queda de pressão num determinado ciclo.

Numa outra abordagem, realizou-se uma análise à massa de contaminantes processada pelo reator de hidrocrackeamento. Onde se conclui que grande parte dos contaminantes não fica retida no filtro à entrada do reator, sendo uma possível solução a redução da sua *mesh*. Também se verificou que, apesar dos aditivos adicionados, a concentração de contaminantes como os cloretos na alimentação fresca pode chegar a atingir os 5 ppm. Outro contaminante que se destacou foi o ferro, mais de metade da massa processada consegue passar através do filtro e ficar retida no catalisador do primeiro leito. Contaminantes como o sódio, níquel e vanádio também se observou ter impacto no aumento da queda de pressão no primeiro leito do reator. Porém, ao último ciclo de catalisador foram realizadas análises de contaminantes que não eram executadas anteriormente. Verificou-se que, o potássio, o fósforo, o crómio, o magnésio e o silício também contribuíram para a desativação do catalisador devido à sua acumulação nos interstícios deste.

Relativamente ao modelo teórico desenvolvido, este surgiu de uma extensão da equação de Ergun. Para cada ciclo de catalisador determinou-se os parâmetros de ajuste da curva teórica de maneira a minimizar o erro. Observou-se ainda que a maioria dos parâmetros ajustados variava ligeiramente entre os diferentes ciclos, no entanto, encontravam-se dentro do intervalo estipulado pela literatura. O ciclo com melhor ajuste da curva teórica foi o primeiro, apresentando um erro relativo médio de apenas 13%, o que poderá ser facilmente explicado pelo comportamento suave da curva da queda de pressão. No entanto, o 1º ciclo de catalisador foi o ciclo que obteve o ponto crítico mais tardio e uma menor redução da porosidade do leito, mas ainda assim o ciclo com menor duração. Contrariamente, o último ciclo de catalisador, foi o que apresentou uma maior duração, sendo o ciclo com uma maior concentração de coque final associada. Este ciclo, atingiu o seu ponto crítico a 60% do tempo total, com uma redução final da porosidade do leito de 26%, mais 3% quando comparado com o 1º ciclo. A porosidade final do 3º ciclo é superior aos ciclos anteriores, o que poderá ser consequência do aumento da porosidade inicial do leito nesse ciclo.

Perante o exposto, e tendo em consideração que cada ciclo de catalisador apresenta um conjunto de parâmetros ajustados característicos, apesar da pouca variação entre os mesmos, verificou-se que em média, quando se atinge metade do tempo de ciclo, consegue-se obter uma

previsão da perda de carga muito próxima da realidade para restante ciclo, possibilitando assim a atuação de forma controlada em possíveis falhas na unidade.

Posteriormente, foi analisado o impacto dos eventos de indisponibilidade na queda de pressão. Inicialmente começou-se por dividir o estudo em duas partes diferentes, consoante a classificação de cada evento. Em relação aos eventos de *slowdown*, observou-se que quanto maior a velocidade de crescimento da queda de pressão durante a operação em caudal reduzido, maior será o degrau de ΔP (diferença entre a queda de pressão após evento e antes do evento). No entanto, a velocidade de crescimento da queda de pressão durante a operação em condições inferiores às estipulados por *design*, está associada a diversos fatores incontrolláveis.

No mesmo contexto, mas analisando os eventos de *upset*, constatou-se que quanto mais rápido for o arranque após o evento, maior será o degrau de ΔP , podendo-se atingir um degrau quase duas vezes superior quando o arranque é realizado com uma velocidade de arranque do caudal apenas 20% superior. Assim, pode afirmar-se que os eventos de *upset* têm um grande impacto no aumento instantâneo da perda de carga.

De modo a completar o estudo anterior, analisou-se qual seria o arranque ótimo da unidade de *hydrocracker* após a ocorrência de um evento de *upset*. Numa primeira instância, concluiu-se que à medida que o ciclo decorre, o degrau de ΔP tende a ser maior. O mesmo se observa quando analisamos a velocidade de arranque do caudal, quando maior for a velocidade, maior será o degrau de ΔP . Assim, conclui-se que não existe apenas um arranque ótimo para a unidade, mas sim este arranque depende do momento temporal no ciclo de catalisador e do degrau de ΔP mínimo atingível. As características deste arranque podem ser determinadas através de uma equação de primeira ordem que depende do degrau de ΔP e do momento temporal no ciclo.

Por fim, realizou-se um estudo de otimização económica à unidade de *hydrocracker*. Em primeiro lugar, verificou-se que tanto a conversão como a seletividade estão diretamente relacionadas com a margem bruta, e consequentemente o rendimento em destilados médios também. E, de seguida, observou-se que estas variáveis não apresentam grande impacto na velocidade de crescimento da queda de pressão, sendo mesmo observado que há uma ligeira preferência por operar a rendimentos mais elevados, os quais reduzem o aumento da velocidade de crescimento do ΔP , e consequentemente o aumento da margem bruta da unidade.

Sendo o aumento na queda de pressão um problema sentido por vários *players* da Indústria de *Oil & Gas*, as análises efetuadas ao longo desta tese são de extrema importância para a identificação da causa deste problema.

Neste sentido, os resultados obtidos revelaram-se bastantes satisfatórios a todos os níveis, representando a dissertação em apreço um real avanço no estado da arte. Efetivamente, recorrendo aos diversos modelos desenvolvidos, a Galp está em condições de melhorar a *performance* da unidade de *hydrocracker*, diminuindo os custos de manutenção e operação, tornando o seu processo mais competitivo, aspeto fundamental dada a enorme competitividade no setor da refinação.

5.2. Trabalho futuro

O presente trabalho foi desenvolvido num período de apenas seis meses, e como tal existem melhorias e métodos alternativos que podem ser postos em prática.

Pelo exposto, fica evidente que tanto os contaminantes provenientes da carga ao reator de *hydrocracker* como os eventos de indisponibilidade apresentam um impacto nos aumentos instantâneos da queda de pressão, sendo que, se destaca principalmente os eventos de indisponibilidade.

Assim, perante as conclusões obtidas neste projeto, sugere-se um aumento do número de análises realizadas à entrada da unidade, de modo a verificar-se quais os contaminantes que estão a provocar o aumento significativo de ΔP , procurando uma solução que contorne o problema em questão.

Relativamente aos eventos de indisponibilidade, a solução encontrada aponta para uma possível otimização, sendo necessário testar arranques da unidade mais controlados, e verificar se com estes arranques continuam a ocorrer aumentos instantâneos da perda de carga após a ocorrência de algum evento de indisponibilidade. No entanto, esta sugestão pode ser previamente testada em ambiente piloto e/ou simulado de um modelo de simulação processual.

Perante os resultados alcançados, o objetivo da Empresa é continuar a estudar e explorar os conceitos visados no sentido de gerar avançadas soluções e consolidar ainda mais as conclusões obtidas, permitindo assim elevar o seu posicionamento no mercado.

Referências

- [1] Galp Energia, “Fundamentos de Refinação”, (2018). Disponível em <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/o-que-fazemos/refinacao-edistribuicao/aprovisionamento-refinacao-e-logistica/fundamentos-de-refinacao> (Consultado em Feb. 23, 2020).
- [2] Galp Energia, “Galp”, (2020). Disponível em <https://www.galpenergia.com/PT/Paginas/Home.aspx> (Consultado em Feb. 23, 2020).
- [3] Galp Energia, “Data Book de Segurança, Saúde e Ambiente”, (2013). Disponível em https://www.galpenergia.com/PT/investidor/ConhecerGalpEnergia/Os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaSines/Documents/AF_Databook_Sines_2013_PT.pdf (Consultado em Feb. 23, 2020).
- [4] Galp Energia, “40 Anos Refinaria de Sines”, (2018). Disponível em <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/a-galp/feiras-e-eventos/40-anos-refinaria-de-sines> (Consultado em Feb. 23, 2020).
- [5] Index Mundi, “Sweet vs Sour Crude”, (2020). Disponível em <https://www.indexmundi.com/commodities/glossary/sweet-vs-sour-crude-oil> (Consultado em Feb. 23, 2020).
- [6] Parlamento Europeu, “Relatorio sobre a crise financeira, económica e social: recomendações referentes às medidas e iniciativas a tomar”, (2010). <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+REPORT+A7-2010-0267+0+DOC+X ML+V0//PT> (Consultado em Feb. 23, 2020).
- [7] “Pordata”. Disponível em <https://www.pordata.pt/DB/Portugal/Ambiente+de+Consulta/Tabela> (Consultado em Feb. 23, 2020).
- [8] Galp Energia, “Global Energiser”, (2017). Disponível em <https://web3.cmvvm.pt/sdi/emitentes/docs/PC68008.pdf> (Consultado em Feb. 23, 2020).
- [9] Toffer, A. (1970). *Future Shock*. 1ª edição, Bantam Books. Estados Unidos da América.
- [10] Schmitz, H. e Nadvi, K. (1999). “Clustering and industrialization: Introduction”. *World Development*, vol. 27,N.9, pp. 1503–1514, doi: 10.1016/S0305-750X(99)00072-8.
- [11] Pozdnyakova, U., Golikov, V., Peters, I. e Morozova, I. (2019). “Genesis of the revolutionary transition to industry 4.0 in the 21st century and overview of previous industrial revolutions”. *Studies in Systems, Decision and Control*, vol. 169, pp. 11–19, doi: 10.1007/978-3-319-94310-7_2.
- [12] Cytiva, “Industry 4.0: Bioprocessing digital transformation”, (2020). Disponível em <https://www.cytivalifesciences.com/en/us/solutions/bioprocessing/knowledge-center/digital-transformation-in-biomanufacturing> (Consultado em Feb. 24, 2020).
- [13] Sukhodolov, Y. A. (2018). “The notion, essence, and peculiarities of industry 4.0 as a sphere of

