

Simulação de Unidades de *Reforming* Catalítico e criação de vectores para alimentar o Modelo de Programação Linear da Galp Energia

Teresa Romano de Castro Torres

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores: Prof. Doutor Sebastião Manuel Tavares da Silva Alves

Eng.^a Cristina Maria Diamantino Ângelo

Júri

Presidente: Prof.^a Maria Filipa Gomes Ribeiro

Orientador: Eng.^a Cristina Maria Diamantino Ângelo

Vogal: Prof.^a Ana Maria de Figueiredo Brites Alves

Novembro de 2015

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais, Lúdia e Jorge, sem eles nada disto seria possível.

Em segundo lugar aos meus orientadores, Eng^a Cristina Ângelo e Professor Sebastião Alves, pelo acompanhamento e ajuda ao longo destes meses de trabalho. Agradeço também a toda a equipa da DTR pelo acolhimento que me deram na Galp e por toda a ajuda e bom ambiente que me proporcionaram durante o tempo que lá passei.

Por último e não menos importante ao Fábio Almeida, por me apoiares durante todo este tempo e sempre e por me dares força quando ela faltava. E também por toda a ajuda na revisão do trabalho.

Obrigada a todos e até breve,

Teresa Torres

Resumo

Na actualidade industrial, onde os mercados se apresentam cada vez mais competitivos, torna-se essencial a utilização de ferramentas de estudo e optimização de processos.

O presente trabalho consistiu na construção de Modelos de Simulação rigorosos para as Unidades de *Reforming* Catalítico da Galp Energia, recorrendo ao *software* de simulação de processos petrolíferos Petro-SIM™. Assim foram desenvolvidos dois modelos, um para a unidade de *Platforming* da Refinaria de Sines (PP) e o segundo para a unidade de *Platforming* da Refinaria de Matosinhos (Un.3300).

Verificou-se que o modelo da unidade de Sines se aproxima de forma quase perfeita à realidade, sendo capaz de dar uma boa resposta para cargas com características diferentes e para diferentes condições operatórias, introduzindo assim uma grande melhoria face ao modelo actualmente utilizado pela Galp Energia.

Já para a Un.3300 a obtenção de uma boa calibração para o modelo foi mais desafiante, já que esta unidade opera a condições muito específicas que não permitem grandes oscilações, no entanto o modelo construído aproxima-se bastante bem dos valores reais.

Por fim a construção de vectores em Delta-Base permitiu estabelecer uma relação linear entre as características da alimentação e dos produtos, analisando a influência que uma pequena variação numa propriedade da alimentação (Delta) tem nas variáveis de saída. De forma a avaliar o posterior resultado da base e deltas no Modelo de Programação Linear (PL), foi construído em Excel um modelo de representação linear (MRL) no qual é possível calcular os rendimentos e propriedades dos produtos de forma mais simples.

Palavras-Chave: *Reforming* Catalítico, *Platforming*™, CCR, Simulação de Processos, Petro-SIM™, Delta-Base.

Imagem de capa: Processo CCR *Platforming*™ da UOP^[23]

Abstract

Nowadays, the industry markets competitiveness is growing very fast, so the need of using tools that allow the study and optimization of chemical processes is of the utmost importance.

This work is focused on the construction of rigorous models for the Catalytic Reforming Units of Galp Energia using the process simulation software Petro-SIM™. So, two models were developed, one for Sines CCR (Continuous Catalytic Regeneration Reformer) (PP), and the other for Matosinhos CCR (Un.3300). This models use a very basic template has a starting point, provided by the software company.

The PP model presents results very close to the reality, providing results for feedstocks with different characteristics and for different working conditions of the unit, becoming a better tool than the model nowadays used by Galp Energia.

As for the Unit 3300, the construction of the model was far more challenging as this unit operates in more restrict conditions. Nevertheless the new model approaches reality in a very satisfactory way.

At last, the construction of Base-Delta vectors allows the creation of a linear match between feed properties and products, as the result of an analysis on the effect that a small variation in feed properties (Delta) has on the products. To evaluate an afterword performance of the base and deltas in the Linear Programming Model of Galp Energia (PL), a simpler Excel model was developed in order to compare the linear results with the reality.

Keywords: Catalytic Reforming, Platforming™, CCR, Process Simulation, Petro-SIM™, Base-Delta.

Cover image: UOP CCR Platforming™ Process^[23]

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Índice	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	x
Lista de Abreviaturas	xi
1. Introdução	1
1.1. Objectivos e Estrutura do trabalho	1
2. Enquadramento	2
2.1. O Processo de Refinação	2
2.1.1. Aparelho Refinador da Galp Energia	3
2.1.1.1. Refinaria de Sines	3
2.1.1.2. Refinaria de Matosinhos	4
2.2. <i>Reforming</i> Catalítico	4
2.2.1. Descrição Geral do Processo	5
2.2.2. Reacções Químicas do <i>Platforming</i>	6
2.2.2.1. Desidrogenação de Naftenos a Aromáticos	6
2.2.2.2. Ciclização de n-Parafinas a Aromáticos	6
2.2.2.3. Hydrocracking	7
2.2.2.4. Isomerização	8
2.2.2.5. Dessulfuração	8
2.2.3. Catalisador	8
2.2.3.1. Descrição	8
2.2.3.2. Protecção	9
2.2.3.2.1. Danos por deposição de coque:	9
2.2.3.2.2. Danos por contaminantes contidos na carga:	9
2.2.3.3. Enxofre	10
2.2.3.4. Injecção de água e cloro	10
3. Unidades de <i>Platforming</i> da Galp Energia	11
3.1. Unidades de CCR <i>Platforming</i> das Refinarias de Sines e Matosinhos	11
3.1.1. Propriedades da Alimentação	12
3.1.2. Propriedades dos produtos	12
3.1.3. Descrição da Unidade de CCR <i>Platforming</i>	12
3.1.4. Variáveis de Operação	13
3.1.4.1. Pressão dos Reactores	13
3.1.4.2. Temperatura dos Reactores	13
3.1.4.3. Velocidade Espacial	14
3.1.4.4. Razão molar Hidrogénio/Hidrocarbonetos	15
3.1.4.5. Propriedades da alimentação	15
3.2. Unidade Semi-regenerativa da Refinaria de Matosinhos	15
3.2.1.1. Descrição Geral do Processo	15
3.2.1.2. Variáveis de Operação	16
3.2.1.2.1. Temperatura	16
3.2.1.2.2. Pressão	16
3.2.1.2.3. Razão hidrogénio/hidrocarbonetos	16
3.2.1.2.4. Velocidade espacial	16
4. Modelação das Unidades de <i>Reforming</i> Catalítico da Galp Energia	17
4.1. <i>Platforming</i> de Sines	18
4.1.1. Calibração do Modelo	18
4.1.1.1. Reconciliar o Balanço de Massa	20
4.1.1.2. Validação dos dados	20
4.1.1.3. Calibração	20
4.1.1.4. Dias de Calibração	22
4.1.2. Modo de Previsão	24
4.1.3. Selecção da melhor Calibração	24
4.1.3.1. RON	25
4.1.3.2. WAIT	27

