



**Rafaela Pereira Ouro Neves**

Licenciada em Engenharia Química e Bioquímica

**Desenvolvimento e Aplicação de um  
Modelo Refinery-wide para Estudos de  
Evolução de Mercado e Alterações de  
Configuração de Unidades**

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

Orientador: Doutor Hugo Miguel Delgado Carabineiro, Galp Energia  
Co-orientador: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Isabel Maria Rôla Coelho  
Arguente: Prof. Doutor José Paulo Barbosa Mota  
Vogal: Doutor Hugo Miguel Delgado Carabineiro, Galp Energia



## Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer ao Eng.<sup>o</sup> Hugo Carabineiro pela oportunidade de realizar este estágio curricular numa empresa que sempre me interessou e onde sempre sonhei poder trabalhar, a Galp Energia. Agradeço-lhe ainda pela sua disponibilidade e todo o conhecimento adquirido ao longo destes meses.

Não posso deixar de agradecer ao Eng.<sup>o</sup> José Grilo e ao Eng.<sup>o</sup> José Inverno por toda a ajuda dada ao longo dos dois meses em que estagiei presencialmente na Galp Energia.

Quero ainda agradecer ao professor Mário Eusébio por toda a ajuda, reuniões fora de horas e por ter impulsionado o espírito crítico para a obtenção de um bom trabalho.

Por último, mas não menos importante, agradeço do fundo do coração à minha família e amigos, sem eles a realização deste trabalho não teria sido possível. À minha mãe devo um obrigado do tamanho do mundo pelo apoio e confiança que depositou em mim ao longo destes 5 anos.

A todos, obrigada!



## Resumo

O principal objetivo deste trabalho é a construção de modelos de simulação *refinery-wide*, aplicável a diferentes ramos de crude (sour e sweet, pesado e leve), utilizando o software de simulação Petro-SIM™ v6.2 da KBC. Depois da etapa de validação e calibração, conclui-se que os modelos apresentam resultados muito próximos dos reais. Estes modelos foram aplicados a 13 casos de estudo com o objetivo de otimizar estratégias de operação da refinaria e avaliar o seu impacto económico e processual.

Do estudo da operação do FCC em modo diesel, conclui-se que com a alteração da severidade do FCC e alteração dos pontos de corte das colunas de fracionamento principais, é possível aumentar a margem em 12%. Simultaneamente, ocorre uma diminuição na produção de gasolina, propileno, fuel gas e coque e um aumento na produção de gasóleo e fuel.

No caso da diminuição da procura de Jet, obtêm-se valores nulos de produção do combustível de aviação, visto que todo o petróleo e querosene obtidos são integrados no gasóleo. Estas alterações resultam num aumento da produção de nafta química e gasóleo de 23% e 20%, respetivamente.

Com os resultados obtidos para os casos da diminuição da procura de combustíveis rodoviários, compreende-se que, globalmente, é possível atingir um aumento da produção de jet de 78% e um aumento da produção de nafta química de 180%.

Com a adição de uma coluna de *vacuum flasher* obtêm-se dois resultados dependendo do tipo de crude. No caso do processamento de crudes sweets a nova coluna proporcionou um aumento da margem de 0,04 euros/barril de crude. Já para o processamento de crudes sours os benefícios económicos rondam os 0,44 euros/barril de crude.

No caso seguinte, analisou-se a possibilidade de encaminhar a nafta do Visbreaker para o CCR Platforming. Com esta alteração ocorre um aumento na produção de fuel gas e LPG. Demais a mais, aumenta o VGO importado de forma a perfazer a capacidade máxima do FCC.

Seguidamente, avaliaram-se os impactos da alteração da configuração do Hydrocracker para *Single Stage Once Through* ao invés da configuração atual em *two stages*. Globalmente, na conversão em um estágio verifica-se um aumento na produção de gasolina e propileno em detrimento da produção de compostos mais pesados. Consequentemente, a margem aumenta 3% em relação ao caso base.

Constata-se que a utilização do slurry na carga ao FCC aumenta a produção de componentes mais pesados. No entanto, diminui a utilização de gasóleo de vácuo tratado no blender de fuel. Por sua vez, a extração de um corte de heavy cycle oil da unidade FCC para carga ao Hydrocracker, torna o slurry mais pesado e diminui a quantidade de *light cycle oil* produzida, resultando num aumento do VGO tratado no blender de fuel.

**Termos chave:** *refinery-wide simulation*, otimização, Petro-SIM, alteração da configuração de unidades, alteração da procura de componentes



## Abstract

The main goal of this work is the construction of a refinery-wide simulation capable of handling a range of different crude (sour or sweet, heavy or light), using Petro-SIM™ v6.2 from KBC. Following the validation and calibration step, the obtained results closely match to the refinery's real operating data. The refinery-wide simulation models were applied to 13 case studies with the purpose of evaluating the operation strategy optimization and evaluate its economic and process impact in terms of overall material balance, process units throughput, and products blending.

In the first case study, FCC in diesel mode operation, it was found that with a change in the reactor's severity and cut points in the main fractionation columns, it is possible to increase the refining margin by as much as 12%. Simultaneously, there is a decrease in gasoline, propylene, fuel gas and coke production and an increase in diesel and fuel production.

In a stress case depicting a strong drop in jet fuel demand, the aviation fuel production was forced to nil, with all the kerosene redirected to the diesel pool. These changes result in a growth in both chemical naphtha and diesel by 23% and 20%, respectively.

For the cases related with a sharp decline in demand for road fuels, it is possible to achieve, globally, a 78% increase in jet production and a 180% increase in chemical naphtha production.

The addition of a vacuum flasher column to the existing Visbreaking unit strongly depends on the type of crude processed. For sweet crudes, the new column promotes a rise in margin by 0,04 euros/barrel of crude. Regarding sour crudes, the growth in the margin is 0,44 euros/barrel of crude.

In another case, routing Visbreaker naphtha to the CCR Platforming resulted in an increase in the LPG and fuel gas production. Moreover, the quantity of imported VGO increases in order to achieve the maximum capacity of FCC.

Subsequently, the impacts of the configuration change in the existing two stages hydrocracker to Single Stage Once Through, were studied, with the latter resulting in a rise in the production of gasoline and propylene and a drop in the production of heavier compounds. Consequently, the margin increases by 3%.

Another case study consisted of recycling the FCC slurry back to the feed. This resulted in more heavy components produced. However, it decreased the use of hydrotreated vacuum gasoil in the fuel blender. On the other hand, introducing a heavy cycle oil cut in the FCC and routing it as feed to the Hydrocracker, makes the slurry heavier and decreases the production of light cycle oil, which overall results in an increase of hydrotreated vacuum gasoil used in fuel blender.

**Keywords:** refinery-wide simulation, optimization, Petro-SIM, changes in unit's configuration, change in product demand



# Índice

1.	Enquadramento e Motivação .....	1
1.1.	Objetivos e Estrutura do Trabalho.....	2
1.2.	Processo de Refinação .....	3
1.3.	Refinaria de Sines .....	4
1.3.1.	Descrição processual .....	5
2.	Introdução.....	9
2.1.	Fatores impulsionadores das Margens da Refinaria.....	9
2.2.	Ferramentas de Otimização ao Nível dos Blenders.....	15
2.3.	Simulação de processos .....	20
2.3.1.	Modelos de Simulação Refinery-wide .....	21
3.	Metodologia .....	25
4.	Apresentação e Discussão de Resultados .....	33
4.1.	Construção do Modelo .....	33
4.2.	Validação e Calibração do Modelo.....	38
4.3.	Casos Base .....	42
4.4.	Caso 1 - FCC em Modo Diesel .....	44
4.5.	Caso 2 – Diminuição da procura de Jet .....	49
4.6.	Caso 3 – Diminuição da procura por combustíveis de estrada .....	53
4.6.1.	HC em Modo Jet.....	53
4.6.2.	Revamping Merox .....	55
4.6.3.	Boost de Jet.....	58
4.6.4.	Aumento da produção de Nafta Química .....	59
4.7.	Caso 5 – Integração de uma coluna <i>Vacuum Flasher</i> .....	61
4.8.	Caso 6 – Nafta do VB para PP.....	64
4.9.	Caso 7 – HC em Single Stage Once through .....	67
4.10.	Caso 8 – FCC com corte de HCO .....	72
4.11.	Caso 9 – Slurry recirculado à carga do FCC .....	75
4.12.	Caso 10 – FCC com corte de HCO e Slurry recirculado na carga .....	77
5.	Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro.....	81
	Referências Bibliográficas .....	84
	Anexos.....	77



# Índice de Figuras

Figura 1: Esquema Global da Refinaria [3] .....	6
Figura 2: Vendas globais de carros a diesel em 2016 [5] .....	10
Figura 3: Evolução da procura por combustíveis de estrada na Europa [10] .....	11
Figura 4: Stock global de carros elétricos de 2013 a 2019 [12] .....	12
Figura 5: Evolução da procura por combustíveis por setores em 2018, 2030 e 2040 [4] .....	13
Figura 6: Evolução da procura de Jet com COVID-19 extrapolação da procura de Jet sem COVID-19 [19], [20] .....	14
Figura 7: Esquema de interações entre planeamento e programação .....	16
Figura 8: Principais especificações para cada produto .....	17
Figura 9: Fluxograma com a metodologia do trabalho realizado .....	25
Figura 10: Implementação da DeiC4 no Petro-SIM .....	27
Figura 11: Unidade de Alquilação no Petro-SIM .....	27
Figura 12: Ferramenta workflow Manager do Petro-SIM .....	28
Figura 13: Operação de blending no Petro-SIM .....	29
Figura 14: Ferramenta de Publicação e Subscrição do Petro-SIM .....	30
Figura 15: Ferramenta de subscrição no Petro-SIM .....	31
Figura 16: Blender de gasóleo e jet no Petro-SIM .....	36
Figura 17: Ferramenta Product Spec do Petro-SIM .....	41
Figura 18: Perfil de produção e margem para o caso base do crude sweet e sour .....	43
Figura 19: Análise de sensibilidade ao Riser .....	45
Figura 20: Resposta da Margem da refinaria com a variação da temperatura do Riser .....	46
Figura 21: Esquema representativo do caso FCC em modo diesel .....	47
Figura 22: Variáveis independentes e limites impostos no otimizador para o caso: FCC em modo diesel .....	47
Figura 23: Objetivos impostos no caso: FCC em modo diesel .....	48
Figura 24: Perfil de produção para o caso FCC em modo diesel .....	49
Figura 25: Esquema representativo do caso: diminuição da procura de Jet .....	50
Figura 26: Variáveis independentes e limites impostos no otimizador .....	51
Figura 27: Perfil de produção para o caso: diminuição da procura de Jet .....	53
Figura 28: Variáveis independentes e limites impostos no otimizador para o caso: HC em modo jet .....	54
Figura 29: Perfil de produção para o caso: HC em modo Jet .....	55
Figura 30: Esquema representativo do caso: Revamping Merox .....	56
Figura 31: Limites impostos no otimizador para o caso: Revamping Merox .....	56
Figura 32: Perfil de produção para o caso: Revamping Merox .....	57
Figura 33: Perfil de produção para o caso: Boost de Jet .....	59
Figura 34: Esquema representativo do caso: Nafta do VB para PP .....	60
Figura 35: Perfil de produção para o caso: Aumento da produção de Nafta Química .....	61

Figura 36: Integração da coluna Vacuum Flasher no Petro-SIM.....	62
Figura 37: Perfil de produção para crude sweet e sour, sem e com a coluna de VF .....	64
Figura 38: Esquema representativo do caso: Nafta do VB para PP .....	65
Figura 39: Esquema representativo do caso: HC em SSOT .....	68
Figura 40: Alterações realizadas no HC no Petro-SIM para o caso SSOT .....	68
Figura 41: Caso de estudo HC em SSOT no Petro-SIM.....	69
Figura 42: Perfil de produção para o caso: HC em SSOT .....	72
Figura 43: Adição do corte de HCO no Petro-SIM.....	73
Figura 44: Perfil de produção para o caso: FCC com slurry na carga.....	77
Figura 45: Esquema representativo do caso: FCC com slurry na carga e corte de HCO .....	77

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Condições operatórias e composição das correntes associadas à DeIC4.....	34
Tabela 2: Composição do alquilado por componentes e respectivos RON [29] .....	34
Tabela 3: Componentes usados e respetiva % de utilização em cada blender .....	35
Tabela 4: Comparação dos resultados do modelo com os valores da programação para o HC para o crude sweet.....	39
Tabela 5: Comparação dos resultados do modelo com os valores da programação para a CC para o crude sour .....	40
Tabela 6: Somatório dos erros relativos antes e após calibração .....	41
Tabela 7: Mistura de crudes e respetivas propriedades e componentes intermédios, do caso base para o crude sweet e sour .....	42
Tabela 8: Pontos de corte iniciais TBP para o caso base do crude sweet e sour .....	44
Tabela 9: Valores das variáveis independentes obtidos no caso: FCC em modo diesel .....	48
Tabela 10: Valores das variáveis independentes obtidos no caso: diminuição da procura de Jet .....	52
Tabela 11: Pontos de corte e produções para o caso: HC em modo Jet .....	54
Tabela 12: Valores das variáveis independentes obtidos no caso: Revamping Merox.....	57
Tabela 13: Valores das variáveis independentes obtidos no caso: Boost de Jet.....	58
Tabela 14: Variáveis independentes para o caso: Aumento da produção de Nafta Química ....	60
Tabela 15: Propriedades do RVB e RVF para o crude sweet e crude sour .....	62
Tabela 16: Blender de fuel 0,50% para o caso base e com coluna de VF .....	63
Tabela 17: Blender de fuel 3,50% para o caso base e com coluna de VF .....	63
Tabela 18: Comparação de propriedades da nafta do VB e nafta pesada do HC .....	66
Tabela 19: Resultados obtidos sem e com a nafta do VB no PP .....	66
Tabela 20: Resultados obtidos com a integração da nafta do VB no PP .....	67
Tabela 21: Rendimentos e produções obtidas no HC em SSOT .....	70
Tabela 22: Composição do UCO para o caso base e HC em SSOT .....	71
Tabela 23: Rendimentos e produções para o FCC no caso base e com HC em SSOT .....	71
Tabela 24: Pontos de corte e produções na coluna do FCC com corte de HCO .....	73
Tabela 25: Comparação de propriedades do HCO obtido no modelo com outras fontes .....	74
Tabela 26: Rendimentos e produções no HC para o caso base e FCC com corte de HCO.....	75
Tabela 27: Rendimentos e produções no FCC para o caso Base e carga com slurry .....	76
Tabela 28: Blending de fuel para o caso base e FCC com slurry na carga e corte de HCO .....	78
Tabela 29: Comparação de parâmetros para caso base, FCC com corte de HCO, FCC com slurry na carga e FCC com corte de HCO e slurry na carga .....	79



## Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos

BEV – Battery electric vehicle  
CC - Destilação Atmosférica  
DeiC4 - Desisobutanizadora  
FCC - Fluid Catalytic Cracking  
GNE – Gás Natural Equivalente (11820 kcal/kg)  
GOL - Gasóleo leve  
GOP - Gasóleo pesado  
HC - Hydrocracking  
HD - Dessulfuração de destilados  
HFD – Heavy flashed distillate (do Vacuum Flasher)  
HG - Dessulfuração de gasóleo pesado  
HV - Dessulfuração de gasóleo de vácuo  
LCO – Light cycle oil (FCC)  
LFD – Light flashed distillate (Vacuum Flasher)  
LPG – Liquefied petroleum gas  
NFVB - Nafta do Visbreaker  
PHEV – Plug-in hybrid electric vehicle  
PL - Programação linear  
PP – CCR Platforming  
RAT – Resíduo atmosférico  
RBOB – Reformulated blendstock for oxygenate blending  
RON – Research octane number  
RVB - Resíduo de Visbreaker  
RVF - Resíduo de Vacuum Flasher  
RVP – Reid vapor pressure  
TBP – True boiling point  
UCO – Unconverted oil  
VB - Visbreaker  
VF - Vacuum Flasher  
VGO – Gasóleo de vácuo



# 1. Enquadramento e Motivação

Em pleno século XXI, as refinarias procuram cada vez mais maximizar as suas margens, reduzindo simultaneamente os custos operatórios e a sua pegada carbónica.

As ferramentas de planeamento e programação da produção de uma refinaria constituem um ponto fulcral para atingir a sua otimização económica. O planeamento utiliza, quase sempre, modelos lineares, que representam matematicamente o processo, simulando os rendimentos, qualidade dos componentes e capacidades de cada unidade, consumo de utilidades e as operações de blending. Por outro lado, as equipas de programação representam o núcleo das operações da fábrica, visto que conectam o planeamento com a ação imediata da refinaria.

Falhas entre o planeamento e a programação podem originar soluções inviáveis para a operação da fábrica. Nesse sentido, os simuladores de processo desempenham um papel importante, permitindo avaliar o impacto de alterações processuais e possíveis otimizações do processo. A maioria dos simuladores usados atualmente apresentam ferramentas que permitem obter um modelo economicamente otimizado e que conseguem dar resposta aos mais variados cenários de produção. Assim, a existência de uma ferramenta poderosa de simulação permite aproximar o planeamento à programação, evitando possíveis desvios de operação.

Dentro dos modelos de simulação, é meritório mencionar os modelos *refinery-wide*. Este tipo de modelos representam a refinaria no seu todo e oferecem uma forma rápida e eficiente de analisar alterações processuais e os seus impactos nos produtos finais: desde o crude até aos produtos acabados.

Todas as tecnologias supramencionadas (planeamento, programação e simulação) têm contribuído para o bom funcionamento das refinarias, complementando-se e permitindo realizar escolhas com um elevado grau de confiança.

Todavia, mesmo com todos os esforços realizados para manter a operação das refinarias no seu ótimo económico, surgem muitas vezes imprevistos que destabilizam o seu funcionamento normal. Um exemplo de um fator desafiante consiste na divergência da procura de componentes. Nas últimas duas décadas, a procura de gasolina tem vindo a decrescer na Europa, dando ao aumento da procura por gasóleo. Esta alteração impulsionou as refinarias a procurarem novas opções para maximizar a produção de gasóleo, como por exemplo, alteração na severidade do FCC em conjunto com a alteração dos pontos de corte da respetiva coluna de fracionamento, que globalmente origina um aumento na produção de destilados médios.

Outro desafio dos dias correntes, causa da pandemia do Covid-19, foi a diminuição drástica da procura de combustível de aviação. Este componente é um dos produtos de maior valor das refinarias e o decréscimo a pico do seu consumo motivou a procura de novas soluções que permitam corresponder às necessidades do mercado.

Ademais, é essencial refletir sobre possíveis cenários de risco futuros que possam afetar a operação típica de uma unidade fabril. Como é o caso das preocupações ambientais e a implementação de legislação rigorosa relativamente às emissões poluentes libertadas pelos veículos. Estes fatores têm levantado questões sobre o futuro de alguns combustíveis, principalmente o diesel.

Em suma, as refinarias necessitam de estar em constante melhoria e tentar acompanhar da melhor forma todos os potenciais desvios a nível de mercado, sendo o fator, flexibilidade, o mais importante para alcançar o sucesso desejado.

## 1.1. Objetivos e Estrutura do Trabalho

O principal objetivo deste trabalho consiste na construção de dois modelos *refinery-wide*, um para o processamento de crudes sweet e outro para crudes sour, e posterior aplicação dos modelos para análise de estratégias de operação da refinaria de Sines com foco na sua otimização económica, consoante diferentes cenários. Alguns dos cenários analisados constituem situações de risco, relacionadas com a alteração da procura de componentes, enquanto outras correspondem a possíveis alterações processuais, com o intuito de analisar o seu impacto no processo e nos produtos obtidos. Para a construção dos modelos, utiliza-se o software Petro-SIM™ v6.2 da KBC, onde se parte de um fluxograma base já com algumas unidades processuais representadas. Os modelos construídos, representativos de uma situação mais próxima da realidade, são depois, validados e calibrados.

Posteriormente, e como referido em cima, realizam-se os casos de estudo, que pretendem analisar os rendimentos globais e individuais de cada unidade, impacto no blending de produtos e o impacto económico perante determinadas variações processuais. Para realizar muitos dos casos de estudo, conta-se com o auxílio da ferramenta *optimizer* do Petro-SIM. Os estudos realizados são:

1. FCC em modo diesel;
2. Diminuição da procura de jet;
3. Diminuição da procura por combustíveis rodoviários;
4. Integração de uma coluna de Vacuum Flasher;
5. Processamento da nafta de VB no CCR PP;
6. Configuração do Hydrocracker em SSOT;
7. FCC com corte de HCO para carga ao Hydrocracker;
8. Recirculação de slurry na carga ao FCC;
9. Os últimos dois casos em conjunto (7+8).

Este trabalho está dividido em três partes. No capítulo 1 e 2, é realizada uma introdução aos aspetos essenciais para a compreensão do tema. Posteriormente, no capítulo 3 são analisadas

as etapas necessárias para a obtenção de um modelo robusto, validado e calibrado. Por último, no capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados das etapas de validação e calibração e os resultados obtidos para os casos base e todos os casos de estudo realizados.

## 1.2. Processo de Refinação

Petróleo é o termo usado para descrever uma mistura complexa constituída maioritariamente por hidrocarbonetos que se acumularam em reservatórios subterrâneos. Esta mistura varia significativamente em cor, odor, e propriedades do fluido, refletindo a diversidade da sua origem.

A refinação do petróleo é um processo que se baseia nas diferentes temperaturas de ebulição e volatilidades dos hidrocarbonetos com o intuito de os separar, permitindo assim transformar o crude em produtos com maior valor no mercado, nomeadamente, nafta, gasolina, gasóleo, querosene, gás de petróleo liquefeito e óleos lubrificantes.

Os componentes petrolíferos são produtos químicos altamente complexos e é necessário um esforço considerável para caracterizar as suas propriedades químicas e físicas com um alto grau de precisão e exatidão. No entanto, a análise destes produtos é essencial de forma a determinar as propriedades que podem ajudar na resolução de um problema do processo, bem como as propriedades que indicam o desempenho do produto em serviço.

A qualidade dos produtos obtidos ao longo das diversas etapas do processo de refinação depende dos tipos de petróleos utilizados como matéria-prima. Duas das propriedades mais importantes para a caracterização de um crude são a densidade e o teor em enxofre. Com base nestas características o petróleo pode ser definido como [1]:

- Leve e sweet. Estes crudes produzem quantidades mais elevadas de produtos com maior valor, tais como, gasolina, jet fuel e gasóleo;
- Mais pesado e sour. São petróleos que geram uma maior quantidade de produtos como o fuel, ou seja, produtos com menos valor no mercado.

Os petróleos são classificados como sweet quando apresentam menos de 0,5% em peso de enxofre e sour quando possuem na sua constituição aproximadamente mais de 1% em peso de enxofre. A densidade é normalmente medida em graus API, ou API *gravity*. O grau API é determinado usando a gravidade específica do óleo (SP), isto é, a sua densidade em relação à da água a uma temperatura de 60 graus Fahrenheit (15 °C) e calcula-se da seguinte forma:

$$API (^{\circ}) = \frac{141,5}{densidade\ relativa\ a\ 60^{\circ}F} - 131,5 \quad (1)$$

A classificação do tipo de petróleo segundo os graus API é representada da seguinte forma:

- Leve: API > 35
- Médio: API entre 22,3 e 35

- Pesado: API < 22,3
- Extra Pesado: API < 10,0

A refinação engloba quatro famílias de processos:

- Separação física de componentes, tal como acontece na destilação atmosférica e destilação a vácuo;
- Purificação de produtos intermédios em unidades de pré-tratamento, nomeadamente, dessulfuração de gasóleo;
- Conversão de frações de menor valor em produtos mais leves, como por exemplo as unidades de cracking;
- Tratamento e mistura de produtos intermédios por remoção de elementos e compostos indesejáveis para integração em produtos finais.

A principal etapa do processo de refinação consiste na destilação fracionada. Nesta etapa os componentes mais voláteis e com baixo ponto de ebulição ascendem ao longo da coluna, separando-se dos componentes com maior ponto de ebulição. A coluna de destilação fracionada apresenta diversos compartimentos ao longo da sua altura e variados produtos são retirados em cada uma das secções da mesma. Os produtos obtidos são depois encaminhados para as respetivas unidades onde podem ser purificados, tratados ou processados em produtos ainda mais leves.

### 1.3. Refinaria de Sines

A refinaria de Sines iniciou a sua atividade em setembro de 1978 e atualmente ocupa uma área de 320 hectares, com uma capacidade de armazenagem de 3 milhões de m<sup>3</sup> e uma capacidade de refinação de 10,9 milhões de toneladas por ano, isto é, 227 mil barris por dia. Esta refinaria é a principal de Portugal, sendo responsável por 2/3 do total da capacidade de refinação do país. Além disso, é uma das maiores refinarias da Península Ibérica, representando 20% da capacidade de refinação naquela região [2].

No total a refinaria apresenta 34 unidades processuais que se encontram divididas em cinco fábricas, de entre as quais se destacam:

- Fábrica 1:
  - CC – Destilação atmosférica;
  - CV – Destilação de vácuo 1;
  - HD – Dessulfuração de gasóleo leve;
  - HG – Dessulfuração de gasóleo;
  - HV – Dessulfuração de gasóleo de vácuo;
  - Fracionadora de Naftas;

- Desisopentanizadora;
  - HN/PP – Platforming;
  - Unidades Merox: MK, ML, MP, MG
- Fábrica 2:
- VV – Destilação de vácuo 2;
  - FCC – Craqueamento catalítico de gasóleo de vácuo;
  - VB – Visbreaker;
  - DeiC4 – Desisobutanizadora
  - Alquilação
- Fábrica 3:
- HC – Hydrocracker;

Adicionalmente, a refinaria possui uma fábrica de utilidades (incluindo central de cogeração) e Movimentação de Produtos. Os produtos obtidos globalmente abrangem propano, propileno, butano, nafta química, gasolinas e os seus componentes, jet fuel, gasóleos, fuel e enxofre.

### 1.3.1. Descrição processual

Como referido previamente, a destilação fracionada é o processo unitário mais importante de uma refinaria e está presente em diversas etapas do processo de conversão e tratamento do crude. Na refinaria de Sines os principais equipamentos de fracionamento são: a destilação atmosférica, as destilações de vácuo, fracionadora de naftas e de leves (C3/C4), fracionamento do FCC e HC e fracionamento do VB. As frações retiradas em cada coluna são determinadas pelos pontos de corte, que são definidos como a temperatura que representa os limites de uma fração de destilado. Os pontos de corte típicos para as diversas frações petrolíferas, na coluna atmosférica, são:

- Gasolina: iC5 – 160 °C
- Jet: 160 °C – 220 °C
- Gasóleo: 220 °C – 370 °C
- Resíduo Atmosférico: + 370 °C

A Figura 1 mostra um esquema global da refinaria com as unidades processuais mais relevantes e com os componentes de cada unidade a serem utilizados para originarem os produtos finais.

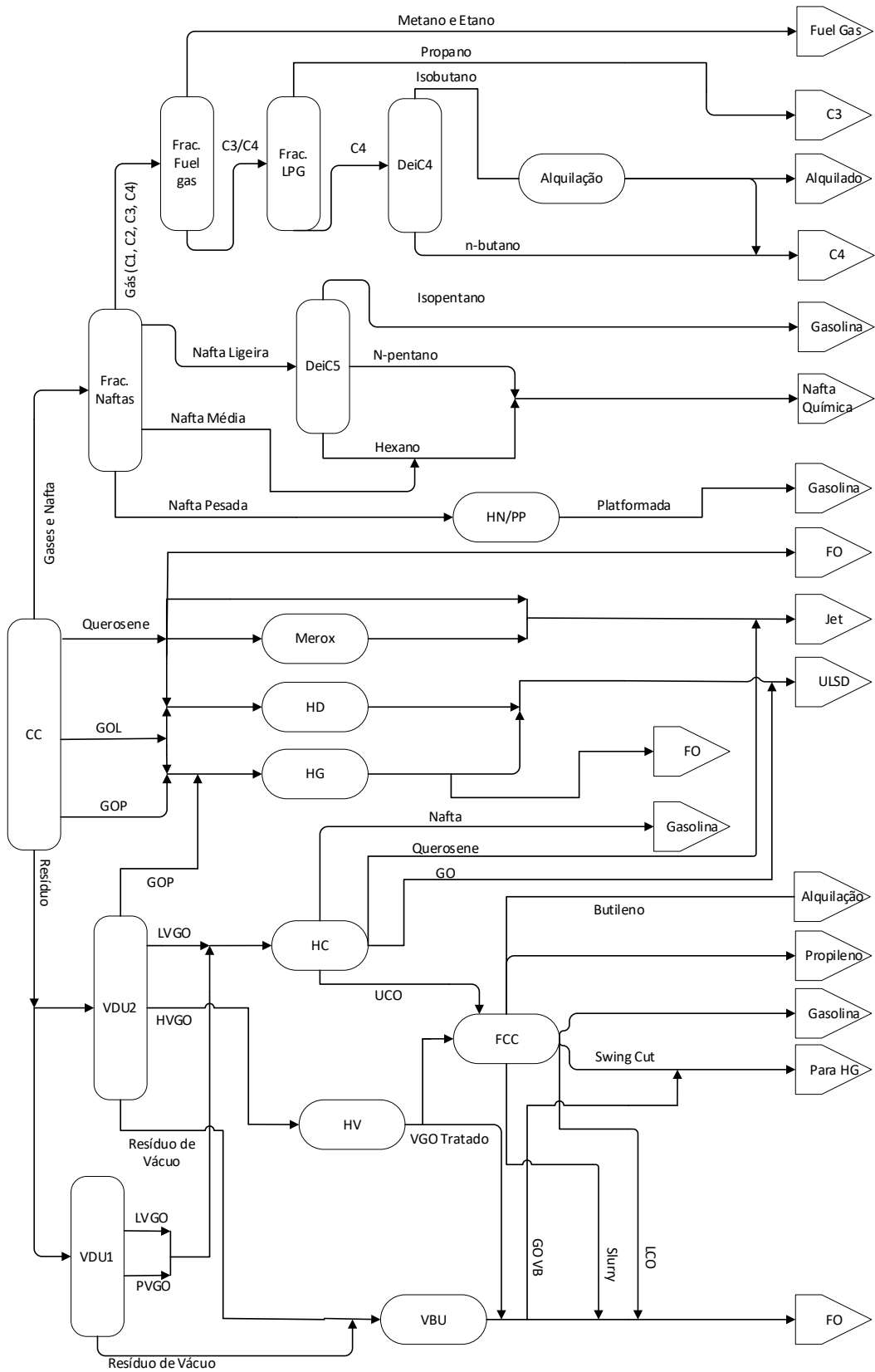


Figura 1: Esquema Global da Refinaria [3]

Na destilação atmosférica (CC) o crude é separado em gás e naftas, querosene, gasóleo leve (GOL), gasóleo pesado (GOP) e resíduo atmosférico (RAT). O gás e as naftas obtidos na destilação do crude sofrem separações subsequentes de forma a separar as suas variadas frações: fuel gas, propano, butano, isopentano, nafta ligeira, nafta média e nafta pesada. O GOL e GOP são alimentados aos hidrotreatamentos, HD e HG, respetivamente, onde ocorre a remoção de enxofre.

O resíduo atmosférico é geralmente enviado para as destilações a vácuo, onde se obtêm gasóleo, gasóleo de vácuo (VGO) e resíduo de vácuo. Posteriormente, o resíduo de vácuo é encaminhado para o VB para redução da sua viscosidade para produção de fuel, com alguma conversão térmica em nafta e gasóleo. O resíduo atmosférico com baixo teor de enxofre e metais, resultante do processamento de alguns crudes específicos, também pode ser alimentado diretamente à unidade FCC, conjuntamente com VGO, para conversão essencialmente em gasolina e olefinas.

Na refinaria de Sines produzem-se, maioritariamente, dois tipos de gasóleo: gasóleo mineral e gasóleo rodoviário, contendo ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME). O gasóleo mineral é obtido da mistura de diversos componentes, designadamente, gasóleo tratado proveniente das unidades de HG e HD e gasóleo e querosene da unidade de HC. Ao gasóleo mineral é adicionado FAME para produzir o gasóleo com biodiesel. A unidade de HG, além do GOP e GOL, recebe swing cut do FCC e gasóleo do VB.

A produção de fuel mudou significativamente após a implementação da IMO 2020. Com esta nova imposição é obrigatório que os navios utilizem fuel oil 0,50% em vez de fuel com 3,5% de enxofre. Os componentes que integram o blending de fuel oil 3,5% são o resíduo de visbreaker, slurry, LCO, querosene e resíduo de vácuo 1. Por vezes, é necessário incluir GOP de modo a cumprir todas as especificações. Com a IMO 2020 foi necessário a integração de outros componentes para atingir os 0,5% de enxofre, como por exemplo: gasóleo dessulfurado do HG, gasóleo e petróleo do HC e VGO tratado do HV [3].



## 2. Introdução

### 2.1. Fatores impulsionadores das Margens da Refinaria

Quando se fala em margem de refinação, surgem dois conceitos distintos, margem bruta e margem líquida. A margem bruta da refinaria é a diferença entre a receita obtida com a venda dos produtos finais e o custo do petróleo processado. Já a margem líquida, ou margem de contribuição, é calculada subtraindo da margem bruta os custos variáveis, como por exemplo, energia, água, catalisadores e custo de armazenamento de matérias-primas, consistindo num indicador da rentabilidade de uma fábrica.

As margens da refinação têm-se apresentado bastante voláteis ao longo das últimas duas décadas e os principais fatores responsáveis pela sua flutuação são a constante divergência de procura de componentes, capacidade e configuração da refinaria e diferencial de preços entre crudes leve-pesado e sweet-sour. Todavia, continua a existir um aumento de capacidade de refinação instalada, sendo o aumento da procura global por combustíveis de estrada e por combustível de aviação o principal impulsionador desta expansão. É de salientar que este tipo de produtos representa aproximadamente metade da procura global de combustíveis [4], [5].

Há duas décadas, a maioria dos veículos de passageiros eram movidos a gasolina com o gasóleo a ser maioritariamente utilizado em transportes pesados, designadamente, carrinhas e camiões. O processo de dieselização, com início no final dos anos 90, transformou o parque automóvel na europa, o que resultou na alimentação por diesel de um terço de todos os carros nesta região. Parte do crescimento acentuado do diesel na europa está relacionado com a sua eficiência energética, na medida em que 1 litro de gasóleo contém aproximadamente mais 15% de energia do que a gasolina [5]. No entanto, a europa é única neste aspeto, com cerca de 70% das vendas de carros a diesel em 2016, como observado na Figura 2. Noutros grandes mercados de automóveis, como o Japão, U.S e a China, a maioria dos novos carros vendidos possuem motores a gasolina ou são híbridos e elétricos [5].