- industry,” *Studies in Systems, Decision and Control*, vol. 169, pp. 3–10, doi: 10.1007/978-3-319-94310-7_1.
- [14] Kuo, C., Shyu, J. e Ding, K. (2019). “Industrial revitalization via industry 4.0 – A comparative policy analysis among China, Germany and the USA”, *Global Transitions*, vol. 1, N.2, pp. 3–14, doi: 10.1016/j.glt.2018.12.001.
- [15] Bock, R., Lansiti, M. e Lakhani, K. (2017). “What the Companies on the Right Side of the Digital Business Divide Have in Common”, *Harvard Business Review*. Disponível em <https://hbr.org/2017/01/what-the-companies-on-the-right-side-of-the-digital-business-divide-have-in-common> (Consultado em Feb. 24, 2020).
- [16] Roblek, V., Meško, M. e Krapež, A. (2016). “A Complex View of Industry 4.0.” *SAGE Open*, vol. 6, N.2, doi: 10.1177/2158244016653987.
- [17] Galp Energia, (2020). “Formação Operacional de Digitalização Segurança” (Documentação interna da Galp).
- [18] Frank, A. G., Dalenogare, L. S. e Ayala, N. F. (2019). “Industry 4.0 technologies: Implementation patterns in manufacturing companies,” *International Journal of Production Economics*, vol. 210, N.1, pp. 15–26, 2019, doi: 10.1016/j.ijpe.2019.01.004.
- [19] Lampropoulos, G., Siakas, K. e Anastasiadis, T. (2019). “Internet of Things in the Context of Industry 4.0: An Overview,” *International Journal of Entrepreneurial Knowledge*, vol. 7, N.1, pp. 4–19, doi: 10.2478/ijek-2019-0001.
- [20] Vermesan, O. e Friess, P. (2011). *Internet of Things - Global Technological and Societal Trends*. 1ª edição, *River Publishers*, pp. 9–52.
- [21] Dahdouh, K., Dakkak, A., Oughdir, L. e and Messaoudi, F. (2018). “Big data for online learning systems.” *Education and Information Technologies*, vol. 23, N.6, pp. 2783–2800, doi: 10.1007/s10639-018-9741-3.
- [22] Ribeiro, A., Silva, A. e Silva, A. R. (2015). “Data Modeling and Data Analytics: A Survey from a Big Data Perspective,” *Journal of Software Engineering and Applications*, vol. 8, N.12, pp. 617–634, doi: 10.4236/jsea.2015.812058.
- [23] Sharma, S., Tim, U. S., Wong, J., Gadia, S. e Sharma, S. (2014). “A brief review on leading big data models,” *Data Science Journal*, vol. 13, pp. 138–157, doi: 10.2481/dsj.14-041.
- [24] Ge, Z., Song, Z., Ding, S. X. e Huang, B. (2017). “Data Mining and Analytics in the Process Industry: The Role of Machine Learning.” *IEEE Access*, vol. 5, pp. 20590–20616, doi: 10.1109/ACCESS.2017.2756872.
- [25] Thieven, S., Cliton, A., Mahto, M. e Sniderman, B. (2016). “Industry 4.0 and the chemicals industry.” *Deloitte*, pp. 1–24. Disponível em <https://www2.deloitte.com/us/en/insights/focus/industry-4-0/chemicals-industry-value-chain.html> (Consultado em Jun 3, 2020).

- [26] Hassani, H. e Silva, E. S. (2018). "Big Data: a big opportunity for the petroleum and petrochemical industry". *OPEC Energy Review*, vol. 42, N.1, pp. 74–89, doi: 10.1111/opec.12118.
- [27] Mohammadpoor, M. e Torabi, F. (2018). "Big Data analytics in oil and gas industry: An emerging trend." *Petroleum*, doi: 10.1016/j.petlm.2018.11.001.
- [28] Galp Energia, (2020). "Refining 4.0" (Documentação interna da Galp).
- [29] Von Plate, M. (2016). "Big Data Analytics for Prognostic Foresight." *SPE Intelligent Energy International Conference and Exhibition*, pp. 6–8, doi: 10.2118/181037-ms.
- [30] Qiao, Z., Wang, Z., Zhang, C., Yuan, S., Zhu, Y., Wang, J. e Wang, S. (2012). "PVAm–PIP/PS composite membrane with high performance for CO₂/N₂ separation." *AIChE Journal*, vol. 59, N.4, pp. 215–228, doi: 10.1002/aic.13781.
- [31] Al-Saffar, Y., Aldraihem, O. e Baz, A. (2012). "Smart paint sensor for monitoring structural vibrations." *Smart Materials and Structures*, vol. 21, N.4, doi: 10.1088/0964-1726/21/4/045004.
- [32] Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A. e Elkilani, A. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining*, 1^o edição, Elsevier. Kuwait.
- [33] Burstein, F. e and Holsapple, C. W. (2008). *Handbook on Information Systems 1: Basis Themes*. 1^o edição, Springer. Heidelberg.
- [34] Galp Energia, (2012). "Diagrama Geral de Processo da Refinaria de Sines." Disponível em <https://www.galpennergia.com/PT/investidor/ConhecerGalpEnergia/Os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaSines/Documents/diagramaprocessual.pdf> (Consultado em Jul, 27, 2020).
- [35] Marcilly, C. (2003). *Catalyse acido-basique - application au raffinage et à la pétrochimie*. 1^a edição, vol. 2, Technip. Paris.
- [36] Galp Energia, (2014). *Manual de Processo Unidade de Hydrocracker e LPG Splitter da Refinaria de Sines* (Documentação interna da Galp).
- [37] Agri Pro, (2008). "Estudo de impacte ambiental dos projectos de conversão e loteamento da Refinaria de Sines". Vol 2.
- [38] Leprince, P. (2001). *Conversion Processes*. 1^a edição, vol.3, Technip. Paris.
- [39] Kokayeff, P., Zink, S. e Roxas, P. (2015). "Hydrotreating in petroleum processing." 1^a edição, vol. 1. Springer. Dordrecht.
- [40] Scherzer, J. e Gruia, A. J. (1996). *Hydrocracking science and technology*. 1^a edição, CRC Press. Amesterdão.

- [41] Gary, J. H., Handwerk, G. E. e Kaiser, M. J. (2007). *Petroleum refining: technology and economics*. 1ª edição, CRC Press.
- [42] Onishchenko, M. I. e Maksimov, A. L. (2018). "Activity of Supported and In Situ Synthesized Beta Zeolite Catalysts in the Hydrocracking of Vacuum Gas Oil." *Petroleum Chemistry*, vol. 58, N.8, pp. 651–658, doi: 10.1134/S0965544118080194.
- [43] Onishchenko, M. I., Kulikov, A. B. e Maksimov, A. L. (2017). "Application of Zeolite Y-Based Ni–W Supported and In Situ Prepared Catalysts in the Process of Vacuum Gas Oil Hydrocracking." *Petroleum Chemistry*, vol. 57, N.14, pp. 1287–1294, doi: 10.1134/S0965544117140079.
- [44] Silva, S. L. (2009). "Study of Hydrocracking catalysts based on modified USY zeolites". Instituto Superior Tecnico - Universidade de Lisboa, Lisboa. pp. 12.(Tese de Mestrado em Engenharia Química).
- [45] Kooperern, A. V. (2017). "Leveraging hydrocracking to upgrade heavy, low value streams." *Digital Refining*, pp. 2.
- [46] Ramírez, J., Rana, M. S. e Ancheyta, J. (2007). "Characteristics of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts." 1ª edição, CRC Press. Boca Raton.
- [47] Furimsky, E. (1998). "Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing." *Applied Catalysis A: Geral*, vol. 171, pp. 177-206, doi: 10.1016/S0926-860X(98)00086-6.
- [48] McMahon, D. (2014). "Technology in Action." *Journal of Special Education Technology*, vol. 29, N.2, pp. 39–49, doi: 10.1177/016264341402900204.
- [49] Jain, A. A. e Gupta, A. (2017). "Combating reactor pressure drop." *Digital Refining*, pp. 1–5.
- [50] Perez, M. J. L., Cenni, R., Maroun, Z. e Myntman, K. G. (2019). "Avoiding unplanned reactor shutdowns." *PD*, pp. 1–8.
- [51] Moyse, B. (2010). "Ring-shaped catalysts make the grade." *Digital Refining*, pp. 1-4.
- [52] Haldor Topsoe, (2018). "Grading is great – overgrading is not." Disponível em <https://blog.topsoe.com/grading-is-great-overgrading-is-not>. (Consultado em Jul, 27, 2020)
- [53] Antos, G. J. e Aitani, A. M. (2004). *Catalytic Naphtha Reforming*, 2ª Edição, Marcel Dekker. Nova Iorque.
- [54] Kooperern, A. V., Esteban, J. E. e Murphy, B. (2018). "Hydroprocessing rate increase using shaped charges." *Digital Refining*, pp.1-11.
- [55] Gökçe, D. (2011). "Model Predictive Controller design of Hydrocracker Reactors." *Turk J Elec Eng & Comp Sci*, vol. 19, N.5, pp. 817–825, doi: 10.3906/elk-1007-584.
- [56] "About RStudio - RStudio." Disponível em <https://rstudio.com/about/> (Consultado em Jul. 27,

- 2020).
- [57] Medium, (2018). "Data science — Um panorama geral." Disponível em <https://medium.com/trainingcenter/data-science-um-panorama-geral-87edbbd35885> (Consultado em Jul. 27, 2020).
 - [58] Zhong, W. e Yu, J. (2000). "MIMO soft sensors for estimating product quality with on-line correction." *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 78, N.4, pp. 612–620, doi: 10.1205/026387600527554.
 - [59] Hotelling, H. (1933). "Analysis of a complex of statistical variables into principal components." *Journal of Educational Psychology*, vol. 24, pp. 498-520, doi: 10.1037/h0070888.
 - [60] Gulmine, J. V. e Akcelrud, L. (2006) "Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE." *European Polymer Journal*, vol. 42, N.3, pp. 553–562, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.006.
 - [61] Wold, S., Esbensen, K. e Geladi, P. (1987). "Principal component analysis." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 2, N.1-3, pp. 37–52, doi: 10.1016/0169-7439(87)80084-9.
 - [62] Kang, J. e Patterson, A. K. (2011). "Principal component analysis of mRNA levels of genes related to inflammation and fibrosis in rats treated with TNBS or glutamine." *Inflammatory Bowel Diseases*, vol. 17, N.7, pp. 1630–1631, doi: 10.1002/ibd.21544.
 - [63] Wagstaff, K., Cardie, C., Rogers, S. e Schrödl, S. (2001). "Constrained K-means Clustering with Background Knowledge." *Proceedings of the Eighteenth International Conference on Machine Learning*, pp. 577-584.
 - [64] Dhanachandra, N., Manglem, K. e Chanu, Y. J. (2015). "Image Segmentation Using K-means Clustering Algorithm and Subtractive Clustering Algorithm." *Procedia Computer Science*, vol. 54, pp. 764–771, doi: 10.1016/j.procs.2015.06.090.
 - [65] Cui, Y., Yang, Y. C. e Yang, D. K. (2015). "Anchoring strength of dual rubbed alignment layers in liquid crystal cells," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, N.6, pp. 91–99, doi: 10.7567/JJAP.54.061701.
 - [66] Mutschler-Burghard, R. (2019). "Improving Energy Performance Indicators with the Help of Multivariable Linear Regression." *Chemical Engineering Technology*, vol. 42, N.9, pp. 1861–1870, doi: 10.1002/ceat.201800666.
 - [67] Mao, W. e Wang, F. Y. (2012). "Cultural Modeling for Behavior Analysis and Prediction." *Advances in Intelligence and Security Informatics*, pp. 91–102, 2012, doi: 10.1016/b978-0-12-397200-2.00008-7.
 - [68] Dev, V. A. e Eden, M. R. (2019). "Gradient Boosted Decision Trees for Lithology Classification."