4.1.3.3.	Rendimentos.....	27
4.1.3.3.1.	Reformado	27
4.1.3.3.2.	Benzeno	28
4.1.3.3.3.	Tolueno	28
4.1.3.3.4.	Xilenos e Etilbenzeno.....	28
4.1.3.3.5.	Hidrogénio.....	29
4.1.3.4.	Tensão de Vapor	29
4.1.3.5.	Densidade do Reformado	30
4.1.3.6.	Determinação do melhor conjunto de Factores de Calibração	30
4.1.4.	Previsão com novos dados.....	35
4.1.5.	Média dos Factores de Calibração	36
4.2.	Unidade 3300 de Matosinhos	38
4.2.1.	Calibração do Modelo.....	38
4.2.1.1.	Calibração.....	39
4.2.1.2.	Dias de Calibração.....	40
4.2.2.	Modo de Previsão.....	43
4.2.3.	Seleção da Melhor Calibração	43
4.2.3.1.	RON.....	43
4.2.3.2.	WAIT	45
4.2.3.3.	Rendimentos.....	45
4.2.3.3.1.	Reformado	45
4.2.3.3.2.	Benzeno	46
4.2.3.3.3.	Tolueno	46
4.2.3.3.4.	Xilenos e Etilbenzeno.....	46
4.2.3.3.5.	Hidrogénio.....	47
4.2.3.4.	Tensão de Vapor	47
4.2.3.5.	Densidade do Reformado	48
4.2.3.6.	Determinação do melhor conjunto de Factores de Calibração	48
5.	Análise de Desempenho da Unidade Usando o Modelo	53
5.1.	Unidade de <i>Platforming</i> de Sines	53
5.1.1.	Caudal da Alimentação.....	53
5.1.2.	Severidade da Unidade	54
5.1.3.	Conteúdo total de Aromáticos	56
5.1.4.	Conteúdo total de Naftenos	57
6.	Modelo de Programação Linear	59
6.1.	Modelo de Representação Linear em Delta-Base: Fundamentos	60
6.2.	Reconfiguração do Modelo Petro-SIM™	61
6.2.1.	Manipulação da corrente de alimentação	61
6.3.	Construção do <i>template</i> delta-base a partir da LPU	62
6.3.1.	Variáveis Manipuladas.....	63
6.3.2.	Variáveis Observadas.....	63
6.3.3.	Construção da Estrutura do LPU.....	64
6.4.	Construção do Modelo de Representação Linear (MRL).....	67
6.4.1.	Exemplo do cálculo de uma propriedade pelo Modelo Linear	67
6.5.	Análise de Resultados.....	69
6.5.1.	Unidade de CCR de Sines.....	69
6.5.2.	Unidade de CCR de Matosinhos	71
7.	Discussão de Resultados e Conclusões.....	74
	Bibliografia.....	76
	Anexos	78

Índice de Figuras

Figura 1 – O Processo de Refinação – Do crude aos produtos finais	2
Figura 2 – Esquema simplificado do processo CCR <i>Platforming</i> da UOP	5
Figura 3 – Reacção de Desidrogenação de Naftenos a Aromáticos	6
Figura 4 – Reacção de Ciclização de n-Parafinas a Aromáticos	7
Figura 5 – Reacção de <i>Hydrocracking</i>	7
Figura 6 – Esquema simplificado do processo CCR <i>Platforming</i> da UOP	13
Figura 7 – Perfil de Temperatura ao longo dos reactores em função da fracção de catalisador	14
Figura 8 – Modos de funcionamento do Petro-SIM™: Calibração e Previsão.....	18
Figura 9 – Configuração da unidade no Modelo de Simulação. PP de Sines	18
Figura 10 – Configuração das operações unitárias do modelo. PP de Sines.....	19
Figura 11 – PFD da simulação da Unidade de <i>Platforming</i> da Refinaria de Sines.....	19
Figura 12 – Calibração: <i>Autotune Setup</i>	21
Figura 13 – Opção <i>Calibrate against mass flows</i>	24
Figura 14 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: RON do Reformado	26
Figura 15 – Comparação entre o RON à saída do <i>Reformer</i> e da Desbutanizadora para cada dia de dados.....	26
Figura 16 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: WAIT	27
Figura 17 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Reformado	27
Figura 18 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Benzeno	28
Figura 19 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Tolueno	28
Figura 20 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno.....	28
Figura 21 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Hidrogénio	29
Figura 22 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Tensão de Vapor do Reformado.....	29
Figura 23 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Densidade do Reformado.....	30
Figura 24 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: WAIT	33
Figura 25 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Rendimento em Hidrogénio	33
Figura 26 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Rendimento em Reformado	33
Figura 27 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Rendimento em Benzeno	33
Figura 28 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Rendimento em Tolueno.....	34
Figura 29 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno	34
Figura 30 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Tensão de Vapor do Reformado.....	34
Figura 31 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Densidade do Reformado	34
Figura 32 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: WAIT	35
Figura 33 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Rendimento em Reformado.....	35
Figura 34 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Rendimento em Benzeno	35
Figura 35 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Rendimento em Tolueno	35
Figura 36 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno.....	36
Figura 37 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Densidade do Reformado	36
Figura 38 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Tensão de Vapor	36
Figura 39 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: WAIT	37

Figura 40 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Rendimento em Hidrogénio.....	37
Figura 41 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Rendimento em Reformado.....	37
Figura 42 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Rendimento em Benzeno.....	37
Figura 43 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Rendimento em Tolueno.....	37
Figura 44 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Rendimento em Xilenos + Etilbenzeno.....	37
Figura 45 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Tensão de Vapor do Reformado.....	38
Figura 46 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Densidade do Reformado.....	38
Figura 47 – Configuração das operações unitárias do modelo. Un. 3300 de Matosinhos.....	39
Figura 48 – PFD da simulação da Unidade 3300 da Refinaria de Matosinhos.....	39
Figura 49 – Novo PFD da simulação da Un. 3300 da Refinaria de Matosinhos.....	40
Figura 50 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: RON do Reformado.....	44
Figura 51 – Comparação entre RON após o <i>Reformer</i> e após a Desbutanizadora: Dados de Calibração.....	44
Figura 52 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: WAIT.....	45
Figura 53 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Reformado.....	45
Figura 54 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Benzeno.....	46
Figura 55 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Tolueno.....	46
Figura 56 – Previsão para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno.....	46
Figura 57 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Hidrogénio.....	47
Figura 58 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Tensão de Vapor do Reformado.....	47
Figura 59 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Densidade do Reformado.....	48
Figura 60 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: WAIT.....	51
Figura 61 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Rendimento em Hidrogénio.....	51
Figura 62 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Rendimento em Reformado.....	51
Figura 63 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Rendimento em Benzeno.....	51
Figura 64 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Rendimento em Tolueno.....	52
Figura 65 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno.....	52
Figura 66 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Tensão de Vapor do Reformado.....	52
Figura 67 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Densidade do Reformado.....	52
Figura 68 – Rendimento em Reformado vs. % Caudal nominal.....	53
Figura 69 – Rendimento em Benzeno vs. % Caudal nominal.....	53
Figura 70 – Rendimento em Tolueno vs. % Caudal nominal.....	54
Figura 71 – Rendimento em Xilenos + Eb vs. % Caudal nominal.....	54
Figura 72 – Rendimento em Hidrogénio vs. % Caudal nominal.....	54
Figura 73 – WAIT vs. % Caudal nominal.....	54
Figura 74 – Rendimento em Reformado vs. RON.....	55
Figura 75 – Rendimento em Benzeno vs. RON.....	55
Figura 76 – Rendimento em Tolueno vs. RON.....	55
Figura 77 – Rendimento em Xilenos + Eb vs. RON.....	55
Figura 78 – Rendimento em Hidrogénio vs. RON.....	55
Figura 79 – WAIT vs. RON.....	55