As alterações entre a procura de gasóleo e gasolina, principalmente na Europa, tornaram-se bastante desafiantes para algumas refinarias que possuíam uma configuração direcionada para a produção de gasolina. Muitas fábricas possuíam unidades de FCC destinadas à produção de componentes mais leves, deste modo, algumas das soluções apresentadas para ultrapassar o problema em causa estão relacionadas com alteração das condições operatórias desta unidade. Uma das hipóteses consiste na operação do FCC em modo diesel, com uma redução na severidade do reator.

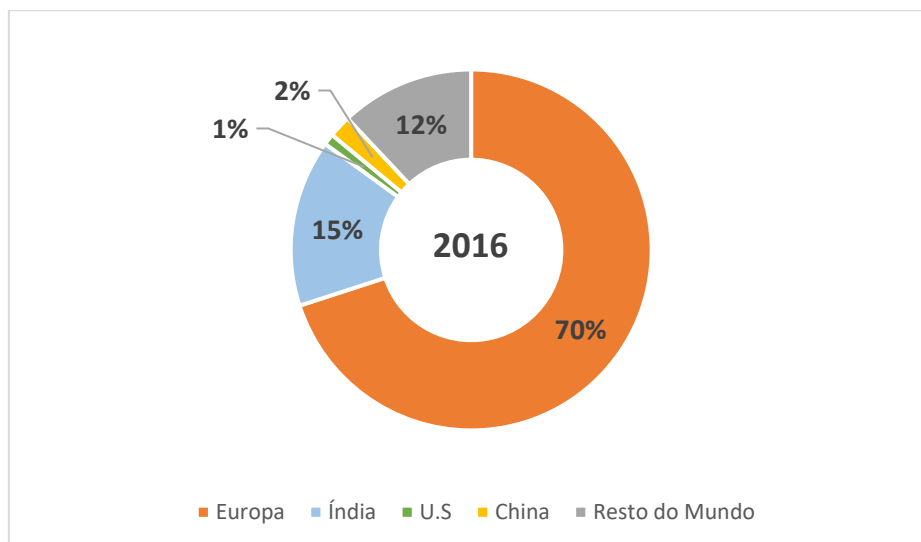


Figura 2: Vendas globais de carros a diesel em 2016 [5]

Esta redução de severidade é alcançada através da diminuição da temperatura do riser. O FCC opera tipicamente com uma temperatura que ronda os 530 e 535 °C e pode ser reduzida para 500 °C [6], [7]. Adicionalmente, o ponto de corte do swing cut na coluna de fracionamento do FCC pode ser reduzido do valor típico de 200-220 °C para 150 °C [6], [7]. Estas alterações permitem aumentar o rendimento em destilados em 20%-30%, consoante o tipo de carga [7].

Por outro lado, a implementação de unidades de Hydrocracking tornou as refinarias bastante mais versáteis e flexíveis. Este tipo de processo pode utilizar uma vasta gama de cargas e pode funcionar em diferentes modos, nomeadamente, modo nafta, modo jet e modo gasóleo. As unidades de hydrocracking são tipicamente constituídas por uma secção de reação com um ou dois estágios reacionais e por uma secção de fracionamento, onde o produto obtido na zona de reação é separado em diversos cortes. A corrente de fundo da fracionadora (UCO) pode ser encaminhada para o reator de segundo estágio ou recirculado ao primeiro estágio. A alteração do ponto de corte do reciclo é realizada consoante os produtos necessários. Em modo nafta, o ponto de corte do reciclo pode ser tão baixo como 160 °C, favorecendo a produção de aromáticos. Um ponto de corte na ordem dos 350 - 380 °C favorece a produção de diesel. Entre os dois extremos, um ponto de corte entre 260-290 °C resulta em elevados rendimentos de jet [8], [9].

O ano de 2015 ficou marcado pelo escândalo do mercado automóvel, mais conhecido por *Dieseldgate*. A empresa alemã Volkswagen e outros fabricantes de carros manipularam os motores dos seus automóveis para serem aprovados nos testes de emissões poluentes. Tal acontecimento implementou a dúvida sobre o diesel ser realmente mais benéfico para o ambiente. Em termos de emissões médias de CO<sub>2</sub>, os carros a gasolina apresentam o valor médio de 123 gCO<sub>2</sub>/km e os automóveis a gasóleo o valor médio de 119 g CO<sub>2</sub>/km. No entanto, o principal problema com os motores a diesel consiste na emissão de NOx. Num carro a gasolina,

a existência de um catalisador de três vias com a incorporação de metais nobres, permite libertar menos 30% de NOx do que num carro a gasóleo. Contrariamente ao esperado, o *Dieselgate* teve pouco impacto imediato na procura de diesel e esta permaneceu forte, principalmente na Europa. Na Figura 3 estão expostos os dados referentes à procura por combustíveis de estrada na Europa entre 2011 e 2017.

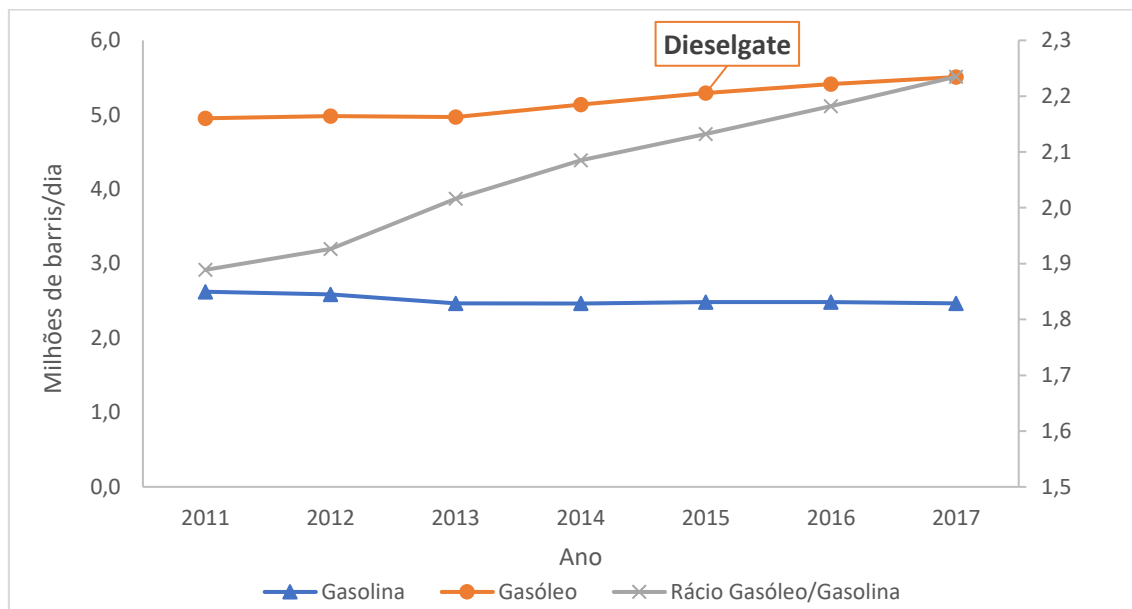


Figura 3: Evolução da procura por combustíveis de estrada na Europa [10]

Apesar de a curto prazo as previsões da procura por gasóleo indicarem um mercado estagnado ou com um crescimento ligeiro, as preocupações ambientais não cessaram e podem originar mudanças significativas na procura de combustíveis nos próximos 20 anos. Diversos países já anunciaram que irão tomar medidas em relação à circulação de carros a diesel e gasolina. Nomeadamente, o Reino Unido, França e Portugal anunciaram que até 2040 pretendem banir as vendas de carros a gasóleo e gasolina. Portugal afirma ainda que até 2030 pretende ter uma frota automóvel com zero-emissões ou de baixas emissões. A Noruega apresentou uma proposta mais ambiciosa e pretende remover todos os automóveis a diesel e garantir que todos os novos carros são zero-emissões até 2025. O governo do Japão está a trabalhar em conjunto com os grandes fabricantes de automóveis, como Toyota, Nissan e Honda para garantir que todos os carros são elétricos ou híbridos até 2050 [11].

A evolução progressiva da eletrificação dos parques automóveis através da hibridização, bateria elétrica ou *Fuel Cell*, representa um caminho dispendioso, mas mais eficaz no que diz respeito a tornar a frota automóvel livre de emissões poluentes. O mercado dos veículos híbridos tem vindo a aumentar, especialmente na Ásia, com o Japão na liderança das vendas de carros híbridos, com 23% das vendas em 2015. Globalmente, os carros híbridos apresentam uma quota de 3%, já na Europa este tipo de veículos apresenta uma cota de apenas 1,5%. No entanto, os carros híbridos, PHEVs (*plug-in hybrid electric vehicle*), não representam a solução final para

uma economia verde, mas sim, um meio de transição. A solução final culmina com a globalização dos carros elétricos, BEVs (*battery electric vehicle*) [12]. Na Figura 4 estuda-se a evolução dos carros elétricos, mundialmente, entre 2013 e 2019.

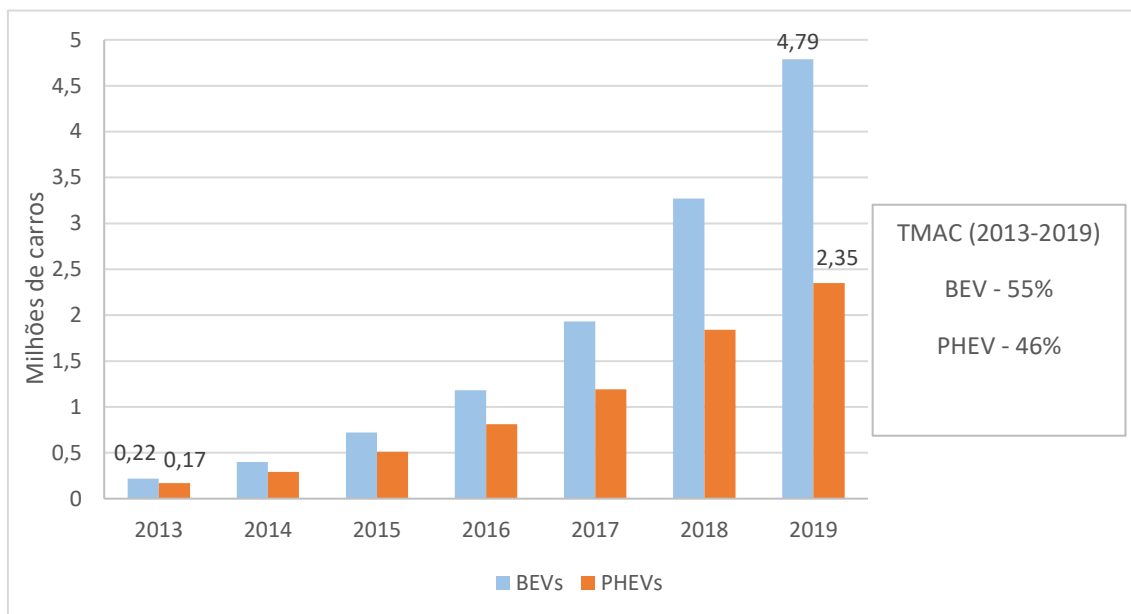


Figura 4: Stock global de carros elétricos de 2013 a 2019 [12]

Na primeira metade da década, as vendas de carros elétricos dispararam. Em 2013 apenas 390 000 carros elétricos circulavam nas estradas, 7 anos depois o número de vendas aumentou e atingiu-se um valor de aproximadamente 7 milhões. Em termos de crescimento anual, os BEVs apresentam uma taxa média anual de crescimento (TMAC) entre 2013 e 2019 de 55% e os PHEVs uma taxa de 46%. É possível notar uma tendência de desaceleração das vendas dos veículos híbridos em relação aos BEVs ao longo de cada ano.

Com a eletrificação do parque automóvel e tendências de descarbonização da economia, as refinarias podem enfrentar desafios severos no futuro. O decréscimo da procura por combustíveis rodoviários poderá refletir-se numa diminuição acentuada da procura tanto por gasóleo como por gasolina. As soluções a curto prazo passam por aumentar a produção de jet para o setor da aviação e de nafta química para a produção de petroquímicos. Ambos estes setores são aqueles que mostram estabilidade e perspectivas de crescimento mais acentuadas nos próximos anos, como pode ser observado na Figura 5.

Na figura observa-se um crescimento do setor dos combustíveis rodoviários até 2030, onde se atinge o pico. A partir daí e até 2040 espera-se que o mercado sofra um ligeiro decréscimo de 2%. O mercado dos petroquímicos engloba uma grande variedade de componentes utilizados diariamente, desde plásticos, têxteis, detergentes e pneus. Esta proximidade com as ações quotidianas torna os petroquímicos fortes concorrentes na indústria do petróleo [13]–[15]. Desta

forma, uma das soluções que as refinarias podem adotar, sem entrarem profundamente na cadeia de valor dos produtos petroquímicos, consiste no aumento de produção de nafta química.

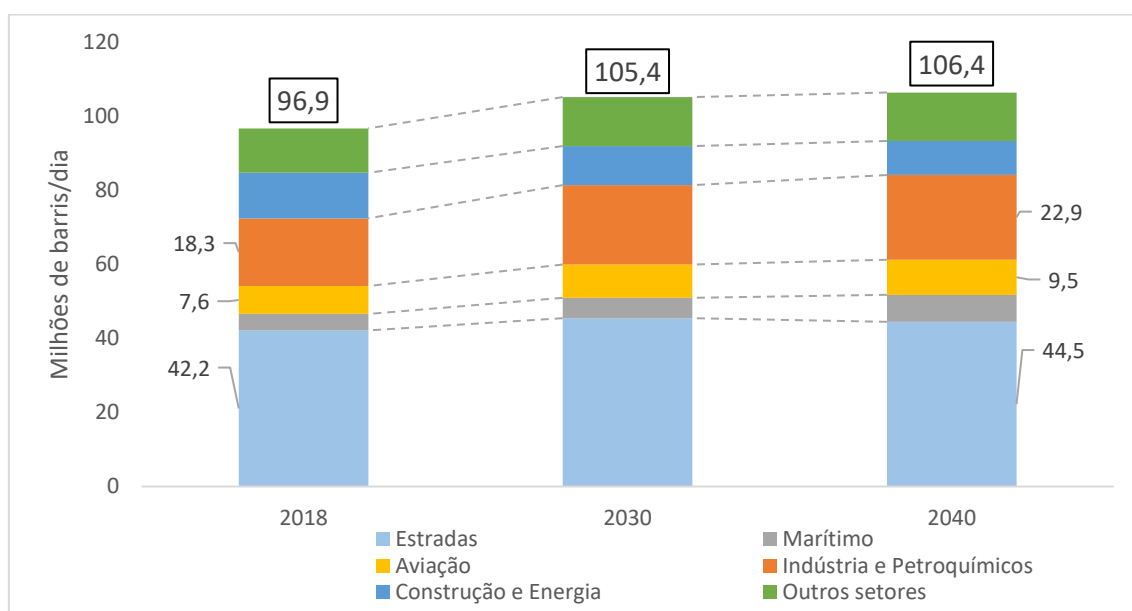


Figura 5: Evolução da procura por combustíveis por setores em 2018, 2030 e 2040 [4]

Numa situação sem pandemia do Covid-19, esperava-se que num futuro próximo, a procura por destilados médios, gasóleo e jet, continuasse a crescer. Em parte, este crescimento seria consequência da IMO 2020, que impulsionaria a produção de diesel para compensar as perdas de gasóleo integrado na produção do novo fuel 0,5% de enxofre [3], [16], [17]. Por outro lado, o aumento da procura de jet está diretamente relacionado com o aumento do tráfego aéreo, que por sua vez é impulsionado pelo contínuo crescimento da população, crescimento das classes médias com poder económico e pelo crescimento positivo da economia global.

Todavia, com a pandemia do Covid-19, o combustível de aviação foi o segmento mais afetado. Com base em extrapolações e análises de mercado realizadas, sabe-se que a distância percorrida em tráfego aéreo em julho de 2020 ainda apresenta um défice de 67% comparativamente com julho de 2019. Consequentemente, a procura por jet poderá decrescer 39% em 2020 [18]. Na Figura 6 é possível observar a previsão da procura de jet antes do COVID-19 e a procura deste componente durante os primeiros meses de pandemia.

Como se observa, num panorama sem COVID-19 as extrapolações indicavam que o jet iria atingir uma procura próxima de 10 milhões de barris por dia até 2040. No entanto, desde janeiro até abril de 2020 houve uma queda de aproximadamente 3,5 milhões de barris por dia, o que corresponde a um decréscimo de 57%.

Adicionalmente, a implementação da nova legislação IMO 2020 em janeiro de 2020, refletiu-se numa discrepância no mercado de crudes sweets-leves, sweets-pesados e crudes sour. Os crudes sweets mas mais pesados, baixo API, permitem produzir mais destilados e por isso são

beneficiados em relação aos crudes sweets-leves. Já os crudes sour apenas são processados por refinarias que não produzem fuel.

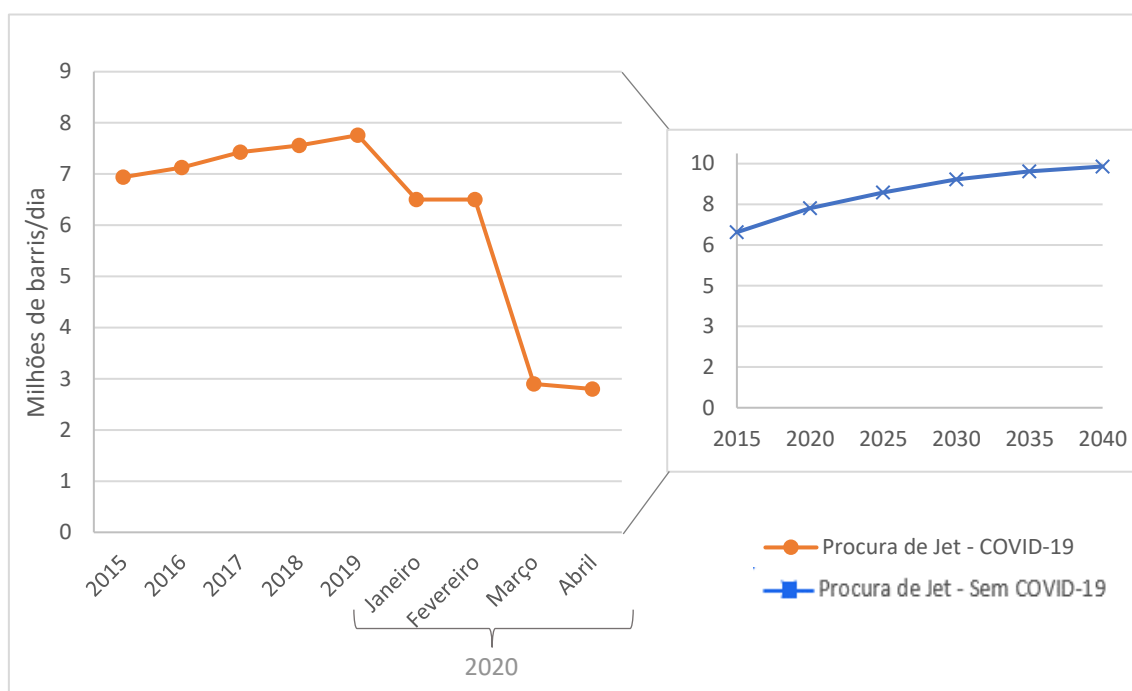


Figura 6: Evolução da procura de Jet com COVID-19 extrapolação da procura de Jet sem COVID-19 [19], [20]

Na mesma lógica, as refinarias com maior rendimento em destilados médios são as mais beneficiadas com a implementação da IMO 2020. Contrariamente, as refinarias com maior rendimento em gasolina podem sofrer um impacto negativo nas suas margens. Esta divergência pode ser analisada por regiões, no sentido em que a Europa produz mais destilados e a América do Norte encontra-se mais direcionada para a produção de gasolina e por isso poderá sentir mais impacto com esta disposição regulatória. Esta questão pode ainda ser analisada em termos de complexidade de uma refinaria. A complexidade de uma refinaria refere-se à respetiva capacidade de processar crudes mais pesados e com maior teor de enxofre, em produtos com valor acrescentado e é medida através do índice de Nelson. Quanto maior o valor do índice de Nelson, mais complexa será a refinaria. Uma refinaria com um índice de Nelson superior, possui, à partida mais meios para produzir *Low sulphur fuel oil* (LSFO) e aumentar a produção de destilados, visto que são compostas por unidades de hydrocracking, cracking catalítico e visbreaking [16], [17].

Deste modo, esperava-se que, num cenário sem pandemia, a IMO 2020 impulsionasse a produção de mais gasóleo. Demais a mais, muitas refinarias começaram a integrar VGO, componente utilizado para a produção de gasolinas, no blending do fuel 0,5%, obrigando a produção de mais gasolina e tornando-se favorável para as margens deste componente.

Com a chegada da IMO 2020, as refinarias têm procurado adaptar-se e adotar novas soluções que permitam melhorar as suas margens. Uma das soluções possíveis consiste na adição de uma coluna de flash a vácuo a jusante da unidade de Visbreaking [16], [17], [21]. A implementação desta unidade permite aumentar a conversão e a recuperação de destilado. Os destilados recuperados podem ser encaminhados para o HC e o FCC. Por outro lado, o fuel obtido possui um teor em enxofre e viscosidade superiores e, por isso, é preciso utilizar mais fluxantes para cumprir a qualidade do fuel oil. Os rendimentos (em massa e com base na carga ao VB) típicos desta unidade são aproximadamente [21]:

- LFD: 1-2 %
- HFD: 11-15%
- RVF: 65-70%

## 2.2. Ferramentas de Otimização ao Nível dos Blenders

A indústria de refinação é obrigada a cumprir especificações exigentes de qualidade do produto e regulamentação ambiental mais rigorosa sobre emissões e produção de resíduos. Estas imposições refletem-se, muitas vezes, nas operações de blending. O objetivo do blending é utilizar todos os componentes de mistura disponíveis para satisfazer a procura e as especificações do produto, a fim de minimizar custos e maximizar a margem. Quase todos os componentes da refinaria são combinados de forma a alcançar o seu uso ideal e obter produtos comercializáveis de alto valor.

De forma a analisar que tipos de crudes se devem comprar e quais as condições operatórias ótimas para maximizar a margem, utilizam-se ferramentas de planeamento e programação.

Na Figura 7 está exposto um esquema que representa as interações entre as duas ferramentas. As ferramentas de planeamento servem como um meio importante para alinhar o planeamento intermédio ao mercado atual. Estas ferramentas retratam a refinaria como um todo, otimizando as várias restrições com o único objetivo de maximizar as margens.

A maioria das refinarias utilizam modelos de programação linear (PL) para otimizar o balanço entre oferta e procura. A otimização pode ser feita de tantos em tantos meses, para selecionar quais as matérias-primas a serem compradas, como mensalmente, para selecionar a mistura de petróleos a ser utilizada na fábrica. Os dados inseridos nos modelos de PL podem ser divididos em dois grupos, parâmetros económicos e parâmetros tecnológicos.

Os parâmetros económicos correspondem a disponibilidades e custos de matérias-primas e produtos, previsão da procura dos produtos, previsão de preços e inventários iniciais. Os parâmetros tecnológicos correspondem a capacidades disponíveis nas diversas unidades, restrições nos rendimentos e especificações dos produtos intermédios e finais. Os modelos de

otimização mais utilizados atualmente são o PIMS da Aspen TECH, RPMS da Honeywell e o GRTMPS da Haverly Systems [22].

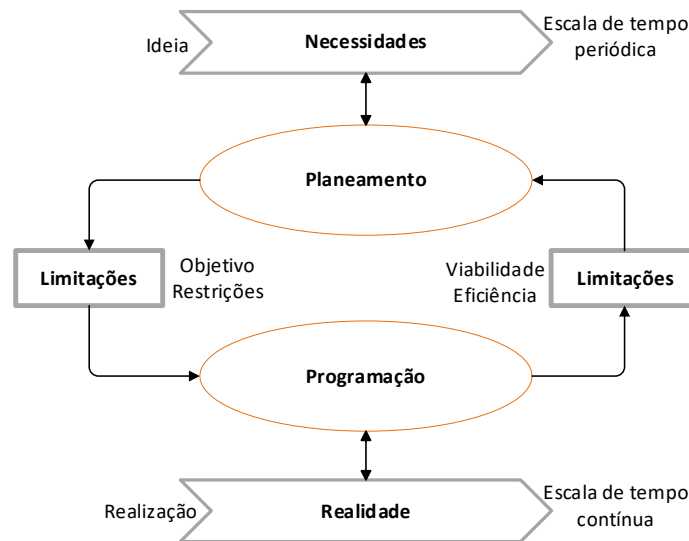


Figura 7: Esquema de interações entre planejamento e programação

Para muitas refinarias, o plano é maximizar a margem dentro da sua capacidade disponível. Existe um incentivo para melhorar os rendimentos de produto de alto valor (HVP) de todas as unidades de processo, de modo a que se possa comprar o crude mais barato possível para corresponder às necessidades de mercado interno e de exportação. Se a mistura de crudes e a procura do produto não correspondessem, poderia ocorrer *giveaway* de qualidade ou originar produto fora de especificação. O *giveaway* é a diferença entre a qualidade do produto e a qualidade da especificação e significa que está a ser produzido um produto em que um ou mais parâmetros têm melhor qualidade que a especificação, resultando em custos superiores aos necessários.

Atualmente, a opinião prevalecente é que o principal fator para o sucesso da otimização de um plano num modelo PL é a contabilização do máximo de parâmetros possíveis, tecnológicos e logísticos, para cada unidade da refinaria. Por isso, são muitas vezes introduzidos modelos não lineares juntamente com algoritmos matemáticos. Por outro lado, a utilização de modelos não lineares rigorosos das unidades de um processo impõe complicações desnecessárias ao problema, aumentando o tempo requerido para alcançar a solução ótima. Outra limitação dos modelos PL consiste nas restrições do otimizador do software. Se o modelo se tornar muito grande, com muitas variáveis e restrições, podem ocorrer erros na solução final devido a limitações nos algoritmos do *solver*. A inclusão de restrições logísticas e otimização de operações desfasadas também pode tornar-se um problema, visto que num modelo PL a produção de dois componentes que, na realidade ocorre sucessivamente, é realizada simultaneamente [22].

M. Alattas et al (2011) abordaram a construção de um modelo para uma coluna de destilação atmosférica que permitia adicionar caráter não linear ao modelo linear de planeamento existente [23]. O modelo foi implementado com o auxílio do software GAMS. Posteriormente compararam o modelo desenvolvido com outros dois modelos lineares para três misturas de crudes distintas. Concluíram que é possível melhorar o lucro desde 20% até 200% em relação aos modelos lineares utilizados no estudo. Além disso, observou-se que apesar de o modelo ser bastante maior, com 30% de variáveis não lineares, o tempo de convergência não aumentou significativamente.

A programação consiste no desenvolvimento de um plano detalhado capaz de implementar a estratégia de operação idealizada no processo de planeamento, operando a refinaria contra restrições físicas e logísticas com o intuito de otimizar os indicadores de desempenho do processo.

A equipa de programação é responsável por fornecer instruções sobre a mistura de crudes e metas operacionais diárias para as unidades de processo. Estas indicações estão resumidas num relatório de instruções operacionais que é distribuído aos operadores. Se os rendimentos esperados definidos nas instruções operacionais não forem alcançados, as operações podem desviar-se das metas inicialmente propostas e até ajustar a mistura de crudes dentro dos limites do inventário de petróleos. As principais dificuldades que as equipas de programação enfrentam estão relacionadas com a organização temporal das operações, capacidade disponível, alocação de recursos limitados para tarefas concorrentes ao longo do tempo e decisões sequenciais numa operação realista e não linear, onde modelos de processo especializados e correlações complexas para o blending devem ser considerados.

Resumidamente, com as ferramentas de planeamento e programação, espera-se obter produtos finais com as propriedades adequadas de maneira a corresponder ao mercado atual. Na Figura 8 está exposto um esquema representativo de algumas das especificações essenciais para os principais produtos da refinaria.

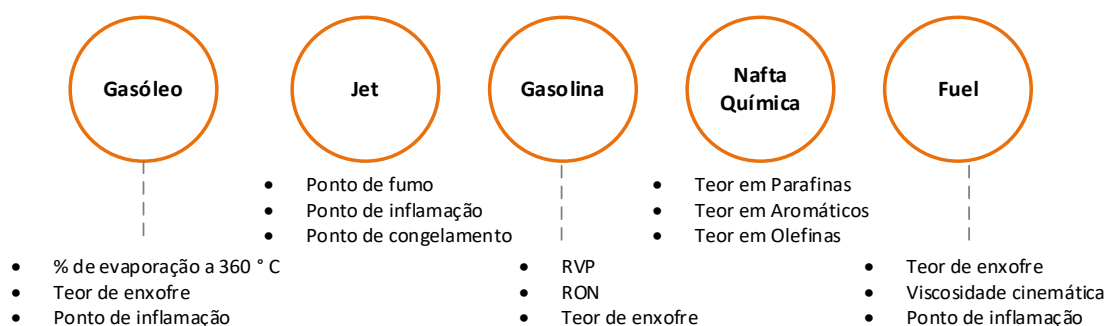


Figura 8: Principais especificações para cada produto

Com o aumento da procura de gasóleo ao longo dos últimos 20 anos, este componente tornou-se num dos produtos de maior valor da refinaria, no entanto, a regulamentação ambiental e especificações têm vindo a tornar-se cada vez mais exigentes, refletindo-se, por exemplo, em alterações no teor de enxofre permitido.

Na Europa, a quantidade de enxofre permitida no gasóleo diminuiu de 2000 ppm em 1993 para 10 ppm em 2009. Além da percentagem de enxofre permitida no combustível, existem ainda outras propriedades igualmente importantes a ter em conta, são estas: o número de cetano, viscosidade cinemática, ponto de inflamação, teor em cinzas, % de evaporação a 360 °C, teor em PAHs, entre outras.

O número cetano é uma medida que reflete o quão rapidamente o combustível começa a queimar (autoignição) sob condições de um motor diesel. Para medir o número de cetano, o seu desempenho de ignição é comparado a dois hidrocarbonetos puros: n-cetano, cujo número é 100 e  $\alpha$ -metilnaftaleno, que se convencionou ter cetano 0. Se um gasóleo se comportar como uma mistura de 60% em volume de cetano e 40% em volume de  $\alpha$ -metilnaftaleno, é dado um número de cetano de 60. O gasóleo com um número de cetano mais alto tem um melhor desempenho no motor, na medida em que sofre autoignição mais rapidamente [24].

O ponto de inflamação de um componente é a menor temperatura à qual um combustível liberta vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. Portanto, o ponto de inflamação de um combustível indica a temperatura máxima a que este pode ser armazenado sem risco de incêndio. Esta propriedade não afeta o desempenho no motor, mas é importante em termos de segurança no manuseio do combustível. Esta propriedade não é só importante para o gasóleo, mas também para o jet e fuel [24].

As curvas de destilação são uma das propriedades mais importantes para a caracterização de qualquer fração da refinaria, visto que permitem analisar a composição em termos de pseudocomponentes de matérias-primas e produtos relacionados com os processos de refinação de petróleo. As curvas indicam a temperatura de vaporização após uma certa quantidade de mistura de líquido vaporizar, com base em 100 unidades de volume. Existem diversos métodos para medir e analisar pontos de ebulição de frações petrolíferas, como por exemplo, True Boiling Point, ASTM D86 e ASTM D1160.

Os resultados do método True Boiling Point, segundo a norma ASTM D2892, são obtidos através de uma destilação com 15 a 100 pratos teóricos e com elevadas razões de refluxo, entre 1 e 5. O elevado grau de fracionamento nestas destilações permite obter distribuições de pseudocomponentes bastante exatas. As principais desvantagens deste método são o elevado custo e o tempo que demora a realizar [24].

O método ASTM D86 é um dos métodos mais antigos e mais simples para analisar pontos de ebulição de frações petrolíferas. Para produtos pesados as temperaturas são medidas no

máximo até 90, 70 ou até mesmo 50% de volume vaporizado. Isto acontece porque a altas temperaturas ocorre cracking e as temperaturas de vaporização deixam de corresponder aos pontos de ebulição dos compostos originais. O efeito de cracking é significativo a partir de 350 °C.

Para os produtos mais pesados utiliza-se o método ASTM D1160. Neste método os dados da destilação são obtidos a pressão reduzidas, entre 1 e 760 mmHg. Os resultados obtidos com este método são mais precisos que os resultados obtidos com o método ASTM D86, visto que é realizado a baixa pressão. Os resultados deste método são mais semelhantes com o método do True Boiling Point para a mesma pressão [24].

O jet é um destilado médio e é um dos produtos de maior valor na refinaria. É usado principalmente no setor dos transportes, sendo o combustível primário para aeronaves. Os mesmos componentes usados para produzir jet também podem ser vendidos como querosene para usos não aeronáuticos e com especificações de qualidade mais baixas. O querosene usado para produzir combustível de aviação tem um intervalo de ebulição entre a gasolina e o gasóleo. Consequentemente, o combustível de aviação pode ser um combustível de oscilação, roubando volume da gasolina e do gasóleo quando os preços do jet são altos e contribuindo com volume quando os preços do jet são baixos.

O uso de jet fuel em turbinas a jato de alto desempenho, em grandes altitudes e baixas pressões, requer que o combustível de aviação tenha qualidades muito específicas. Algumas das mais importantes são: ponto de inflamação, ponto de congelação e ponto de fumo. O ponto de congelação corresponde à temperatura a que o combustível solidifica a 1 atm, deste modo é uma das propriedades essenciais a controlar visto que a temperaturas muito baixas, os combustíveis de aviação podem desenvolver cristais sólidos de hidrocarbonetos. O ponto de fumo indica a tendência de um combustível para queimar com uma chama fumarenta e é medido como a altura da chama a que um fuel consegue ser queimado sem originar fumo. Quanto maior o teor em aromáticos mais fumo aparecerá na chama [24].