Proceedings of the 9 th International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design, vol. 47, pp.113-118, doi: 10.1016/b978-0-12-818597-1.50019-9.

- [69] Mushtaq, M. S. e Mellouk, A. (2017). "Methodologies for Subjective Video Streaming QoE Assessment." *Quality of Experience Paradigm Multimedia Services*, pp. 27–57, doi: 10.1016/b978-1-78548-109-3.50002-3.
- [70] Trygg, J. e Lundstedt, T. (2007). "Chemometrics Techniques for Metabonomics." *The Handbook of Metabonomics and Metabolomics*, pp. 171–199, doi: 10.1016/B978-044452841-4/50007-2.
- [71] Pirouz, D. M. (2006). "An Overview of Partial Least Squares." *SSRN Electronic Journal*, pp. 1–16, doi: 10.2139/ssrn.1631359.
- [72] Rakotomalala, R. (2005). "TANAGRA : une plate-forme d'expérimentation pour la fouille de données," *Revue Modulad*, pp. 70–85. Disponível em <https://www.rocq.inria.fr/axis/modulad/archives/numero-32/rakotomalala-32/rakotomala-32.pdf>.
- [73] KBC, "Petro-SIM's Core Capabilities in Advanced Process Simulation."
- [74] Tomsett, A. e Johnson, J. (2013). *Essential Readings in Light Metals - Electrode Technology for Aluminum Production*. 1ª edição, vol. 4, Springer. Trondheim.
- [75] Portal Gestão, (2016). "Solver: Qual o método de resolução de problemas a escolher?" Disponível em <https://www.portal-gestao.com/artigos/7887-solver-qual-o-método-de-resolução-de-problemas-a-escolher.html> (Consultado em Aug. 21, 2020).
- [76] Al-Dahhan, M. H. e Duduković, M. P. (1996). "Catalyst Bed Dilution for Improving Catalyst Wetting in Laboratory Trickle-Bed Reactors." *AIChE Journal*, vol. 42, N.9, pp. 2594–2606, doi: 10.1002/aic.690420920.
- [77] Padilla-Reyes, J. M., Trujillo-Portillo, M. L. e Niz-Velásquez, E. (2019). "Methodology for calculating the preexponential factor using the isoconversional principle for the numerical simulation of the air injection process." *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, vol. 9, N.1, pp. 37–46, doi: 10.29047/01225383.151.
- [78] Levinter, M.E., Medvedeva, M. I., Panchenkov, G. M. e Agapov, G.I. (1966). "Kinetics of coke formation during cracking of group components of petroleum residue." N.11, pp. 25–27.
- [79] Sui, Z. J., Zhu, Y. A., Li, P., Zhou, X. G. e Chen, D. (2014). "Kinetics of catalytic dehydrogenation of propane over Pt-based catalysts." *Advances in Chemical Engineering*, vol. 44, doi: 10.1016/B978-0-12-419974-3.00002-6.
- [80] Speight, J. G. (1998). "The chemistry and physics of coking." *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 15, N.1, pp. 1–8, doi: 10.1007/BF02705298.

Apêndice A – Processo de transformação digital Refining 4.0[®]

Anexo indisponível publicamente.

Apêndice B – Ciclos de catalisador realizados até ao momento

Anexo indisponível publicamente.

Apêndice C – Concentrações dos contaminantes nos diferentes pontos de amostragem

Realizou-se uma comparação das concentrações das amostras realizadas à carga ao *hydrocracker* nos diferentes pontos de amostragem de maneira a validar a sua semelhança (Figura C1 à C23).

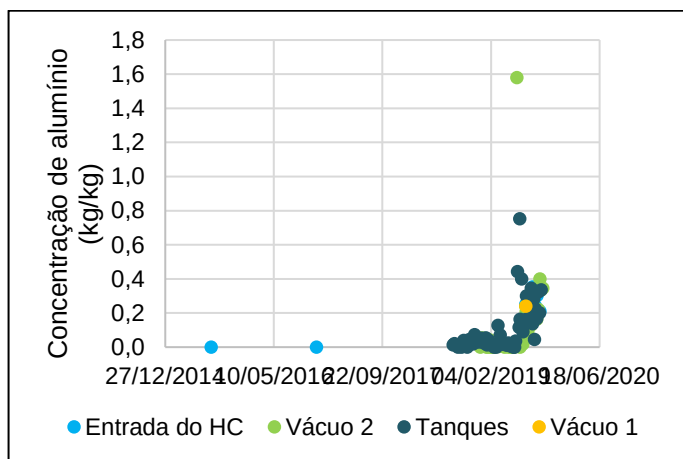


Figura C.1 – Concentração de alumínio nos diferentes pontos de amostragem.

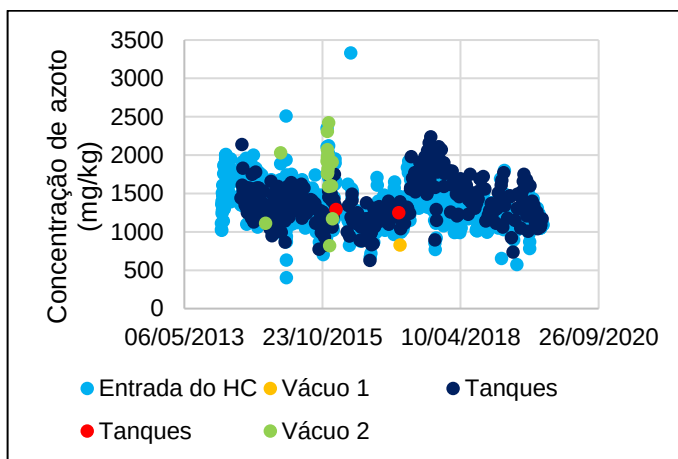


Figura C.2 – Concentração de azoto nos diferentes pontos de amostragem.

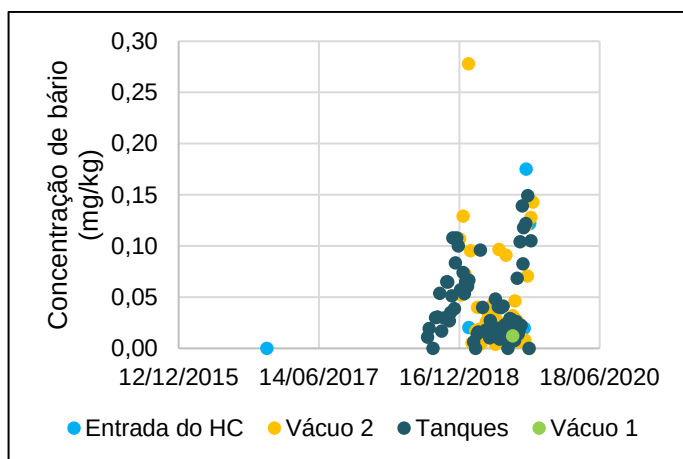


Figura C.3 – Concentração de bário nos diferentes pontos de amostragem.

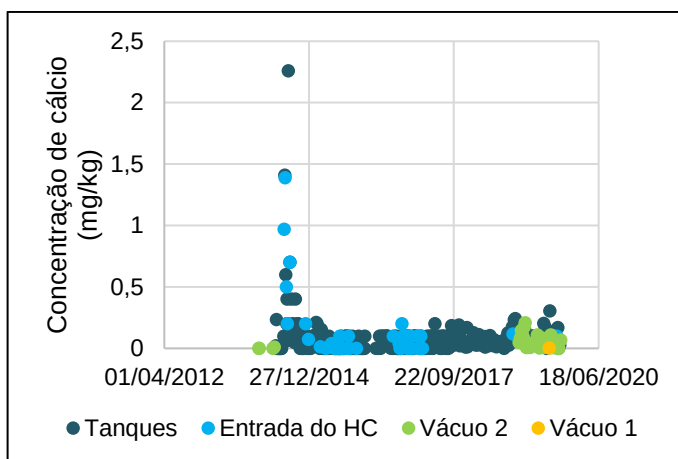


Figura C.4 – Concentração de cálcio nos diferentes pontos de amostragem.

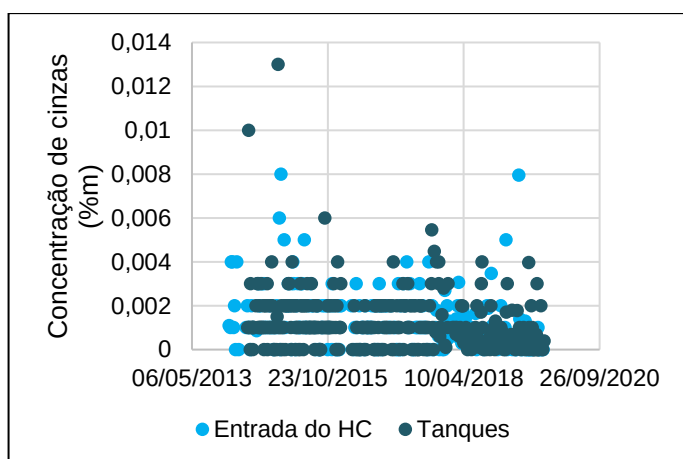


Figura C.5 – Concentração de cinzas nos diferentes pontos de amostragem.

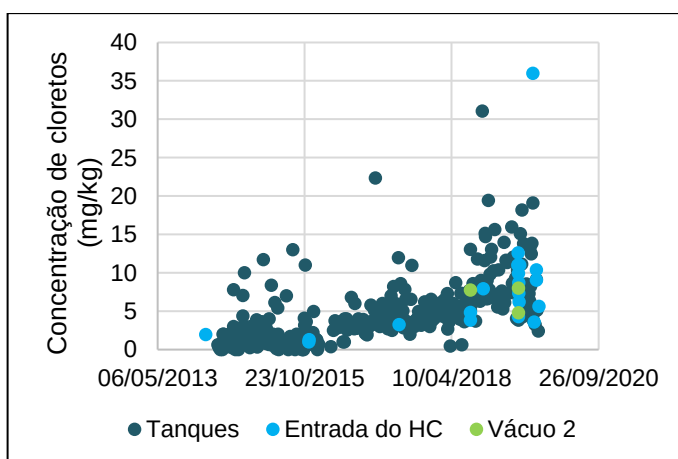


Figura C.6 – Concentração de cloretos nos diferentes pontos de amostragem.