Figura 80 – Rendimento em Reformado vs. Total de Aromáticos na Nafta.....	56
Figura 81 – Rendimento em Benzeno vs. Total de Aromáticos na Nafta	56
Figura 82 – Rendimento em Tolueno vs. Total de Aromáticos na Nafta	56
Figura 83 – Rendimento em Xilenos + Eb vs. Total de Aromáticos na Nafta	56
Figura 84 – Rendimento em Hidrogénio vs. Total de Aromáticos na Nafta	57
Figura 85 – WAIT vs. Total de Aromáticos na Nafta	57
Figura 86 – Rendimento em Reformado vs. Total de Naftenos na Nafta	57
Figura 87 – Rendimento em Benzeno vs. total de Naftenos na Nafta	57
Figura 88 – Rendimento em Tolueno vs. Total de Naftenos na Nafta	58
Figura 89 – Rendimento em Xilenos + Eb vs. Total de Naftenos na Nafta.....	58
Figura 90 – Rendimento em Hidrogénio vs. Total de Naftenos na Nafta	58
Figura 91 - WAIT vs. Total de Naftenos na Nafta.....	58
Figura 92 – Esquema que traduz o ciclo de planeamento com base em modelos computacionais.....	59
Figura 93 – Construção da nova alimentação para o moledo	62
Figura 94 – Bases discretas	64
Figura 95 – Análise de Sensibilidade ao conteúdo em C7 Nafténicos na carga: Impacto na previsão do Rendimento em C8 Aromáticos.....	64
Figura 96 – Análise de Sensibilidade ao conteúdo em C9 Nafténicos na carga: Impacto na previsão do Rendimento em C8 Aromáticos.....	65
Figura 97 – Deltas aplicados nas variáveis da base	65
Figura 98 – Matriz delta-base: Parâmetros para a construção do modelo linear	66
Figura 99 – Comparação PL vs. Real: Rendimento em Reformado.....	70
Figura 100 – Comparação PL vs. Real: Rendimento em LPG	70
Figura 101 – Comparação PL vs. Real: Tensão de Vapor do Reformado.....	70
Figura 102 – Comparação PL vs. Real: Conteúdo em Benzeno no Reformado	70
Figura 103 – Comparação PL vs. Real: Rendimento em Tolueno	70
Figura 104 – Comparação PL vs. Real: Rendimento em Xilenos + Etilbenzeno	70
Figura 105 – Comparação PL vs. Real: Rendimento em Reformado.....	71
Figura 106 – Comparação PL vs. Real: Rendimento em LPG	71
Figura 107 – Comparação PL vs. Real: Tensão de Vapor do Reformado.....	71
Figura 108 – Comparação PL vs. Real: Rendimento em Tolueno	71
Figura 109 – Comparação PL vs. Real: Conteúdo em Benzeno no Reformado	72
Figura 110 – Comparação PL vs. Real: Rendimento em Xilenos + Etilbenzeno.....	72

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Condições de promoção das reacções do <i>Platforming</i> em termos da função do catalisador, temperatura e pressão	9
Tabela 2 – Parâmetros do <i>Autotune</i> ajustados em cada dia para a Unidade de Sines.....	23
Tabela 3 – Erros relativos para cada caso de Previsão e Valor da função objectivo para cada dia de calibração.....	32
Tabela 4 – Parâmetros calibrados em cada dia. Un. 3300 de Matosinhos	42
Tabela 5 – Erros relativos para cada caso de Previsão e Valor da função objectivo para cada dia de calibração.....	50
Tabela 6 – Valores Reais da Unidade para as propriedades analisadas	53
Tabela 7 – Propriedades da carga para previsão de propriedades pelo Modelo Linear	68
Tabela 8 – Parâmetros do Modelo Linear: Base, Delta vectores e Deltas de impacto para o Rendimento em Reformado.....	68
Tabela 9 – Exemplo de Previsão de Propriedades pelo Modelo Linear para uma carga.	69

Lista de Abreviaturas

BFW – *Boiler Feedwater* – Água da Caldeira

BTX – Benzeno, Tolueno e Xilenos

CCR – *Continuous Catalyst Regeneration*

Eb – Etilbenzeno

GPL – Gás de Petróleo Liquefeito

Hc - Hidrocarbonetos

I.O. – Índice de Octano

KBC – *KBC Advanced Technologies*

kbopd – *Thousand barrels of oil per day* – Mil barris por dia

LHSV – *Liquid Hourly Space Velocity* – Velocidade Espacial

LPG – *Liquefied Petroleum Gas*

Mcp – Metilciclopentano

MRL – Modelo de Representação Linear

PFD – *Process Flow Diagram* – Diagrama de Processo

PI – Ponto Inicial da Destilação

PL – Modelo de Programação Linear

PONA – Parafinas, Olefinas, Aromáticos e Naftenos

PP – Unidade de *Platforming* de Sines

RON – *Research Octane Number*

RVP – *Reid Vapour Pressure* – Tensão de Vapor

SR – *Straight Run*

SR – *Reformer Semi-Regenerativo*

UOP – *Universal Oil Products*

WAIT – *Weighted Average Inlet Temperature* – Temperatura Média de Entrada

%wt – *Weight percent* – Percentagem mássica

(Página em branco)

1. Introdução

No mundo actual em que a competitividade dos mercados é cada vez maior, a importância da utilização de ferramentas que permitam otimizar ao máximo os ganhos das empresas é extrema. No caso particular de uma empresa na indústria petrolífera, onde a matéria-prima primária (o crude) apresenta características tão diferentes dependendo de onde é extraído, a criação de modelos computacionais que permitam a previsão do tratamento que é possível realizar para um certo tipo de crude torna-se indispensável para a optimização das movimentações da empresa no mercado.

As unidades de *Reforming* Catalítico têm como principal função produzir, a partir de Naftas Pesadas, gasolinas de elevado I.O. (Índice de Octano) serão componentes de excelência da gasolina disponibilizada nos mercados. Estas unidades são também uma das principais fontes de hidrogénio gasoso das refinarias, que é essencial ao funcionamento de diversas unidades. Daí a importância da existência de um modelo rigoroso para os *Reformings* de modo a poder prever qual o tratamento que é possível efectuar à Nafta proveniente de um determinado crude e qual o ganho de hidrogénio que irá ser possível obter.

1.1. Objectivos e Estrutura do trabalho

O presente trabalho foi realizado no âmbito de um Estágio Curricular de 6 meses, com a finalidade da escrita de uma Dissertação de Mestrado conferente do Grau de Engenharia Química.

O trabalho centrou-se na construção de Modelos de Simulação rigorosos para as Unidades de Reformação Catalítica da empresa Galp Energia, antecidos de um estudo aprofundado sobre a finalidade e funcionamento destas unidades, com uma pequena introdução à indústria da refinação de petróleo. Após a construção dos modelos rigorosos, foi objectivo a construção de vectores em delta-base, de modo a linearizar a informação complexa dos modelos, para que possa ser introduzida no Modelo de Programação Linear da Galp Energia.

Após uma introdução (Capítulo 1), o trabalho em si começa no Capítulo 2 com uma breve introdução ao mundo da refinação de petróleo, convergindo para a situação particular da Galp Energia, onde se descreve como se encontra estruturado o seu aparelho refinador. A segunda parte deste capítulo apresenta um pequeno resumo do que é a unidade de *Reforming* Catalítico, referindo os seus principais objectivos e dando ênfase às características e funcionamento deste tipo de unidades. O capítulo 3 apresenta a situação específica da Galp Energia, falando um pouco de cada uma das 3 unidades de *Reforming* da empresa. O quarto Capítulo descreve como foi construído o Modelo de Simulação para as unidades estudadas, apresentando os principais resultados e conclusões para as unidades de Sines e Matosinhos. No capítulo 5 apresenta-se uma Análise de Sensibilidade realizada ao modelo construído para unidade de Sines, estudando o impacto que as principais variáveis do processo têm na unidade. O capítulo 6 dá conta da parte final do trabalho que consistiu na construção de vectores lineares, contendo informação dos modelos construídos, com o objectivo de alimentar o Modelo de Programação Linear da Galp Energia, que consiste numa ferramenta de optimização de margem económica do negócio de Refinação. Por fim, no último capítulo apresentam-se as principais conclusões do trabalho realizado e algumas perspectivas futuras.

2. Enquadramento

2.1. O Processo de Refinação

O petróleo bruto é composto por diversos tipos de hidrocarbonetos. A refinação do petróleo é um processo que tira partido das diferentes volatilidades e temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos para os separar, dando origem a produtos intermédios e finais.