Um dos produtos intermédios originados nas refinarias são as naftas. As naftas compreendem moléculas de hidrocarbonetos com um ponto de ebulição entre 30 e 200 °C e podem ser divididas entre nafta ligeira, média e pesada, consoante a sua gama de destilação. Estes componentes podem ser utilizados para produzir gasolina ou como carga de processos petroquímicos. Esta diferença depende do teor em parafinas, naftenos e aromáticos. Quanto mais naftenos possuírem, mais aromáticos serão produzidos no processo de reformação catalítica (Platforming) e consequentemente maior o número de octano obtido. Por outro lado, quanto mais parafinas existirem na composição das naftas, mais isoparafinas se obtêm, além disso, as parafinas requerem mais processamento para serem transformadas em produtos com elevado número de octano. Desta forma, componentes que possuem maior teor em naftenos e aromáticos são geralmente utilizados para a produção de gasolina.

Naftas com elevada percentagem de parafinas, tipicamente naftas ligeiras e naftas médias, são utilizadas para a produção de nafta química. Este produto é maioritariamente utilizado para produzir olefinas através de steam cracking, nomeadamente etileno. Já as naftas pesadas, que possuem maior teor em aromáticos e naftenos, são utilizadas para a produção de gasolina.

Existem diversas grades de gasolina produzidas, nomeadamente, gasolina 95, gasolina 98, gasolina convencional e gasolina reformulada (RFG). Dentro das RFG pode ser especificada a *Reformulated Blendstock for Oxygenate Blending* (RBOB). As diferentes grades de gasolina ainda são divididas consoante a sazonalidade, isto é, gasolinas de verão e gasolinas de inverno.

Para a gasolina duas das propriedades mais importantes são o número de octano e a *Reid Vapor Pressure* (RVP). A RVP consiste na pressão de vapor da gasolina a 37,8 °C. Já o número de octano é uma medida da resistência à ignição da gasolina. Esta propriedade é definida por um valor numérico de 0 a 100 e descreve o comportamento do combustível no motor durante a combustão. Ao determinar o número de octano, é feita uma distinção entre o RON e MON. O RON descreve o comportamento do combustível no motor a temperaturas e velocidades mais baixas e é uma tentativa de simular o comportamento da aceleração. Já o MON descreve o comportamento do combustível no motor a altas temperaturas e velocidades e pode ser comparado à condução rápida numa autoestrada.

Como mencionado acima, a produção e comercialização de gasolinas varia com a sazonalidade. A gasolina de verão tem uma especificação de RVP menor que a gasolina de inverno, de forma a prevenir a evaporação com o aumento da temperatura. A principal diferença na composição entre a gasolina de inverno e gasolina de verão reside na fração de C4 que possuem. O butano apresenta uma RVP muito elevada, 3,6 bar e, por isso, está presente em menores quantidades nas grades de verão [25]. As gasolinas reformuladas surgiram com o intuito de reduzir a formação de smog e emissão de poluentes tóxicos através da adição de compostos oxigenados como: MTBE, ETB e etanol.

O fuel oil é um produto de menor valor, cujo objetivo é sempre minimizar a sua produção de acordo com as necessidades do mercado. Com o começo da produção de fuel oil com 0,50% de enxofre, o teor de enxofre passou a ser a propriedade mais determinante e difícil de atingir. As restantes especificações, como viscosidade cinemática, ponto de inflamação e densidade, mantiveram-se inalteradas. Na produção de fuel com 3,5% de enxofre as especificações mais difíceis de manter dentro dos limites são a viscosidade cinemática e o ponto de inflamação.

### 2.3. Simulação de processos

A crescente competição do mercado, juntamente com as regulamentações ambientais mais exigentes, levam as refinarias a procurarem novas maneiras de economizar custos e melhorar as margens. Apesar do contínuo desenvolvimento dos modelos utilizados para realizar o

planeamento e a programação, por vezes, ainda existem falhas entre os dois. A programação determina os valores ótimos para cada unidade, mas considera simplesmente as condições operacionais da unidade em questão sem ter em conta as interações com as restantes unidades processuais, não permitindo alcançar a otimização económica global da refinaria. Além disso, os objetivos de cada unidade são muitas vezes conflitantes e, portanto, contribuem para uma operação inviável.

Assim, entram em ação os simuladores processuais. O termo simulação é baseado no conceito de similaridade e ao longo dos anos tem-se tornado numa ferramenta essencial para a maioria das empresas.

Os modelos de simulação são frequentemente utilizados para resolver problemas reais com segurança e eficiência, oferecendo um método importante de análise que é facilmente verificado e compreendido. Os modelos representam o sistema, ou partes do mesmo, e permitem realizar interpretações a diferentes conjuntos de resultados, análises de sensibilidade do comportamento ou desempenho do sistema de interesse, realizar explorações alternativas do projeto e avaliar possíveis soluções, com o intuito de obter a solução que possui melhores benefícios, tanto a nível económico como processual. Desta forma, um rigoroso software de simulação complementa o planeamento e a programação, desempenhando um papel significativo na melhoria da eficiência da refinaria com a avaliação prévia de possíveis benefícios de alterações processuais, sem avançar para um novo investimento.

### 2.3.1. Modelos de Simulação Refinery-wide

Devido à elevada conexão das unidades de processo dentro de uma refinaria, qualquer mudança nas principais variáveis operacionais afeta a operação geral da fábrica e o blending de produtos. Os fluxogramas *refinery-wide* demonstram a verdadeira representação desse efeito, pois todas as unidades do processo estão interligadas. Estes fluxogramas são utilizados para compreender as interações entre diferentes unidades processuais e o seu impacto no blending, através da variação de condições operatórias, cargas e configuração de unidades. Este tipo de modelos não deve incluir elevado detalhe, visto que provoca o aumento do tempo de construção do fluxograma e do tempo de análise de resultados. Por exemplo, os modelos refinery-wide devem incluir colunas de fracionamento Distop em vez de modelos rigorosos de colunas de fracionamento de prato a prato. Além disso, não é aconselhável incluir permutadores, compressores ou válvulas [26].

O modelo DISTOP é um método expedito que resolve as equações da destilação secção a secção. A separação entre dois produtos adjacentes é resolvida num único passo utilizando o número real de pratos, a eficiência dos pratos tanto na coluna principal como nos strippers laterais e uma solução rigorosa para o balanço energético entre secções. Os rendimentos dos

produtos são definidos através dos caudais mássicos ou volumétricos, ou mais comumente, através de pontos de corte TBP [27].

A construção de um modelo *refinery-wide* não exclui a necessidade de construir modelos individuais para as diversas unidades processuais. Estes modelos mais rigorosos permitem analisar com detalhe as integrações energéticas, dados hidráulicos das colunas e identificar restrições nos equipamentos. Assim, os modelos rigorosos devem ser utilizados quando se pretende identificar restrições para obter conversão ou objetivos operacionais ótimos, identificar o investimento necessário para a resolução de entraves nas unidades e quando o objetivo é otimizar e analisar detalhadamente os equipamentos, incluindo hidráulicos e integração energética [26].

Por outro lado, a grande utilidade dos modelos *refinery-wide* reside no facto de permitirem otimizar a alimentação às diferentes unidades, descobrir possíveis entraves de uma unidade processual, otimizar as condições operacionais de cada unidade, obter a distribuição ideal do produto de uma determinada unidade e analisar rendimentos perante alterações processuais. No entanto, é preciso ter em mente que a manutenção do fluxograma é tão importante quanto desenvolvê-lo, os resultados podem divergir da operação real se as alterações não forem feitas regularmente no modelo.

Westphalen et al (2004) estudaram a estratégia de controlo ótica do benzeno para um determinado conjunto de condições operatórias [28]. O modelo construído representava globalmente a refinaria, desde as destilações atmosférica e de vácuo, FCC, alquilação até ao complexo de naftas, constituído pelas unidades de reformação catalítica e isomerização. O teor em benzeno está diretamente relacionado com as unidades compreendidas no complexo de naftas e tem um impacto significativo na qualidade da gasolina. O caso de estudo realizado pretendia analisar a influência da carga do Reforming na qualidade do produto obtido e ainda a influência das unidades *upstream*, nomeadamente, destilação atmosférica, na carga do Reforming. Com o modelo *refinery-wide* foi possível analisar as condições ótimas de carga ao reforming que permitem reduzir o teor de benzeno. Concluíram que a concentração de benzeno no reformado e na gasolina pode ser reduzida significativamente se o ponto inicial da destilação da carga do Reforming for aumentado, retirando-lhe os naftenos precursores de benzeno. No entanto é necessário avaliar a quantidade de hidrogénio necessária para as restantes unidades, visto que o rendimento em hidrogénio também diminui. Perceberam ainda, que o RON do reformado aumentava à medida que o ponto inicial de destilação da carga também subia, o que significa que pode existir uma diminuição da severidade da unidade.

Chellani et al (2019) realizaram um estudo sobre os benefícios dos fluxogramas *refinery-wide* [26]. A KBC e a Orpic, uma empresa com refinarias em Suhar e Muscat e também com fábricas de aromáticos e propileno em Suhar desenvolveram, em conjunto, um fluxograma *refinery-wide* para ambas as refinarias e fábrica de aromáticos. Um dos casos de estudo realizados com o

auxílio do fluxograma construído consistiu na utilização do excesso de condensado das refinarias na fábrica de aromáticos de forma a avaliar os benefícios na unidade de isomerização. O condensado contém aproximadamente 65% de nafta ligeira e é normalmente utilizado no hidrotreatamento de naftas das refinarias. Quando existem restrições na unidade de hidrotreatamento, o excesso de condensado pode ser utilizado como carga à unidade de hidrotreatamento de naftas do complexo de aromáticos. Utilizando o modelo construído, concluíram que a inclusão destes componentes permite aumentar a nafta ligeira que é enviada para a unidade de isomerização e recuperar gasolina com um RON de 91. Além disso a taxa de utilização da unidade poderia passar de 80-100% para 110%.



### 3. Metodologia

A Figura 9 mostra a metodologia usada neste trabalho.

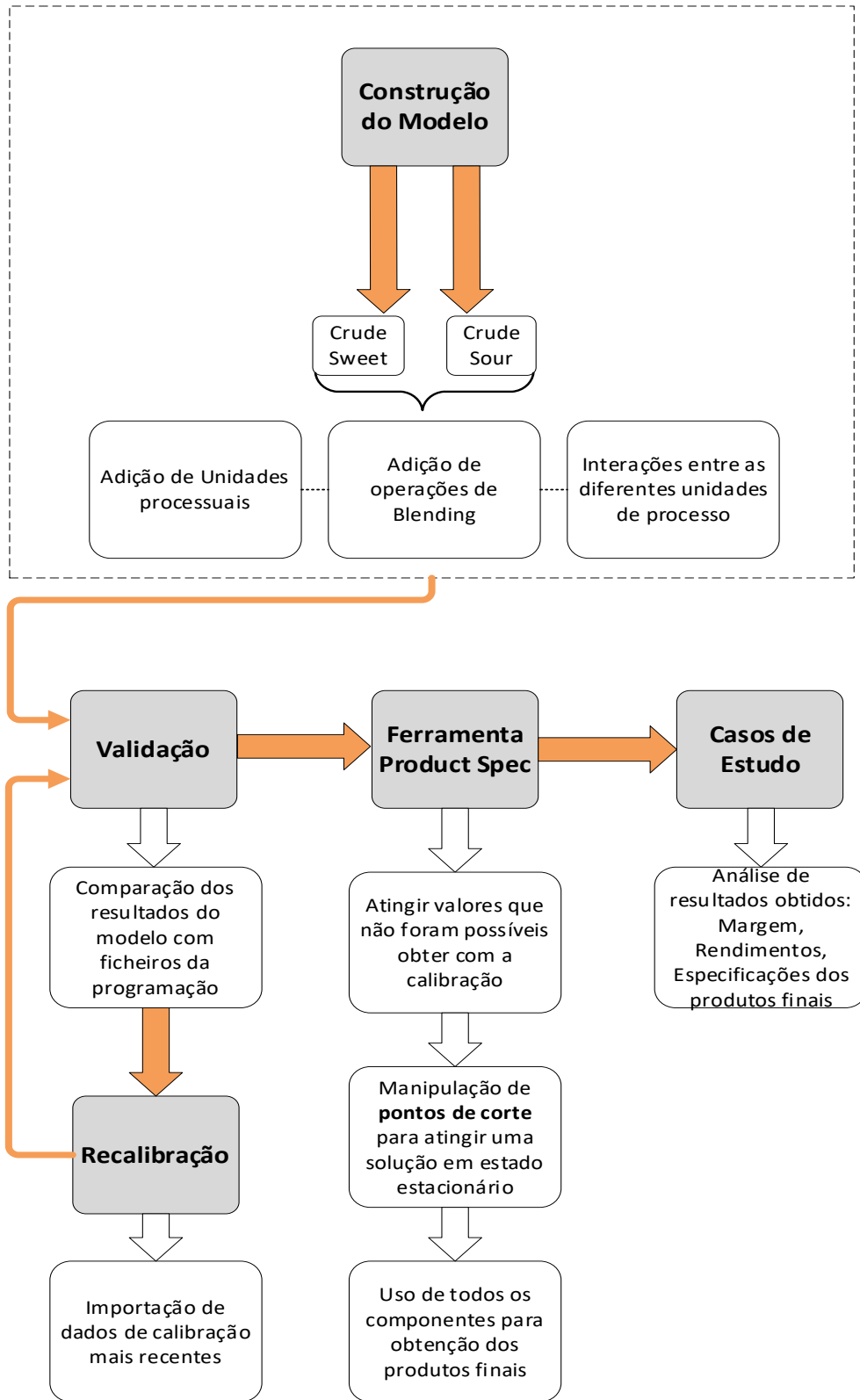


Figura 9: Fluxograma com a metodologia do trabalho realizado

Na primeira etapa deste trabalho, o principal objetivo foi obter dois modelos que representassem a operação real da refinaria, tanto para o processamento de crudes sour como sweet. De forma a alcançar os objetivos propostos, recorreu-se ao software Petro-SIM™ v6.2. Esta ferramenta pertence à KBC Advanced Technologies plc.

O Petro-SIM é um simulador de processo capaz de simular detalhadamente todas as vertentes de processar hidrocarbonetos, incluindo a geração de energia tanto em estado estacionário como em estado transiente. O software apresenta uma opção rigorosa para a modelação de refinarias e processos petroquímicos e possui uma grande diversidade de unidades reacionais especializadas e métodos de caracterização extensiva de hidrocarbonetos. Adicionalmente, o simulador oferece a possibilidade de criar uma interface automatizada com o Excel. A interface encontra-se vinculada ao fluxograma Petro-SIM e fornece balanços de massa e volume para o fluxograma geral e também para cada unidade do processo. As propriedades das correntes e todas as variáveis operacionais dos reatores e colunas de fracionamento também estão disponíveis nessa interface.

Para a construção dos modelos globais da refinaria, partiu-se de um modelo base já existente. Este modelo continha as unidades principais do processo, nomeadamente: destilação atmosférica, destilações de vácuo, hidrotratamento de GOL, GOP, VGO e nafta, FCC, HC, PP e fracionadora de naftas. Todas as colunas de fracionamento do modelo são representadas com modelos DISTOP.

O modelo base já continha um modelo termodinâmico selecionado, o modelo Peng Robinson. Este modelo é tipicamente recomendado visto que representa, de forma precisa, o equilíbrio líquido-vapor das várias fases e prevê as suas propriedades em sistemas de hidrocarbonetos numa elevada gama de pressões e temperaturas. Desta forma, manteve-se o modelo termodinâmico previamente escolhido.

Com o intuito de tornar o modelo o mais realista possível foi necessário completá-lo. As principais alterações realizadas no modelo foram:

- Adição de unidades processuais: DeiC4, Alquilação e unidade de recuperação de enxofre.
- Adição de operações de *blending* para os seguintes produtos: Gasóleo, Gasolina, Jet, Fuel e Nafta Química.
- Interações entre as unidades processuais.
- Limitações de capacidades e restrições em determinadas propriedades.
- Folha de cálculo para determinar a margem bruta de refinação.

Adicionou-se uma coluna DISTOP para simular a desisobutanizadora e uma folha de cálculo para simular de uma forma simplificada a unidade de alquilação, com rendimentos fixos. Na Figura 10 observa-se a coluna DeiC4 construída no *software* de simulação.

A coluna foi inserida no modelo a jusante da fracionadora de LPG e recebe como carga os butanos provenientes dessa mesma coluna. O produto de topo da coluna corresponde maioritariamente ao i-butano, enquanto o produto de fundo é na sua maioria n-butano.

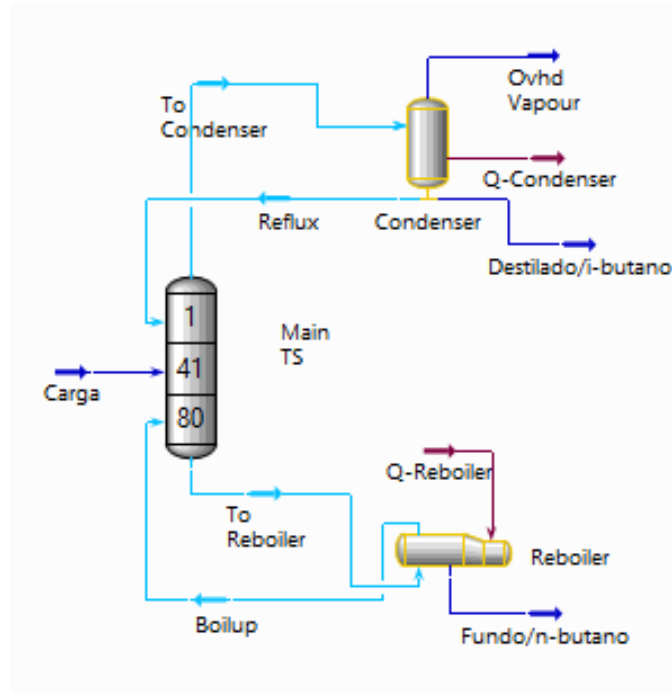


Figura 10: Implementação da Deic4 no Petro-SIM

O i-butano obtido no topo da Deic4 é encaminhado para a unidade de alquilação. No modelo esta unidade foi representada com uma folha de cálculo e pode ser observada na Figura 11.

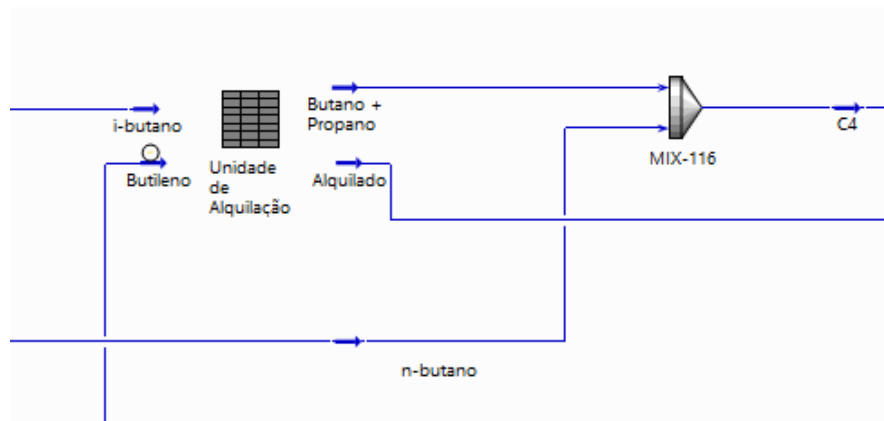


Figura 11: Unidade de Alquilação no Petro-SIM

Além do i-butano, esta unidade recebe ainda os butilenos provenientes da GC-V11 do FCC. O principal produto é o alquilado, que é encaminhado para a operação de blending de gasolina.

Os butanos que não se consomem juntam-se com o n-butano proveniente da base da DeiC4 e são, também, enviados para a *pool* de gasolinas.

A composição do alquilado foi obtida através de valores empíricos. Esses valores foram depois incluídos no modelo através da ferramenta de síntese do Petro-SIM, que permite criar frações petrolíferas através de dados laboratoriais ou dados da fábrica.

Recorreu-se a outra folha de cálculo para representar a unidade de recuperação de enxofre. Esta unidade recebe as correntes de gás ácido ricas em H<sub>2</sub>S dos diversos processos de hidrotratamento e recupera 99% do enxofre sob a forma de enxofre elementar.

Incluíram-se restrições de capacidades das diferentes unidades e também algumas restrições no que diz respeito a propriedades dos produtos. Estas restrições foram incluídas utilizando a ferramenta *workflow manager* do Petro-SIM. Na Figura 12 observa-se o funcionamento dos *workflows* no *software*.

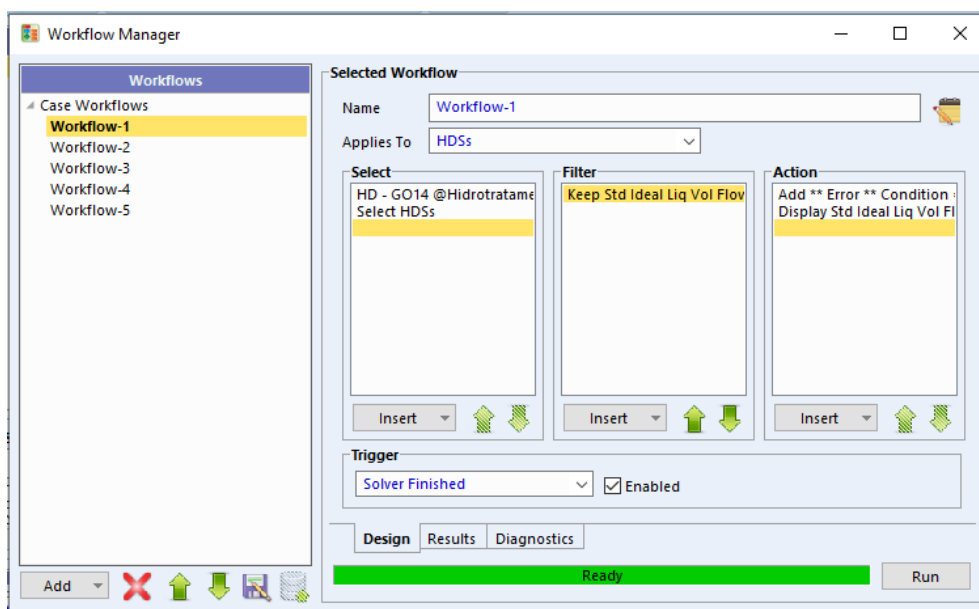


Figura 12: Ferramenta *workflow Manager* do Petro-SIM

Esta ferramenta permite limitar o modelo e manter as condições de operação dentro dos limites expetáveis. Caso os valores ultrapassem os limites impostos, o Petro-SIM pode originar uma série de ações, desde: mostrar uma mensagem de erro com o valor obtido, ignorar o erro e correr um script com ações variadas. Foram incluídas restrições para a capacidade máxima das unidades de Vácuo 1, HG, HD e para a capacidade mínima das unidades de PP e VB. A capacidade mínima considerada foi 60% da capacidade máxima. Ainda se incluíram restrições para algumas propriedades essenciais, nomeadamente, para a D1160 T95% do LVGO da coluna de vácuo 2, que tem de cumprir qualidade para carga ao HC.

Foram adicionados os blenders para cada produto principal: gasóleo, gasolina, nafta química, fuel e jet. Para o gasóleo considerou-se apenas a produção de gasóleo mineral. A

operação *blending* no Petro-SIM consiste numa otimização económica, por isso foram acrescentados preços de cada componente e produto em cada blender. O simulador tem como objetivo cumprir todas as especificações, ao menor custo possível. O solver utilizado para a resolução do problema não linear é o IPOPT. Na Figura 13 está exposto o design da operação *blending* do Petro-SIM para o blender de gasóleo.

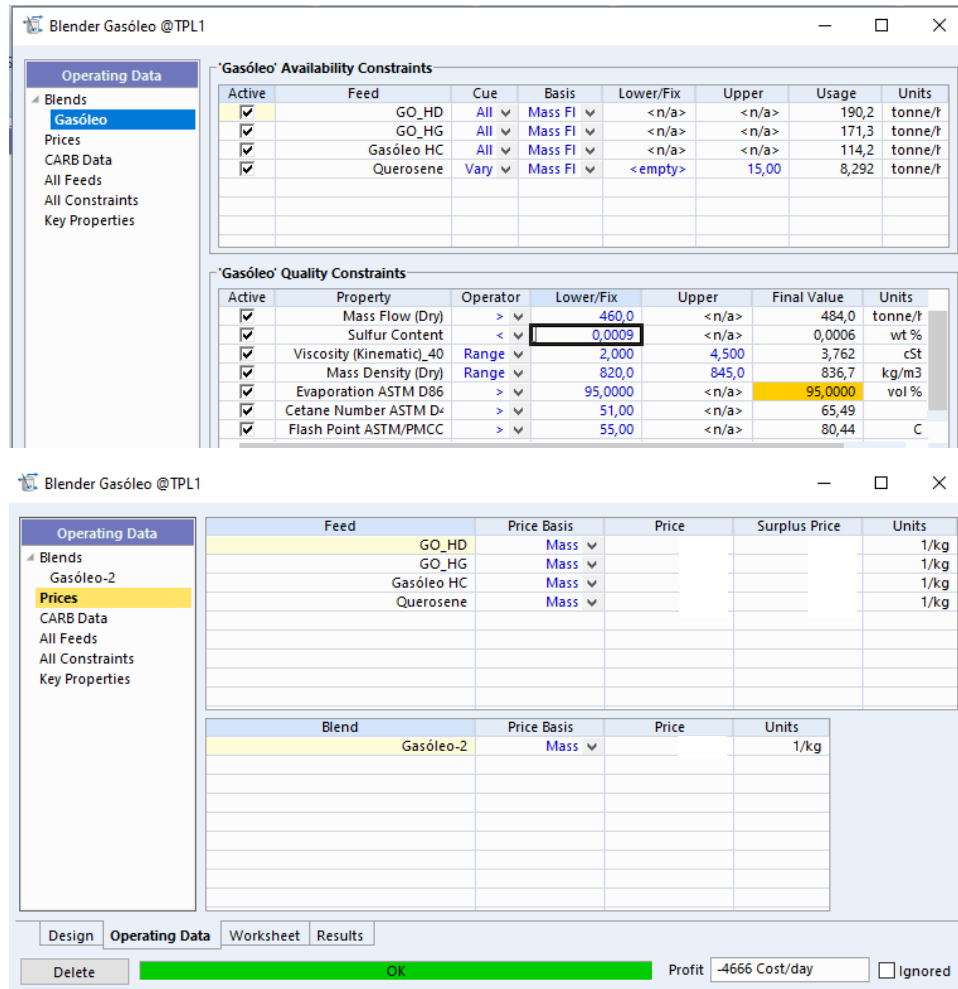


Figura 13: Operação de *blending* no Petro-SIM

Analisando a primeira parte da figura representada acima, observam-se todas as restrições impostas no que diz respeito à disponibilidade e utilização de componentes e especificações do produto final. Na parte inferior da figura está exposta a janela relativa à parte económica da operação. O modelo permite incluir os preços de componentes, preços dos produtos finais e ainda integrar preços de *surplus*, isto é, preços de sobra.

Após a construção dos modelos, procedeu-se à validação e calibração dos mesmos. Na etapa de validação, pretende-se compreender se o modelo se adequa a situações reais de operação da refinaria. Para tal, utilizaram-se dados da programação de maio de 2018 e dezembro de 2019 para o crude sour e sweet, respetivamente. O programa de fabrico de maio

tem uma duração de 5 dias com início a 5 de maio de 2018. Já o programa de fabrico de dezembro tem uma duração de 9 dias com início a 17 de dezembro de 2019. Com a ajuda dos dados da programação para estas mesmas datas, foi possível proceder a uma comparação entre os resultados obtidos na refinaria e os resultados obtidos com o modelo. Substituiu-se, no modelo construído, a mistura de crudes, os valores de pontos de cortes das colunas de fracionamento principais e manipularam-se as cargas, utilizando sempre os dados da programação.

Após a etapa de validação, caso o modelo não se adeque da melhor forma aos resultados reais de operação, segue-se para a etapa de calibração.

É importante referir que a maioria das unidades do modelo já possuíam uma calibração de 2015. Uma das opções seria recalibrar o modelo, no entanto, tendo em conta que este representava, globalmente, uma simulação bastante próxima da realidade com exceção de algumas propriedades, decidiu-se não enveredar por esse caminho. Além disso, calibrar todo o modelo seria uma opção extremamente morosa. Assim, utilizaram-se dados de calibração mais recentes para algumas das unidades, nomeadamente, FCC, HC e coluna atmosférica. O Petro-SIM possibilita a criação de bases de dados onde diversos ficheiros de simulação podem estar conectados, o que permite a atualização constante de todos os modelos de simulação existentes. Desta forma, criou-se uma base de dados no *software* e exportaram-se todos os dados das unidades mencionadas acima, com a calibração mais recente, para essa mesma base de dados.

Com a ferramenta de Publicação e Subscrição do Petro-SIM foi possível realizar uma partilha dos fatores de calibração entre os diversos ficheiros do software, como visível na Figura 14.

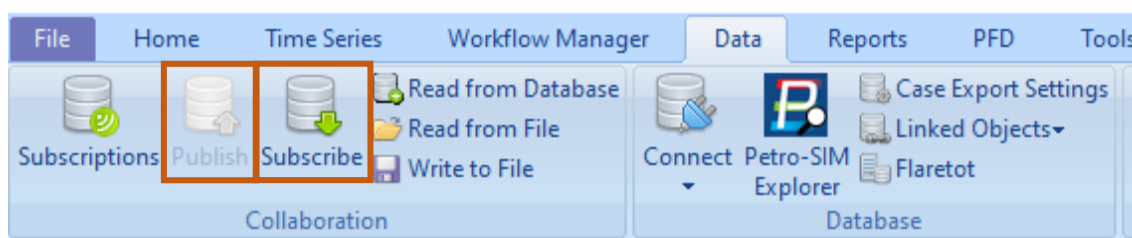


Figura 14: Ferramenta de Publicação e Subscrição do Petro-SIM

As unidades com a calibração mais recente foram publicadas na base de dados criada, deixando todos os dados, desde valores de design, fatores de calibração, dados de alimentação, condições operatórias e targets operacionais, disponíveis para serem exportados para outro ficheiro. Posteriormente, e como pode ser visualizado pela Figura 15, com a ferramenta subscrição transferiram-se os dados para as diferentes unidades que necessitavam de ser calibradas.

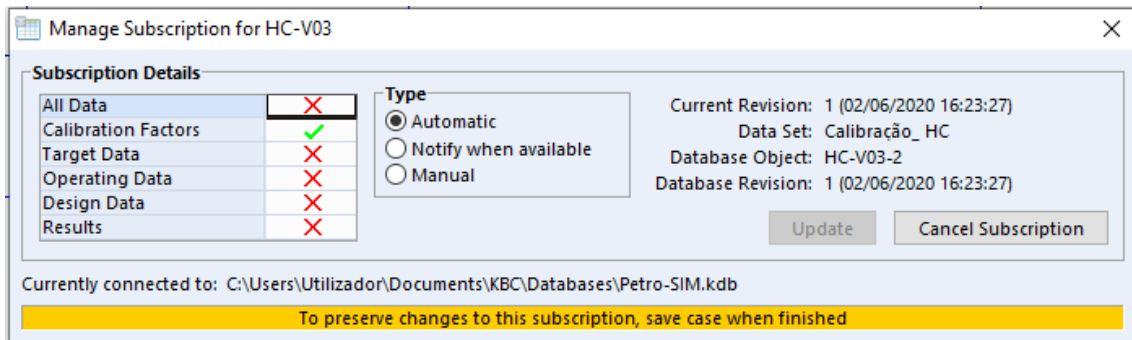


Figura 15: Ferramenta de subscrição no Petro-SIM

Após a etapa de calibração, avaliaram-se, mais uma vez, os resultados obtidos com a simulação. Caso os resultados não correspondessem ao esperado, utilizava-se a ferramenta *product spec* inerente às colunas DISTOP do Petro-SIM para obter os resultados desejados. Esta ferramenta permite manipular variáveis da coluna consoante os graus de liberdade disponíveis.

Após obter um modelo calibrado e mais próximo da realidade, realizaram-se diversos casos de estudo que pretendiam analisar uma possível resposta da refinaria consoante diversos cenários de operação. Para muitos dos casos de estudo utilizou-se a ferramenta de otimização do Petro-SIM, o *optimizer*.

Esta atua sobre um determinado *flowsheet* e permite selecionar variáveis independentes, restrições e uma função objetivo. As variáveis independentes são variáveis que o otimizador manipula enquanto as restrições são as variáveis calculadas que devem localizar-se dentro de uma determinada gama. As restrições são calculadas pelo Petro-SIM com base nos valores atuais das variáveis independentes. O otimizador possui três algoritmos distintos, Ipopt, Xpress-SLP ou COBYLA. Para cada algoritmo é possível escolher a tolerância de convergência e o tamanho do passo.

O solver utilizado foi o IPOPT. O IPOPT é mais estável que os restantes algoritmos e tem como prioridade manter o problema viável, sendo por isso denominado de método do ponto interior. O Xpress-SLP tem uma abordagem mais agressiva, mas tem a vantagem de convergir mais rapidamente. Enquanto o IPOPT e o Xpress-SLP perturbam todas as variáveis para gerar uma matriz Jacobiana completa para cada iteração, o COBYLA ajusta uma variável de cada vez e é uma estratégia de otimização livre de derivadas.

Neste trabalho, a estratégia de otimização passou por manter o tamanho da perturbação entre 0,25 e 0,5, numa fase inicial. Após compreender melhor o problema de otimização, aumentou-se o tamanho da perturbação para determinadas variáveis.



## 4. Apresentação e Discussão de Resultados

### 4.1. Construção do Modelo

Construíram-se dois modelos distintos, um que representa o fracionamento e conversão de crudes sours e outro que reflete a operação da refinaria quando esta processa crudes sweets. A única diferença entre os dois modelos é a produção de fuel. Para a construção do modelo que processa crudes sours, não foi tida em conta a IMO 2020 e produziu-se apenas uma grade de fuel com 3,50% de enxofre.

Em relação ao processamento de crudes sweets, antes da imposição da IMO 2020, a refinaria processava este tipo de crudes de duas formas distintas:

- O resíduo atmosférico sweet era utilizado como carga ao FCC e as colunas de vácuo eram alimentadas com resíduo atmosférico da armazenagem, obtido do processamento de crudes sour;
- O resíduo atmosférico sour era encaminhado para a destilação a vácuo e o resíduo atmosférico sweet para carga ao FCC era proveniente da armazenagem.