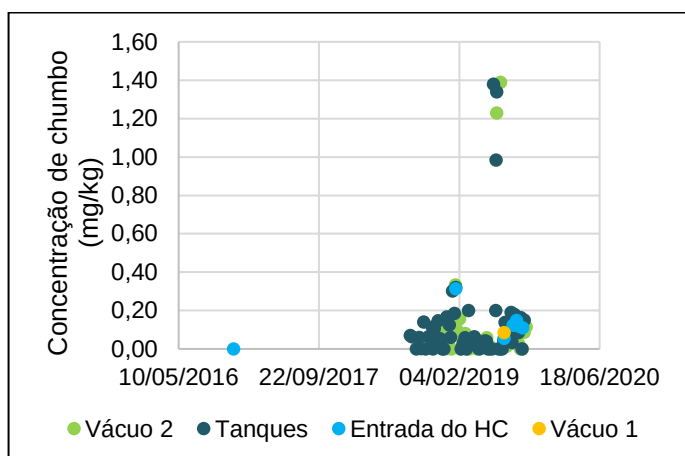


Figura C.7 – Concentração de chumbo nos diferentes pontos de amostragem.

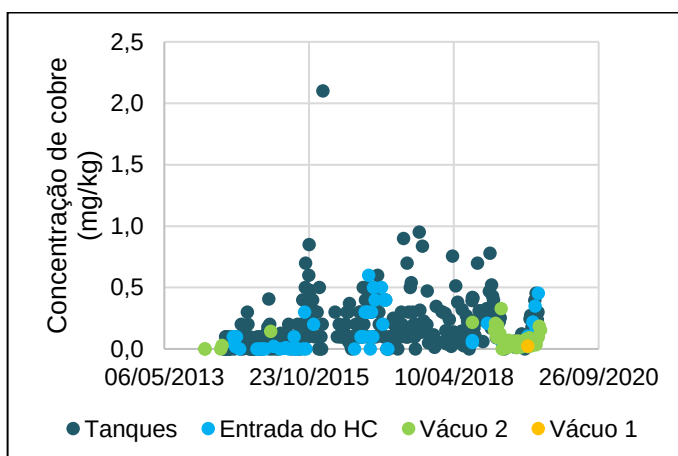


Figura C.8 – Concentração de cobre nos diferentes pontos de amostragem.

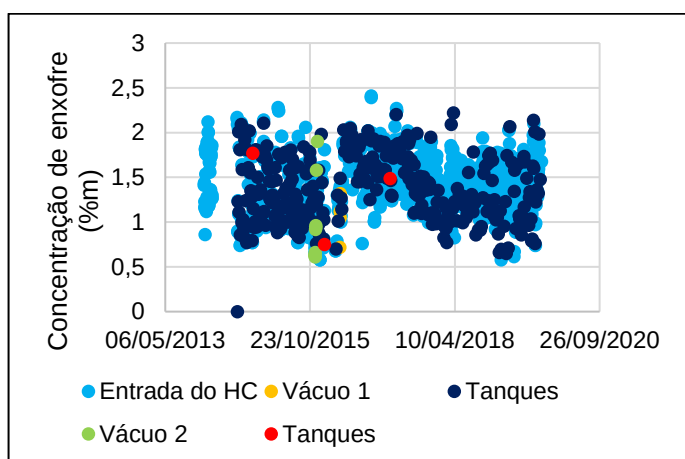


Figura C.9 – Concentração de enxofre nos diferentes pontos de amostragem.

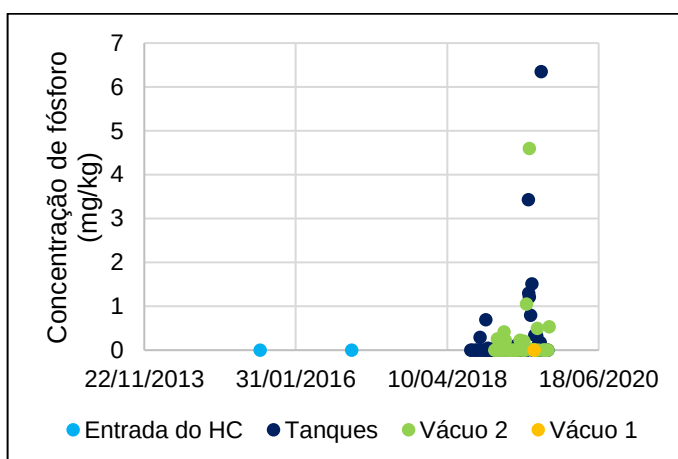


Figura C.10 – Concentração de fósforo nos diferentes pontos de amostragem.

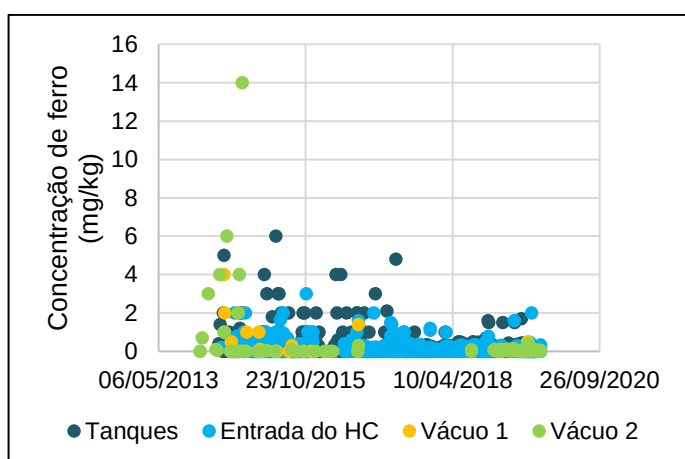


Figura C.11 – Concentração de ferro nos diferentes pontos de amostragem.

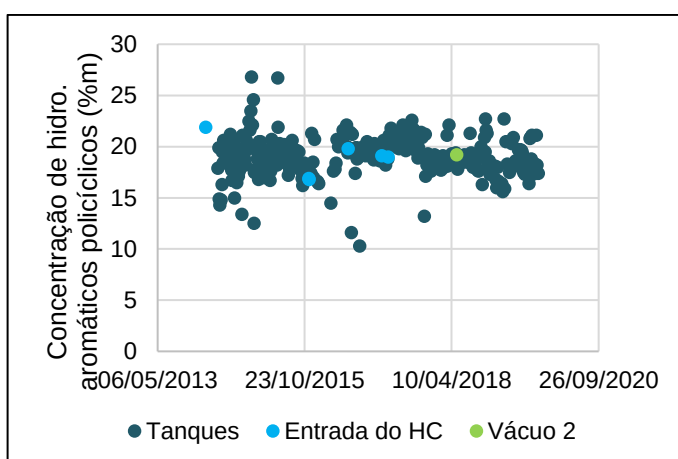


Figura C.12 – Concentração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nos diferentes pontos de amostragem.

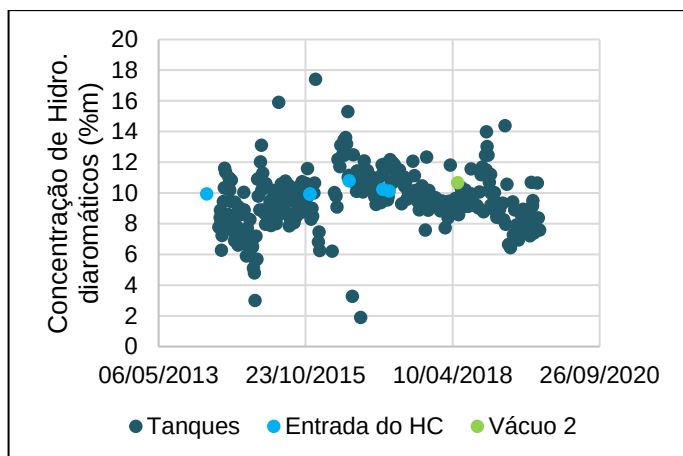


Figura C.13 – Concentração de hidrocarbonetos diaromáticos nos diferentes pontos de amostragem.

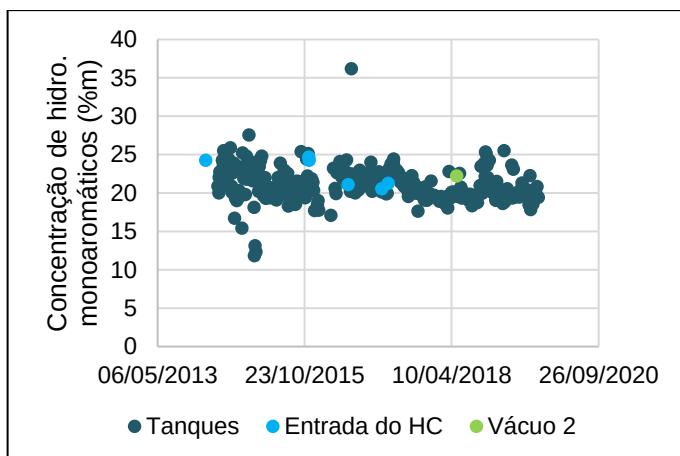


Figura C.14 – Concentração de hidrocarbonetos monoaromáticos nos diferentes pontos de amostragem.

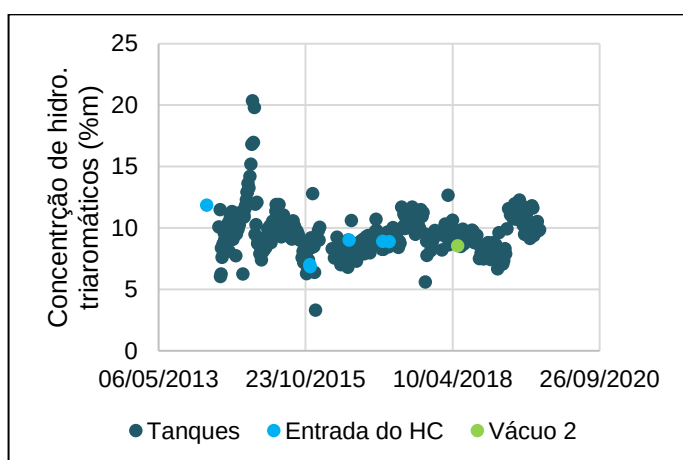


Figura C.15 – Concentração de hidrocarbonetos triaromáticos nos diferentes pontos de amostragem.