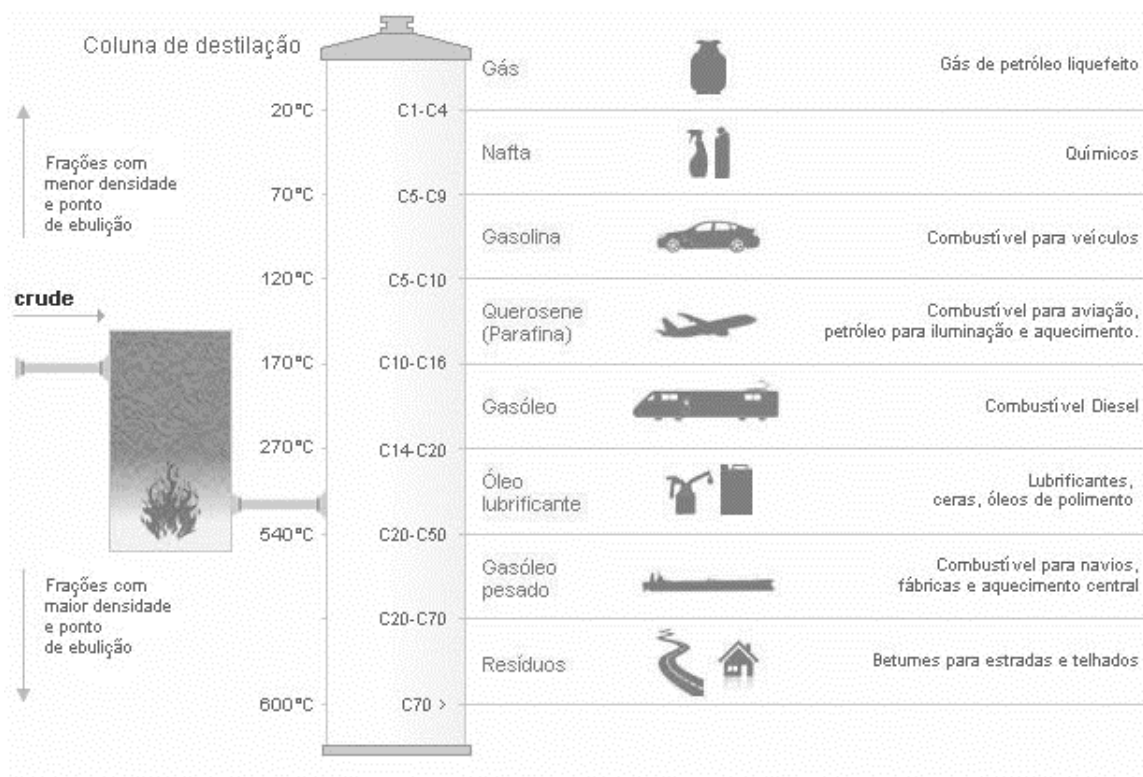


Figura 1 – O Processo de Refinação – Do crude aos produtos finais^[1]

Este processo pode facilmente ser descrito em 4 estágios principais:

- Separação física dos hidrocarbonetos por destilação (Figura 1);
- Purificação de produtos intermédios em unidades de pré-tratamento;
- Processamento químico das fracções de menor valor resultando em produtos mais leves (por exemplo tratamento dos resíduos de vácuo e atmosférico em unidades de *cracking* para produção de fracções mais leves de maior valor);
- Tratamento e mistura de produtos intermédios para integração em produtos finais.

A destilação fraccionada é o ponto de partida para o processo de refinação do petróleo.

Posteriormente as fracções obtidas sofrem diversos tratamentos de purificação e mistura, até se obter os vários produtos finais pretendidos.

O objectivo deste processo está em maximizar o valor acrescentado das matérias nele processadas. Nas refinarias mais simples apenas se tem a destilação do crude, enquanto as mais complexas também realizam as outras três etapas. ^[1]

2.1.1. Aparelho Refinador da Galp Energia

A Galp Energia processa matéria-prima em duas refinarias, Matosinhos e Sines, e distribui produtos refinados, predominantemente na Península Ibérica mas também em África, exportando para diversos países da Europa e da América do Norte.

O petróleo bruto processado nas suas refinarias é maioritariamente adquirido a diferentes fornecedores. O seu sistema refinador complexo e integrado, que compreende estas duas refinarias, possui uma capacidade de refinação total de 330 mil barris de petróleo bruto por dia, cerca de 20% da capacidade de refinação Ibérica. ^[2]

Ambas as refinarias são geridas de forma integrada e com o objectivo de maximizar a margem de refinação da Empresa. As características de cada refinaria permitem uma integração da produção equilibrada e com predomínio dos destilados médios, como o gasóleo, e da gasolina.

Atenta às necessidades futuras dos seus clientes, a Galp Energia executou vários projectos de conversão das suas refinarias, determinantes para assegurar a competitividade da Empresa a médio e longo prazo, dos quais é exemplo o último projecto de introdução de uma unidade de *Hydrocracking* na Refinaria de Sines, o qual iniciou a sua fase de produção no início de 2013.

A Galp Energia dispõe então de um sistema refinador moderno, com um elevado nível de complexidade, e completamente integrado entre si. Trata-se pois do início de uma nova era na actividade de refinação, com uma operação mais eficiente, fiável e rentável. ^[3]

2.1.1.1. Refinaria de Sines

A Refinaria de Sines é uma refinaria complexa, do tipo *hydrocracking*^{[17],[24]}, que iniciou a sua laboração em 1978. Com uma capacidade actual de destilação de aproximadamente 220 mil barris por dia (kbopd), é a principal refinaria de Portugal, sendo responsável por aproximadamente 70% do total da capacidade de refinação.

É também uma das maiores refinarias da Península Ibérica, tendo uma localização privilegiada tanto para aprovisionamento do crude, como para a exportação de produtos, já que se encontra estrategicamente colocada perto do Porto de Sines, na mais movimentada rota mundial de petroleiros. ^{[3],[5]}

A refinaria compreende 34 unidades processuais divididas pelas seguintes instalações:

- Fabricação I
- Fabricação II
- Fabricação III
- Fábrica de Utilidades
- Central de cogeração
- Outras Unidades
 - Chaminé da Refinaria de Sines
 - Salas de Controlo

A refinaria de Sines dispõe de uma configuração processual que permite tanto a elevada produção de gasolinas dispondo, para isso, de uma unidade de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), como a

maximização da produção de gasóleos, através da sua mais recente unidade *Hydrocracker*, que iniciou produção em Janeiro de 2013.^{[4],[5]}

Em Anexo (Anexo I) é possível consultar o diagrama geral simplificado da Refinaria de Sines.^[16]

2.1.1.2. Refinaria de Matosinhos

A refinaria de Matosinhos, localizada na costa noroeste de Portugal, iniciou a sua actividade em 1969, tendo actualmente uma capacidade anual de destilação de aproximadamente 110 Mil barris por dia (kbopd). Esta é uma refinaria mais simples que a anterior, sendo do tipo *hydroskimming*^{[17],[24]}, encontrando-se igualmente situadas no complexo uma fábrica de aromáticos, uma fábrica de óleos base e uma fábrica de lubrificantes.^{[3],[15],[16]}

É uma refinaria de especialidades, com uma produção de grande variedade de derivados e produtos aromáticos, importantes matérias-primas para a indústria química e petroquímica.