Atualmente a refinaria processa maioritariamente crudes sweets, e o resíduo da coluna atmosférica é encaminhado diretamente para a destilação a vácuo e posteriormente o resíduo das colunas de vácuo é alimentado ao visbreaker. Assim é possível obter fuel com 0,50% de enxofre utilizando o mínimo possível de componentes de maior valor de outras unidades.

Na DeiC4, assumiu-se que o isobutano era obtido com uma pureza de aproximadamente 80% no topo da coluna. As condições de operação da coluna foram modificadas até se obter os resultados esperados de pureza dos produtos. Na Tabela 1 estão representadas as variáveis de entrada do processo e as composições das correntes de carga, topo e fundo da coluna.

Para simular o reator de alquilação foram utilizados valores empíricos de composição para os diferentes grupos de parafinas que constituem o alquilado numa unidade catalisada por HF [29]. Na Tabela 2 pode ser analisada a composição mássica do alquilado por componentes e os respetivos RON.

Assumiu-se um rendimento mássico em alquilado de 89% e uma quantidade máxima de produção de 30 ton/h. O objetivo consistiu em obter um alquilado com um RON de cerca de 95, para tal alguns dos valores de composição assumidos inicialmente foram alterados consoante o seu número de octano.

Tabela 1: Condições operatórias e composição das correntes associadas à DeIC4

Inputs do processo		DeiC4	
Condições operatórias		Carga (% mássica)	
Pressão no topo (bar(g))	5,1	Propano	0,1
Temperatura no Topo (°C)	47,0	i-butano	38,1
Pontos de corte TBP (°C)		n-butano	59,7
Gases de topo	-273,0	i-pentano	1,9
i-butano	-44,8	n-pentano	0,2
n-butano	-4,5	Produto de topo (% mássica)	
		Propano	0,31
		i-butano	82,6
		n-butano	17,0
		Produto de fundo (% mássica)	
		i-butano	10,3
		n-butano	86,4
		i-pentano	3,0
		n-pentano	0,3

Tabela 2: Composição do alquilado por componentes e respectivos RON [29]

		RON	Composição do alquilado (% mássica)
C5	i-pentano	93,0	1,8
	n-pentano	61,8	0,1
C6	2,3-Dimetilbutano	104,3	1,4
	2-Metilpentano	73,4	1,4
	3-Metilpentano	74,5	0,1
C7	2,2-Dimetilpentano	92,8	1,3
	2,4-Dimetilpentano	83,1	1,3
	2,3-Dimetilpentano	91,1	0,6
	2-Metilhexano	42,4	0,1
	3-Metilhexano	52,0	0,2
C8	2,2,4-Trimetilpentano	100,0	41,6
	2,3,4-Trimetilpentano	102,7	21,9
	2,3,3-Trimetilpentano	106,1	12,6
	2,4-Dimetilhexano	65,2	5,8
	2,5-Dimetilhexano	55,5	5,0
	2,3-Dimetilhexano	71,3	2,1
	3,4-Dimetilhexano	76,3	0,2
C9+	C9+	80-85	2,9

Na Tabela 3 estão representados os componentes utilizados em cada blender e a sua percentagem de utilização, consoante os modelos construídos. Para o crude sweet existe apenas

o blender de fuel 0,50%, da mesma maneira, para o crude sour apenas existe o blender de fuel 3,50%.

Tabela 3: Componentes usados e respetiva % de utilização em cada blender

Blender de Gasóleo		Blender de Jet		Blender de Nafta Química	
	Utilização		Utilização		Utilização
Gasóleo HD	100%	Petróleo da Merox	100%	Nafta Média	100%
Gasóleo HG	100%	Querosene do HC	80-85%	N-pentano	100%
Gasóleo HC	100%				
Querosene HC	15-20%				

Blender de Gasolina		Blender de Fuel 0,50%		Blender de Fuel 3,50%	
	Utilização		Utilização		Utilização
Alquilado	≈20-30%	RVB	100%	RVB	100%
Gasolina de cracking	≈ 100%	Slurry	100%	Slurry	0%
Platformada	≈ 100%	LCO	100%	LCO	100%
Butano	≈ 100%	Resíduo de Vácuo 1	100%	Resíduo de Vácuo 1	100%
Nafta Ligeira do HC	≈ 100%	Petróleo da CC	Mínimo possível	Petróleo da CC	Mínimo possível
Nafta Pesada do HC	≈ 100%	Gasóleo HD	Mínimo possível	GOP não tratado	Mínimo possível
		VGO do HV	Mínimo possível		

No blender de gasóleo os componentes utilizados são o gasóleo do HD, HG e HC e parte do querosene do HC. Os três primeiros componentes são utilizados na totalidade no blender. Em relação à nafta química todos os componentes são utilizados completamente. Nos blenders de fuel é essencial que se utilize todo o resíduo da unidade de VB, recorrendo ao mínimo possível de fluxantes, como gasóleo, VGO tratado e petróleo. O slurry tanto pode ser integrado na totalidade, como pode ser vendido individualmente.

No blender de gasolina estão incluídas as diferentes grades produzidas e teve-se em conta a sazonalidade, isto é, o blender produz tanto as grades de inverno como de verão. Para tal, utilizaram-se valores médios anuais de produção. Considerou-se também a venda de componentes individuais, ou seja, não se impôs restrições de utilização de todos os componentes para a produção das diversas grades. Assim, para representar os preços *surplus* foram descontados 20 €/ton aos preços inicialmente considerados, com o intuito de representar os fretes associados ao transporte dos produtos.

Com o objetivo de tornar o modelo mais realista, adicionaram-se restrições mínimas de quantidades nos blenders dos diferentes produtos, de forma a satisfazer o mercado. Estes valores foram principalmente importantes para limitar a produção das diferentes grades de gasolina. Caso não se incluissem estes valores, o algoritmo da operação do blending ia produzir o máximo possível da grade com maior custo, reduzindo a produção das restantes.

Um dos pontos fulcrais na construção do modelo consistiu em manter a simulação o mais automatizada possível. Por exemplo, pretendia-se que o modelo fosse autónomo no que diz respeito às quantidades de componentes injetadas no RVB. Por isso, o blender de fuel comanda a quantidade de cada componente que entra na produção de fuel. O petróleo proveniente da CC pode ter três destinos: o tratamento na Merox (MK), injeção no GOL e injeção no RVB. No modelo, o petróleo é primeiramente encaminhado para o blender de fuel, onde é realizada uma otimização económica e é decidida a quantidade de petróleo necessária para obter o produto com as devidas especificações. O petróleo que sobra é dividido em duas correntes, uma delas representa o componente que é injetado no GOL e direcionado para o HD e a outra corresponde ao petróleo encaminhado para a Merox de petróleo e posteriormente para o blender de jet. O petróleo é encaminhado para a segunda via (Merox) até atingir a capacidade máxima da unidade de 106 ton/h. O tratamento Merox não foi incluído no modelo, por isso, o petróleo é enviado diretamente para o blender, existindo apenas um *splitter* que mantém o valor de jet inferior ou igual à capacidade máxima de 106 ton/h, consoante o caudal existente nesse ponto.

O mesmo acontece com o gasóleo tratado do HG e com o VGO tratado do HV. No modelo que processa crudes sweet, os componentes dessulfurados são direcionados para o blender de fuel 0,50% e o restante desses componentes é incluído no blender de gasóleo e na carga ao FCC, respetivamente. São inseridos preços de surplus elevados tanto para o gasóleo como para o VGO, assim o modelo apenas utiliza a quantidade estritamente necessária para alcançar a especificação desejada.

Como referido no subcapítulo 1.3.1, cerca de 20% do querosene é utilizado na *pool* de gasóleo e a restante é encaminhada para o blender de jet. De maneira a manter o flowsheet automatizado, toda a querosene do HC é inicialmente introduzida no blender de diesel. No blender, é imposta uma restrição superior de inclusão do querosene de 15 ton/h. Este valor corresponde aproximadamente aos 20% referidos anteriormente. Para o preço surplus do querosene foi utilizado o preço do componente à entrada do blender. Na Figura 16 observa-se a representação desta secção do flowsheet no Petro-SIM.

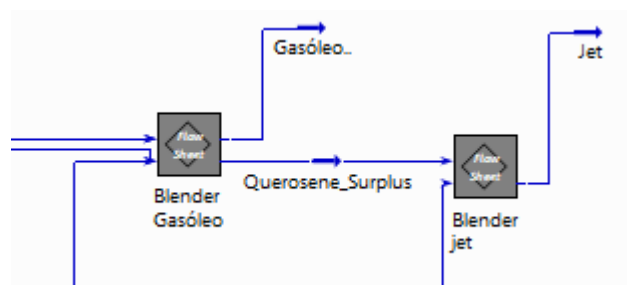


Figura 16: Blender de gasóleo e jet no Petro-SIM

Ora, com o preço de surplus escolhido e a com a restrição de inclusão do querosene, o blender de gasóleo utiliza apenas o mínimo possível de querosene para cumprir as

especificações necessárias, a restante fração do componente é direcionada para o blender de jet.

Como referido anteriormente, o objetivo de qualquer refinaria consiste em aumentar a margem cumprindo todas as necessidades do mercado e especificações dos produtos. De maneira a quantificar a margem da refinaria, implementou-se uma função objetivo nos modelos construídos. Esta função objetivo representa a margem bruta da refinaria e foi implementada no modelo através de uma folha de cálculo. As folhas de cálculo permitem exportar e importar variáveis inerentes a correntes ou unidades do processo, permitindo obter resultados atualizados consoante as alterações processuais realizadas.

Tendo em conta que o modelo construído não reflete rigorosamente os consumos energéticos de cada unidade, utilizaram-se retas de consumo para representar essa mesma parcela. As retas de consumo utilizadas podem ser encontradas no Anexo E. O declive das retas de consumo representa o consumo de gás natural equivalente (GNE) por tonelada de carga e a ordenada corresponde ao consumo de GNE por hora de funcionamento de cada unidade (*baseload*). Considerando que as unidades de produção de hidrogénio, HI e HR, não se encontram representadas no modelo e que para alguns dos modelos de hidrotratamento, HD e HG, o consumo de hidrogénio não é exato, assumiu-se um valor fixo de capacidade utilizada para as unidades de produção de H<sub>2</sub>. Assim é possível contabilizar o consumo energético dessas unidades em GNE/ ton de H<sub>2</sub> produzido. A função objetivo implementada é exposta da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{Margem } (\text{€} / \text{ano}) &= (\text{Custo unitário dos produtos } (\text{€} / \text{ton}) \times \text{Caudal } (\text{ton} / \text{ano})) \times 0,996 \\ &+ (\text{Custo unitário dos produtos } (\text{€} / \text{ton}) \times \text{Caudal } (\text{ton} / \text{ano}) \times 0,004 \times \text{Custo do Crude} \\ &(\text{€} / \text{ton})) - \text{Custo unitário de matérias primas } (\text{€} / \text{ton}) \times \text{Caudal } (\text{ton} / \text{ano}) - (\text{Carga às} \\ &\text{unidades } (\text{ton} / \text{ano}) \times \text{Massa de GNE por tonelada de carga } (\text{Kg GNE} / \text{ton}) \times \text{Custo} \\ &\text{unitário do Gás Natural } (\text{€} / \text{Kg})) - \text{Massa de GNE por hora de funcionamento } (\text{Kg GNE} \\ &/\text{hora}) \times \text{Custo Unitário Gás Natural } (\text{€} / \text{Kg}) \end{aligned} \quad (2)$$

Assumiram-se 0,4% de perdas ao preço do crude. Aos componentes que sobravam nos respetivos blenders foram descontados 20 €/ton do seu preço inicial, de forma a representar os custos associados ao transporte dos produtos. Os preços incluídos nos modelos, crude sweet e sour, correspondem a valores de dezembro de 2019 e podem ser analisados no Anexo E.

## 4.2. Validação e Calibração do Modelo

Na etapa de validação do modelo, a comparação realizada entre os dados da programação e os dados obtidos com a simulação focou-se nos seguintes aspetos:

- Rendimentos de cada unidade;
- Produções;
- Propriedades essenciais na caracterização de um componente.

Os resultados da validação foram avaliados através do erro relativo obtido:

$$Erro\ relativo = \frac{|x_{real} - x_{aproximado}|}{x_{real}} \quad (3)$$

As propriedades às quais se deram mais ênfase foram o teor de enxofre nas cargas às unidades e nas correntes de produtos, a % de evaporação do gasóleo a 360 °C na destilação atmosférica, destilação de vácuo 2 e fracionadora do HC, densidades dos produtos obtidos e das cargas às unidades, ponto de inflamação e ponto de congelação do querosene e viscosidade cinemática para as frações mais pesadas.

Erros relativos até 30% em propriedades como viscosidade e teor de enxofre são considerados aceitáveis, visto que não apresentam impacto elevado no processo. No entanto, erros relativos superiores a 10% em propriedades relacionadas com curvas de destilação de frações petrolíferas, como a % de evaporação do gasóleo a 360 °C na CC, impossibilitam a obtenção dos produtos finais com as especificações desejadas e por isso são considerados erros significativos. No HC, a especificação T95 para o gasóleo obtido é limitada por um mínimo de 95%. Se este mínimo não for cumprido o erro relativo é considerado 1. Caso o resultado não ultrapasse o limite superior ou inferior imposto, o erro relativo é 0. O mesmo acontece para outras propriedades limitadas por barreiras superiores ou inferiores, como é o caso do ponto de inflamação e de congelação do petróleo.

Para o crude sweet, os resultados obtidos pelo modelo foram bastante concordantes com os resultados previstos pela programação, com exceção de uma unidade processual: a unidade de HC. Nos termos da Tabela 4, observa-se a comparação realizada para a coluna de fracionamento do HC.

Com base na Tabela 4, conclui-se que as principais diferenças consistiram no rendimento em gasóleo e naftas e também na % de evaporação do gasóleo a 360 °C. Estas variações eram suficientes para originar um erro na operação de blending do gasóleo, não permitindo alcançar a valor da especificação T95 desejado. No Anexo A encontram-se as restantes comparações realizadas para cada unidade para o crude sweet.

Tabela 4: Comparação dos resultados do modelo com os valores da programação para o HC para o crude sweet

		HC			
		Programação	Modelo	Erro Relativo	
<b>Rendimentos (% wt)</b>	Nafta Ligeira	7,2	12,0	0,7	
	Nafta Pesada	12,4	13,8	0,1	
	Querosene	28,9	29,3	0,0	
	Gasóleo	44,8	39,1	0,1	
	UCO	2,3	2,3	0,0	
<b>Produções (m<sup>3</sup>/h)</b>	Nafta Ligeira	28	47	0,7	
	Nafta Pesada	43	48	0,1	
	Querosene	94	96	0,0	
	Gasóleo	139	122	0,1	
	UCO	7	7	0,0	
<b>Propriedades</b>	<b>Carga</b>	%wt Enxofre	0,6	0,6	0,1
		Densidade	0,914	0,917	0,0
	<b>Nafta Ligeira</b>	Densidade	0,666	0,666	0,0
	<b>Nafta Pesada</b>	Densidade	0,745	0,752	0,0
		D86-T5% (°C)	>105	107	0,0
	<b>Querosene</b>	Densidade	0,797	0,7987	0,0
		Ponto de Inflamação (°C)	>35/>39	40	0,0
	<b>Gasóleo</b>	Densidade	0,837	0,841	0,0
		% Evaporação a 360 °C	> 95	89	1,0
	<b>UCO</b>	Densidade	0,853	0,864	0,0

No que diz respeito ao crude sour, foi realizada a mesma análise comparativa. Os resultados foram, mais uma vez, bastante concordantes com exceção de duas unidades processuais: a coluna atmosférica e a coluna do HC. Na coluna do HC os principais desvios ocorriam nos mesmos parâmetros do crude sweet. Já na coluna atmosférica o maior erro residia na % de evaporação do GOP a 360 °C. Na Tabela 5 pode-se observar os resultados obtidos com o modelo para a destilação atmosférica. As tabelas de comparação para as restantes unidades para o crude sour, localizam-se no Anexo B.

Tabela 5: Comparação dos resultados do modelo com os valores da programação para a CC para o crude sour

		CC			
		Programação	Modelo	Erro Relativo	
<b>Rendimentos (%wt)</b>	Propano/Butano	1,8	1,8	0,0	
	Naftas	15,4	15,5	0,0	
	Petróleo	12,5	12,5	0,0	
	Gasóleo Ligeiro	16,1	16,1	0,0	
	Gasóleo Pesado	11,6	11,6	0,0	
	Resíduo	42,6	42,5	0,0	
<b>Produções (m<sup>3</sup>/h)</b>	Propano/Butano	36	37	0,0	
	Naftas	249	249	0,0	
	Petróleo	180	181	0,0	
	Gasóleo Ligeiro	219	219	0,0	
	Gasóleo Pesado	151	151	0,0	
	Resíduo	509	509	0,0	
<b>Propriedades</b>	<b>Petróleo</b>	%wt Enxofre	0,2	0,2	0,1
		Ponto de inflamação (°C)	> 39	40	0,0
		Ponto de Congelação (°C)	< -50	-58	0,0
		Densidade	0,793	0,794	0,0
	<b>Gasóleo Ligeiro</b>	%wt Enxofre	0,8	0,8	0,1
		Densidade	0,855	0,843	0,0
		D86-T95% (°C)	310	308	0,0
	<b>Gasóleo Pesado</b>	%wt Enxofre	1,4	1,4	0,0
		Densidade	0,882	0,880	0,0
		% Evaporação a 360 °C	<b>64</b>	<b>68</b>	0,1
	<b>Resíduo</b>	%wt Enxofre	2,3	2,3	0,0
		Densidade	0,960	0,959	0,0
Viscosidade a 100 °C (cSt)		49	50	0,0	

Após a etapa de calibração, realizada com o auxílio das ferramentas de subscrição e publicação, procedeu-se a uma análise dos resultados obtidos. No crude sweet houve bastantes melhorias, principalmente no FCC e no HC. Na coluna de destilação atmosférica os resultados já eram praticamente idênticos ao suposto e por isso não houve grandes alterações. No Anexo C podem-se observar as tabelas de comparação para estas três unidades após o compartilhamento de novos dados de calibração. Para o crude sour também se importaram dados da CC, FCC e HC. As melhorias foram notórias para o HC, obtendo-se resultados idênticos aos da programação. Já para a CC e o FCC a importação dos fatores mais recentes originaram resultados ainda mais discrepantes que os obtidos inicialmente com a calibração de 2015, e por isso decidiu manter-se a calibração original para ambas as unidades. A comparação entre os

resultados obtidos no modelo de simulação *refinery-wide* e os valores da programação após a calibração para a unidade de HC e para o crude sour, pode ser analisada no Anexo D.

Na Tabela 6 observam-se ainda os resultados antes e após a calibração em termos do somatório do erro relativo. Para a realização do cálculo consideraram-se apenas as unidades onde foram aplicados novos fatores de calibração. Para o crude sweet estas correspondem à CC, FCC e HC. Para o crude sour a comparação foca-se apenas no HC.

Tabela 6: Somatório dos erros relativos antes e após calibração

		Antes de Calibrar	Após calibrar
<b>Somatório do Erro relativo</b>	Crude Sweet	6,2	4,0
	Crude Sour	4,4	1,1

Observa-se que para o crude sweet, com a introdução dos novos fatores de calibração ocorreu um decréscimo de 35% do somatório dos erros relativos. Já para o crude sour o somatório dos erros sofreu uma diminuição de 75%.

Apesar da calibração do modelo com novos fatores, ainda existiam valores que não coincidiam com o suposto e que impediam de analisar o modelo globalmente. No HC, no modelo do crude sweet, mesmo com a importação dos dados de calibração mais recentes, ainda se obtinha um gasóleo com uma especificação T95 inferior á desejada. O objetivo era obter, no mínimo, uma % de evaporação a 360 °C de 95%, e com o modelo calibrado obtinha-se um valor de 92%. Sendo assim, optou-se por utilizar a ferramenta *product spec* inerente às colunas Distop do Petro-SIM. Desta forma foi possível obter um valor de % de evaporação do gasóleo do HC superior a 95%. Na Figura 17 está exposto um exemplo da utilização da ferramenta *product spec* para a coluna de fracionamento do HC para o crude sweet.

Distop		Flow Spec Basis: Product Spec					
Object	Variable	Actual	Target	Tolerance	Units	Active	
Gasóleo HC	Distillation D86 Vol	359,9	360,0	1,000	C	<input checked="" type="checkbox"/>	
Gasóleo HC	Std Ideal Liq Vol Flc	139,3	139,0	3,000	m3/h	<input checked="" type="checkbox"/>	
Querosene	Std Ideal Liq Vol Flc	96,93	94,00	3,000	m3/h	<input checked="" type="checkbox"/>	
Nafta Pesada HC	Std Ideal Liq Vol Flc	42,28	43,00	1,000	m3/h	<input checked="" type="checkbox"/>	

Figura 17: Ferramenta Product Spec do Petro-SIM

Da mesma forma utilizou-se a ferramenta *product spec* para o crude sour de forma a obter o GOP na CC com a % de evaporação desejada de 64%.

As programações escolhidas serviram como base para a etapa de otimização, e o objetivo consistia em obter um modelo que representasse a refinaria em estado estacionário, ou seja, queria evitar-se o envio de produtos para armazenagem e o envio de componentes da

armazenagem para o processo. Com as programações representativas do modelo sour e sweet, o gasóleo pesado proveniente da coluna atmosférica possuía uma % de evaporação de 64% e 72%, respetivamente. Normalmente, os valores típicos de evaporação a 360 °C são entre 80% e 85%. Este gasóleo é encaminhado para o hidrotreatamento e posteriormente para os blenders. Contudo com esta composição não era possível obter gasóleo dentro de especificação no blender, visto que a especificação T95 era violada.

Esta discrepância de composição do gasóleo indica que estavam a ser encaminhados para o blender, componentes provenientes dos inventários da refinaria. Com intuito de obter casos representativos da refinaria em estado estacionário, utilizou-se, mais uma vez, a ferramenta *product spec* e manipularam-se os pontos de corte da coluna de fracionamento de crude, obtendo-se gasóleo pesado com uma % de evaporação suficiente que quando misturado com os outros componentes, gasóleo do HC e gasóleo do HD, cumpria a especificação T95.

### 4.3. Casos Base

Na Tabela 7 e Figura 18 encontram-se os valores de utilização e produção para as principais matérias-primas e produtos da refinaria, partindo dos modelos construídos e calibrados, representativos do caso base tanto para o crude sweet como sour.

*Tabela 7: Mistura de crudes e respetivas propriedades e componentes intermédios, do caso base para o crude sweet e sour*

ton/h	Caso Base - Crude Sweet
Saharen Blend	242,1
Azeri Light	147,4
CLOV	252,6
Escravos	284,2
Nkossa	73,7
Total de crude	1000,0

ton/h	Caso Base - Crude sour
Ural	775,6
CPC	183,8
Mandji	30,6
Total de crude	990,0

ton/h	
VGO importado	184,7
RAT BTE	76,5
MTBE	3,7

ton/h	
VGO importado	138,9
RAT BTE	142,2
MTBE	5,0

API	37,7
Teor de enxofre (% m)	0,2

API	34,5
Teor de enxofre (% m)	1,3

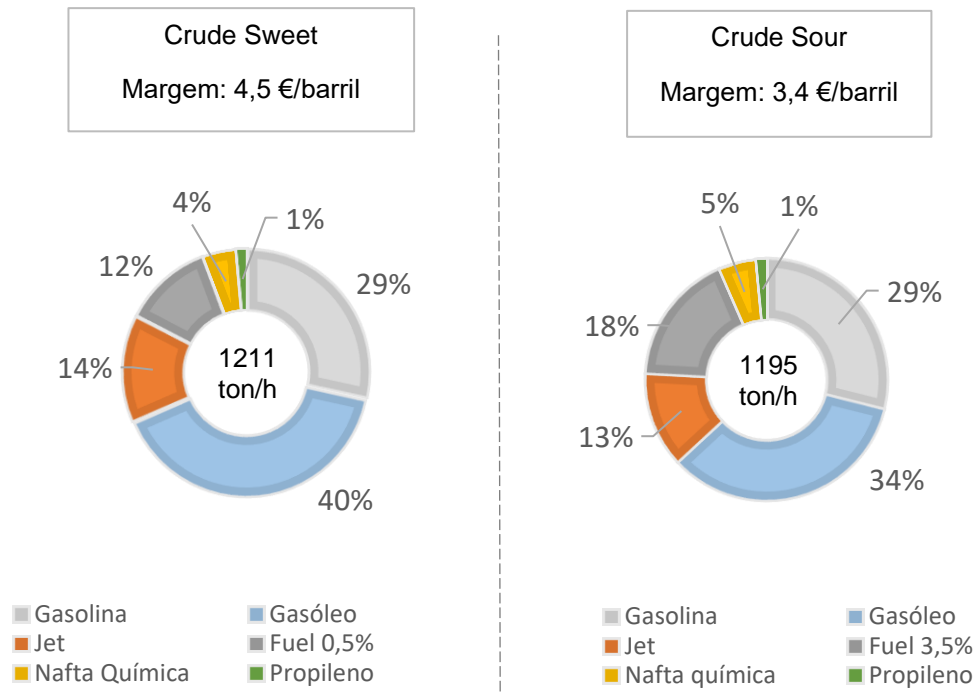


Figura 18: Perfil de produção e margem para o caso base do crude sweet e sour

No modelo que processa crudes sweets a mistura de crudes corresponde a 1000 ton/h. Já no crude sour a mistura processada corresponde a 990 ton/h. No crude sweet manteve-se o valor de carga utilizado nas etapas de validação e calibração. No crude sour, após a utilização dos dados da programação para a validação e calibração do modelo, diminuiu-se o valor de carga à refinaria. Caso se utilizasse o valor de carga da programação não seria possível cumprir todas as especificações dos produtos e respeitar as capacidades de todas as unidades, simultaneamente. Tal acontece porque foi necessário manipular o corte do resíduo atmosférico para obter a % de evaporação desejada do GOP entre 80 e 85%. O aumento dessa propriedade, significa que se estão a retirar compostos mais pesados do gasóleo, ou seja, a fração do RAT na CC está a aumentar. Consequentemente a carga às unidades de vácuo também aumenta. Caso se mantivesse a carga original a capacidade máxima das colunas de vácuo iria ser ultrapassada, representando uma situação inexistente.

Tal como seria de esperar, observa-se que uma das principais diferenças reside na produção de fuel. Para o crude sweet, a produção de fuel 0,50% corresponde a cerca de 12% do total de produção, enquanto que para o crude sour o fuel 3,50% possui uma quota de aproximadamente 18%. Esta diferença na produção de fuel está relacionada com o API: o crude sweet possui um API mais elevado e por isso uma composição mais favorável para a produção de componentes mais leves, com menor produção de resíduo.

Na Tabela 8 estão representados os pontos de corte iniciais TBP para as colunas de fracionamento principais para ambos os casos base.

Tabela 8: Pontos de corte iniciais TBP para o caso base do crude sweet e sour

Ponto de Corte Inicial TBP	Caso Base - Crude sweet	Caso Base - Crude sour
<b>Coluna Atmosférica</b>		
Petróleo	147,0	148,0
GOL	220,0	212,0
GOP	307,0	295,0
RAT	361,0	363,0
<b>Coluna HC</b>		
Nafta Ligeira	-223,2	-223,2
Nafta Pesada	75,8	58,0
Querosene	139,6	148,0
Gasóleo	238,3	258,7
UCO	355,7	371,1
<b>Coluna FCC</b>		
Gasolina	3,7	3,7
Swing Cut	210,0	208,0
LCO	310,0	297,0
Slurry	370,0	384,0
<b>Fracionadora de Naftas</b>		
Nafta Ligeira	-270,0	-270,0
Nafta Média	63,0	67,0
Nafta Pesada	81,0	86,0

#### 4.4. Caso 1 - FCC em Modo Diesel

Muitas refinarias, principalmente na Europa, têm sido confrontadas com alterações no que diz respeito à procura de gasóleo e gasolina nos últimos 20 anos. O aumento da procura de gasóleo levou as refinarias a encontrar novas soluções que possam suprimir as necessidades do mercado. Uma das soluções possíveis, consiste em operar o FCC em modo diesel, através de uma redução na severidade de reação. A diminuição da severidade é alcançada com uma redução na temperatura do riser. Na refinaria de Sines o reator opera, tipicamente, com uma temperatura compreendida entre 530 °C e 535 °C, podendo variar ligeiramente consoante as necessidades. Realizou-se uma análise de sensibilidade onde se alterou a temperatura do riser, entre 530 e 500 °C, e analisaram-se as produções dos principais produtos da refinaria, nomeadamente: gasóleo, jet, gasolina, nafta química e fuel oil. Na Figura 19 encontram-se expostos os resultados obtidos com a análise de sensibilidade. Observa-se que a figura apresenta apenas os resultados para os produtos líquidos obtidos, não incluindo, por exemplo, a produção de coque, propileno, fuel gas e H<sub>2</sub>S.

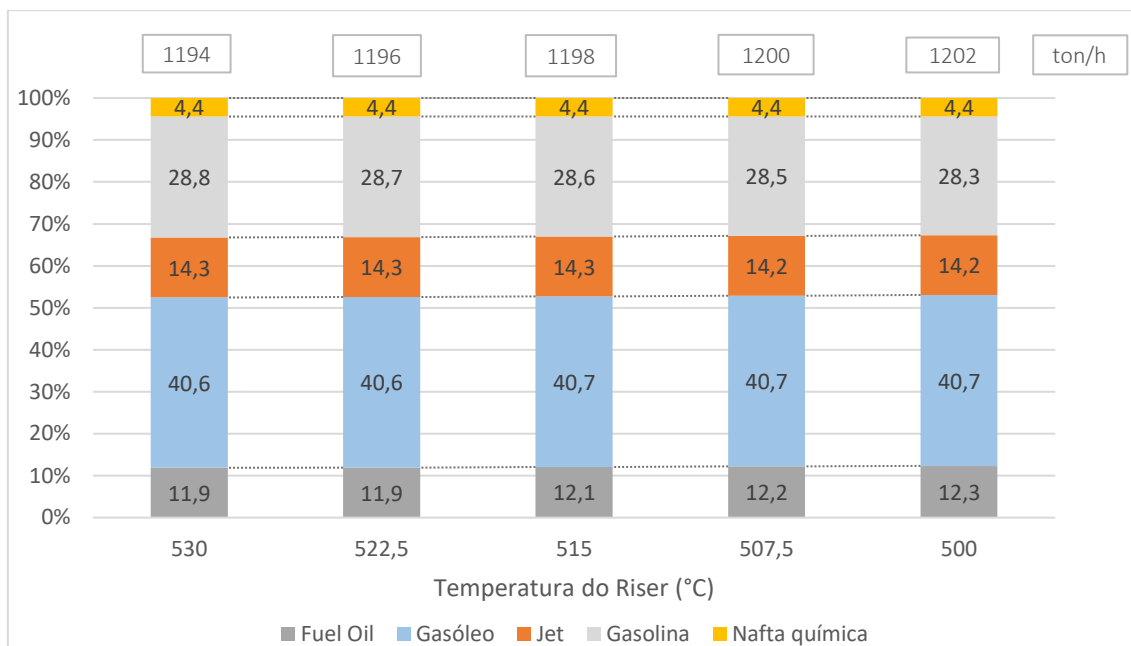


Figura 19: Análise de sensibilidade ao Riser

Como era expetável, com a diminuição da temperatura do reator, ocorre um decréscimo na produção de gasolina e um aumento na produção de gasóleo, originando um aumento na produção de diesel de 5 ton/h. Ao mesmo tempo, ocorre um aumento na produção de slurry, resultando num crescimento da produção de fuel de 5% o que, em valor absoluto, corresponde a um aumento de 6 ton/h. A redução da severidade do reator induz um decréscimo nas reações de cracking, ocorrendo, conseqüentemente, uma diminuição da produção de fuel gas, propileno e coque, que pode ser visualizada com o aumento do total de produtos líquidos de aproximadamente 1%. Caso o coque, H<sub>2</sub>S, fuel gas e propileno fossem englobados na figura, originariam um total de produtos constante para cada temperatura de cerca de 1256 ton/h.

Pretendia-se estudar a linearidade da temperatura do riser em relação à margem da refinaria, para tal recorreu-se à ferramenta *databook* do Petro-SIM. Esta ferramenta permite realizar análises de sensibilidade de forma rápida e simples. Os resultados obtidos estão representados na Figura 20.

Como é possível observar, a relação entre a temperatura do reator do FCC e a margem da refinaria de Sines segue uma tendência praticamente linear. Seria de esperar que pudesse existir um decréscimo na margem, impulsionado pela diminuição da produção de gasolina, principalmente gasolina 95 que é um dos produtos de grande valor económico da refinaria. No entanto, à medida que a temperatura do riser diminui, a margem aumenta. Este crescimento deve-se à diminuição da produção de fuel gas, coque e propileno e ao aumento da produção de destilados médios que apresentam, no caso analisado, um preço mais vantajoso que o propileno e, naturalmente, do que o fuel gas e coque que são utilizados para consumo da refinaria.

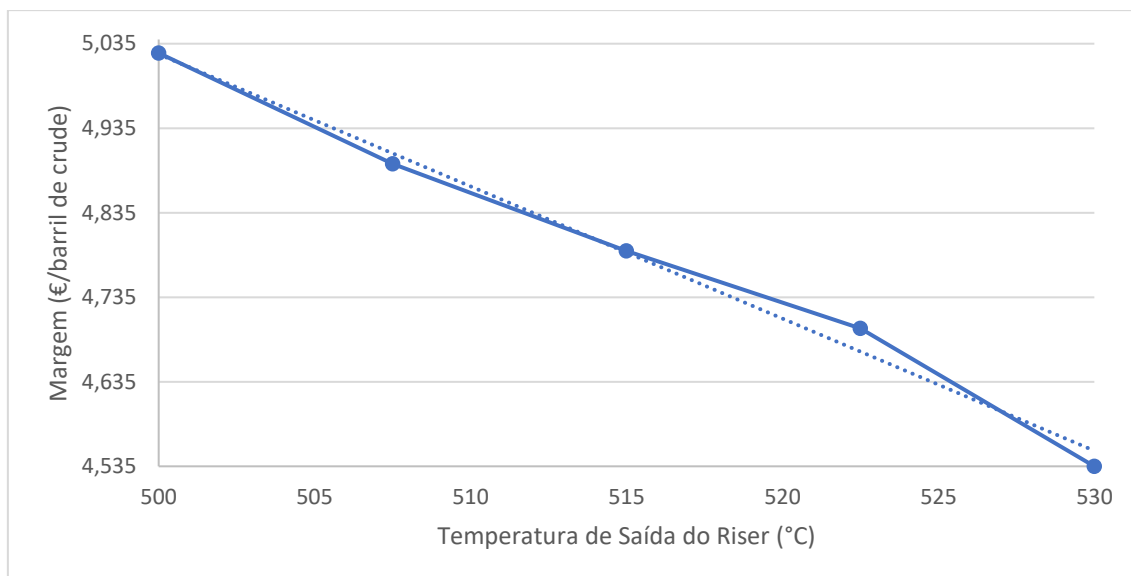


Figura 20: Resposta da Margem da refinaria com a variação da temperatura do Riser

Posteriormente, e com base nos resultados obtidos com as análises de sensibilidade, realizou-se uma otimização económica global do modelo. O objetivo consistia em aumentar a margem da refinaria e, simultaneamente, a produção de gasóleo. Esta tarefa foi realizada com a ajuda da ferramenta *optimizer* do Petro-SIM. Na Figura 21 está exposto um esquema com os pontos principais que foram alterados para a realização deste caso de estudo. A laranja estão representados os componentes cuja sua produção foi aumentada. A cor azul reflete a diminuição de produção dos componentes.