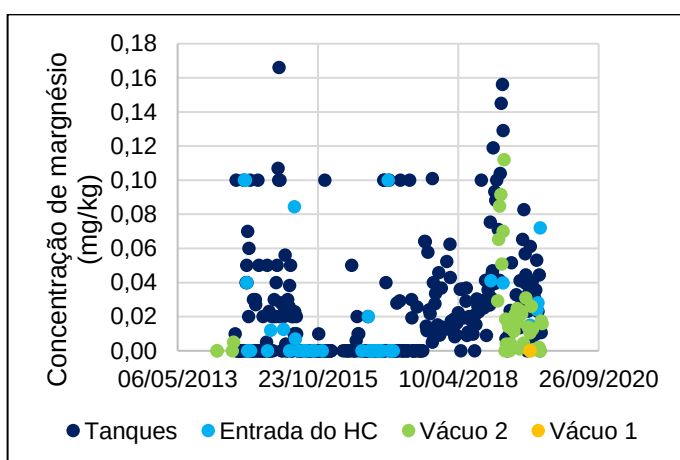


Figura C.16 – Concentração de magnésio nos diferentes pontos de amostragem.

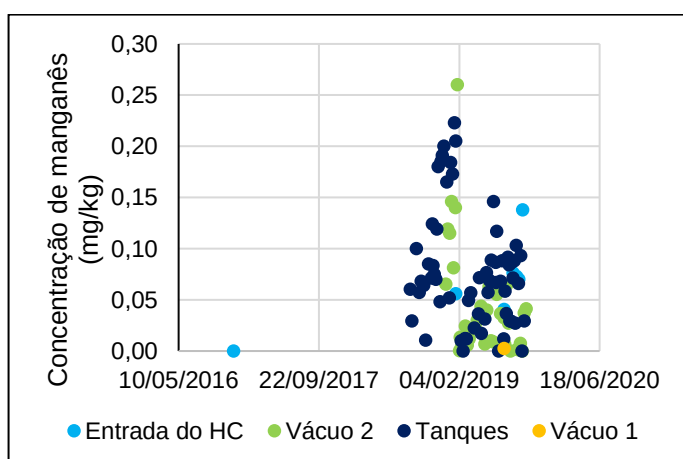


Figura C.17 – Concentração de manganês nos diferentes pontos de amostragem.

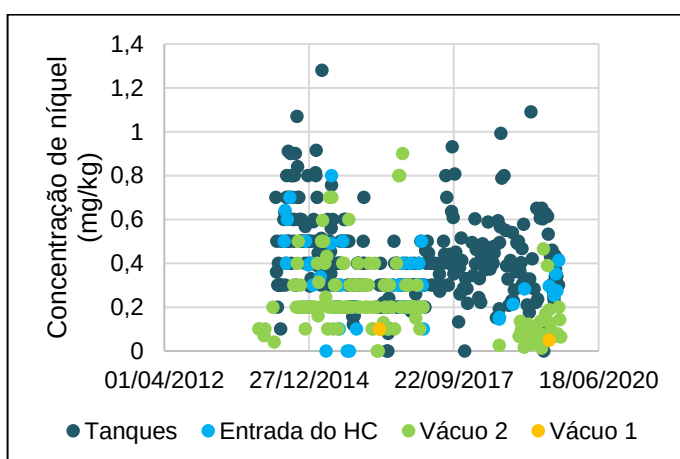


Figura C.18 – Concentração de níquel nos diferentes pontos de amostragem.

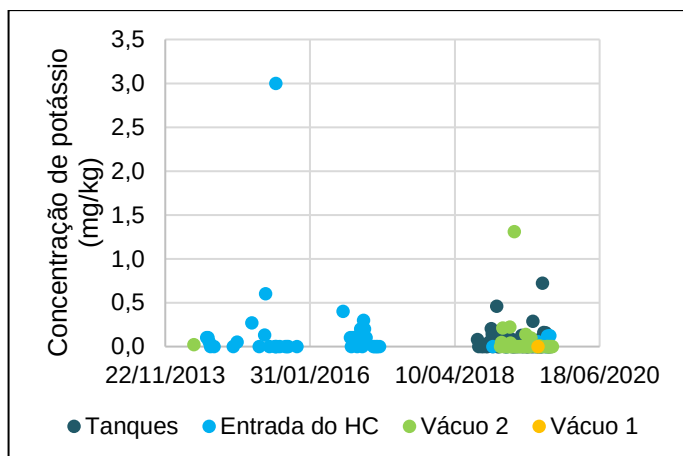


Figura C.19 – Concentração de potássio nos diferentes pontos de amostragem.

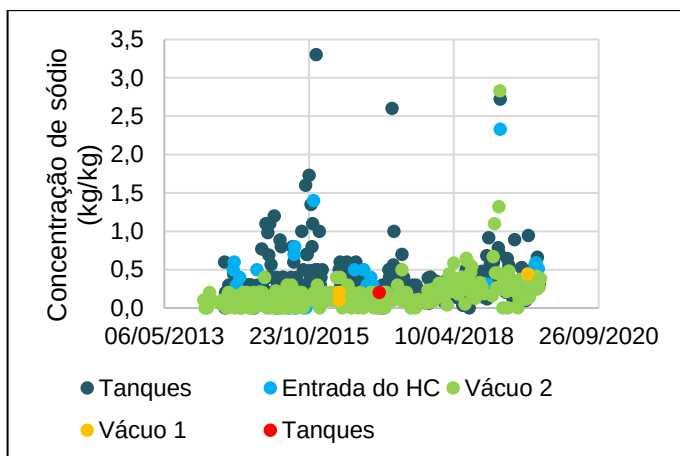


Figura C.20 – Concentração de sódio nos diferentes pontos de amostragem.

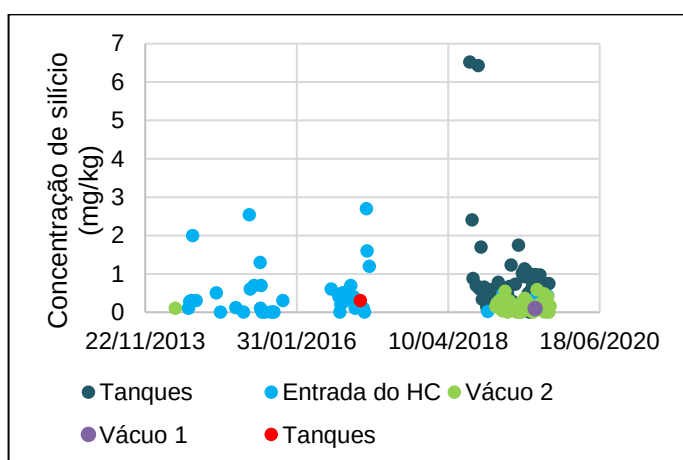


Figura C.21 – Concentração de silício nos diferentes pontos de amostragem.

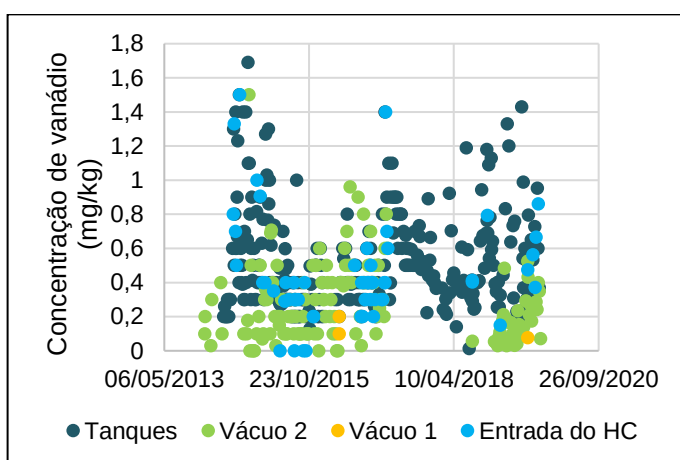


Figura C.22 – Concentração de vanádio nos diferentes pontos de amostragem.

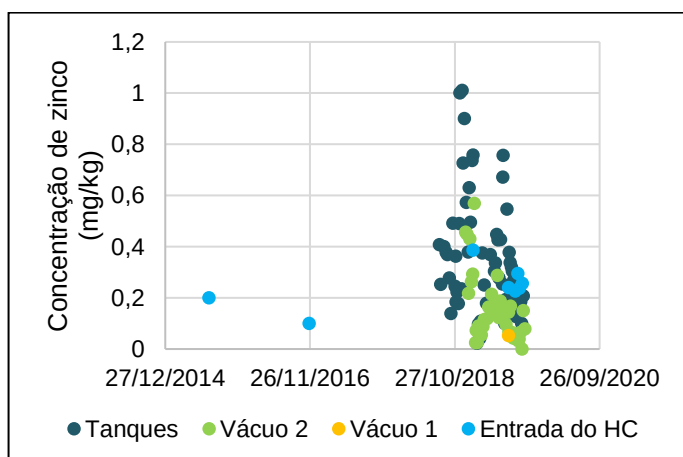


Figura C.23 – Concentração de zinco nos diferentes pontos de amostragem.

Apêndice D – Pressupostos considerados para a simulação no Petro-SIM

Anexo indisponível publicamente.

Apêndice E – Dados utilizados para o cálculo da queda de pressão teórica

Anexo indisponível publicamente.

Apêndice F – Eventos de indisponibilidade decorridos

Anexo indisponível publicamente.

Apêndice G – Queda de pressão sem pré-processamento nos vários ciclos de catalisador

Nas Figuras G.1 à G.4 observa-se a evolução da queda de pressão em cada ciclo de catalisador antes do pré-processamento dos dados.

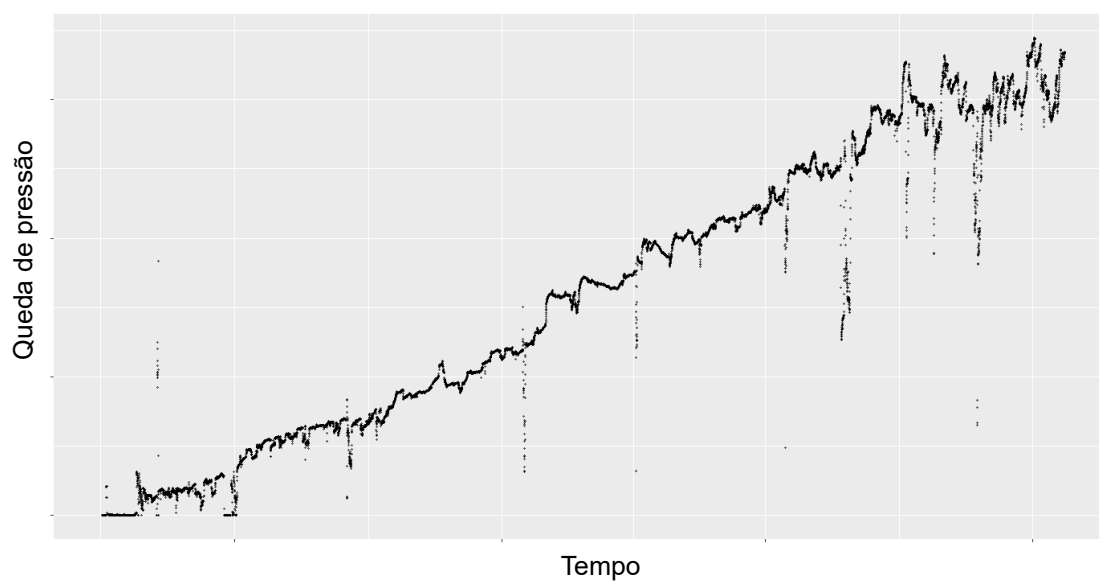


Figura G.1– Queda de pressão no 1º leito do 1º reator da unidade de HC ao longo do 1º ciclo de catalisador.