Esta refinaria encontra-se dividida em 4 Fábricas de produtos, mais uma fábrica de utilidades, interligadas entre si, sendo estas:^{[15],[16]}

- Fábrica de Combustíveis
- Fábrica de Lubrificantes
- Fábrica de Aromáticos e Solventes
- Fábrica de Óleos Base
- Fábrica de Utilidades

Em Anexo (Anexo II) é possível consultar os diagramas das diversas fábricas da Refinaria de Matosinhos e perceber as interligações que têm entre si.^[19]

2.2. Reforming Catalítico

A Unidade de *Reforming* Catalítico é utilizada para converter as moléculas presentes na nafta em reformados com maior índice de octano (I.O.)¹. O seu principal produto é o reformado que tem um maior conteúdo em aromáticos e hidrocarbonetos cíclicos. Um importante produto secundário do *Reforming* é o H₂ libertado durante a reacção catalítica que pode ser usado nas unidades de hidrotratamento e *hydrocracking*.^[7]

Consiste num processo químico utilizado para converter naftas pesadas, que tipicamente têm um I.O. baixo, em produtos líquidos de elevado I.O. (reformados) que serão componentes da gasolina. Basicamente, o processo rearranja ou reestrutura as moléculas de hidrocarbonetos da nafta, bem como quebra algumas delas em moléculas menores. O efeito global traduz-se na produção de um reformado contendo hidrocarbonetos com estruturas mais complexas que por sua vez têm um I.O. mais elevado. No processo ocorre a separação de átomos de hidrogénio das moléculas dos hidrocarbonetos, produzindo quantidades significativas de hidrogénio gasoso que poderá ser utilizado noutras unidades. Outros produtos secundários são pequenas quantidades de metano, etano, propano, e butanos.^[8]

¹ I.O. – Índice de Octano: É uma medida de comparação entre a resistência à auto-ignição de uma gasolina e uma mistura de referência de Hc a que corresponde um dado I.O.. Os Hidrocarbonetos usualmente usados como referência são o n-heptano: I.O. = 0 e o iso-octano (2,2,4 –trimetilpentano): I.O. = 100^[21]

Os *Reformers* mais recentes são chamados de *Continuous Catalyst Regeneration Reformer (CCR)* e são caracterizados pela regeneração em contínuo *in-situ* de parte do catalisador e adição contínua do catalisador regenerado aos reactores onde ocorre a operação, existindo também unidades Semi-regenerativas, onde para se dar a regeneração do catalisador é necessário parar a unidade.

2.2.1. Descrição Geral do Processo

O presente trabalho centrou-se em unidades de *Reforming* que utilizam a tecnologia licenciada pela UOP (*Universal Oil Products*), denominada pela própria de *Platforming™*.

A Figura 2 demonstra de forma simplificada o processo de uma unidade de CCR *Platforming*.

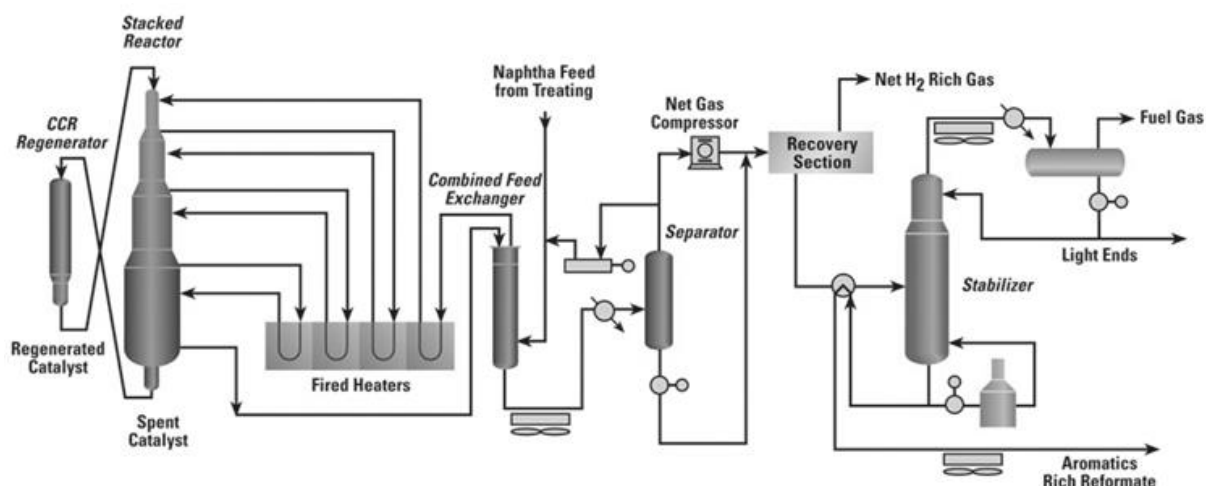


Figura 2 – Esquema simplificado do processo CCR *Platforming* da UOP^[23]

A alimentação líquida – nafta pesada proveniente do *splitter* de naftas (separa a nafta obtida no fracionamento na coluna de destilação atmosférica em leve e pesada) – é bombada até à pressão de reacção (7 a 9 bar) e é misturada com uma corrente reciclada gasosa, rica em hidrogénio. A mistura gás-líquido resultante é pré-aquecida num permutador de calor integrado com o efluente do último reactor, sendo depois totalmente vaporizada e aquecida até à temperatura de reacção (495 a 520 °C) na primeira secção da fornalha. À medida que os reagentes vaporizados passam ao longo do leito de catalisador no reactor, a reacção principal que ocorre é a desidrogenação de naftenos a aromáticos.

Devido à elevada endotermicidade da reacção verifica-se uma descida de temperatura entre a entrada e a saída do reactor. De modo a manter a temperatura requerida e o rendimento da reacção, a corrente efluente é reaquecida numa segunda secção da fornalha antes de entrar no segundo reactor. Há novamente uma descida de temperatura, sendo o efluente novamente aquecido antes de entrar no terceiro reactor e o mesmo para o quarto reactor. À medida que as correntes passam pelos reactores, os rendimentos das reacções diminuem, como tal estes vão sendo mais largos aumentando também a quantidade de catalisador presente em cada um. Do mesmo modo, a quantidade de reaquecimento necessário entre reactores também vai sendo menor, pelo que as secções da fornalha vão sendo menores.

Os produtos da reacção do último reactor são parcialmente arrefecidos num permutador de calor onde a alimentação do primeiro reactor é aquecida (integração energética), passando depois por um aero-arrefecedor, antes de entrar no separador de gás.

A maior parte do gás rico em hidrogénio proveniente do separador retorna ao ciclo de compressão e o restante é encaminhado para uso noutras unidades da refinaria que consomem hidrogénio.

O líquido proveniente do separador é encaminhado para uma coluna de fraccionamento comumente designada por estabilizadora ou Desbutanizadora. O gás produzido no topo é composto pelos produtos secundários, metano, etano, propano e butano, produtos das reacções de *hydrocracking*, podendo também conter pequenas quantidades de hidrogénio. Este gás é encaminhado para a unidade central de processamento de gás da refinaria para remoção e recuperação do propano e do butano. O resíduo desta recuperação entra para o sistema de fuel gás da refinaria.

O produto base da estabilizadora é então o reformado líquido, rico em octano, que irá incorporar a gasolina.

Ao longo dos 4 reactores o catalisador vai sendo arrastado pelo efluente, sendo separado na base do último reactor e encaminhado para a secção de regeneração. Nesta secção dá-se a queima do coque depositado no catalisador devido às reacções, sendo o catalisador regenerado novamente adicionado no topo do primeiro reactor.^{[8],[10],[11]}

2.2.2. Reacções Químicas do *Platforming*^{[9],[10],[11],[13],[14],[21]}

O propósito deste tipo de unidades é melhorar a qualidade da nafta pesada estabilizada e tratada, para a utilizar como combustível para motores ou como matéria-prima para a indústria dos aromáticos. Esta melhoria de qualidade é conseguida nos reactores, onde se dão várias alterações na estrutura molecular das parafinas e dos nafténicos presentes na carga. Os compostos aromáticos presentes na carga passam em geral através dos reactores sem sofrerem alterações estruturais.

2.2.2.1. Desidrogenação de Naftenos a Aromáticos

Esta reacção, também chamada de aromatização, retira átomos de hidrogénio aos naftenos ou às n-parafinas para dar origem a aromáticos.

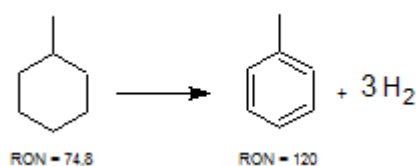


Figura 3 – Reacção de Desidrogenação de Naftenos a Aromáticos

Características da reacção:

- Produz H₂
- Fortemente endotérmica
- Quase total
- Reacção rápida

2.2.2.2. Ciclização de n-Parafinas a Aromáticos

Nesta reacção as parafinas são convertidas em aromáticos, com produção de hidrogénio.