Partiu-se do pressuposto que com um aumento global na produção de gasóleo, não só com o FCC em modo diesel, seria possível aumentar a margem da refinaria. Pela figura acima compreende-se que a estratégia passa por maximizar a produção de gasóleo, tanto no FCC como na coluna atmosférica e na coluna de fracionamento do HC. O aumento do GOP na coluna atmosférica, implica uma diminuição da % de evaporação do gasóleo a 360 °C e consequentemente, é necessário compensar esse decréscimo com o aumento da % de evaporação do gasóleo no HC e com o aumento de produção de swing cut do FCC. Por outro lado, o aumento do gasóleo no HC provoca um decréscimo na produção de querosene que representa o produto de maior valor para o caso analisado. As variáveis independentes e os limites impostos no otimizador, estão expostos na Figura 22.

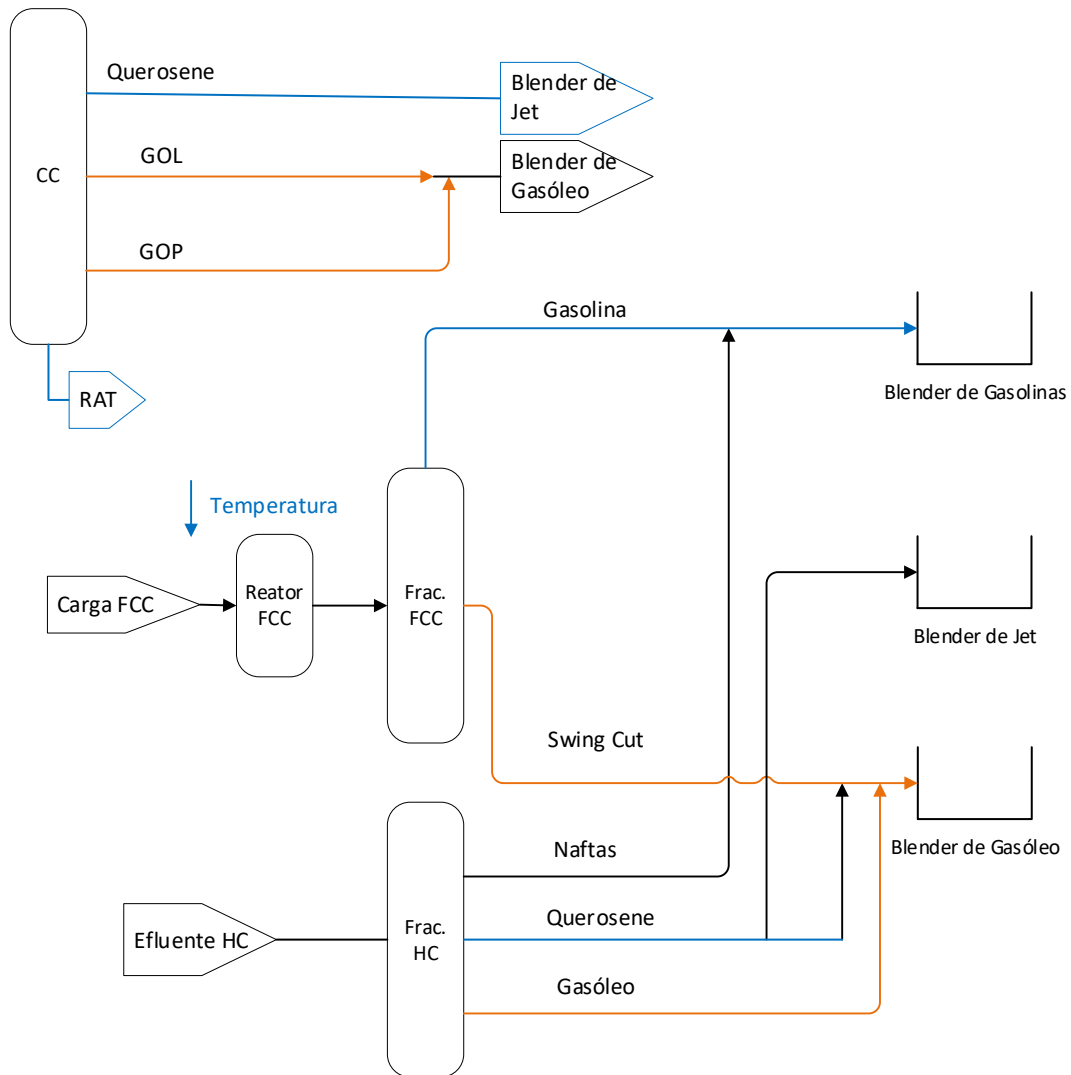


Figura 21: Esquema representativo do caso FCC em modo diesel

Independent Variables							
Object	Variable Description	Active	Lower Bound	Current Value	Upper Bound	Reset Value	Pert Size
HC-V03	DISTOP Initial Cut Point (gasoleo)	<input checked="" type="checkbox"/>	200,0	238,3	238,3	238,3	0,5000
CC-V1 (COL1)	Distop TBP Cut Point (LEGO01)	<input checked="" type="checkbox"/>	210,0	220,0	230,0	220,0	0,2500
HC-V03	DISTOP Initial Cut Point (queroser)	<input checked="" type="checkbox"/>	130,0	139,6	145,0	139,6	0,2500
CC-V1 (COL1)	Distop TBP Cut Point (PETRO01)	<input checked="" type="checkbox"/>	139,0	147,0	160,0	147,0	0,2500
FCC	Riser Outlet T (Riser 1)	<input type="checkbox"/>	500,0	500,0	530,0	500,0	1,000
FC-V7 (COL3)	Distop TBP Cut Point (Swing Cut)	<input checked="" type="checkbox"/>	150,0	210,0	210,0	210,0	3,000
CC-V1 (COL1)	Distop TBP Cut Point (ATRES01)	<input checked="" type="checkbox"/>	360,0	361,0	365,0	361,0	0,2500

Figura 22: Variáveis independentes e limites impostos no otimizador para o caso: FCC em modo diesel

Depois de analisar a linearidade da temperatura do riser em relação à margem, essa variável foi estabelecida desde início no limite inferior de 500 °C, visto que qualquer diminuição na temperatura do reator do FCC impulsiona o aumento de gasóleo e a subida da margem. Assim o otimizador manipula menos uma variável, diminuindo o seu tempo de convergência.

As principais restrições impostas foram especificações referentes ao blender de jet, designadamente, o ponto de inflamação, viscosidade cinemática e caudal mássico. Sem estas restrições o otimizador gerava resultados incoerentes, por exemplo: diminuía o ponto de corte do gasóleo no HC sem ter em conta o limite mínimo do ponto de inflamação do jet de 38 °C.

Como supramencionado, o objetivo imposto no otimizador consistia em maximizar a margem. No entanto, o processo de otimização utilizando esta ferramenta do Petro-SIM, é um processo moroso, ainda para mais tendo em conta o número de variáveis e a existência de ciclos no modelo. Visto que se pretendia estudar um caso onde o FCC operasse em modo diesel, era necessário que as variáveis relacionadas com essa unidade sofressem alterações. Contudo, em algumas das tentativas de otimização, o ponto de corte do swing cut da coluna do FCC permanecia praticamente no valor inicial. De forma a ajudar o otimizador a encontrar soluções mais adequadas, impôs-se outro objetivo, aumentar a produção de gasóleo obtido no blender. A implementação deste novo objetivo, forçou o otimizador a manipular o ponto de corte do Swing Cut, visto que este está diretamente relacionado com a diminuição ou aumento da produção de diesel. Os objetivos impostos encontram-se representados na Figura 23.

Objective Function				
Object	Variable Description	Active	Weight	Current Value
Função Objetivo - Margem	F27:	<input checked="" type="checkbox"/>	1,000	4,551
Gasóleo @TPL1	Mass Flow	<input checked="" type="checkbox"/>	1,000 Cost/tonne	484,8 tonne/hr

Figura 23: Objetivos impostos no caso: FCC em modo diesel

Os resultados obtidos para as variáveis independentes, encontram-se expostos na Tabela 9.

Tabela 9: Valores das variáveis independentes obtidos no caso: FCC em modo diesel

	Caso Base	Otimizado
<b>Coluna Atmosférica</b>		
Ponto de corte Petróleo (°C)	147,0	146,5
Ponto de corte GOL (°C)	220,0	216,7
Ponto de corte RAT (°C)	361,0	363,4
<b>Coluna HC</b>		
Ponto de corte Querosene (°C)	139,6	139,3
Ponto de corte Gasóleo (°C)	238,3	228,0
<b>FCC</b>		
Temperatura do Riser (°C)	530,0	500,0
Ponto de corte Swing Cut (°C)	210,0	193,6

Em suma, o otimizador aumenta a produção de GOP na CC. Consequentemente este aumento diminui a % de evaporação a 360 °C do gasóleo no blender, mas é compensado pelo aumento de produção do swing cut e do gasóleo do HC que tornam o produto final mais leve. O ponto de corte do swing cut diminuiu aproximadamente 18 °C. Por outro lado, o aumento do

swing cut no blender de gasóleo, permite retirar querosene do blender de diesel e encaminhá-la para o blender de jet. Seria de esperar que com a imposição do objetivo de aumentar a produção de gasóleo, o ponto de corte do swing cut encostasse ao limite inferior de 150 °C. Todavia, devido ao preço da gasolina 95 ser superior ao do gasóleo e devido ao objetivo de maximizar a margem, o otimizador não encontra benefícios em reduzir ainda mais a produção de gasolina.

Na Figura 24 são analisadas as variações de produção dos diferentes componentes líquidos da refinaria e a margem da mesma, para o caso base e depois da utilização do otimizador.

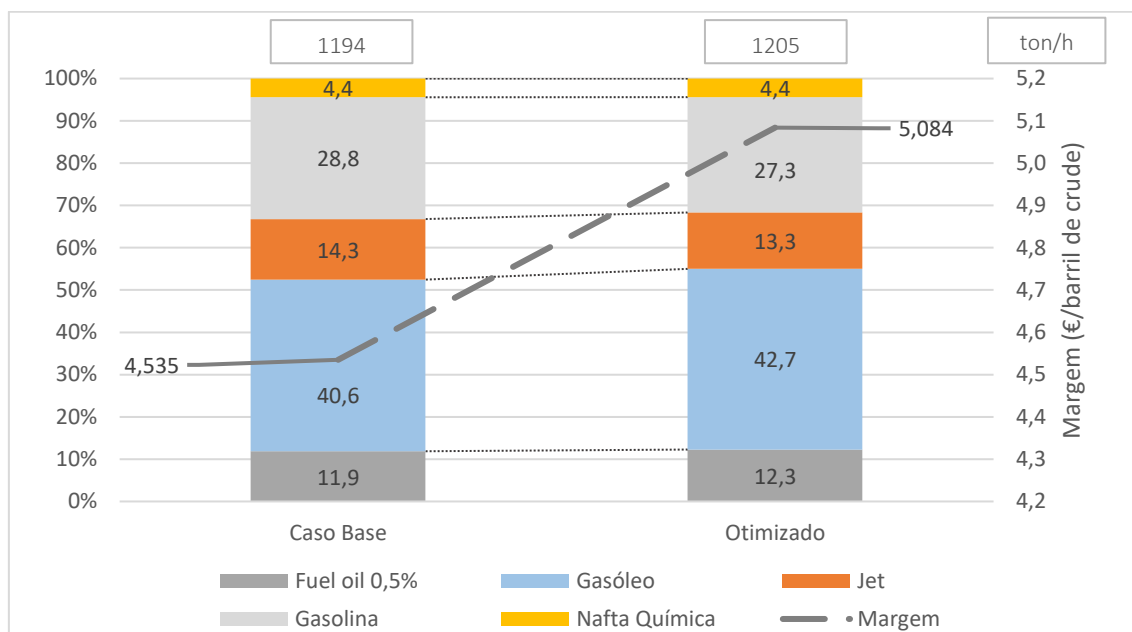


Figura 24: Perfil de produção para o caso FCC em modo diesel

Globalmente existe uma diminuição na produção de jet, que em valor absoluto corresponde a cerca de 10 ton/h. O otimizador tenta diminuir o ponto de corte do querosene na CC e no HC, todavia essa alteração não permite compensar o decréscimo de produção sem furar a especificação do ponto de inflamação do jet. A produção de gasóleo aumenta aproximadamente 6%, isto é, 30 ton/h em valor absoluto. Já, a gasolina sofreu um decréscimo de cerca de 2 pontos percentuais na sua quota de produção. Percebe-se que, mais uma vez, ocorre um aumento na produção de componentes líquidos o que significa que houve um decréscimo na produção de coque, fuel gas e propileno. Apesar da diminuição de produção de jet e gasolina, ocorre um aumento na margem de aproximadamente 12%. Este aumento é fomentado, em parte, pela diminuição da produção de fuel gas, coque e propileno. Estes produtos inicialmente correspondiam a 60 ton/h e sofreram um decréscimo de 16%.

#### 4.5. Caso 2 – Diminuição da procura de Jet

Com a situação do mercado atual, impulsionada pela pandemia do COVID-19, a procura de jet sofreu um decréscimo acentuado. Sendo assim, um dos cenários estudados consistiu num

caso onde a procura de jet diminuía drasticamente. Numa situação destas, e visto que os pontos de corte da nafta química e do petróleo são adjacentes na CC, uma das opções é aumentar a produção de nafta química. Por outro lado, todo o querosene é integrado no blender de gasóleo aumentando, também, a produção deste componente [30]. De forma a encontrar uma solução ótima que corresponda ao mercado nestas condições, foi mais uma vez, realizado um caso de estudo recorrendo à ferramenta *Optimizer* do Petro-SIM. Na Figura 25 está exposto um esquema referente às alterações que podem ser realizadas neste caso de estudo. De forma análoga ao caso anterior, a laranja estão representados os aumentos de caudal e a azul a diminuição.

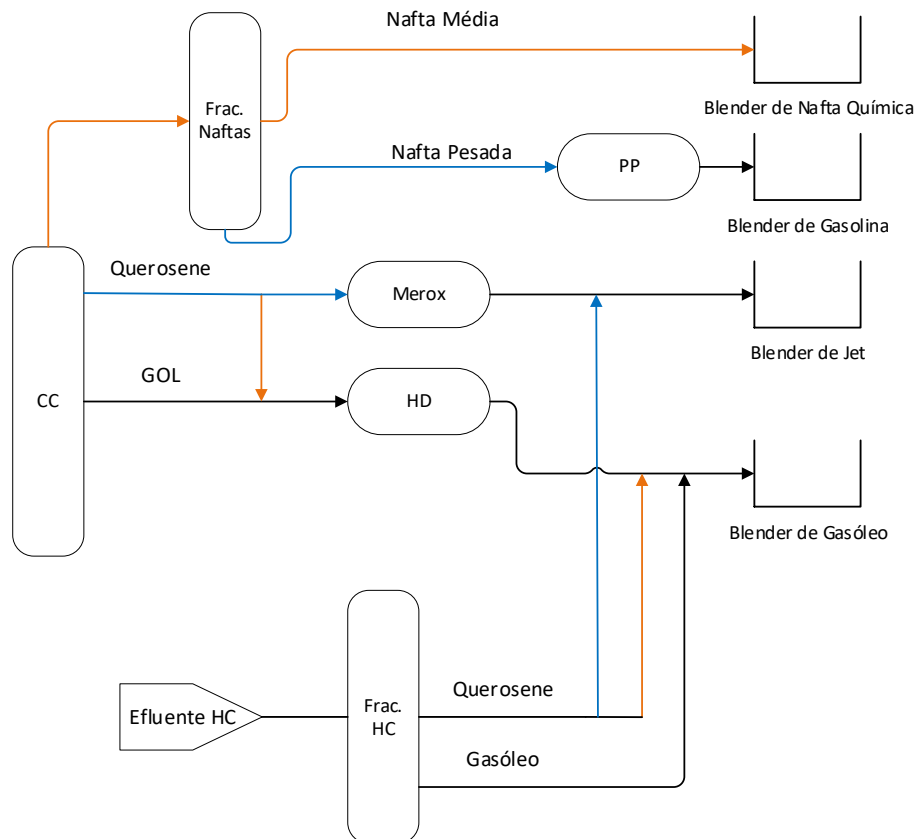


Figura 25: Esquema representativo do caso: diminuição da procura de Jet

A diminuição da produção de jet é alcançada através do aumento do ponto de corte do petróleo na CC e da diminuição do ponto de corte do gasóleo na coluna do HC. O aumento do ponto de corte do petróleo na CC provoca um aumento do rendimento em naftas. Estas naftas são encaminhadas para a fracionadora de Naftas onde a nafta pesada é enviada para o PP e a nafta média para o blender de Nafta química. Sem a alteração dos pontos de cortes na fracionadora de naftas, todo o aumento de nafta na coluna atmosférica, seria introduzido na nafta pesada que é direcionada para o Platforming. Por isso é necessário manipular o ponto de corte da nafta pesada, aumentando-o, de maneira a introduzir a fração retirada do petróleo na nafta química. Tipicamente, parte do petróleo retirado da coluna atmosférica é encaminhado para o tratamento Merox e o restante é injetado no GOL e no RVB. Numa situação como esta, pretende-

se injetar o máximo possível de petróleo no GOL. Além disso, o querosene do HC é encaminhado para o blender de gasóleo na totalidade.

Assim, as variáveis manipuladas com o otimizador foram: ponto de corte do gasóleo na coluna do HC, ponto de corte do querosene na coluna do HC, ponto de corte do petróleo na CC, ponto de corte da nafta pesada na fracionadora de naftas, restrição superior do querosene no blender de gasóleo e *split* entre a Merox e o petróleo injetado no GOL. A variável representativa do limite de inclusão superior do querosene no blender de gasóleo foi incluída com o intuito de ajudar o otimizador a correr. Caso toda a querosene fosse integrada imediatamente no blender de diesel, o blender de jet originaria um erro e o otimizador iria ter problemas em realizar as devidas iterações, visto que iniciaria com uma solução inviável. Demais a mais, no blender de gasóleo alterou-se o preço surplus do querosene para 0 €/ton, deste modo o otimizador obriga a inclusão de todo petróleo no diesel.

O ponto de corte do gasóleo do HC tanto pode ser ou não incluído como variável manipulada. Como todo o querosene e gasóleo vão ser integrados no blender de gasóleo e os seus cortes são adjacentes, é indiferente aumentar ou diminuir a produção de gasóleo em detrimento de querosene.

Os limites impostos para cada variável estão visíveis na Figura 26. A ordem das variáveis na tabela é semelhante à referida anteriormente.

Independent Variables							
Object	Variable Description	Active	Lower Bound	Current Value	Upper Bound	Reset Value	Pert Size
HC-V03	DISTOP Initial Cut Point (Gasóleo HC)	<input checked="" type="checkbox"/>	200,0	238,3	238,3	200,0	0,2500
HC-V03	DISTOP Initial Cut Point (Querosene.)	<input checked="" type="checkbox"/>	130,0	139,6	145,0	140,0	0,2500
CC-V1 (COL1)	Distop TBP Cut Point (PETRO01)	<input checked="" type="checkbox"/>	130,0	147,0	190,0	184,0	0,2500
CC-V19 (COL5)	Distop TBP Cut Point (Nafta Pesada)	<input checked="" type="checkbox"/>	80,00	81,00	110,0	89,95	0,2500
Blender Gasóleo	Availability Constraint Upper (Gasóleo)	<input checked="" type="checkbox"/>	15,00	15,00	43,00	43,00	1,000e-002
Split para Merox	B5: Flow Ratio (Flow Ratio_1)	<input checked="" type="checkbox"/>	0,0000	0,8896	1,000	0,0000	1,000e-002

Figura 26: Variáveis independentes e limites impostos no otimizador

O objetivo imposto no otimizador corresponde ao aumento da produção de nafta química, diminuição de produção de jet e aumento da produção de gasóleo. Este último objetivo foi introduzido como forma de ajudar a integração de todo o querosene no blender de gasóleo.

Os valores finais das variáveis independentes podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores das variáveis independentes obtidos no caso: diminuição da procura de Jet

	Caso Base	Otimizado
<b>Coluna Atmosférica</b>		
Ponto de corte Petróleo (°C)	147,0	184,0
<b>Fracionadora de Naftas</b>		
Ponto de corte Nafta Pesada (°C)	81,0	90,0
<b>Coluna HC</b>		
Ponto de corte Gasóleo (°C)	238,3	200,0
Ponto de corte Querosene (°C)	139,6	140,0
<b>Outros</b>		
Split para Merox (MK)	0,9	0,0
Limite Superior de inclusão da querosene no blender (ton/h)	15,0	43,0

Tal como esperado, todas as variáveis manipuladas encostaram aos limites que se pretendiam. Rapidamente, o ponto de corte da nafta pesada encontrou o seu limite de 90 °C, consequentemente, no blender de nafta química a especificação do ponto inicial de destilação encostou ao limite superior de 55 °C. O ponto de corte do petróleo na CC aumentou, no entanto, não se encostou ao limite superior de 190 °C. Isto acontece porque se impôs um objetivo de aumentar o gasóleo, e aumentar o ponto de corte para 190 °C diminui a quantidade de petróleo injetado no GOL e consequentemente diminui a produção de diesel. Esta diminuição poderia compensar caso resultasse num aumento da nafta química, mas neste caso, tal não acontece.

O ponto de corte do querosene aumentou apenas 0,4 °C. No blender de gasóleo todas as especificações foram cumpridas, com o ponto de inflamação encostado ao limite inferior da especificação de 63 °C. Esta proximidade deve-se à manipulação do ponto de corte do querosene no HC, caso o ponto de corte deste componente não aumentasse ligeiramente, não seria possível incluir todo o petróleo no gasóleo.

De maneira a avaliar mais precisamente os resultados obtidos em termos económicos, incluíram-se preços de agosto de 2020 no modelo. Estes preços refletem os impactos que o COVID-19 teve na operação da refinaria. Como seria de esperar, o preço do jet atingiu valores inferiores á maioria dos componentes o que resulta em melhorias na margem após a diminuição da sua produção. Os valores utilizados podem ser analisados no Anexo F.

Na Figura 27 é possível observar os resultados obtidos a nível de produção de componentes e compará-los com o caso base.

Obteve-se um aumento na produção de nafta química de 23% com um aumento em valor absoluto de 12 ton/h. Tal como expectado, a produção de jet atingiu valores nulos resultando num aumento de gasóleo de 97 ton/h em valor absoluto. É possível observar que a produção de componentes líquidos diminui, tal está relacionado com o aumento de produção de fuel gas e propano no PP. Em relação à margem, utilizando os preços do mês de agosto, e com a produção

normal de Jet, a margem correspondia a um valor 3,8 €/barril de crude. Após a otimização houve um aumento de aproximadamente 5%, o que corresponde a uma margem de aproximadamente 4 €/barril de crude.

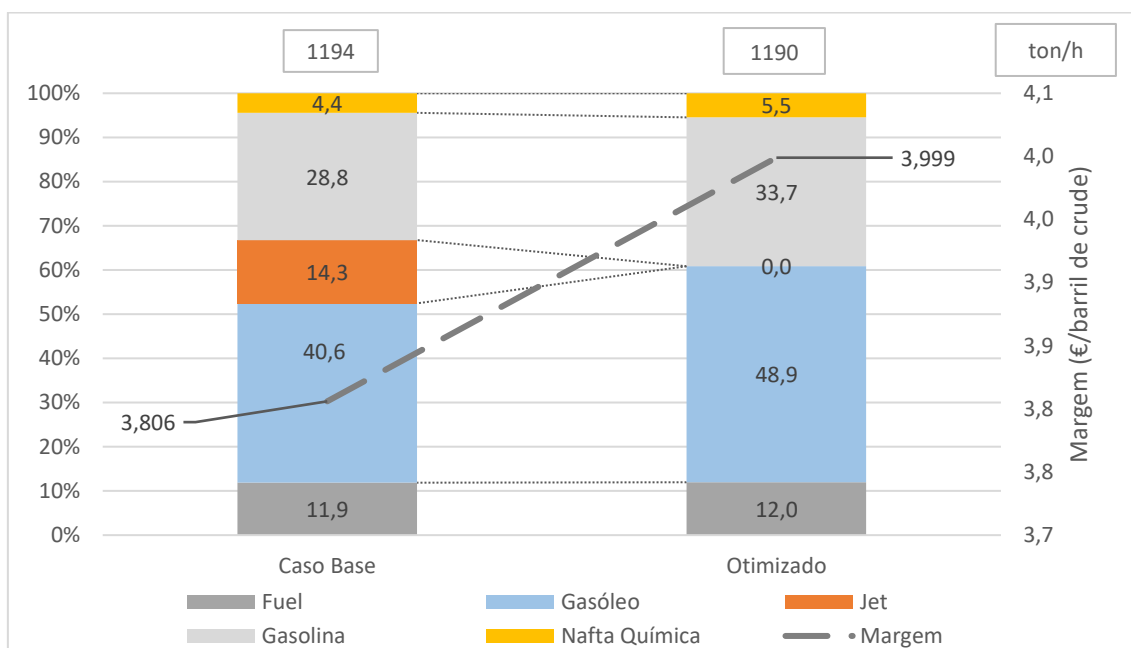


Figura 27: Perfil de produção para o caso: diminuição da procura de Jet

## 4.6. Caso 3 – Diminuição da procura por combustíveis de estrada

Como analisado no capítulo 2, com a proibição da circulação de carros a diesel e o crescimento dos veículos híbridos e elétricos, existe uma incerteza em relação ao futuro dos combustíveis rodoviários, diesel e gasolina, num horizonte de 20 anos. Numa situação sem pandemia do Covid-19, todas as extrapolações realizadas indicavam um crescimento significativo no mercado do Jet. Assim sendo, realizaram-se casos de estudo onde se analisaram formas de aumentar a produção de jet em detrimento da produção de gasóleo e gasolina.

### 4.6.1. HC em Modo Jet

Numa primeira etapa, e mais uma vez, com recurso à ferramenta optimizer do Petro-SIM, estudou-se a possibilidade do funcionamento do HC em modo jet. Com o otimizador manipularam-se os pontos de corte da coluna do HC referentes ao querosene, gasóleo e UCO. Esta otimização provoca o aumento da carga ao segundo reator do HC através da alteração do ponto de corte do reciclo na coluna de fracionamento. Acresce ainda o facto de os compostos enviados para o segundo estágio serem mais leves e com as reações de cracking originam componentes ainda mais leves, permitindo obter um rendimento superior em Jet [8], [9]. Os limites impostos no otimizador estão apresentados na Figura 28.

Independent Variables						
Object	Variable Description	Active	Lower Bound	Current Value	Upper Bound	Reset Value
HC-V03	DISTOP Initial Cut Point (Gasóleo.)	<input checked="" type="checkbox"/>	238,3	238,3	290,0	238,3
HC-V03	DISTOP Initial Cut Point (Querosene.)	<input checked="" type="checkbox"/>	120,0	139,6	140,0	139,6
HC-V03	Distop Initial TBP Cut Point (UCO.)	<input checked="" type="checkbox"/>	290,0	355,7	356,0	298,6

Figura 28: Variáveis independentes e limites impostos no otimizador para o caso: HC em modo jet

Como restrições, além das impostas nos casos de estudo anteriores, foi incluído o ponto final de destilação do Jet, visto que com o aumento do ponto de corte do gasóleo obtém-se um componente para jet mais pesado.

O objetivo consistia no aumento da produção de combustível de aviação. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 11.

Tabela 11: Pontos de corte e produções para o caso: HC em modo Jet

		Caso Base	HC modo Jet
<b>Ponto de Corte Inicial (°C)</b>	Nafta Ligeira	-223	-223
	Nafta Pesada	76	76
	Querosene	140	130
	Gasóleo	238	289
	UCO	356	299
<b>Produção (ton/h)</b>	Nafta Ligeira	19,9	31,5
	Nafta Pesada	34,3	41,2
	Querosene	73,9	156,6
	Gasóleo	114,2	9,7
	UCO	10,3	10,3

Tal como esperado, o ponto de corte do querosene aumentou cerca de 50 °C e o ponto de corte do reciclo diminuiu aproximadamente 57 °C, aproximando-se do ponto de corte do diesel. Observou-se um crescimento tanto no rendimento em querosene como em naftas. Em valor absoluto, o aumento da produção de jet no HC foi de aproximadamente 83 ton/h. É de salientar que, a otimização foi realizada até ser atingido o limite máximo do ponto final de destilação do jet. Este limite corresponde a 300 °C e com o aumento do ponto de corte do gasóleo foi facilmente atingido. Globalmente, os resultados podem ser estudados na Figura 29.

Em suma, ocorre um aumento na produção de jet de 54% que corresponde a 92 ton/h em valor absoluto. Acresce ainda, um crescimento na produção de gasolinas de 6%, impulsionado pelo aumento da produção de nafta ligeira e nafta pesada no HC. Contrariamente, a produção de gasóleo decresce 23%. Observa-se ainda uma diminuição da produção de componentes líquidos, causada pelo aumento da produção de LPG e fuel gas no HC.

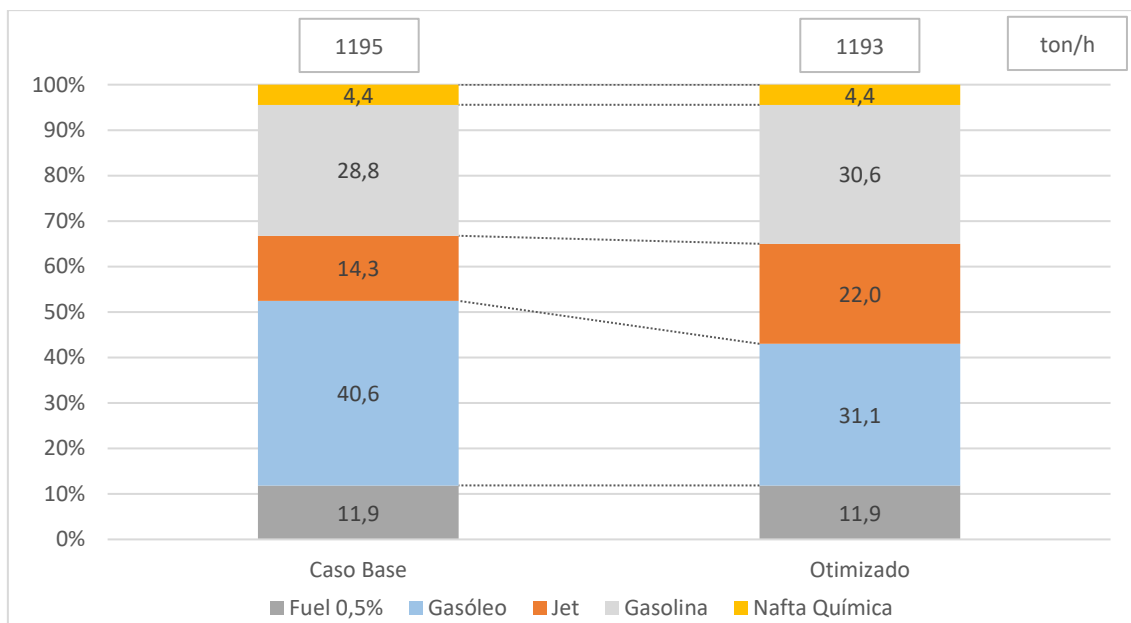


Figura 29: Perfil de produção para o caso: HC em modo Jet

#### 4.6.2. Revamping Merox

Seguidamente analisou-se a possibilidade de tratar mais petróleo no Merox. Atualmente esta unidade apresenta uma capacidade máxima de 106 ton/h e recebe o petróleo da coluna atmosférica. Desta forma, utilizou-se o otimizador e incluíram-se as seguintes variáveis independentes: ponto de corte do GOL na CC, ponto de corte do petróleo na CC, ponto de corte do swing cut no FCC e o split do petróleo da CC para o tratamento merox. Na Figura 30 encontra-se um esquema representativo das alterações realizadas pelo otimizador. Mais uma vez, a laranja estão representados os aumentos de produção e a azul a diminuição de produção ou utilização de componentes.

O ponto de corte do swing cut do FCC foi incluído com o intuito de manter a % de evaporação do gasóleo dentro dos limites de especificação. Visto que o GOL se está a tornar mais pesado, o blender de gasóleo vai tentar integrar mais querosene para não ultrapassar os limites da especificação T95. Com a manipulação do volume de swing cut, é possível diminuir o querosene integrado no blender de gasóleo e aumentar assim a produção de jet. Adicionalmente, alterou-se o preço surplus do querosene no blender de gasóleo para 700 €/ton. Deste modo, o otimizador tenta incluir o mínimo possível de querosene no diesel. Os limites para cada variável, impostos no otimizador, estão representados na Figura 31.