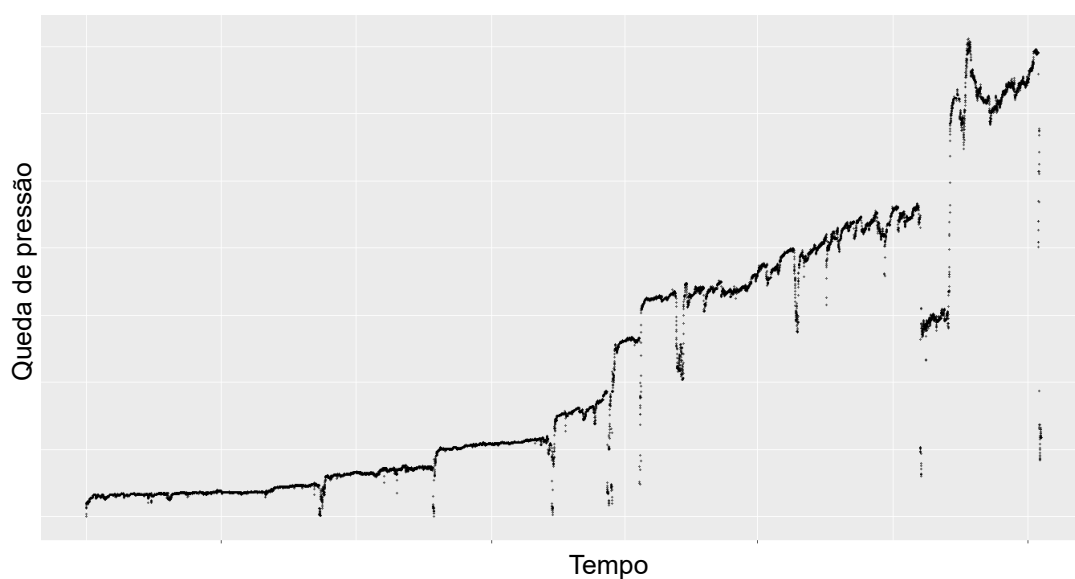


Figura G.2– Queda de pressão no 1º leito do 1º reator da unidade de HC ao longo do 2º ciclo de catalisador.

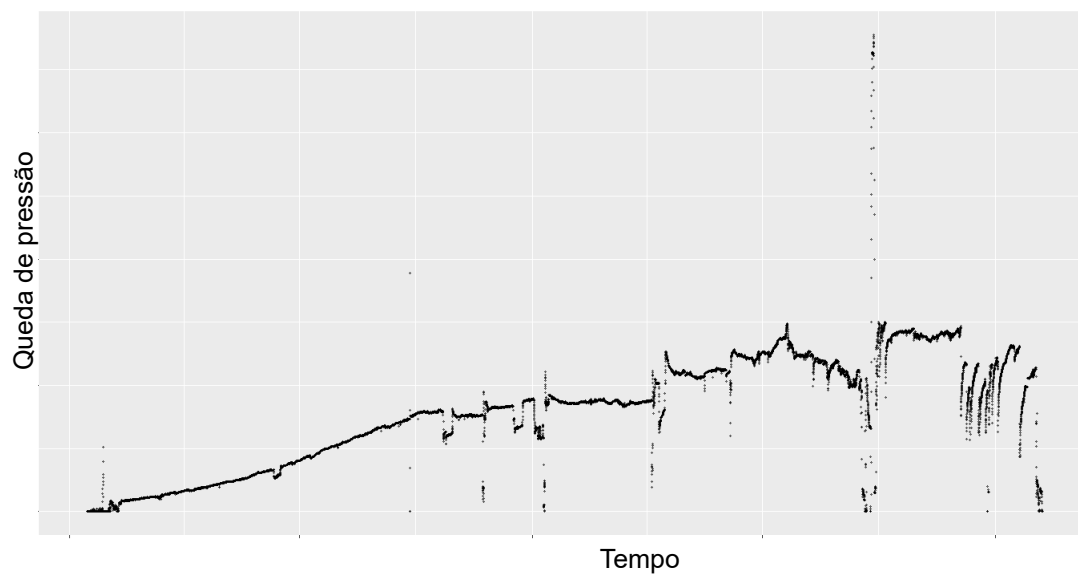


Figura G.3– Queda de pressão no 1º leito do 1º reator da unidade de HC ao longo do 3º ciclo de catalisador.

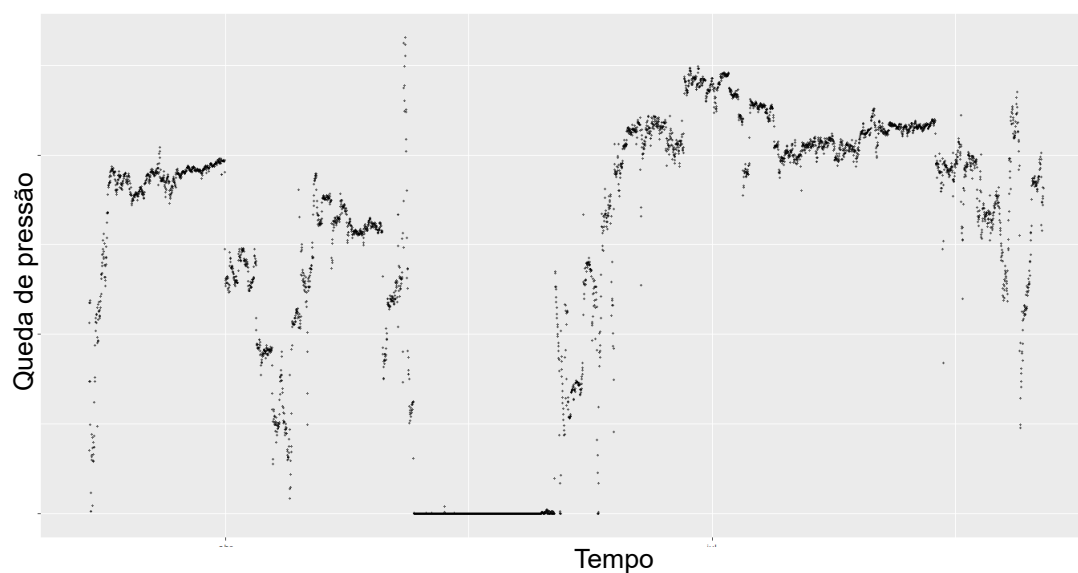


Figura G.4– Queda de pressão no 1º leito do 1º reator da unidade de HC ao longo do início do 4º ciclo de catalisador.

Apêndice H – Correlações de *Pearson* entre os contaminantes e a queda de pressão

Nas Figuras *H.1* à *H.4* observa-se as correlações de *Pearson* e as respectivas representações gráficas entre a queda de pressão e a concentração de cada contaminante na corrente de alimentação ao HC.

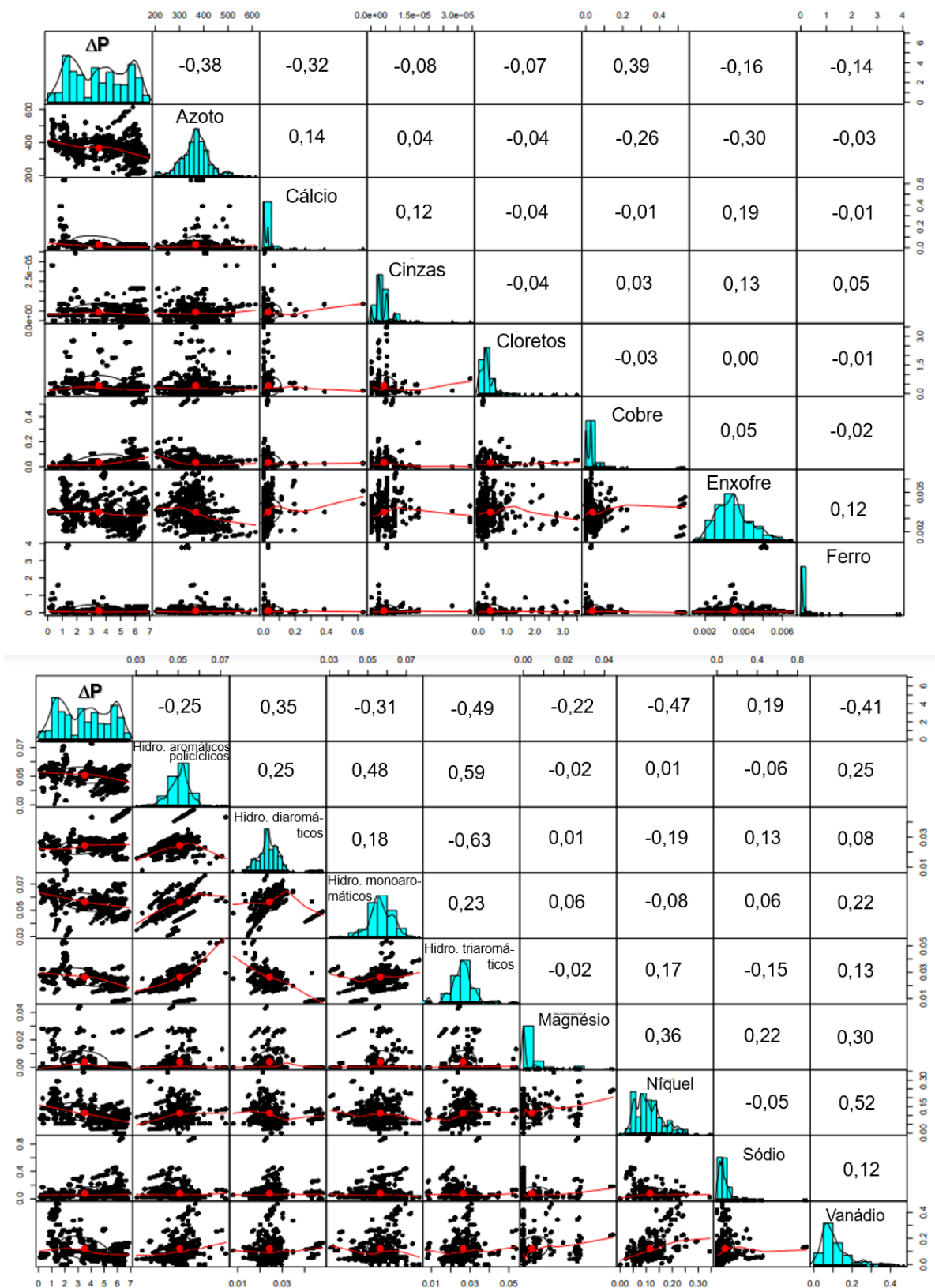


Figura H.1– Correlações de *Pearson* para o 1º ciclo de catalisador.