A reacção inversa a esta também tem lugar, mas em menor extensão. Esta é chamada de abertura do anel e é semelhante à de *hydrocracking* uma vez que consome hidrogénio e é exotérmica.

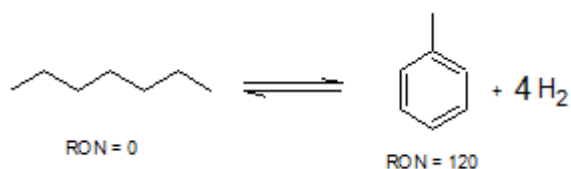


Figura 4 – Reacção de Ciclização de n-Parafinas a Aromáticos

Características da reacção:

- Produz H₂
- Fortemente endotérmica
- Lenta
- Incompleta

Pode avaliar-se a extensão da reacção dos seguintes modos:

- Observando a queda de temperatura ao longo do 1^o reactor
- Determinando a percentagem de aromáticos no reformado e comparando-a com a percentagem na carga
- Medindo a produção de gás no separador e determinando o seu conteúdo em hidrogénio

Grande queda de temperatura ao longo do 1^o reactor e elevada produção de hidrogénio por metro cúbico de carga, aliado à sua elevada pureza, são indicativos de boa aromatização. Cada um destes itens será afectado pelo nível de severidade da operação, assim como pela composição da carga.

2.2.2.3. *Hydrocracking*

Esta reacção consiste na quebra das moléculas de parafinas em moléculas de parafinas mais pequenas. A subsequente hidrogenação dos produtos mais leves consome hidrogénio.

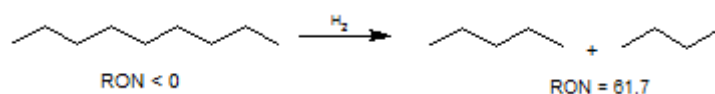


Figura 5 – Reacção de *Hydrocracking*

Características da reacção:

- Consome H₂
- Exotérmica
- Lenta
- Produz C₁, C₂, e LPG
- Prejudica o rendimento em reformado

A extensão da reacção depende das parafinas, originalmente presentes na carga. Um *hydrocracking* moderado dá um elevado rendimento em líquido, especialmente quando todos os fragmentos produzidos podem ser incorporados no reformado sem provocar excessiva volatilidade.

Esta reacção consome hidrogénio. Um *hydrocracking* severo reduz o rendimento em líquido, devido à formação de hidrocarbonetos leves gasosos e leva à produção de um produto de fundo estabilizado mais pesado.

A extensão desta reacção pode ser avaliada:

- Analisando a queda de temperatura (ou aumento) ao longo do último reactor
- Produção de gás do desbutanizador e de produto de topo do desbutanizador
- Rendimento em produto líquido e conteúdo em hidrogénio do gás do separador

Uma diminuição da queda de temperatura ao longo do último reactor, um aumento do gás de topo do desbutanizador e do líquido de topo, uma diminuição da produção de reformado, ou uma diminuição do conteúdo em hidrogénio, indicam em geral um aumento do *hydrocracking*.

2.2.2.4. Isomerização

Na reacção de isomerização, a fórmula do hidrocarboneto mantém-se constante, mas a geometria da molécula é alterada. Dá-se um rearranjo na estrutura. Posteriormente dão-se outras reacções para formar aromáticos e parafinas mais pequenas.

As reacções de isomerização são moderadamente exotérmicas, mas o calor gerado é significativo quando comparado com o *hydrocracking*.

2.2.2.5. Dessulfuração

Se houver compostos de enxofre presentes na carga, há libertação de enxofre, que na presença de hidrogénio forma H_2S , o qual é eventualmente retirado no desbutanizador, para se obter um reformado isento de enxofre. Ao mesmo tempo que ocorre a reacção de dessulfuração os compostos podem hidrocraquear ou desidrogenar dando origem a aromáticos ou pequenas parafinas.

2.2.3. Catalisador

2.2.3.1. Descrição

O catalisador é um material seleccionado e preparado para promover reacções específicas.

Os componentes activos são cuidadosamente preparados e devem ser protegidos, de modo a assegurar uma vida longa do catalisador. Se a alimentação da unidade apresentar características improváveis, isso leva a uma diminuição do tempo de vida do catalisador.

A exposição a uma humidade excessiva pode alterar as propriedades químicas do catalisador e assim reduzir a sua eficácia. O carregamento do catalisador aos reactores deve ser efectuado num dia seco e depois da secção de reacção ter sido seca de todo o excesso de humidade.^[9]

O catalisador do *Platforming* é um catalisador bifuncional, tendo uma função metálica (Pt+promotores) e uma função ácida (alumina+Cl), num suporte de γ -alumina. Para um correcto funcionamento é necessário encontrar um balanço metal-ácido de modo a se promover as reacções desejadas (desidrogenação, desidrociclicização e isomerização). Um catalisador muito metálico promove reacções de desalquilação enquanto um catalisador muito ácido promove reacções de cracking. Assim, as reacções são determinadas pelo tipo de centros activos do catalisador, pressão e temperatura.^{[10],[11]}

[13],[24]

A Tabela 1 resume qual o centro activo do catalisador que promove cada tipo de reacção, bem como as condições de pressão e temperatura necessárias.^[10]

Tabela 1 – Condições de promoção das reacções do *Platforming* em termos da função do catalisador, temperatura e pressão^[10]

Reacção	Centro catalítico *	Temperatura	Pressão
Desidrogenação de Naftenos	M	Alta	Baixa
Isomerização de Naftenos	A	Baixa**	-
Isomerização de Parafinas	A	Baixa**	-
Desidrociclicização de Parafinas	M/A	Alta	Baixa
<i>Hydrocracking</i>	A	Alta	Alta
Desmetilação	M	Alta	Alta
Desalquilação de Aromáticos	M/A	Alta	Alta

*M – Metal; A – Ácido; M/A – Metal e ácido

**Temperaturas baixas favorecem rácios Iso/normal altos; A velocidade de isomerização aumenta com o aumento da temperatura.

2.2.3.2. Protecção

Uma das preocupações primárias nestas unidades é a protecção do catalisador, devido ao seu elevado preço.

Os danos no catalisador podem ser de dois tipos:

- Danos por deposição de coque
- Danos por contaminantes contidos na carga

2.2.3.2.1. Danos por deposição de coque:

O hidrogénio de reciclo tem como função principal proteger o catalisador da deposição de coque. A velocidade e o nível de deposição do carbono no catalisador tendem a aumentar com:

- Aumento da temperatura das reacções
- Abaixamento da pressão da secção de reacção
- Redução do rácio hidrogénio/hidrocarbonetos

Nunca deve haver contacto entre a carga líquida e o catalisador sem a presença do gás de reciclo. Portanto, em caso de falha do compressor, deve parar-se de imediato a bomba da carga líquida.

Outro cuidado a ter é a não introdução de carga de armazenagem com um ponto final superior ao especificado, assim como carga que contenha água. O máximo ponto final admissível é 204 °C, pois a partir deste ponto verifica-se o aumento da presença de compostos aromáticos policíclicos que são precursores directos do coque.^{[9],[11],[13]}

2.2.3.2.2. Danos por contaminantes contidos na carga:

Este tipo de danos pode variar consideravelmente, em função da sua natureza e concentração.

Excepção feita aos contaminantes metálicos, os efeitos provocados pelos outros contaminantes podem ser eliminados, se forem detectados suficientemente cedo.

Em operação normal, os contaminantes são removidos ou reduzidos para um nível aceitável em unidades a jusante do *Platforming*.

- Materiais que inibem a função de *hydrocracking* do catalisador:

Os contaminantes mais comuns deste tipo são a água e o azoto sob a forma de amónio ou aminas orgânicas.

- Materiais que acentuam a função *hydrocracking* do catalisador:

Neste tipo, os mais vulgares são os cloretos quer orgânicos quer inorgânicos, assim como outros halogénios.