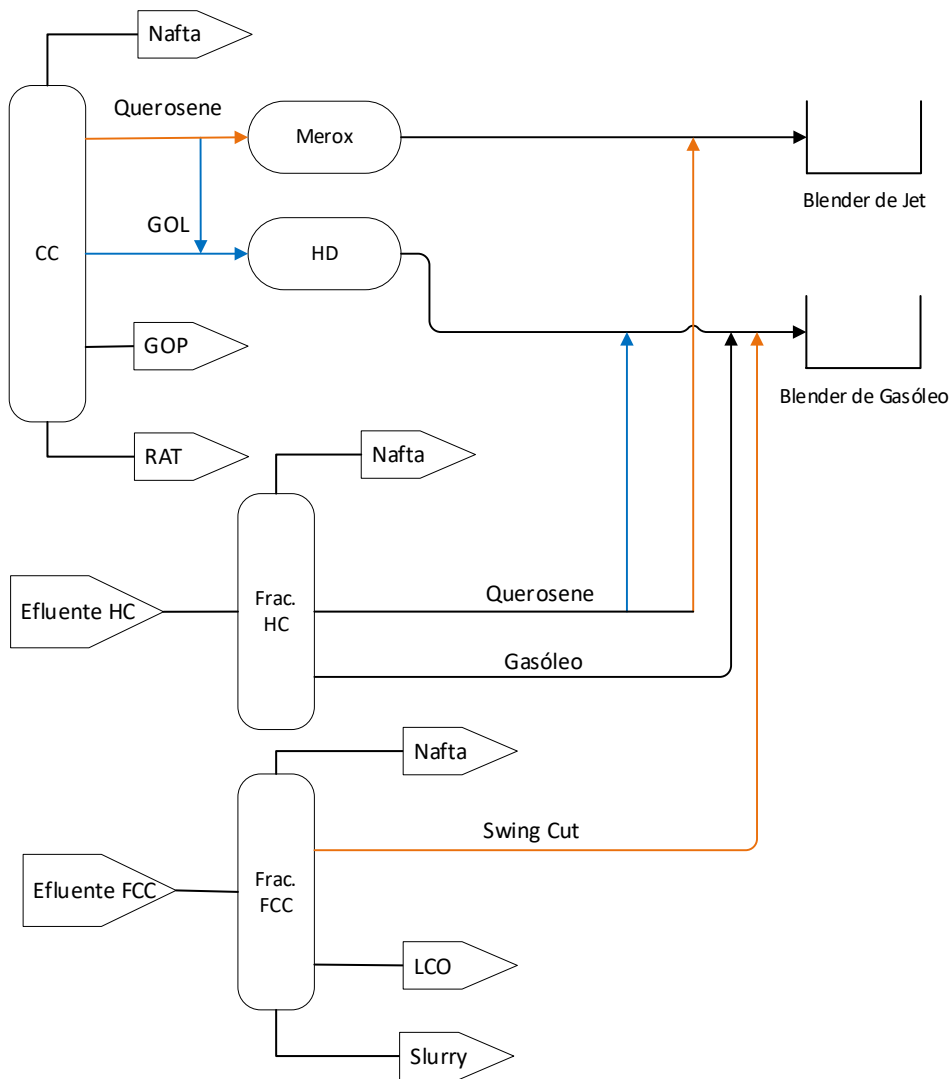


Figura 30: Esquema representativo do caso: Revamping Merox

Independent Variables							
Object	Variable Description	Active	Lower Bound	Current Value	Upper Bound	Reset Value	Pert Size
CC-V1 (COL)	Distop TBP Cut Point (LEGO01)	<input checked="" type="checkbox"/>	219,0	220,0	240,0	220,0	0,2500
CC-V1 (COL)	Distop TBP Cut Point (PETRO01)	<input checked="" type="checkbox"/>	130,0	147,0	155,0	147,0	0,2500
FC-V7 (COL)	Distop TBP Cut Point (Swing Cut)	<input checked="" type="checkbox"/>	150,0	210,0	210,0	210,0	1,000
SPRDSHT-2	B5: Flow Ratio (Flow Ratio_1)	<input checked="" type="checkbox"/>	0,5000	0,8896	1,000	0,8896	1,000e-002

Figura 31: Limites impostos no otimizador para o caso: Revamping Merox

Os objetivos impostos foram o aumento da produção de jet e a diminuição de produção de gasóleo. Os resultados obtidos para as variáveis independentes podem ser analisados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores das variáveis independentes obtidos no caso: Revamping Merox

	Caso Base	Otimizado
<b>Coluna Atmosférica</b>		
Ponto de corte Petróleo (°C)	147,0	140,5
Ponto de corte GOL (°C)	220,0	230,1
<b>FCC</b>		
Ponto de Corte Swing Cut (°C)	210,0	150,0
<b>Outros</b>		
Split para Merox	0,890	0,998

Como previsto, houve um aumento do ponto de corte do GOL e uma diminuição do ponto de corte do petróleo na CC, aumentando assim o rendimento em petróleo na coluna atmosférica de 13% em massa para 17%. O ponto de corte do swing cut diminuiu aproximadamente 60 °C, encostando-se ao limite inferior imposto. Com as alterações realizadas, a Merox de petróleo passa a processar 157 ton/h de petróleo, o que corresponde a uma variação de 48% da capacidade máxima necessária. Numa análise literal á Figura 32, percebe-se a variação da produção dos principais componentes da refinaria.

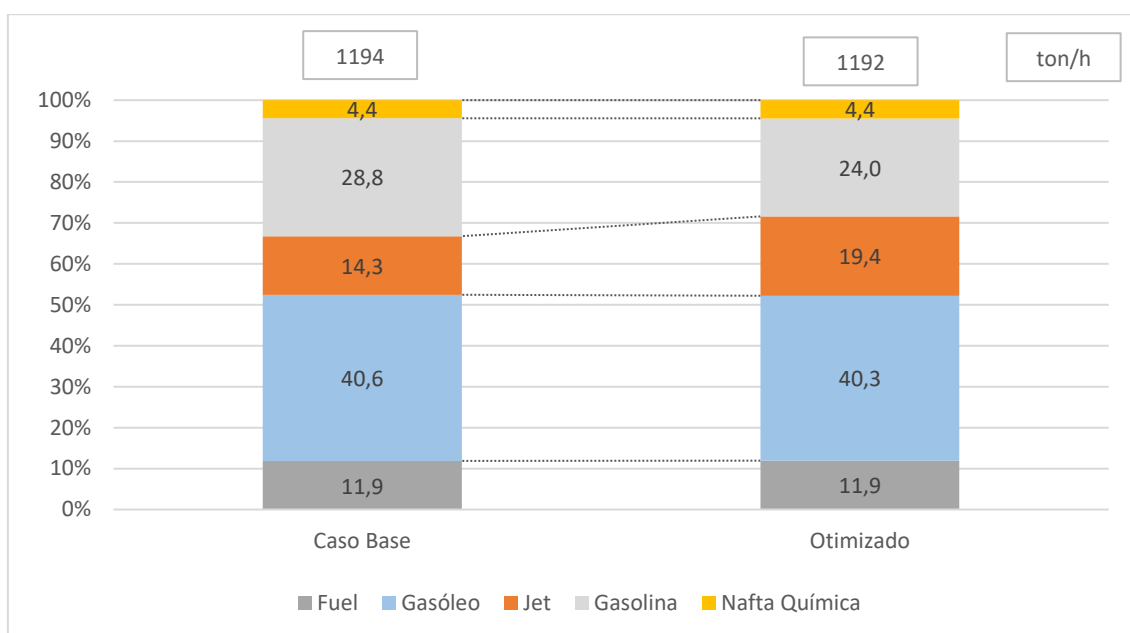


Figura 32: Perfil de produção para o caso: Revamping Merox

Globalmente, houve um aumento da produção de Jet de 35%. Este crescimento reflete-se numa subida da sua quota de produção de 5 pontos percentuais. Acresce ainda uma diminuição da produção de gasolina e gasóleo de 16% e 1%, respetivamente. O fraco decréscimo da produção de diesel é consequência do aumento de produção de swing cut como forma de compensar a falta de querosene e o GOL mais pesado no blender. O gasóleo obtido possui a

especificação T95 no limite inferior de 95% e o jet produzido possui o ponto de inflamação encostado ao limite inferior da especificação de 38 °C.

#### 4.6.3. Boost de Jet

Na sequência dos casos anteriores, HC em modo jet e revamping da Merox de petróleo, realizou-se um caso onde se aumentou a produção de jet globalmente. As variáveis manipuladas foram os pontos de corte da coluna do HC, querosene, gasóleo e UCO, e as variáveis manipuladas no caso do revamping da Merox.

Ao nível das variáveis independentes, os resultados estão expostos na Tabela 13. Os limites impostos foram idênticos aos utilizados anteriormente.

Tabela 13: Valores das variáveis independentes obtidos no caso: Boost de Jet

	Caso Base	Otimizado
<b>Coluna Atmosférica</b>		
Ponto de corte Petróleo (°C)	147	142
Ponto de corte GOL (°C)	220	230
<b>Coluna do HC</b>		
Ponto de corte Querosene (°C)	140	130
Ponto de corte Gasóleo (°C)	238	289
Ponto de corte UCO (°C)	356	299
<b>FCC</b>		
Ponto de Corte Swing Cut (°C)	210	180
<b>Outros</b>		
Split para MK	0,89	0,99

No blender de gasóleo, o limite superior da especificação da massa volúmica de 845 kg/m<sup>3</sup>, foi atingido. Tal acontece devido à diminuição do petróleo injetado no GOL e também devido ao aumento do ponto de corte do gasóleo leve. Demais a mais, o gasóleo do HC também possui uma constituição mais pesada devido ao aumento do seu ponto de corte de 238 °C para 289 °C.

Analisando a Figura 33, observa-se o perfil de produção da refinaria para o cenário inicial e final.

Nos termos da figura, compreende-se que houve um aumento da produção de jet de 78% o que se refletiu num aumento da sua quota de produção de 14% para 26%. O gasóleo sofreu um decréscimo de 123 ton/h em valor absoluto, resultando numa diminuição da sua quota de produção de 10 pontos percentuais. A gasolina sofreu um decréscimo de produção de 4,5%.

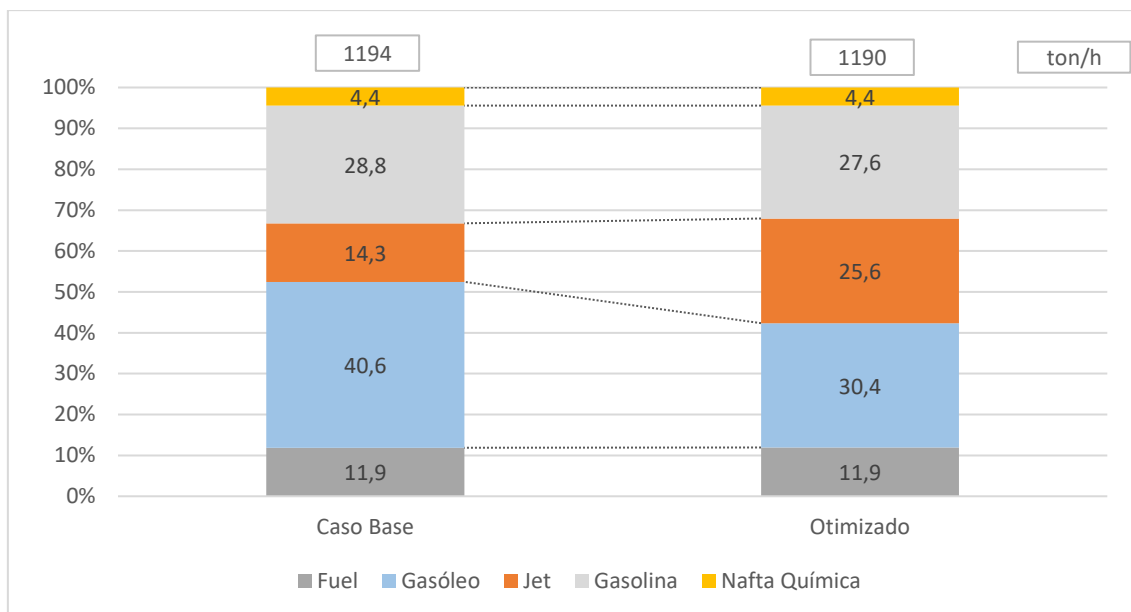


Figura 33: Perfil de produção para o caso: Boost de Jet

#### 4.6.4. Aumento da produção de Nafta Química

À luz do decréscimo da procura por combustíveis rodoviários, outra das soluções que as refinarias podem adotar no futuro consiste no aumento da produção de nafta química. Posto isto, a partir do funcionamento do HC em modo Jet e do revamping do tratamento MK, estudou-se a possibilidade de incluir a nafta ligeira e pesada produzida no HC no blender de nafta química. Acresce ainda o aumento do ponto de corte da nafta pesada da CV-19, a fracionadora de naftas. Ora, deste modo, este caso de estudo representa a possibilidade de um boost de Jet e nafta química, simultaneamente, na refinaria. Nos termos da Figura 34 observam-se as modificações realizadas. A laranja está representado o desvio das naftas do HC e a azul a diminuição de produção de nafta pesada para o PP.

A nafta pesada do HC que não é possível integrar no blender de nafta química é encaminhada para o platforming. Já a nafta ligeira do HC que não é incluída no blender de nafta química é utilizada para produzir gasolinas.

Recorreu-se ao otimizador do Petro-SIM para alcançar a solução ótima que permitisse maximizar a produção de nafta química. As variáveis independentes consideradas foram o ponto de corte da nafta pesada na fracionadora de naftas e o limite de inclusão superior da nafta pesada do HC no blender de nafta química. Estas variáveis foram escolhidas porque se pretendia manter o valor da carga para o PP acima da capacidade mínima de aproximadamente 82 ton/h. Assim, o otimizador decide a melhor combinação entre as duas variáveis que permita produzir o máximo de nafta química, cumprindo todas as restrições impostas. Os valores finais das variáveis manipuladas podem ser observados na Tabela 14. Todo este caso de estudo é realizado em relação ao caso anterior, *Boost de Jet*.

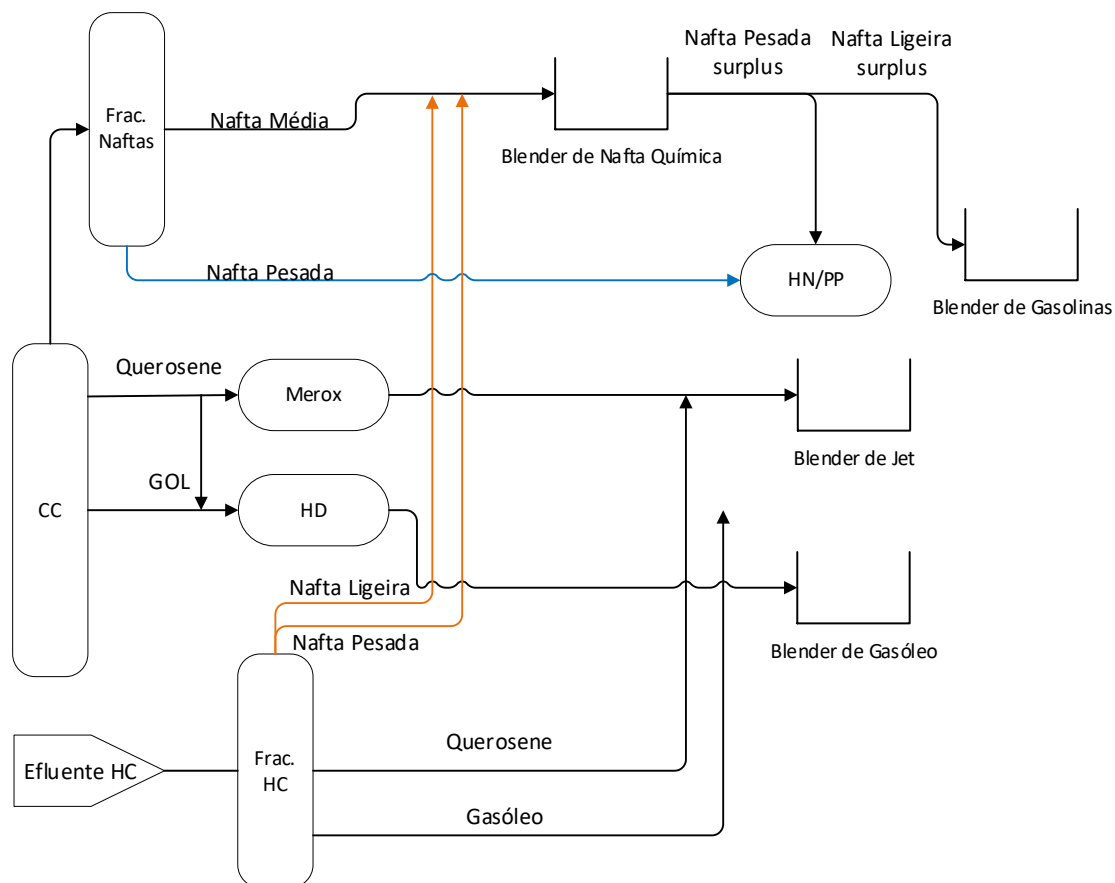


Figura 34: Esquema representativo do caso: Nafta do VB para PP

Tabela 14: Variáveis independentes para o caso: Aumento da produção de Nafta Química

	Boost de Jet	Otimização
<b>Fracionadora de Naftas</b>		
Ponto de corte Nafta Pesada (°C)	81	115
<b>Outros</b>		
Limite de inclusão superior na Nafta Pesada do HC no Blender de Nafta Química (ton/h)	-	10,6

Em suma, o otimizador aumenta o máximo possível o ponto de corte da nafta pesada da CV-19 até ao limite imposto. Consequentemente, a maioria da nafta pesada do HC é encaminhada para o platforming para cumprir a capacidade mínima da unidade. Toda a nafta ligeira do HC é integrada no blender de nafta química. Durante a otimização, os preços surplus dos componentes que integram a nafta química foram mantidos a 0 €/ton. No blender de nafta química nenhuma especificação encostou ao respetivo limite. Ainda assim, a especificação que se aproximou mais do seu limite foi o teor em olefinas, visto que a nafta ligeira e pesada do HC possuem uma elevada percentagem de olefinas na sua composição, comparativamente à nafta pesada da CV-19. Contudo, este elevado teor em olefinas é um artifício do modelo, na realidade estes

componentes contêm apenas traços de olefinas devido à elevada pressão parcial de H<sub>2</sub> na unidade de HC. Na Figura 35 estão representados os valores obtidos com estas alterações.

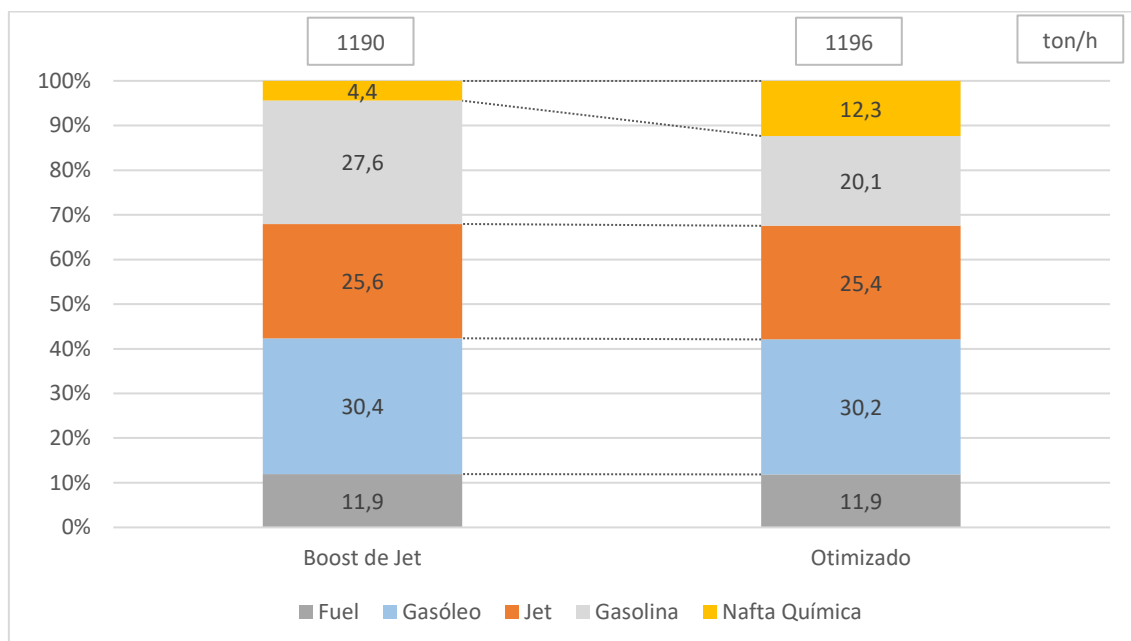


Figura 35: Perfil de produção para o caso: Aumento da produção de Nafta Química

Pela figura acima observa-se a ocorrência de um aumento de produção de nafta química de cerca de 95 ton/h. Contrariamente, ocorre uma diminuição da produção de gasolinas de 27% que em valor absoluto corresponde a cerca de 88 ton/h. Globalmente, existe um aumento na produção de componentes líquidos. Este crescimento é maioritariamente causado pela diminuição da produção de fuel gas e propano no PP, que por sua vez pode ser consequência do aumento do ponto inicial de destilação e alteração da composição da carga à unidade.

#### 4.7. Caso 5 – Integração de uma coluna *Vacuum Flasher*

A constante vontade de reduzir a produção de fuel e a implementação da IMO 2020 representou mais um desafio para a flexibilidade e versatilidade das refinarias. Desta senda, umas das soluções possíveis para aumentar a recuperação de destilados e consequentemente reduzir a produção de fuel é a implementação de uma coluna vacuum flasher integrada na unidade Visbreaker. Nos modelos do crude sweet e sour, validados e calibrados, foi integrada uma coluna DISTOP que recebia como alimentação o resíduo proveniente do VB. Os produtos obtidos na coluna e os respetivos pontos de corte de cada fração, são:

- LFD: 227 °C – 354 °C, alimentado ao HC;
- HFD: 354 °C – 464 °C, carga ao FCC;
- RVF: +464 °C, encaminhado para o blender de fuel.

Na Figura 36 encontra-se representada a unidade de VF no simulador Petro-SIM.

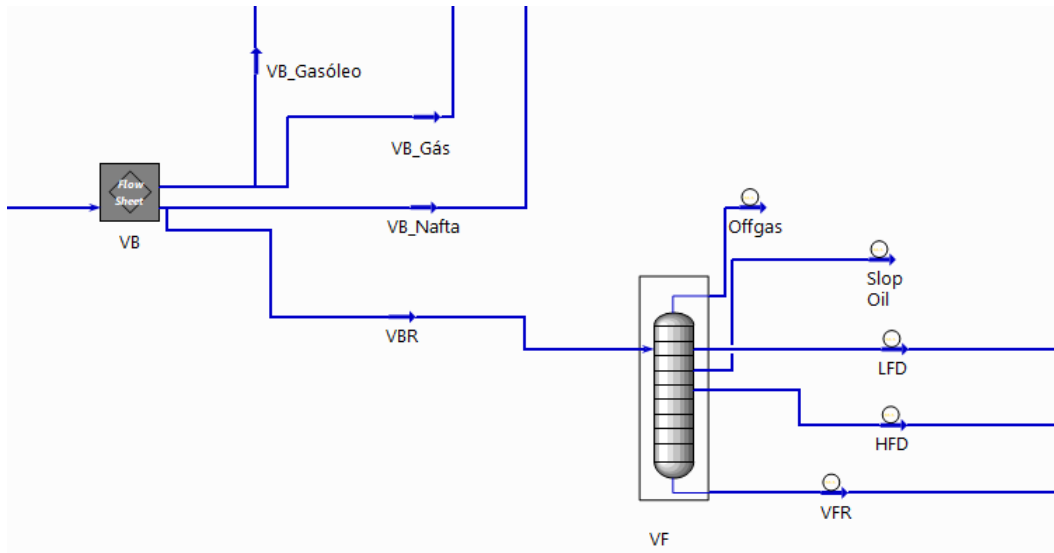


Figura 36: Integração da coluna Vacuum Flasher no Petro-SIM

A adição desta coluna torna o resíduo de VF mais pesado, o que se reflete num aumento da sua viscosidade cinemática e teor de enxofre. Tanto para o crude sweet como sour, esta diferença nas propriedades é analisada na Tabela 15.

Tabela 15: Propriedades do RVB e RVF para o crude sweet e crude sour

		RVB	RVF
Crude Sweet	%wt enxofre	0,49	0,50
	Viscosidade a 50 °C (cSt)	3,7E+03	4,9E+04
Crude Sour	%wt enxofre	2,99	3,17
	Viscosidade a 50 °C (cSt)	2,0E+04	7,9E+05

Posteriormente, foi realizada uma comparação entre os valores obtidos, tanto a nível processual como a nível económico. Primeiramente, a análise de resultados focou-se no blender de fuel, visto que é a parte do processo mais afetada pela alteração. O principal objetivo consistiu em incluir todo o resíduo de VF no blender de fuel. Na Tabela 16 podem ser visualizados os resultados obtidos para o crude sweet para o caso base e com a nova coluna. O símbolo \* representa os componentes que são usados na totalidade no blender de fuel e as propriedades que estão encostadas ao limite da respetiva especificação.

Para o crude sweet, houve uma melhoria de 1% na margem, que em valor absoluto corresponde a aproximadamente a 0,04 euros/barril de crude. Apesar de ser necessário integrar mais fluxantes (petróleo, VGO e gásóleo dessulfurado) para obter um produto dentro de especificação, existe uma diminuição significativa da produção de fuel de cerca de 10 ton/h, o que se reflete em benefícios económicos. Ainda para mais, existe um decréscimo de 9% na quantidade de VGO importado. Inicialmente utilizavam-se 185 ton/h deste componente e houve uma diminuição de 17 ton/h.

Tabela 16: Blender de fuel 0,50% para o caso base e com coluna de VF

		Caso Base	Com Vacuum Flasher
		Blender de Fuel 0,50%	
<b>Componentes Utilizados (ton/h)</b>	Slurry	20,55*	18,94*
	RVB/RVF	95,1*	77,01*
	LCO	11,32*	10,89*
	Resíduo de Vácuo 1	3,31*	3,317*
	VGO tratado	0,95	3,44
	Gasóleo dessulfurado	0,00	0,32
	Petróleo	10,57	16,64
<b>Total (ton/h)</b>	Fuel 0,50%	141,80	130,60
<b>Propriedades no Blender</b>	% enxofre	0,49	0,47
	Ponto de Inflamação (°C)	60*	60*
	Viscosidade a 50 °C (cSt)	380*	380*
	Densidade	0,981	0,984
		Margem	
<b>euro/barril de crude</b>		4,54	4,58

Realizou-se a mesma análise comparativa com o crude sour, numa situação pré IMO 2020. Os resultados obtidos podem ser analisados na Tabela 17.

Tabela 17: Blender de fuel 3,50% para o caso base e com coluna de VF

		Caso Base	Com Vacuum Flasher
		Blender de Fuel 3,50%	
<b>Componentes Utilizados (ton/h)</b>	Slurry	0,00	4,78
	RVB/RVF	153,1*	124,1*
	LCO	12,45*	11,33*
	Resíduo de Vácuo 1	5,43	6,584*
	GOP	14,84	46,39
	Petróleo	25,48	20,17
<b>Total (ton/h)</b>	Fuel 3,50%	211,30	213,30
<b>Propriedades no Blender</b>	% enxofre	2,39	2,31
	Ponto de Inflamação (°C)	60*	60*
	Viscosidade a 50 °C (cSt)	313	380*
	Densidade	0,974	0,979
	% Carbono	18*	18*
		Margem	
<b>euro/barril de crude</b>		3,42	3,86

Para o crude sour os resultados são bastante mais significativos do que para o crude sweet. Apesar de se utilizar mais GOP não tratado, os benefícios a nível económico correspondem a

aproximadamente 0,44 euros/barril de crude. O VGO importado sofre um decréscimo de consumo de 31 ton/h. Em termos de especificações, houve uma mudança significativa na viscosidade do fuel. Inicialmente, a viscosidade estava bastante afastada do limite superior da especificação de 380 cSt. Com a nova coluna e o aumento acentuado da viscosidade do resíduo de VF, a propriedade encostou ao seu limite.

Por último, na Figura 37, analisa-se o impacto da adição da coluna de VF nos perfis de produção da refinaria, para cada caso.

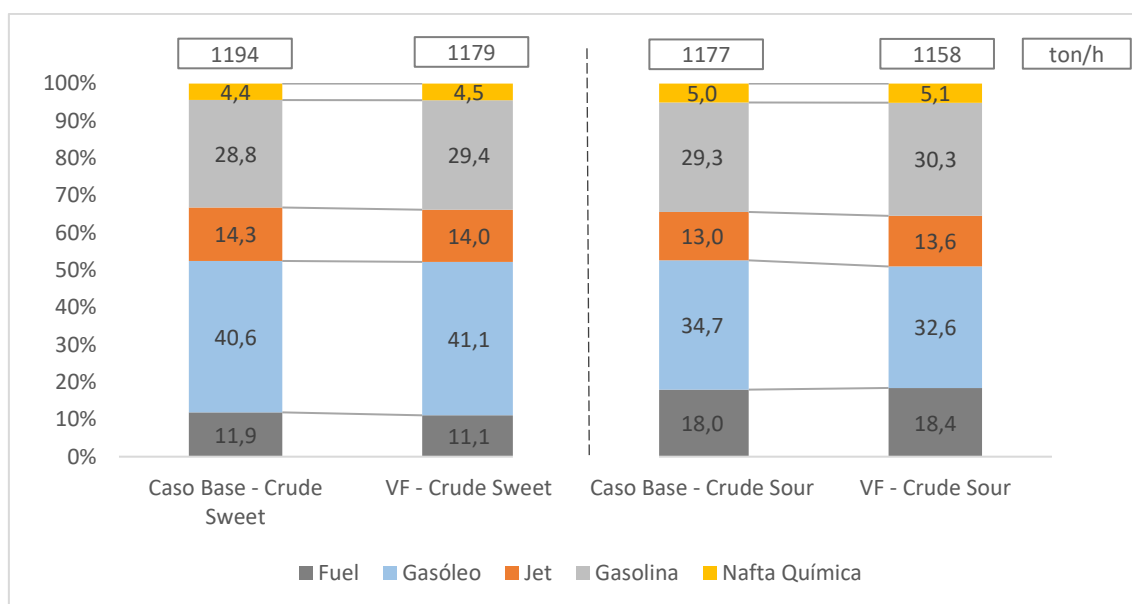


Figura 37: Perfil de produção para crude sweet e sour, sem e com a coluna de VF

Para o crude sweet, observa-se uma diminuição na produção de jet de 7 ton/h, tal acontece devido à utilização de mais petróleo da CC no blender de fuel. Assim, a composição do GOL torna-se mais pesada e é necessário utilizar mais querosene do HC para cumprir a especificação T95 do gasóleo. Por outro lado, a produção de gasolina aumenta 1%.

No crude sour, existe um decréscimo de 8% da produção de gasóleo, consequência da elevada utilização de GOP não tratado no blender de fuel. Contrariamente, diminui a utilização de petróleo da CC no blender de fuel e a produção de jet aumenta 4 ton/h. A produção de gasolina sobe 2%. A produção de fuel mantém-se praticamente inalterada, apesar de se reduzir o resíduo incluído no blender é necessário utilizar mais componentes de maior valor para conseguir integrá-lo todo.

#### 4.8. Caso 6 – Nafta do VB para PP

No processo de conversão do crude, o resíduo das colunas de vácuo constitui a alimentação da unidade de VB. Esta unidade permite reduzir a viscosidade do resíduo de vácuo e, com isso, diminuir as necessidades de fluxantes, reduzindo a quantidade de fuel que é produzido. O

rendimento em naftas no VB é de aproximadamente 2 %wt o que em termos de produção corresponde, normalmente, a uma quantidade entre 1 e 4 ton/h. Tipicamente, a nafta desta unidade é encaminhada para o FCC, onde sofre cracking juntamente com o VGO das unidades de vácuo. Existe a possibilidade de encaminhar este componente para a unidade de reforming catalítico. Normalmente a unidade de reforming catalítico recebe como carga a nafta pesada proveniente da fracionadora de naftas e nafta pesada do HC. Esta unidade tem como principal objetivo impulsionar a reforma catalítica da nafta, transformando-a em gasolinas com elevado número de octano, através de uma série de reações de ciclização, isomerização e desidrogenação. Esta alteração pode ser visualizada na Figura 38. A laranja está representado o desvio da nafta do VB para o PP.

Em suma, o objetivo da realização deste caso estudo consistiu na análise do impacto da nafta do VB no reformado e nos produtos finais.

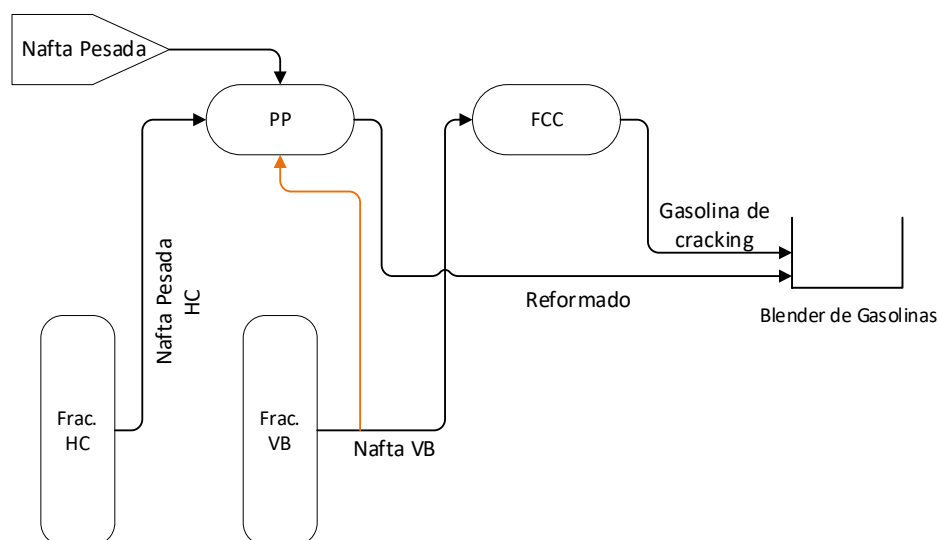


Figura 38: Esquema representativo do caso: Nafta do VB para PP

Na Tabela 18 são comparadas algumas das propriedades-chave entre a nafta do VB e nafta pesada do HC.

Como é possível observar, ambas as naftas possuem uma elevada quantidade de parafinas na sua composição. Como falado no subcapítulo 2.2, quanto maior o teor em parafinas de uma nafta mais difícil é a formação de aromáticos e consequentemente, o aumento do RON. Por outro lado, e contrariamente à nafta do VB, a nafta pesada do HC possui um elevado teor em naftenos, o que permite a formação de mais aromáticos. Em termos da RVP, existe uma diferença significativa entre as duas naftas. Esta variação é consequência da composição mais rica em componentes voláteis da nafta do VB, o que se reflete também num ponto inicial de destilação mais baixo.