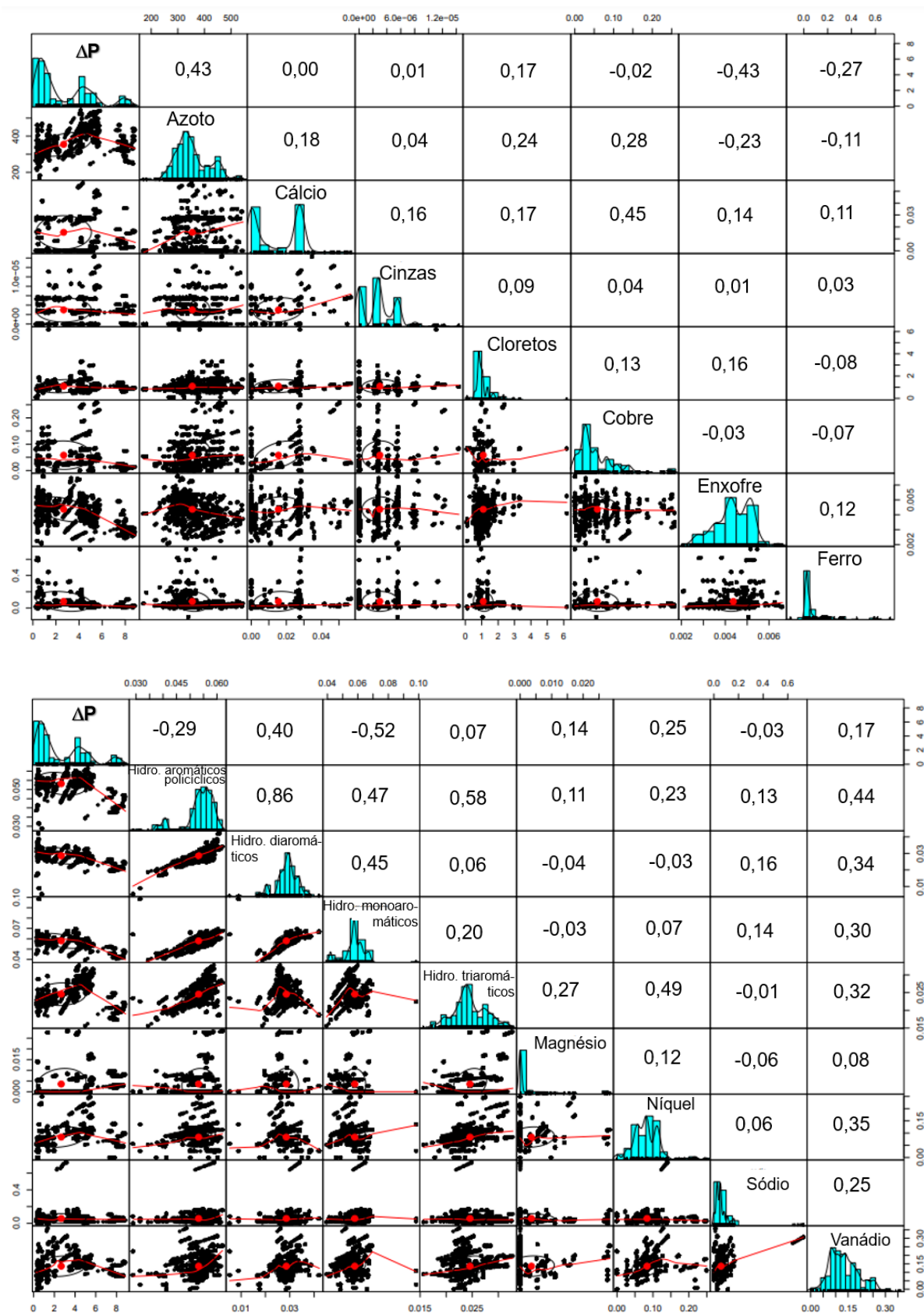


Figura H.2 – Correlações de Pearson para o 2º ciclo de catalisador.

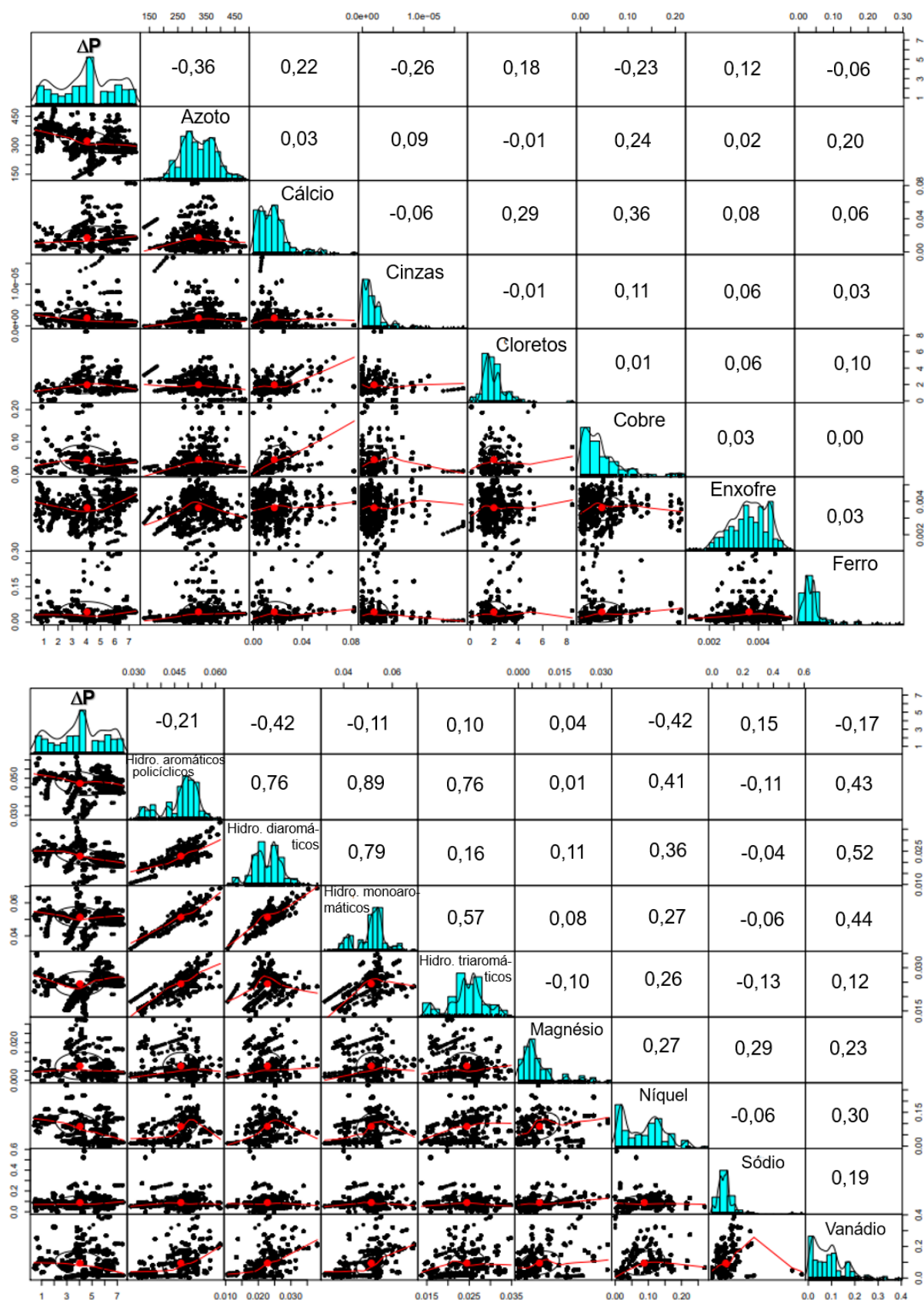


Figura H.3 – Correlações de Pearson para o 3º ciclo de catalisador.