- Materiais que inibem a actividade de aromatização do catalisador:

Estes contaminantes são na sua maioria compostos metálicos ou com grande teor em enxofre.

2.2.3.3. Enxofre

A tolerância do catalisador ao enxofre diminui com o aumento da severidade da operação. A presença de enxofre quer na carga, quer no gás de reciclo é normalmente indesejável, já que este é um veneno da função metálica do catalisador, diminuindo a capacidade deste promover as reacções de desidrogenação e desidrociclicização.^[20]

2.2.3.4. Injecção de água e cloro

Um excesso de cloro tende a provocar um aumento das reacções de *hydrocracking*.

Com um aumento do teor em cloro acima do existente no catalisador fresco, a relação reacções de *hydrocracking* / reacções de aromatização aumenta com uma consequente perda de rendimento em reformado e há uma maior tendência para a formação de coque no catalisador.

Para que tal não aconteça, procede-se à injecção de água que tem como fim lixiviar o catalisador.

O caudal de água a injectar deve ser função das condições de operação e deve ser determinado pelo teor em humidade no gás de reciclo.^[9]

Por outro lado, teor em cloretos não deve ser muito baixo, pelo que existe uma bomba que permite a injecção de um composto de cloro. O controlo do conteúdo de cloro no catalisador é feito indirectamente medindo o seu teor no gás de reciclo.^{[9],[20]}

3. Unidades de *Platforming* da Galp Energia

As refinarias da Galp Energia recorrem à tecnologia patenteada pela UOP (*Universal Oil Products*) no que diz respeito às unidades de *Reforming* Catalítico, denominada pela própria de *Platforming*TM.^[11]

A Galp Energia tem três unidades de *Reforming*, sendo duas delas do tipo CCR e a terceira do tipo semi-regenerativo, distribuídas pelas suas refinarias da seguinte forma:

- Refinaria de Sines:
 - 1 Platformer de Regeneração Contínua (CCR *Platforming*)

- Refinaria de Matosinhos:
 - 1 Platformer Semi-regenerativo (SR *Platforming*)
 - 1 Platformer de Regeneração Contínua (CCR *Platforming*)

Neste trabalho está contemplado o estudo das duas unidades de CCR *Platforming*.

3.1. Unidades de CCR *Platforming* das Refinarias de Sines e Matosinhos

A unidade de CCR *Platforming* destina-se a produzir, a partir de uma fracção de nafta, uma gasolina com um elevado índice de octano, utilizando para isso um catalisador apropriado, descrito no capítulo 2.2.3. Como o catalisador é bastante sensível ao enxofre do produto que vai tratar (terá de ter um teor de S inferior a 1 ppm), é necessário fazer uma dessulfuração prévia, para o que existe uma unidade de dessulfuração de nafta colocada em série antes da secção de reacção do *Platforming*.

O *Platforming* é uma das unidades produtoras de hidrogénio das refinarias pelo que, do seu funcionamento, dependem as unidades consumidoras de hidrogénio (são exemplo as várias unidades de dessulfuração e a unidade de Alquilação). A produção de hidrogénio depende, não só da unidade, mas também da severidade, isto é, do I.O. da gasolina produzida.^[12]

As unidades de CCR vêm trazer bastantes vantagens quer a nível de tecnologia quer a nível económico face às unidades semi-regenerativas, de entre as quais se destacam:

- Obtenção de rendimentos mais elevados já que a unidade CCR possibilita que a operação se realize a pressões mais baixas.
- Operando a condições semelhantes, o catalisador de uma unidade semi-regenerativa desactiva muito mais rapidamente, factor que num CCR é facilmente controlável devido à existência da secção de regeneração do catalisador.
- Como as unidades semi-regenerativas funcionam por ciclos, ao longo do tempo verifica-se perda nos rendimentos à medida que se aproxima o fim do ciclo, já que o catalisador vai desactivando, o que no caso dos CCR não acontece, sendo possível obter rendimentos mais ou menos constantes.^[11]

3.1.1. Propriedades da Alimentação

A carga da unidade é a nafta pesada proveniente do fundo do *splitter* de naftas e o seu valor de alimentação de projecto é de 4372 m³/dia, para o CCR de Sines e de 1890 m³/dia para o CCR de Matosinhos.^{[12],[20]}

A sua composição é dada pela análise PONA (Parafinas, Olefinas, Nafténicos e Aromáticos), tendo normalmente a seguinte distribuição:

- %P: 50 a 60
- %O: 0
- %N: 25 a 35 (max.)
- %A: 15

3.1.2. Propriedades dos produtos

Como produtos principais podemos considerar o reformado, o LPG de *Platforming* e o hidrogénio.^[12]

Os produtos mensuráveis da unidade são os seguintes:

- Nafta Pesada Tratada
- Hidrogénio da secção do *Platforming*
- Excesso de Hidrogénio da secção de dessulfuração
- Gases de topo da Desbutanizadora (Fuel Gás)
- Líquido de topo da Desbutanizadora (LPG)
- Reformado

O hidrogénio é enviado para as unidades consumidoras e o excesso para fuel gás; o LPG produzido na estabilizadora segue para o desbutanizador ou para o desetanizador do fraccionamento de gasolina de SR (*Straight Run*); os gases de topo da estabilizadora vão ao absorvedor do *Isomax* para recuperar C₃ e C₄.^[12]

3.1.3. Descrição da Unidade de CCR *Platforming*^{[11],[12],[20]}

As unidades de CCR *Platforming* são compostas por três secções:

- Secção de dessulfuração da nafta pesada – Secção onde se dá o tratamento da carga aos reactores, que deve estar livre de enxofre e outros contaminantes, como azoto e substâncias metálicas
- Secção de *Platforming* – Secção onde se encontram os 4 reactores precedidos de um separador de baixa pressão, um separador de alta pressão e uma coluna de estabilização do reformado (Desbutanizadora)
- Secção de regeneração do catalisador – Secção onde se dá a combustão do coque depositado sob a superfície do catalisador, sendo este

A Figura 6 apresenta um esquema geral do diagrama processual para as unidades de CCR *Platforming* que seguem a tecnologia da UOP:

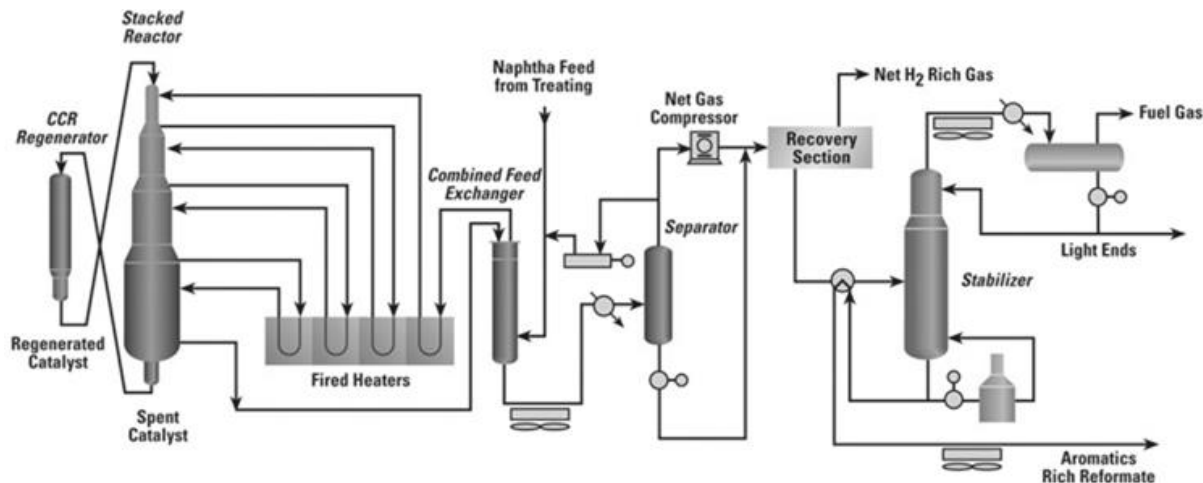


Figura 6 – Esquema simplificado do processo CCR *Platforming* da UOP^[23]

O diagrama processual real das unidades é confidencial, pelo que se encontra em Anexo (Anexos III e V) bem como a lista de equipamentos da unidade de Sines (Anexo IV).