Tabela 18: Comparação de propriedades da nafta do VB e nafta pesada do HC

	Nafta VB	Nafta pesada HC
<b>Aromáticos (%vol)</b>	3,4	2,4
<b>Olefinas (%vol)</b>	42,1	1,9
<b>Naftenos (%vol)</b>	6,6	40,7
<b>Parafinas (%vol)</b>	48,6	55,0
<b>Ponto inicial de destilação (°C)</b>	53,9	83,9
<b>RVP (bar)</b>	0,4	0,1
<b>RON</b>	78,7	57,9
<b>Enxofre (% p/p)</b>	0,02	0,00
<b>Azoto (% p/p)</b>	0,0	0,0

O próximo passo consistiu na integração da nafta do VB na carga do platforming. Analisaram-se os efeitos na corrente de reformado da unidade de CCR. É importante referir que a corrente de nafta do VB possui um caudal bastante reduzido, e, por conseguinte, as alterações não apresentam uma elevada magnitude. Os resultados estão expostos na Tabela 19.

Tabela 19: Resultados obtidos sem e com a nafta do VB no PP

	Nafta VB para FCC	Nafta VB para Platforming
<b>Reformado</b>		
Caudal (ton/h)	121,60	120,50
RON	97,01	97,03
Aromáticos (%vol)	64,56	64,21
Olefinas (%vol)	1,23	1,25
RVP (bar)	0,20	0,21
<b>Fuel gas</b>		
Caudal (ton/h)	7,49	8,25
<b>LPG</b>		
Caudal (ton/h)	4,45	4,90
<b>Hidrogénio</b>		
Caudal (ton/h)	3,97	3,81

Como seria de esperar a inclusão da nafta do VB no PP provoca uma diminuição do teor em aromáticos do reformado, tal está diretamente relacionado com o elevado teor em parafinas e baixo teor de naftenos dessa nafta. O RON mantém-se praticamente inalterado, existindo apenas uma pequena subida que pode estar relacionada com o facto da nafta do VB possuir um RON superior, 79, em relação ao RON da nafta do HC, 58. Outro dos efeitos consiste numa redução de caudal do reformado e um aumento da produção de LPG e fuel gas. A diminuição do caudal de reformado pode estar relacionada com o facto do ponto inicial de destilação da nafta do VB ser inferior ao da nafta do HC, o que significa que possui mais componentes leves na sua composição. Existe também um aumento da RVP do reformado.

Um dos pontos fulcrais deste caso de estudo corresponde à análise do impacto económico da alteração da nafta do VB e o impacto na operação de blending de gasolinas. Na Tabela 20 encontram-se os dados relativos à produção e consumo dos diferentes componentes diretamente relacionados com esta alteração.

Tabela 20: Resultados obtidos com a integração da nafta do VB no PP

	Nafta VB para FCC	Nafta VB para Platforming
Margem (€/barril de crude)	4,54	4,43
Gasolina 95	173,2	172,6
Gasolina Convencional Verão	44,0	44,0
Gasolina Convencional Inverno	44,0	44,0
RBOB Verão	30,0	30,0
RBOB Inverno	30,0	30,0
Alquilado	22,7	23,7
Propileno	16,2	16,2
Fuel Gas	26,0	26,9
Propano	5,3	5,4
VGO importado	184,7	186,0

Globalmente, a integração na NFVB provoca um aumento da produção do fuel gas e LPG. Demais a mais, ocorre uma diminuição da produção de gasolina 95. O aumento da produção de componentes de menor valor, designadamente, fuel gas e propano resulta numa diminuição da margem. Outro fator que está relacionado com a diminuição da margem é o aumento do VGO importado para perfazer a capacidade máxima alimentada ao FCC. No entanto, não é demais repetir que a corrente de nafta do VB é muito reduzida e por isso os efeitos nas grades de gasolina não são facilmente visíveis.

#### 4.9. Caso 7 – HC em Single Stage Once through

Este caso surge como uma oportunidade para aumentar a produção de gasolina e propileno no FCC. Atualmente o HC opera com dois reatores em série, onde no primeiro ocorre tratamento e cracking e, no segundo, a carga não convertida é novamente craqueada. A carga típica ao HC corresponde a 43 000 barris por dia e existe uma conversão global superior a 95%vol. Existe a possibilidade de funcionar com dois reatores em paralelo, sem reciclo, com um aumento da carga até 58 000 barris por dia e com uma conversão de aproximadamente 70%vol. O baixo valor de conversão é compensado pelo aumento da carga. O UCO obtido, numa situação normal, é maioritariamente reciclado para o segundo estágio e apenas entre 2% e 4% desse UCO é enviado como carga ao FCC. Já com a configuração SSOT, praticamente todo o UCO produzido é encaminhado para o FCC. Na Figura 39 observa-se, à esquerda, um esquema simplificado da

unidade no caso base e, à direita, um esquema da unidade com a configuração SSOT. Com a cor laranja estão representados os aumentos dos caudais mais significativos.

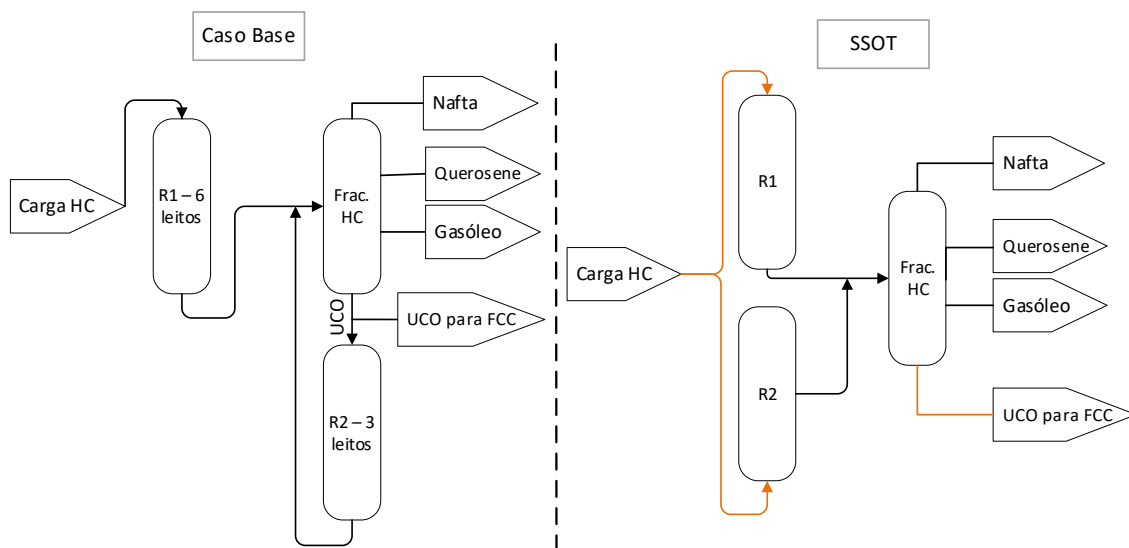


Figura 39: Esquema representativo do caso: HC em SSOT

Desta feita, na simulação alterou-se a configuração do modelo do HC já existente para um estágio. Além disso, modificou-se a conversão global para 70% vol. Estas modificações são demonstradas nas Figura 40.

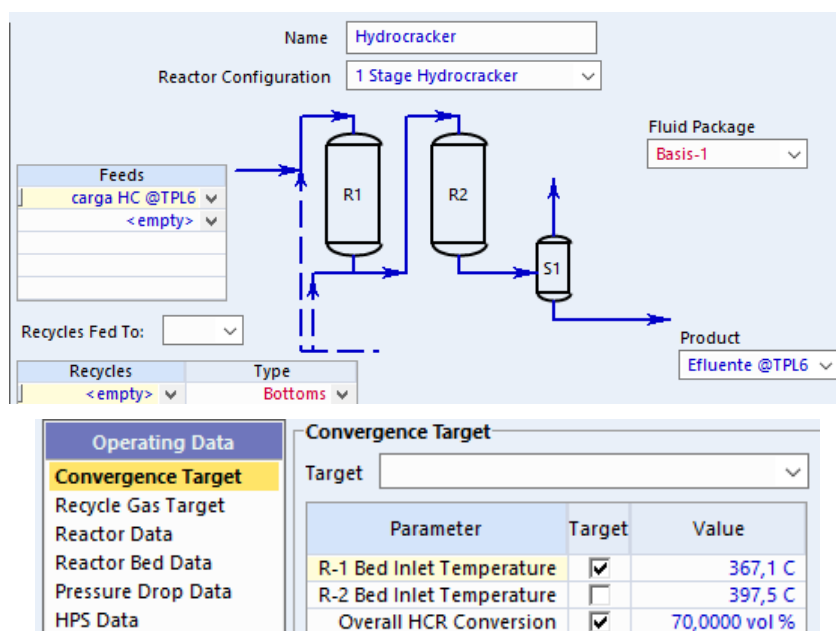


Figura 40: Alterações realizadas no HC no Petro-SIM para o caso SSOT

Como referido previamente, a unidade em SSOT implica dois reatores em paralelo. Sendo assim, duplicou-se o modelo do HC existente no modelo e realizaram-se as mesmas alterações representadas na Figura 40. A carga para cada reator foi dividida consoante os dados fornecidos

pela empresa responsável pela engenharia do projeto. Na Figura 41 está representado uma parte do fluxograma do Petro-SIM com as devidas alterações já concluídas.

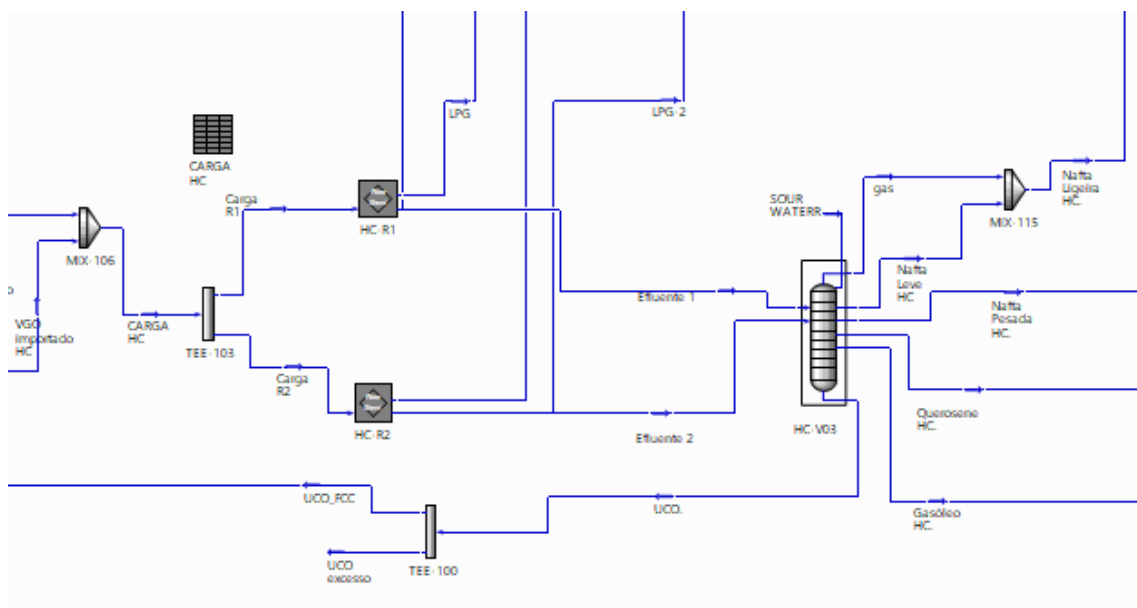


Figura 41: Caso de estudo HC em SSOT no Petro-SIM

O passo seguinte consistiu no ajuste da velocidade espacial, LHSV, dos reatores, visto que este parâmetro é essencial para a obtenção dos produtos com as propriedades corretas. O LHSV é calculado da seguinte forma:

$$LHSV (h^{-1}) = \frac{\text{Caudal volumétrico que entra no reator (m}^3/h)}{\text{Volume total de catalisador (m}^3)} \quad (3)$$

O aumento da velocidade espacial indica uma diminuição do tempo de residência no reator e, portanto, menor contacto entre o catalisador e a carga. Assim, e de acordo com os dados fornecidos pelo licenciador, manipulou-se o volume de catalisador existente em cada reator para obter o LHSV desejado para, posteriormente, realizar-se uma comparação viável com os resultados obtidos pelo modelo em Petro-SIM. No Anexo G encontram-se os dados referentes ao licenciador. Os dados englobam os caudais de entrada em cada reator e o respetivo LHSV que se pretende obter.

A análise dos resultados está dividida em três etapas. Na primeira, analisam-se os resultados obtidos no HC. Acresce ainda, uma análise mais detalhada da corrente de UCO. Seguidamente, expõem-se os resultados do FCC, em termos de rendimentos e produções. E por último, realiza-se uma análise global dos perfis de produção dos componentes principais da refinaria.

Na Tabela 21 estão expostos os resultados de rendimentos e produções no HC obtidos no modelo construído. No Anexo G estão expostos os resultados obtidos pela refinaria e pela empresa licenciadora da tecnologia. Esses resultados foram utilizados como meio de comparação.

Tabela 21: Rendimentos e produções obtidas no HC em SSOT

HC			
		Caso Base	SSOT
% vol	Conversão Global	95	70
ton/h	Carga	260,0	358,3
	Consumo de H <sub>2</sub>	6,4	9,5
Rendimento (% em massa)	NH <sub>3</sub>	-	-
	H <sub>2</sub> S	0,2	0,4
	Fuel gas	0,8	0,3
	LPG	2,9	2,5
	Nafta Ligeira	7,7	7,1
	Nafta Pesada	13,2	12,1
	Querosene	28,4	23,7
	Gasóleo	43,9	28,9
	UCO	4,0	26,2
Produção (ton/h)	NH <sub>3</sub>	-	-
	H <sub>2</sub> S	0,6	1,5
	Fuel gas	2,0	1,2
	LPG	7,7	9,1
	Nafta Ligeira	19,9	25,6
	Nafta Pesada	34,3	43,3
	Querosene	73,9	84,7
	Gasóleo	114,2	103,4
	UCO FCC	10,3	94,0

A configuração SSOT impulsiona um aumento na produção de nafta ligeira, nafta pesada, querosene e UCO. Apesar do aumento da produção da maioria dos componentes, ocorre uma diminuição de rendimentos, causada pela adição de carga á unidade. Existe um decréscimo no rendimento do querosene e gasóleo de cerca de 4 e 15 pontos percentuais, respetivamente. Com o aumenta de carga, também o consumo de hidrogénio aumenta 77 ton/dia.

A qualidade do UCO direcionado para o FCC é medida através do fator K ou Watson K. Este parâmetro é uma medição da aromaticidade ou parafinidade de um crude ou de uma fração do crude. O fator K pode ir desde menos de 10 para hidrocarbonetos extremamente aromáticos, ou ser superior a 15, para hidrocarbonetos bastante parafínicos. Um UCO com fator K elevado possui uma maior qualidade para ser utilizado como carga ao FCC, potenciando a produção de gasolina e propileno. Na Tabela 22 pode-se analisar a composição do UCO obtido com o HC em SSOT.

Tabela 22: Composição do UCO para o caso base e HC em SSOT

UCO		
	Caso Base	SSOT
<b>Aromáticos (%vol)</b>	6,2	5,1
<b>Olefinas (%vol)</b>	0,1	0,6
<b>Naftenos (%vol)</b>	45,3	35,9
<b>Parafinas (%vol)</b>	48,4	58,3
<b>Fator K</b>	12,6	12,8

De acordo com a Tabela 22, compreende-se que com a alteração da configuração dos reatores ocorre um aumento do teor em parafinas do UCO e um decréscimo do teor em aromáticos e naftenos. Estes desvios refletem-se num crescimento do fator K.

Seguidamente, na Tabela 23, estuda-se o impacto da utilização do UCO no FCC.

Tabela 23: Rendimentos e produções para o FCC no caso base e com HC em SSOT

FCC			
		Caso Base	SSOT
<b>Rendimento (% em massa)</b>	Fuel gas	6,1	4,6
	Propileno	6,3	9,3
	Gasolina	48,2	56,3
	Swing Cut	10,2	6,8
	LCO	4,4	1,9
	Slurry	8,0	2,0
	Coque	7,1	6,3
<b>Produção (ton/h)</b>	Fuel gas	15,7	11,4
	Propileno	16,2	22,8
	Gasolina	123,5	138,5
	Swing Cut	26,1	16,6
	LCO	11,3	4,6
	Slurry	20,6	4,9
	Coque	18,1	15,5

Houve um crescimento na produção de propileno e gasolina de 41% e 12%, respetivamente. Notou-se um decréscimo notório na produção de swing cut, LCO, slurry e coque. Com o slurry na liderança, com um decréscimo de produção de 76%.

Globalmente, analisaram-se os perfis de produção para os principais produtos da refinaria. Os resultados podem ser consultados na Figura 42. Na parcela da gasolina foi incluído o propileno produzido, visto que este componente é um dos pontos fulcrais para esta análise da configuração SSOT.

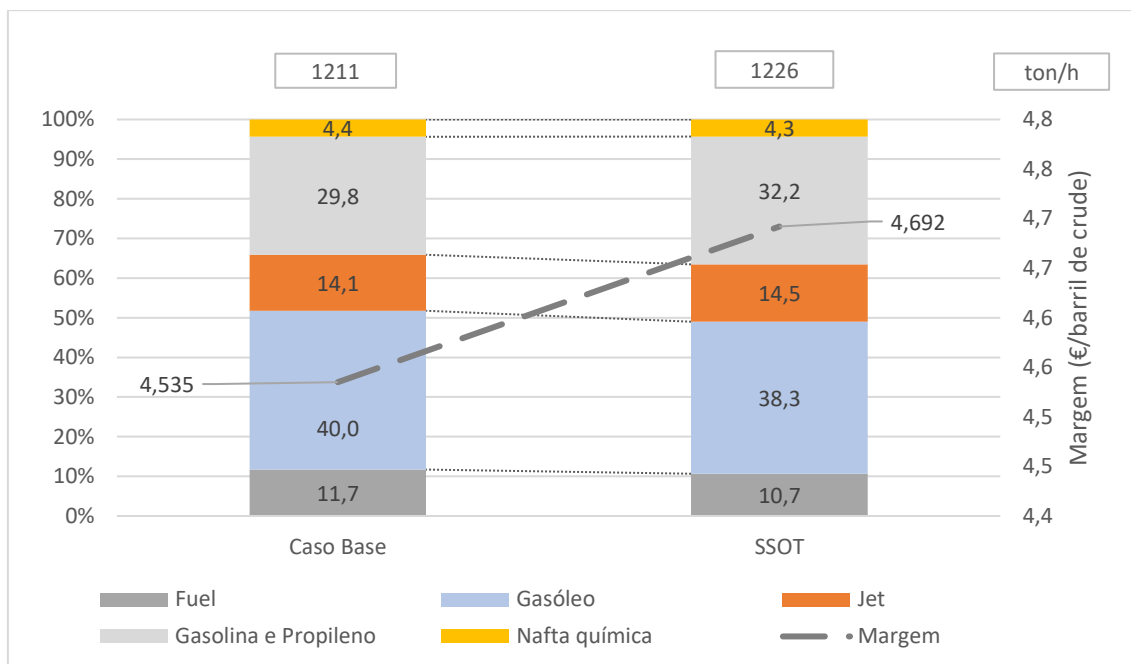


Figura 42: Perfil de produção para o caso: HC em SSOT

Pela figura, constata-se um aumento da quota de produção de gasolina e propileno de 2,4 pontos percentuais. Em valor absoluto a produção de gasolina aumenta 28 ton/h e a de propileno sobe 7 ton/h. A produção de gasóleo decresce 3%. Verifica-se ainda um aumento de produtos líquidos, consequência da diminuição de produção de fuel gas e coque no FCC. É de realçar que a margem também aumenta 3%. Este crescimento é impulsionado pelo aumento da produção de gasolina e propileno em detrimento da produção de fuel, fuel gas, coque e gasóleo. Existe também um crescimento de 4% na produção de Jet impulsionado pelo aumento da produção de querosene no HC. O Jet apresenta, no caso analisado, o valor unitário mais elevado de todos os componentes considerados e por isso um aumento na sua produção origina benefícios económicos. É importante referir que para avaliar o impacto económico desta alteração, teve-se em conta o aumento do consumo de hidrogénio e do consumo energético. Desta maneira, a reta de consumo referente ao HC foi alterada.

#### 4.10. Caso 8 – FCC com corte de HCO

Outro dos casos de estudo realizados consiste na adição de um corte de HCO no FCC. O HCO, heavy cycle oil, é um óleo com propriedades entre o LCO e o Slurry, que atualmente representa uma corrente interna na coluna de fracionamento do FCC. Perante a possibilidade de existirem benefícios em retirar o HCO na coluna de fracionamento, analisou-se a possibilidade de encaminhá-lo para o HC.

Procedeu-se então, à integração de um novo corte na coluna do FCC. Analisando a Figura 43 observa-se parte do layout da coluna e a adição do stripper de HCO no Petro-SIM.

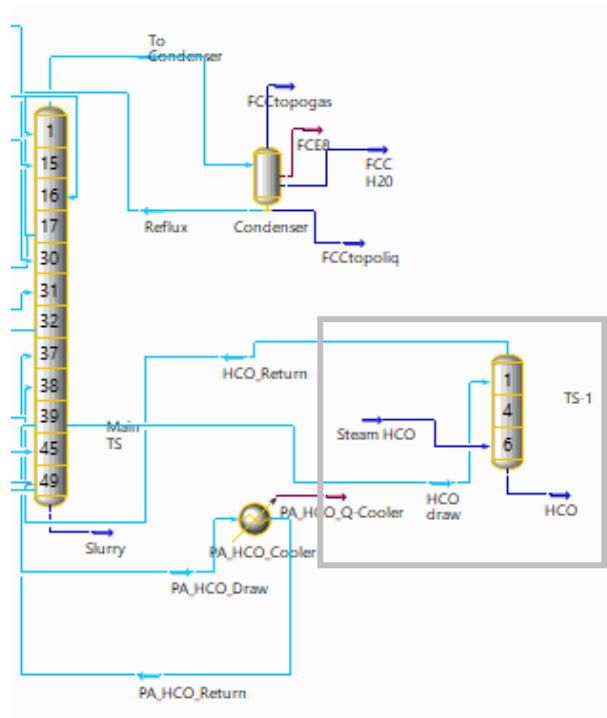


Figura 43: Adição do corte de HCO no Petro-SIM

Numa primeira análise, compararam-se as propriedades do HCO obtidas no modelo construído, com as propriedades previamente obtidas pela Galp no Petro-SIM e pela UOP. De forma a realizar uma comparação adequada com as outras fontes, considerou-se que o corte de HCO correspondia a 4,6% do rendimento em massa em relação à carga fresca. Assim, os pontos de corte e as produções obtidas na coluna estão expostos na Tabela 24.

Tabela 24: Pontos de corte e produções na coluna do FCC com corte de HCO

	Ponto de Corte Inicial (°C)	Produção (ton/h)
<b>Swing Cut</b>	210,0	26,4
<b>LCO</b>	310,0	4,6
<b>HCO</b>	332,5	11,8
<b>Slurry</b>	400,0	16,5

Procedendo a uma breve análise da Tabela 25, é possível analisar as diferenças entre o corte obtido no modelo utilizado neste trabalho, com o corte obtido através de outras fontes, Galp e UOP.

Na tabela acima observa-se que os resultados obtidos aproximam-se tanto aos dados da UOP como da refinaria. No que diz respeito às curvas de destilação, inicialmente existe uma maior aproximação aos dados obtidos pela refinaria de Sines, contudo, a partir dos 50% de evaporação, a curva de destilação ASTM assemelha-se mais à curva da UOP.

Tabela 25: Comparação de propriedades do HCO obtido no modelo com outras fontes

	Modelo Refinery-wide	Galp	UOP
<b>Rendimento (wt, % Carga Fresca)</b>	4,6	4,6	4,6
<b>Rendimento (vol % Carga Fresca)</b>	-	-	4,1
<b>Destilação ASTM D86</b>			
<b>IBP (° C)</b>	266	259	335,0
<b>10% (° C)</b>	321	312	354
<b>30% (° C)</b>	352	340	366
<b>50% (° C)</b>	366	352	371
<b>70% (° C)</b>	384	365	381
<b>90% (° C)</b>	402	382	392
<b>EP (° C)</b>	424	401	399
<b>API / SG</b>	5,3 / 1,034	1,028	5,1 / 1,035
<b>Enxofre (wt,%)</b>	0,67	0,69	1,35
<b>Azoto ppm-wt</b>	1461	1408	3090
<b>Cetano Index (ASTM 976-80)</b>	18,0	11,8	20,5
<b>Aromáticos (wt, %)</b>	87,7	87,5	87,5

Em termos do teor de enxofre, azoto e aromáticos, os resultados obtidos com o modelo *refinery-wide* assemelham-se bastante aos valores da refinaria de Sines. Em suma, apesar das variações sentidas, os resultados são, no geral, semelhantes com as fontes estudadas. As diferenças existentes podem estar relacionadas com a variação da carga alimentada ao FCC, visto que não houve qualquer tipo de alteração na carga a esta unidade para a realização deste caso de estudo.

Como referido anteriormente, o corte de HCO foi encaminhado para o HC. Desta senda, estudou-se o impacto do HCO nos rendimentos do HC e nas produções de componentes. Os resultados podem ser estudados na Tabela 26.

Como seria de esperar, no HC, ocorre uma diminuição do rendimento em naftas e LPG e um aumento do rendimento em querosene e gasóleo. Em valor absoluto existe um aumento da produção de gasóleo no HC de aproximadamente 2 ton/h. Todavia, em geral, as variações são bastante reduzidas.

Tabela 26: Rendimentos e produções no HC para o caso base e FCC com corte de HCO

		HC	
		Caso Base	Com HCO na carga
<b>Rendimento (% em massa)</b>	NH <sub>3</sub>	-	-
	H <sub>2</sub> S	0,2	0,2
	Fuel gas	0,8	0,7
	LPG	2,9	2,9
	Nafta Ligeira	7,7	7,5
	Nafta Pesada	13,2	12,8
	Querosene	28,4	28,7
	Gasóleo	43,9	44,6
	UCO	4,0	3,9
	<b>Produção (ton/h)</b>	NH <sub>3</sub>	-
H <sub>2</sub> S		0,6	0,5
Fuel gas		2,0	2,0
LPG		7,7	7,6
Nafta Ligeira		19,9	19,5
Nafta Pesada		34,3	33,3
Querosene		73,9	74,8
Gasóleo		114,2	116,5
UCO		10,3	10,2

#### 4.11. Caso 9 – Slurry recirculado à carga do FCC

Normalmente, o slurry produzido no FCC é utilizado como componente no blender de fuel. Quando parte deste componente não é utilizado, devido a limitações nas especificações, pode ser encaminhado para a refinaria de Matosinhos. Com este caso, estuda-se a possibilidade de recircular o slurry que sobra da operação de blending na carga ao FCC.

Para tal, com a ajuda do Petro-SIM procedeu-se à realização das devidas alterações. É importante referir, que para efeitos do caso de estudo, nenhum slurry foi incluído no blender de fuel. Dito de outra maneira, todo o slurry produzido foi reciclado como carga à unidade FCC. Desta forma, é possível contabilizar os efeitos para um caso extremo. Na Tabela 27 estão expostos os rendimentos em massa e as produções no FCC no caso base e com a inclusão de slurry na carga.

Tabela 27: Rendimentos e produções no FCC para o caso Base e carga com slurry

FCC			
		Caso Base	Carga com Slurry
<b>Rendimento (% em massa)</b>	Fuel gas	6,14	7,28
	Propileno	6,32	5,33
	Gasolina	48,24	42,76
	Swing Cut	10,21	11,25
	LCO	4,42	5,86
	Slurry	8,03	11,99
	Coque	7,06	7,10
<b>Produção (ton/h)</b>	Fuel gas	15,72	18,94
	Propileno	16,18	13,88
	Gasolina	123,5	111,3
	Swing Cut	26,13	29,29
	LCO	11,32	15,24
	Slurry	20,55	31,21
	Coque	18,07	18,48

No FCC os efeitos são os esperados, ocorre uma diminuição da produção de gasolina e propileno e um aumento dos componentes mais pesados como swing cut, LCO, slurry e coque. O slurry é o componente que sofre a variação mais significativa, com um aumento de produção de 52%. O propileno e a gasolina sofreram uma diminuição de produção de 14% e 10%, respetivamente.

Por último, procedeu-se uma análise do impacto desta alteração na margem da refinaria e nas produções globais de componentes. Os resultados podem ser visualizados na Figura 44. Mais uma vez, a parcela da gasolina inclui o propileno produzido no FCC, visto que este componente é um dos que sofre mais variações com esta alteração de configuração.

À luz da Figura 44, observa-se um crescimento de 8 ton/h de gasóleo e um decréscimo na produção de gasolina e propileno de 17 ton/h. A margem sofreu um decréscimo de 14%, esta diminuição é impulsionada pelo aumento da produção de coque e fuel gas e pela diminuição da produção de gasolina e propileno.

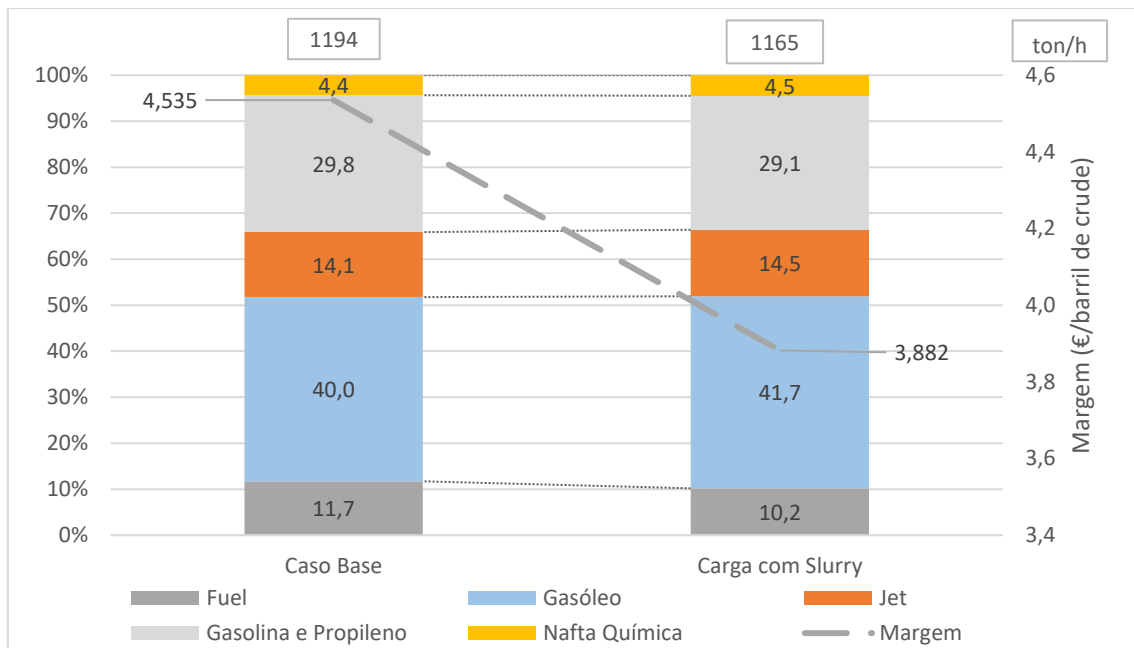


Figura 44: Perfil de produção para o caso: FCC com slurry na carga

#### 4.12. Caso 10 – FCC com corte de HCO e Slurry recirculado na carga

Por último, realizou-se um caso de estudo onde se incluíram os dois casos analisados anteriormente, FCC com slurry na carga e com corte de HCO. A Figura 45 compreende as alterações realizadas no modelo.

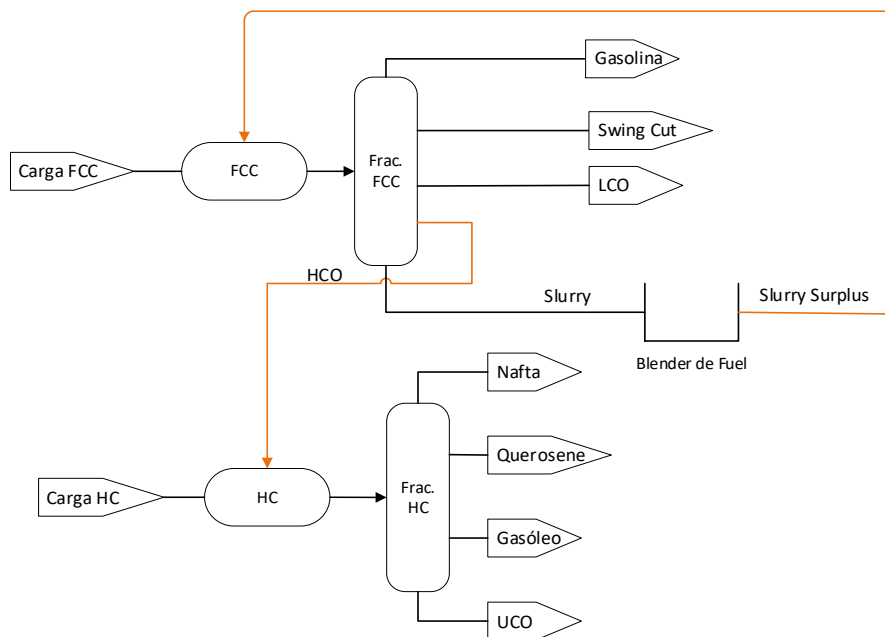


Figura 45: Esquema representativo do caso: FCC com slurry na carga e corte de HCO

Mais uma vez, analisaram-se os rendimentos e produções das unidades de HC e FCC, bem como as alterações ao nível do blending de produtos. Ao nível dos rendimentos obtidos nas unidades, os valores são bastante semelhantes aos da Tabela 26 e Tabela 27, mostradas anteriormente, por esse motivo, as tabelas de análise dos rendimentos e produções para este caso, podem ser analisadas no Anexo H. A maior discrepância ocorre no FCC, no sentido em que a diminuição na produção de gasolina e propileno não é tão acentuada como na Tabela 27. Esta diferença é impulsionada pela adição do corte de HCO, que provoca um decréscimo na quantidade de slurry produzida. Quanto menos slurry for recirculado para a carga do FCC, mais gasolina e propileno são produzidos. É importante referir que, mais uma vez, todo o slurry enviado para o blender de fuel foi recirculado como carga ao FCC.