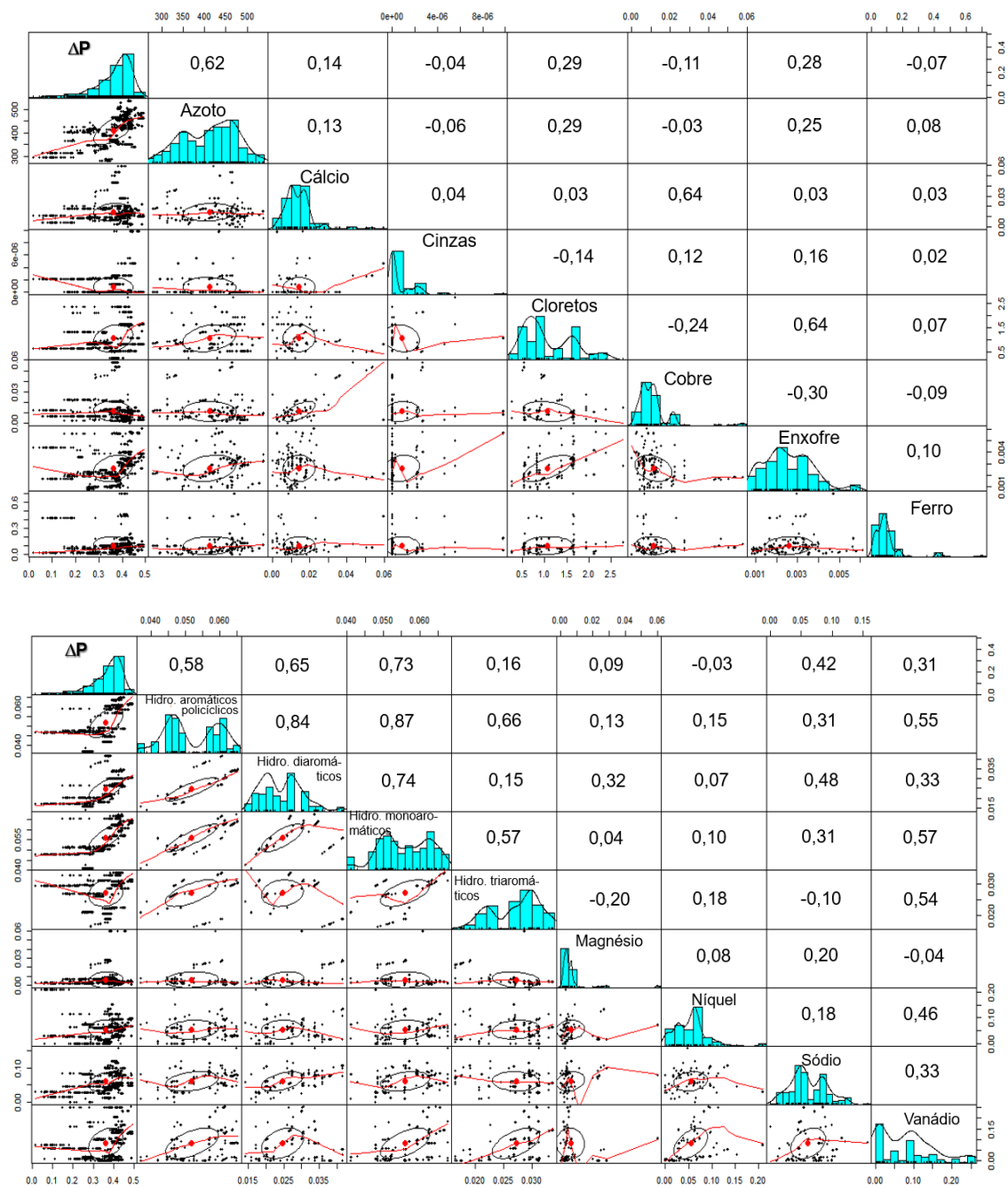


Figura H.4 – Correlações de Pearson para o 4º ciclo de catalisador.

Apêndice I – Contaminantes processados em cada ciclo

Anexo indisponível publicamente.

Apêndice J – Contribuição dos contaminantes nos modelos de *random forest*

Devido ao enorme número de restrições aplicadas pelo modelo, não são apresentadas as árvores de decisão obtidas para cada ciclo. No entanto, nas Figuras **D.1** à **D.3** observa-se a ordem de contribuição de cada contaminante para cada modelo.

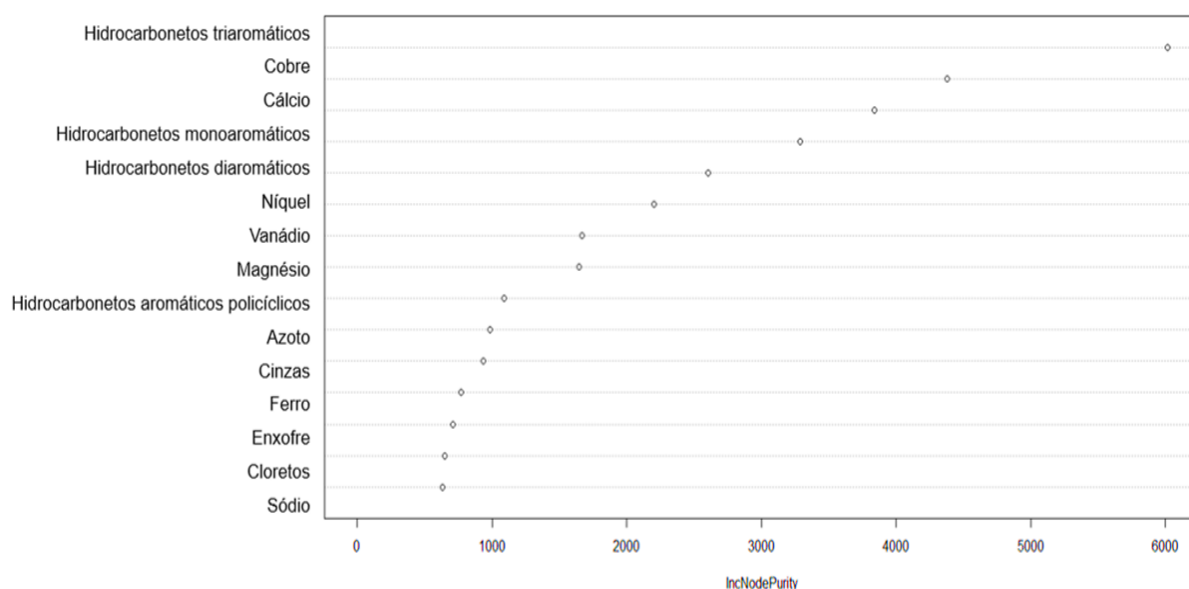


Figura J.1 – Contribuição de cada contaminante no modelo de random forest para o 1º ciclo de catalisador.

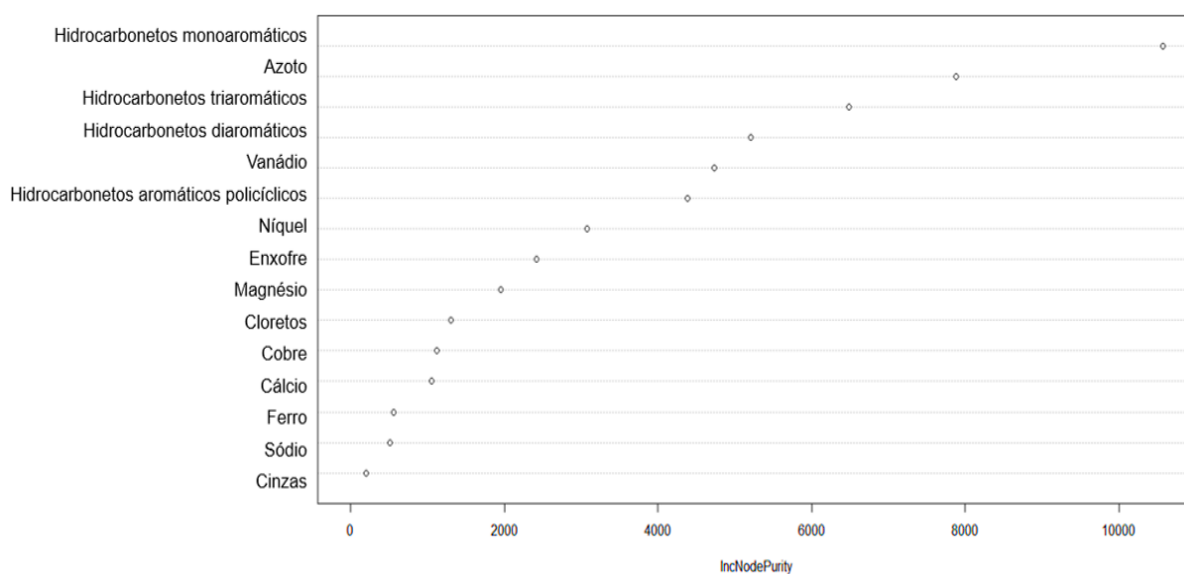


Figura J.2 – Contribuição de cada contaminante no modelo de random forest para o 2º ciclo de catalisador.

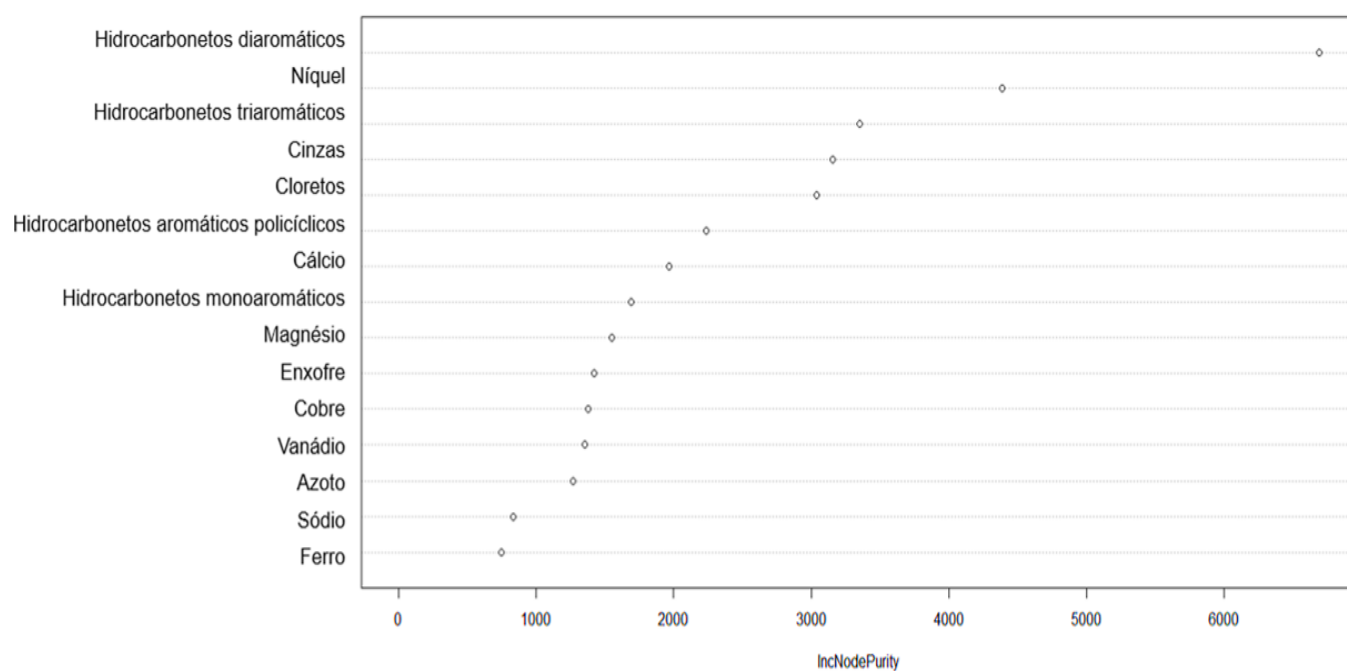


Figura J.3 – Contribuição de cada contaminante no modelo de random forest para o 3º ciclo de catalisador.

Apêndice K – Caracterização dos três ciclos de catalisador

Anexo indisponível publicamente.

Apêndice L – Eventos de indisponibilidade

Anexo indisponível publicamente.

Apêndice M – Parâmetros obtidos no ajuste do ΔP teórico aos eventos de *upset*

Anexo indisponível publicamente.

Apêndice N – Degrau de ΔP teórico correspondente a cada evento do 2º Ciclo

Anexo indisponível publicamente.

Apêndice O – Estudo de otimização económica do HC

Anexo indisponível publicamente.