Na Tabela 28 observa-se a influência do corte de HCO e da integração do slurry na carga ao FCC na operação de blending do fuel. O símbolo \* representa os componentes que foram integrados completamente no blender de fuel e as propriedades que se encontram nos limites da especificação.

Tabela 28: Blending de fuel para o caso base e FCC com slurry na carga e corte de HCO

		Caso Base	Slurry Surplus e corte de HCO
		Blender de Fuel 0,50%	
<b>Componentes Utilizados (ton/h)</b>	Slurry	20,55*	0,05
	RVB/RVF	95,10*	95,10*
	LCO	11,32*	5,50*
	Resíduo de Vácuo 1	3,31*	3,31*
	VGO tratado	0,95	10,62
	Gasóleo dessulfurado	0,00	0,00
	Petróleo	10,57	9,20
<b>Total (ton/h)</b>	Fuel 0,50%	141,80	123,80
<b>Propriedades no Blender</b>	% enxofre	0,49	0,42
	Ponto de Inflamação (°C)	60*	66
	Viscosidade a 50 °C (cSt)	380*	380*
	Densidade	0,981	0,963

Observando a Tabela 28, conclui-se que com a diminuição do caudal de LCO e com a integração de slurry na carga do FCC, é necessário utilizar mais VGO tratado para conseguir alcançar as especificações do produto e integrar todo o RVB, simultaneamente. A integração de mais VGO tratado provoca a diminuição do teor de enxofre e da densidade do produto final.

Como conclusão destes últimos três casos de estudo, procedeu-se a uma análise comparativa de forma a perceber as principais diferenças entre cada configuração. Na Tabela 29 estão representados os principais parâmetros escolhidos e os respetivos resultados.

Tabela 29: Comparação de parâmetros para caso base, FCC com corte de HCO, FCC com slurry na carga e FCC com corte de HCO e slurry na carga

	Margem (€/barril de crude)	VGO tratado no blender de fuel (ton/h)	Produção de Gasolina (ton/h)	VGO importado (ton/h)
<b>1º- Caso Base</b>	4,535	0,95	344,1	184,7
<b>2º- FCC com corte de HCO</b>	4,588	14,25	342,1	187,7
<b>3º- Slurry recirculado para o FCC</b>	3,882	0,00	329,5	157,0
<b>4º- FCC com slurry na carga e corte de HCO</b>	4,028	10,62	330,1	161,7

Analisando a tabela acima, observa-se que o segundo caso, FCC com corte de HCO, é aquele onde se utiliza mais VGO tratado e se importa mais VGO. A diminuição do LCO integrado no blender de fuel e a composição mais pesada do slurry impulsionam a inclusão de mais VGO tratado. Por outro lado, este é o caso onde a margem se mantém mais elevada, existindo até um aumento nesta variável. Este crescimento na margem é um reflexo da alta produção de gasolinas, visto que o corte de HCO tem pouca influência nos rendimentos do HC.

No 3º e 4º caso, ocorre uma diminuição da margem como consequência da diminuição da produção de gasolina e propileno. Por sua vez, o decréscimo na produção deste componente é o resultado da inclusão do slurry na carga ao FCC que origina componentes mais pesados, nomeadamente slurry e coque.

Acresce ainda a diferença entre o VGO tratado utilizado no 2º e 4º caso. No caso do FCC com corte de HCO, utiliza-se mais VGO tratado, esta diferença deve-se ao facto de no blender de fuel utilizar-se slurry com composição mais pesada e, simultaneamente, menos LCO. No último caso, apesar da existência do corte de HCO e da composição mais pesada do slurry, inclui-se menos VGO tratado, visto que todo o slurry é usado como carga ao FCC.



## 5. Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro

Esta dissertação teve como principal foco a construção de dois modelos de simulação *refinery-wide* da refinaria de Sines, um para o processamento de crudes sweet e outro para o processamento de crudes sour. Após a construção dos modelos, utilizando o software PetroSIM™ da KBC, procedeu-se às etapas de validação e calibração. O último passo consistiu na realização de casos de estudo que permitem avaliar respostas da refinaria a cenários de divergência da procura de produtos e alterações da configuração das unidades.

Apesar do método de calibração utilizado não ter sido o mais rigoroso, na medida em que as unidades não foram calibradas de raiz com dados de operação mais recentes, os modelos construídos apresentam resultados bastante próximos aos dados reais da fábrica. Em termos de rendimentos, a simulação permite obter valores de confiança com uma margem de erro bastante reduzida. No que toca a propriedades de componentes, principalmente curvas de destilação, o modelo apresenta, por vezes, algumas incoerências. Como por exemplo, na especificação T95 do gasóleo do HC para o crude sweet, o objetivo era obter um valor igual ou superior a 95% e obtêm-se valores próximos de 92% mesmo após a calibração.

Após o término da análise de todos os casos de estudo, conclui-se que o modelo está preparado para avaliar o impacto de possíveis alterações processuais nos rendimentos e produções de componentes, visto que em todos os casos analisados foi possível realizar uma comparação detalhada com o caso base e muitas vezes com dados da própria refinaria e licenciadores, obtendo-se resultados coerentes. A realização dos diversos casos de estudo permitiu ainda perceber a influência de certas variáveis nos produtos finais.

Para o primeiro caso de estudo, FCC em modo diesel, conclui-se que com uma redução na severidade do reator juntamente com alteração de pontos de corte na CC, na coluna do FCC e do HC é possível aumentar a margem em 12%. Simultaneamente, ocorre uma diminuição na produção de gasolina, propileno, fuel gas e coque e um aumento na produção de gasóleo e fuel de 30 ton/h e 6 ton/h, respetivamente.

Em relação ao caso da diminuição da procura de Jet, obtêm-se valores nulos de produção do combustível de aviação, visto que todo o petróleo e querosene obtidos são integrados no gasóleo. Estas alterações resultam num aumento da produção de nafta química e gasóleo de 23% e 20%, respetivamente.

Os resultados obtidos para os casos relacionados com a diminuição da procura de combustíveis rodoviários estão divididos em quatro partes. Primeiramente, analisou-se o funcionamento do HC em modo jet e constatou-se que a alteração no ponto de corte do reciclo permite aumentar a produção de jet em 83 ton/h. Por outro lado, ocorre um decréscimo acentuado na produção de gasóleo. No que diz respeito ao caso do revamping da Merox de petróleo, o aumento de produção de petróleo na CC obriga a um aumento na capacidade do

tratamento do MK para 157 ton/h. Globalmente existe um aumento na produção de jet de 35% em relação ao caso Base. Quando se realizam os dois casos anteriores em simultâneo, HC em modo jet e revamping MK, obtém-se um aumento na produção de jet de 78%. Acresce ainda, o caso do aumento da produção de nafta química. Com a integração da nafta do HC no blender de nafta química é possível aumentar a produção deste componente em 180%.

Com a adição de uma coluna de *vacuum flasher* obtém-se dois tipos de resultados. No caso do processamento de crudes sweets a integração da nova coluna proporcionou um aumento da margem de 0,04 euros/barril de crude. Já para o processamento de crudes sour os benefícios económicos rondam os 0,44 euros/barril de crude.

No caso seguinte, analisou-se a possibilidade de encaminhar a nafta do VB para o PP. Contudo, devido ao caudal reduzido deste componente, 1 ton/h, as variações não são muito significativas. Não obstante, conclui-se que com a integração da nafta do VB no CCR ocorre um aumento na produção de fuel gas e LPG e também uma diminuição do teor em aromáticos do reformado. Demais a mais, aumenta o VGO importado de forma a perfazer a capacidade máxima do FCC.

Seguidamente, avaliaram-se os impactos da alteração da configuração do HC para *Single Stage Once Through*. O aumento do caudal e do fator K do UCO enviado para o FCC permite aumentar a produção de gasolina e propileno em detrimento da produção dos compostos mais pesados, nomeadamente, coque, slurry, LCO e swing cut. Consequentemente, existe um aumento da margem de 3% em relação ao caso base. Os rendimentos obtidos foram comparados com dados da refinaria e licenciadores e averigua-se uma elevada proximidade com os resultados do modelo construído.

Por último, realizaram-se os casos FCC com corte de HCO, Slurry recirculado à carga do FCC e FCC com corte de HCO e recirculação de slurry na carga. Constata-se que para o caso do FCC com corte de HCO existe um aumento do VGO tratado utilizado no blender de fuel. No HC as alterações são reduzidas, existindo um ligeiro crescimento da produção de querosene e gasóleo. No caso do FCC com slurry recirculado à carga não é necessário utilizar VGO tratado no blender de fuel, no entanto existe um decréscimo da produção de gasolina de 4% em relação ao caso base. Finalmente, no que diz respeito ao caso do FCC com corte de HCO e recirculação de slurry na carga existe também um aumento da utilização de VGO tratado no blender de fuel em relação ao caso base. No primeiro caso a margem mantém-se praticamente inalterada. Para os últimos dois casos, a margem diminui, maioritariamente devido ao decréscimo de produção de gasolina.

Na sequência do trabalho realizado, seria interessante calibrar o modelo com dados reais mais recentes. Neste momento, o modelo apresenta unidades com fatores de calibração de diferentes anos. A maioria das unidades do processo apresentam calibrações desde 2017 a

2019. Todavia algumas unidades, como é o caso das colunas de vácuo, apresentam calibrações mais antigas ou até mesmo nenhum tipo de calibração.

Outro estudo interessante seria realizar uma otimização de crudes para os diferentes casos de estudo. Esta análise permitiria avaliar que misturas de crudes melhor se adequam para cada caso e o impacto dessa alteração nas diferentes unidades processuais.

Acresce ainda a possibilidade de, no futuro, utilizar o Petro-SIM e o modelo construído para a criação de vetores para a integração no modelo de programação linear. Os modelos vetoriais são construídos com o método Delta-Base. Este tipo de representação determina o impacto que variações lineares nas propriedades da carga e condições operatórias têm nas propriedades dos produtos e nos rendimentos. Este trabalho permitiria manter os modelos de simulação criados mais conectados com o planeamento da refinaria.

## Referências Bibliográficas

- [1] G. Energia, “Fundamentos de refinação.” [Online]. Disponível: <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/os-nossos-negocios/refinacao-e-distribuicao/aprovisionamento-refinacao-e-logistica/fundamentos-de-refinacao>. [Acedido a: 20-Jun-2020].
- [2] Galp Energia, “40 Anos Refinaria de Sines.” [Online]. Disponível: <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/a-galp/feiras-e-eventos/40-anos-refinaria-de-sines>. [Acedido a: 20-Jun-2020].
- [3] Documento AspenTech, “DYNAMIC REAL TIME OPTIMISATION OF MIDDLE DISTILLATE PRODUCTION AND FUEL OIL BLENDING,” 2019.
- [4] EnergiMedia, “Oil-demand-consumption-sector,” 2019. [Online]. Disponível: <https://energi.media/markham-on-energy/david-suzuki-canada-energy-dilemma-20jun18/attachment/oil-demand-consumption-sector/>. [Acedido a: 15-Jul-2020].
- [5] N. Urbancic, N. Renshaw, G. Archer, F. Cuenot, and M. Fergusson, “Diesel: The true (dirty) story,” *Transp. Environ.*, 2017.
- [6] R. Karlin, A. Macris, R. Adarme, and K. Wu, “Flexible solutions for increased diesel production,” *DIGITAL REFINING*, 2009. [Online]. Disponível: <https://www.digitalrefining.com/article/1000610/flexible-solutions-for-increased-diesel-production#.X1pPE3IKjIU>. [Acedido a: 09-Jul-2020].
- [7] S. Fraysse and S. Huchette, “SUPPLY AND DEMAND FOR GASOLINE AND DIESEL: PART II – REFINERY TECHNOLOGY AND SOLUTIONS TO INCREASE DIESEL PRODUCTION,” *Int. Pet. Refin.*, vol. 3, no. 2, pp. 7–9, 2012.
- [8] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 5ª. CRC Press, 2014.
- [9] J. Scherzer and A. J. Gruia, *Hydrocracking science and technology*. Marcel Dekker, 1996.
- [10] FuelsEurope, “Statistical report 2018,” 2018.
- [11] C. McFadden, “These 9 Countries Want to Ban Diesel Cars Very Soon,” *INTERESTING ENGINEERING*, 2019. [Online]. Disponível: <https://interestingengineering.com/these-9-countries-want-to-ban-diesel-cars-very-soon>. [Acedido a: 13-Jul-2020].
- [12] IEA, “Global EV Outlook 2020,” 2020. [Online]. Disponível: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020#the-global-electric-vehicle-fleet-expanded-significantly-over-the-last-decade-underpinned-by-supportive-policies-and-technology-advances>. [Acedido a: 15-Jul-2020].
- [13] B. Bedeschi, “Mol prioritises petchems,” *PETROLEUM ECONOMIST*, 2020. [Online]. Disponível: <https://www.petroleum-economist.com/articles/midstream-downstream/refining-marketing/2020/mol-prioritises-petchems>. [Acedido a: 08-Jul-2020].
- [14] IEA, “Petchems demand for crude oil set to boom despite rising recycling rates,” 2019. [Online]. Disponível: <https://www.hellenicshippingnews.com/petchems-demand-for-crude-oil-set-to-boom-despite-rising-recycling-rates-iea/>. [Acedido a: 13-Jul-2020].
- [15] IEA, “Petrochemicals set to be the largest driver of world oil demand, latest IEA analysis finds,” 2018. [Online]. Disponível: <https://www.iea.org/news/petrochemicals-set-to-be-the-largest-driver-of-world-oil-demand-latest-iea-analysis-finds>. [Acedido a: 13-Jul-2020].
- [16] F. Odey and M. Lacey, “IMO 2020 – Short - term implications for the oil market,” *Schroders*, 2018.
- [17] Shell Global Solutions, “PREPARING FOR THE DISRUPTIONS THAT LIE AHEAD,” *Hydrocarb. Process*.

- [18] E. Gupte and G. Clark, "Jet fuel demand to plunge by 39% in 2020 as outlook worsens: IEA," *S&P Global Platts*, 2020. [Online]. Disponível: <https://www.spglobal.com/platts/en/market-insights/latest-news/oil/081320-jet-fuel-demand-to-plunge-by-39-in-2020-as-outlook-worsens-iea>. [Acedido a: 27-Aug-2020].
- [19] IHS MARKIT, "Jet Fuel Demand Soars, but Some Clouds on Horizon as Sustainability, Congestion and Capacity Restraints Impact Airline Sector," *MarketScreener*, 2018. [Online]. Disponível: <https://www.marketscreener.com/quote/stock/IHS-MARKIT-29752230/news/IHS-Markit-Jet-Fuel-Demand-Soars-but-Some-Clouds-on-Horizon-as-Sustainability-Congestion-and-Cap-27391083/>. [Acedido a: 10-Jul-2020].
- [20] RYSTAD ENERGY, "COVID-19 REPORT - GLOBAL OUTBREAK OVERVIEW AND ITS IMPACT ON THE ENERGY SECTOR," 2020.
- [21] "Shell Thermal Conversion Technologies." [Online]. Disponível: <http://visbreaking.tripod.com/VacFlashing.htm>. [Acedido a: 20-Jul-2020].
- [22] M. Y. PETUKHOV and M.-V. PETRE, "Key parameter values in a linear programming model for oil refinery production planning," *Leonardo Electron. J. Pract. Technol.*, no. 31, pp. 1–14, 2017.
- [23] A. M. Alattas, I. E. Grossmann, and I. Palou-Rivera, "Integration of Nonlinear Crude Distillation Unit Models in Refinery Planning Optimization," *I&EC Res.*, 2011.
- [24] M. . Riazi, *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. 2005.
- [25] R. Rapier, "The Reason for the 'Fall' in Gas Prices," 2013. [Online]. Disponível: <https://oilprice.com/Energy/Gas-Prices/The-Reason-for-the-Fall-in-Gas-Prices.html>. [Acedido a: 08-Jul-2020].
- [26] J. Chellani and A. AL Sariyahi, "Best practice for refinery flowsheets," 2019.
- [27] Documento KBC, "Petro-SIM User Manual version 6.2." .
- [28] D. Westphalen and H. Shethna, "Refinery-wide simulation," *Hydrocarb. Eng.*, 2004.
- [29] T. F. F. Lopes, "Desenvolvimento de catalisadores sólidos para alquilação de isobutano e trans-2-butenos," Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2014.
- [30] R. Smith, "Cutting Out the Kero: Refiners braced for extended period of very low jet fuel demand," *IHS Markit*, 2020. [Online]. Disponível: Rob Smith. [Acedido a: 12-Jul-2020].

## Anexos

## Anexo A – Tabelas de comparação para validação do modelo para o crude sweet

A1: Comparação dos resultados do modelo com a programação para a CC

		CC			
		Programação	Modelo	Erro Relativo	
<b>Rendimentos (% wt)</b>	Propano/Butano	1,5	1,6	0,1	
	Nafta	18,5	18,3	0,0	
	Petróleo	14,6	14,4	0,0	
	Gasóleo Ligeiro	18,8	18,6	0,0	
	Gasóleo Pesado	11,6	11,4	0,0	
	Resíduo	35,0	35,7	0,0	
<b>Produções (m<sup>3</sup>/h)</b>	Propano/Butano	26	29	0,1	
	Naftas	255	254	0,0	
	Petróleo	180	179	0,0	
	Gasóleo Ligeiro	221	220	0,0	
	Gasóleo Pesado	132	131	0,0	
	Resíduo	377	386	0,0	
<b>Propriedades</b>	<b>Petróleo</b>	%wt Enxofre	0,02	0,02	0,0
		Ponto de inflamação (°C)	> 39	44	0,0
		Ponto de Congelação (°C)	< -50	-57	0,0
		Densidade	0,814	0,805	0,0
	<b>Gasóleo Ligeiro</b>	%wt Enxofre	0,10	0,08	0,2
		Densidade	0,848	0,847	0,0
		D86-T95%	309	308	0,0
	<b>Gasóleo Pesado</b>	%wt Enxofre	0,23	0,19	0,2
		Densidade	0,879	0,873	0,0
		% Evaporação a 360 °C	72	72	0,0
	<b>Resíduo</b>	%wt Enxofre	0,4	0,3	0,2
		Densidade	0,929	0,928	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	18	20	0,1

A2: Comparação dos resultados do modelo com a programação para a coluna de vácuo 2

		VDU2			
		Programação	Modelo	Erro relativo	
<b>Rendimentos (% wt)</b>	Gasóleo	4,2	5,8	0,4	
	VGO Leve	40,4	42,0	0,0	
	VGO Pesado	21,7	20,7	0,0	
	Resíduo	50,3	48,0	0,0	
<b>Produções (m³/h)</b>	Gasóleo	11	16	0,4	
	VGO Leve	105	109	0,0	
	VGO Pesado	55	53	0,0	
	Resíduo	121	117	0,0	
<b>Propriedades</b>	<b>VGO Leve</b>	%wt Enxofre	0,30	0,26	0,1
		Densidade	0,905	0,908	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	6	8	0,3
		D1160 -T95	< 557 °C	537	0,0
	<b>VGO Pesado</b>	%wt Enxofre	0,40	0,30	0,3
		Densidade	0,921	0,921	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	17	15	0,1
	<b>Resíduo</b>	%wt Enxofre	0,50	0,47	0,1
		Densidade	0,974	0,968	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	317	222	0,3

A3: Comparação dos resultados do modelo com a programação para a coluna de vácuo 1

		VDU1			
		Programação	Modelo	Erro relativo	
<b>Rendimentos (%)</b>	VGO	64,5	65,1	0,0	
	Slop Wax	3,6	4,1	0,1	
	Resíduo	31,9	30,8	0,0	
<b>Produções (m³/h)</b>	VGO	96	97	0,0	
	Slop Wax	5	6	0,1	
	Resíduo	44	44	0,0	
<b>Propriedades</b>	<b>VGO</b>	%wt Enxofre	0,30	0,29	0,0
		Densidade	0,910	0,915	0,0
	<b>Slop Wax</b>	%wt Enxofre	0,40	0,47	0,2
		Densidade	0,939	0,968	0,0
	<b>Resíduo</b>	%wt Enxofre	0,50	0,42	0,2
		Densidade	0,979	0,953	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	410	73	0,8

A4: Comparação dos resultados do modelo com a programação para o FCC

		FCC			
		Programação	Modelo	Erro Relativo	
<b>Rendimentos (% wt)</b>	Gasolina + Gás	70,2	67,4	0,0	
	Swing Cut	10,3	11,8	0,2	
	LCO	6,6	4,8	0,3	
	Slurry	6,6	9,9	0,5	
<b>Produções (m<sup>3</sup>/h)</b>	Gasolina + Gás	279	277	0,0	
	Swing Cut	28	33	0,2	
	LCO	17	13	0,3	
	Slurry	16	24	0,5	
<b>Propriedades</b>	<b>Carga</b>	%wt Enxofre	0,30	0,30	0,0
		Densidade	0,919	0,926	0,0
	<b>Gasolina</b>	Densidade	0,6448	-	-
	<b>Swing Cut</b>	%wt Enxofre	0,30	0,26	0,1
		Densidade	0,932	0,932	0,0
		Nº de Cetano	20	20	0,0
	<b>LCO</b>	%wt Enxofre	0,50	0,51	0,0
		Densidade	0,992	0,990	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	2	2	0,0
	<b>Slurry</b>	%wt Enxofre	0,70	0,66	0,1
		Densidade	1,082	1,068	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	27	32	0,2

## Anexo B – Tabelas de comparação para validação do modelo para o crude sour

B1: Comparação dos resultados do modelo com a programação para a coluna de vácuo 2

		VDU2			
		Programação	Modelo	Erro relativo	
<b>Rendimentos (% wt)</b>	Gasóleo	4,3	3,3	0,2	
	VGO Leve	35,2	37,2	0,1	
	VGO Pesado	16,5	15,8	0,0	
	Resíduo	57,9	57,1	0,0	
<b>Produções (m<sup>3</sup>/h)</b>	Gasóleo	14	11	0,2	
	VGO Leve	109	115	0,1	
	VGO Pesado	50	48	0,0	
	Resíduo	164	163	0,0	
<b>Propriedades</b>	<b>VGO Leve</b>	%wt Enxofre	1,8	1,8	0,0
		Densidade	0,920	0,922	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	8	9	0,1
		D1160 - T95	< 557 °C	541 °C	0,0
	<b>VGO Pesado</b>	%wt Enxofre	2,1	2,0	0,0
		Densidade	0,950	0,941	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	30	19	0,4
	<b>Resíduo</b>	%wt Enxofre	3,0	2,9	0,0
		Densidade	1,007	1,004	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	1686	1232	0,3

B2: Comparação dos resultados do modelo com a programação para a coluna de vácuo 1

		VDU1			
		Programação	Modelo	Erro relativo	
<b>Rendimentos (%)</b>	VGO	54,3	53,6	0,0	
	Slop Wax	3,6	3,6	0,0	
	Resíduo	42,1	42,8	0,0	
<b>Produções (m<sup>3</sup>/h)</b>	VGO	88	86	0,0	
	Slop Wax	6	5	0,1	
	Resíduo	63	65	0,0	
<b>Propriedades</b>	<b>VGO</b>	%wt Enxofre	1,8	2,0	0,1
		Densidade	0,920	0,935	0,0
	<b>Slop Wax</b>	%wt Enxofre	2,3	2,7	0,2
		Densidade	0,962	0,994	0,0
	<b>Resíduo</b>	%wt Enxofre	3,0	2,7	0,1
		Densidade	1,002	0,988	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	1146	325	0,7

B3: Comparação dos resultados do modelo com a programação para o FCC

		FCC			
		Programação	Modelo	Erro Relativo	
<b>Rendimentos (% wt)</b>	Gasolina + Gás	68,2	70,7	0,0	
	Swing Cut	10,0	10,3	0,0	
	LCO	9,8	6,0	0,4	
	Slurry	6,8	7,0	0,0	
<b>Produções (m<sup>3</sup>/h)</b>	Gasolina + gás	273	284	0,0	
	Swing Cut	28	28	0,0	
	LCO	25	15	0,4	
	Slurry	16	16	0,0	
<b>Propriedades</b>	<b>Carga</b>	%wt Enxofre	0,5	0,4	0,2
		Densidade	0,920	0,912	0,0
	<b>Gasolina + Gás</b>	Densidade	0,6389	-	-
	<b>Swing Cut</b>	%wt Enxofre	0,5	0,4	0,2
		Densidade	0,924	0,927	0,0
		Nº de Cetano	19	19	0,0
	<b>LCO</b>	%wt Enxofre	0,9	0,8	0,1
		Densidade	0,984	0,990	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	1,9	1,964	0,0
	<b>Slurry</b>	%wt Enxofre	1,3	1,0	0,2
		Densidade	1,079	1,086	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	27	226	7,4

B4: Comparação dos resultados do modelo com a programação para o HC

		HC			
		Programação	Modelo	Erro Relativo	
<b>Rendimentos (% wt)</b>	Nafta Ligeira	7,1	12,3	0,7	
	Nafta Pesada	18,4	19,3	0,0	
	Petróleo	27,1	27,2	0,0	
	Gasóleo	41,1	34,2	0,2	
	UCO	1,4	2,3	0,7	
<b>Produções (m<sup>3</sup>/h)</b>	Nafta Ligeira	28	49	0,7	
	Nafta Pesada	65	66	0,0	
	Petróleo	90	88	0,0	
	Gasóleo	129	106	0,2	
	UCO	4	7	0,8	
<b>Propriedades</b>	<b>Carga</b>	%wt Enxofre	1,6	1,7	0,1
		Densidade	0,922	0,929	0,0
	<b>Nafta Ligeira</b>	Densidade	0,664	0,672	0,0
		Densidade	0,747	0,770	0,0
	<b>Nafta Pesada</b>	D86-T5%	>105	111	0,0
		Densidade	0,795	0,817	0,0
	<b>Petróleo</b>	Ponto de Inflamação (°C)	> 39	50	0,0
		Densidade	0,839	0,854	0,0
	<b>Gasóleo</b>	% Evaporação a 360 °C	>95	88	1,0
		Densidade	0,855	0,877	0,0
	<b>UCO</b>	Densidade	0,855	0,877	0,0

## Anexo C – Tabelas de comparação após calibração do modelo para o crude sweet

*C1: Comparação dos resultados do modelo após calibração com a programação para o FCC*

		FCC			
		Programação	Modelo	Erro Relativo	
<b>Rendimentos (% wt)</b>	Gasolina + Gás	70,2	71,6	0,0	
	Swing Cut	10,3	10,3	0,0	
	LCO	6,6	4,5	0,3	
	Slurry	6,6	8,2	0,2	
<b>Produções (m3/h)</b>	Gasolina + Gás	279	288	0,0	
	Swing Cut	28	28	0,0	
	LCO	17	12	0,3	
	Slurry	16	19	0,2	
<b>Propriedades</b>	<b>Carga</b>	%wt Enxofre	0,3	0,3	0,0
		Densidade	0,919	0,924	0,0
	<b>Gasolina</b>	Densidade	0,6448	-	-
	<b>Swing Cut</b>	%wt Enxofre	0,3	0,3	0,1
		Densidade	0,932	0,947	0,0
		Nº de Cetano	20	18	0,1
	<b>LCO</b>	%wt Enxofre	0,5	0,6	0,2
		Densidade	0,992	1,000	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	2	2	0,1
	<b>Slurry</b>	%wt Enxofre	0,7	0,7	0,0
		Densidade	1,082	1,088	0,0
		Viscosidade a 100 °C (cSt)	27	45	0,7

C2: Comparação dos resultados do modelo após calibração com a programação para o HC

		HC			
		Programação	Modelo	Erro Relativo	
<b>Rendimentos (% wt)</b>	Nafta Ligeira	7,2	9,7	0,3	
	Nafta Pesada	12,4	10,9	0,1	
	Petróleo	28,9	27,9	0,0	
	Gasóleo	44,8	44,4	0,0	
	UCO	2,3	2,3	0,0	
<b>Produções (m3/h)</b>	Nafta Ligeira	28	37	0,3	
	Nafta Pesada	43	37	0,1	
	Petróleo	94	91	0,0	
	Gasóleo	139	138	0,0	
	UCO	7	7	0,0	
<b>Propriedades</b>	<b>Carga</b>	%wt Enxofre	0,6	0,6	0,1
		Densidade	0,914	0,917	0,0
	<b>Nafta Ligeira</b>	Densidade	0,666	0,677	0,0
	<b>Nafta Pesada</b>	Densidade	0,7449	0,759	0,0
		D86-T5% (°C)	>105	105	-
	<b>Petróleo</b>	Densidade	0,797	0,804	0,0
		Ponto de Inflamação (°C)	>35/>39	41	-
	<b>Gasóleo</b>	Densidade	0,837	0,842	0,0
		% Evaporação a 360 °C	> 95	92	-
	<b>UCO</b>	Densidade	0,853	0,866	0,0

## Anexo D - Tabelas de comparação após calibração do modelo para o crude sour

D1: Comparação resultados do modelo após calibração com a programação para o HC

		HC			
		Programação	Modelo	Erro Relativo	
<b>Rendimentos (% wt)</b>	Nafta Ligeira	7,1	9,3	0,3	
	Nafta Pesada	18,4	15,3	0,2	
	Petróleo	27,1	27,0	0,0	
	Gasóleo	41,1	40,1	0,0	
	UCO	1,4	1,3	0,0	
<b>Produções (m<sup>3</sup>/h)</b>	Nafta Ligeira	28	36	0,3	
	Nafta Pesada	65	52	0,2	
	Petróleo	90	87	0,0	
	Gasóleo	129	125	0,0	
	UCO	4	4	0,0	
<b>Propriedades</b>	<b>Carga</b>	%wt Enxofre	1,6	1,7	0,1
		Densidade	0,922	0,929	0,0
	<b>Nafta Ligeira</b>	Densidade	0,664	0,685	0,0
	<b>Nafta Pesada</b>	Densidade	0,747	0,773	0,0
		D86-T5%	>105	107	0,0
	<b>Petróleo</b>	Densidade	0,795	0,820	0,0
		Ponto de Inflamação (°C)	> 39	42	0,0
	<b>Gasóleo</b>	Densidade	0,839	0,849	0,0
		% Evaporação a 360 °C	>95	98	0,0
	<b>UCO</b>	Densidade	0,855	0,875	0,0

## Anexo E – Retas de Consumo

*E1: Retas de consumo energético*

	Retas de Consumo	
	Declive (kg GNE/ton carga)	Ordenada (kg GNE/hora de funcionamento)
CC	9,05	8227,64
DeiC4	31,00	129,20
PP	27,20	3400,00
FCC	25,40	6200,00
HT	0,50	1900,00
Alquilação	38,40	1700,00
VB	5,10	58,30
HD	8,97	700,00
HG	2,33	1541,00
HV	6,60	357,70
VV (Vácuo 2)	7,40	725,00
CV (Vácuo 1)	2,20	2037,10
HC	15,90	2000,00
SC	0,25	-335,70
HR	726,60	2850,00
HI	232,20	1550,00
U e O	-	11170,63

## Anexo F – Preços incluídos nos modelos (dezembro de 2019 e agosto de 2020)

Tabela não publicada por motivos de confidencialidade.

## Anexo G – Dados da Tecnologia SSOT

F1: Carga de cada estágio e respetivo LHSV para o HC com a tecnologia SSOT

	Situação atual	SSOT com 58 000 barris por dia
Alimentação do 1º Estágio (m³/h)	300	252
Alimentação do 2º Estágio (m³/h)	250	132
LHSV do 1º Estágio (h <sup>-1</sup> )	0,86	0,67
LHSV do 2º Estágio (h <sup>-1</sup> )	1,26	0,67

F2: Rendimentos do HC com a configuração atual e com a configuração SSOT

Rendimentos (% mássica)	Situação atual	SSOT com 58 000 barris por dia	Δ
H <sub>2</sub> S	1,59	1,59	0,00
NH <sub>3</sub>	0,16	0,16	0,00
C1	0,63	1,15	-0,52
C2	0,47	0,85	-0,38
C3	0,86	1,10	-0,24
iC4	1,40	0,95	0,45
nC4	0,95	0,75	0,20
Nafta Ligeira (C5-82 °C)	5,97	4,48	1,49
Nafta Pesada (82-160 °C)	17,62	13,13	4,49
Querosene (160-220 °C)	18,72	13,90	4,82
Gasóleo (220-371 °C)	53,53	37,48	16,05
UCO (+371 °C)	0,92	27,32	-26,40
<b>Total</b>	<b>102,82</b>	<b>102,86</b>	<b>-0,04</b>

F3: Parâmetros do HC com a configuração atual e configuração SSOT

		Situação Atual	SSOT	Δ
Carga	m³/h	285	384	99
	bpd	43024	57969	14945
	Densidade	0,933	0,933	0
	MT/dia	6382	8599	2217
	Conversão, wt%	99,1	72,7	-26
	H <sub>2</sub> Consumido, wt%	2,82	2,86	0
	H <sub>2</sub> Consumido, MT/dia	180	246	66

## Anexo H – Resultados do caso: FCC com slurry na carga e corte de HCO

G1: Rendimentos e produções no FCC para o caso: FCC com slurry na carga e corte de HCO

FCC			
		Caso Base	Com Alterações
Rendimento (% em massa)	Fuel gas	6,1	7,0
	Propileno	6,3	5,5
	Gasolina	48,2	43,9
	Swing Cut	10,2	11,2
	LCO	4,4	2,1
	Slurry	8,0	8,7
	Coque	7,1	7,1
Produção (ton/h)	Fuel gas	15,7	18,2
	Propileno	16,2	14,3
	Gasolina	123,5	113,8
	Swing Cut	26,1	29,0
	LCO	11,3	5,5
	Slurry	20,6	22,7
	Coque	18,1	18,4

G2: Rendimentos e produções no FCC para o caso: FCC com slurry na carga e corte de HCO

HC			
		Caso Base	com Alterações
Rendimento (% em massa)	H <sub>2</sub> S	0,2	0,2
	Fuel gas	0,8	0,7
	LPG	2,9	2,9
	Nafta Ligeira	7,7	7,4
	Nafta Pesada	13,2	12,7
	Querosene	28,4	28,6
	Gasóleo	43,9	44,8
	UCO	4,0	3,9
Produção (ton/h)	H <sub>2</sub> S	0,6	0,5
	Fuel gas	2,0	1,9
	LPG	7,7	7,5
	Nafta Ligeira	19,9	19,3
	Nafta Pesada	34,3	33,2
	Querosene	73,9	74,8
	Gasóleo	114,2	117,2
	UCO	10,3	10,2