Em suma, as principais diferenças entre as unidades de Sines e a de Matosinhos são a sua capacidade de processamento de matéria-prima (sendo a de Sines maior) e na configuração dos reactores, que na unidade de Matosinhos o reactor número 4 não está na coluna vertical dos reactores, encontrando-se à parte, pois é fruto de um *revamping* posterior à construção da unidade.

3.1.4. Variáveis de Operação

Neste capítulo encontram-se descritas as variáveis de operação mais importantes e a sua influência nas unidades de CCR *Platforming*. São estas a pressão e temperatura dos reactores; a velocidade espacial; razão molar hidrogénio/hidrocarbonetos (H_2/H_c) e propriedades da alimentação. ^{[11],[12],[20]}

3.1.4.1. Pressão dos Reactores

A pressão dos reactores irá ter efeito sobre os rendimentos da unidade, a temperatura necessária nos reactores e a estabilidade do catalisador. Não há um limite teórico definido para esta variável sendo que já foram registados valores de 3,45 até 48,3 bar e o seu valor situa-se normalmente entre 7-11 bar.

Uma diminuição na pressão dos reactores irá provocar um aumento nos rendimentos em hidrogénio e reformado e uma diminuição da temperatura necessária para se darem as reacções, no entanto diminui o tempo de vida do catalisador, já que aumenta a deposição de coque. ^{[11],[12]}

3.1.4.2. Temperatura dos Reactores

A qualidade do reformado está directamente relacionada com a temperatura dos reactores, na medida em que manipulando esta variável é possível controlar o índice de octano do reformado, bem como a quantidade de aromáticos produzidos.

Esta temperatura é expressa como uma média ponderada entre as temperaturas de entrada do número total de reactores (*WAIT – Weighted Average Inlet Temperature*), função da fracção de catalisador em cada reactor.

$$WAIT = \sum_{i=1}^4 T_{entrada_i} \times x_i \quad (1)$$

Onde $T_{entrada_i}$ é a temperatura de entrada do reactor i e x_i a fracção de catalisador no reactor i .

As unidades de CCR operam a WAIT entre 525 a 540 °C.

À medida que se avança nos reactores estes vão sendo cada vez maiores e a quantidade de catalisador também será maior. Isto acontece pois é necessário manter as velocidades das reação de um reactor para o outro, sendo necessário cada vez mais tempo de contacto entre o efluente e o catalisador, daí os aumentos verificados de reactor para reactor.

Para se avaliar a intensidade das 2 reacções principais, aromatização (endotérmica) e *hydrocracking* (exotérmica), deverá ter-se em conta os ΔT (diferença de temperatura entre a entrada e a saída de cada reactor) nos quatro reactores. A figura seguinte ilustra os perfis de temperatura ao longo dos quatro reactores em função da fracção de catalisador em cada um.

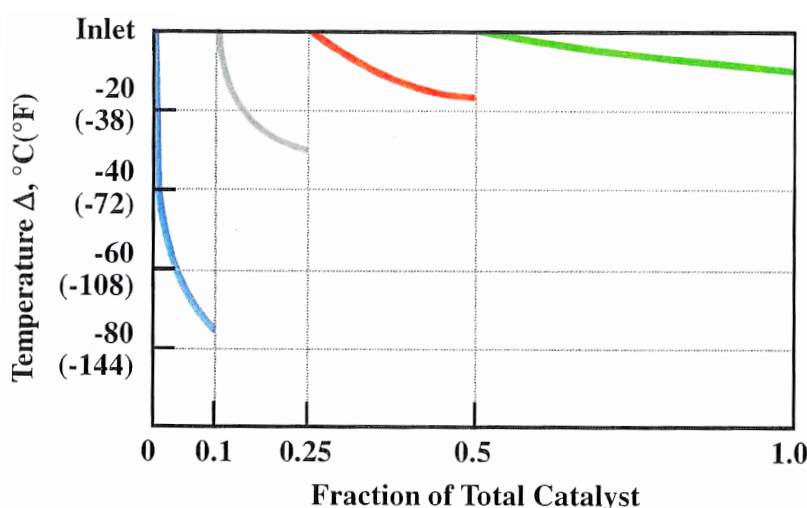


Figura 7 – Perfil de Temperatura ao longo dos reactores em função da fracção de catalisador^[10]

Da análise da figura 7 é possível perceber bem a distribuição do catalisador pelos quatro reactores, sendo que 50% do catalisador está no último reactor. Facilmente se identifica que é no primeiro reactor que as reacções endotérmicas (essencialmente a aromatização) se dão em maior extensão, já que é aqui que se regista a maior queda de temperatura.^{[11],[12]}

3.1.4.3. Velocidade Espacial

A Velocidade Espacial (LHSV – *Liquid Hourly Space Velocity*) depende do volume do catalisador carregado nos 4 reactores e do caudal de carga líquida, sendo definida como o caudal horário volumétrico de nafta processado dividido pelo volume total de catalisador (Equação 2).

$$LHSV = \frac{m^3 \text{ de carga por hora}}{m^3 \text{ de catalisador (todos os reactores)}} \quad (2)$$

É um indicador do tempo de residência médio nos reactores, que permite avaliar o tempo de contacto entre a alimentação e o catalisador e assim, conjuntamente com a temperatura média dos reactores, determinar a qualidade do reformado, isto é o seu IO. Quanto maior for a LHSV maior terá de ser a WAIT para se obter um reformado com um dado IO. Desta forma, uma alteração na velocidade espacial irá ter um pequeno impacto nos rendimentos da unidade, se um rápido ajuste na temperatura dos reactores for feito.^{[11],[12]}

3.1.4.4. Razão molar Hidrogénio/Hidrocarbonetos

A razão molar hidrogénio/hidrocarbonetos é o rácio entre o número de moles de hidrogénio na corrente reciclada, dividido pelo número de moles da alimentação. A reciclagem de hidrogénio é de extrema importância para manter a estabilidade do catalisador e a velocidade de formação de coque, sendo esta última função da pressão parcial de hidrogénio.

Um aumento desta razão provoca uma diminuição da formação de coque (aumenta a pressão parcial de hidrogénio), aumentando assim a estabilidade do catalisador. ^{[11],[12]}

3.1.4.5. Propriedades da alimentação

As propriedades da alimentação estão fundamentalmente dependentes do PI (Ponto Inicial) da nafta pesada. Para o CCR de Sines este valor ronda os 100°C ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e para o CCR de Matosinhos os 80°C ASTM, de modo a aumentar o teor em compostos precursores da formação de benzeno. ^{[11],[12],[14]}

3.2. Unidade Semi-regenerativa da Refinaria de Matosinhos

A Unidade 1300 da Refinaria de Matosinhos é uma unidade de *Reforming* Catalítico semi-regenerativo, integrada na Fábrica de Combustíveis. O seu objectivo é o aumento do Índice de octano da gasolina pesada através de uma reestruturação molecular da carga.

A alimentação é constituída por gasolina pesada dessulfurada, proveniente da unidade de dessulfuração de gasolina (Un. 1200) ou de armazenagem intermédia. ^{[15],[16]}

3.2.1.1. Descrição Geral do Processo

A carga foi previamente tratada na unidade de dessulfuração (Un. 1200), pelo que não necessita de qualquer preparação. Todos os venenos do catalisador foram removidos, assim como os sais metálicos e sólidos dissolvidos. ^[9]

O diagrama processual simplificado da Un. 1300 pode ser consultado em Anexo (Anexo VI). ^[9]

A carga de alimentação é misturada com o gás de reciclo rico em hidrogénio e sofre um aquecimento inicial no permutador de placas antes de entrar na fornalha.

Na fornalha, a alimentação atinge a temperatura conveniente e entra no reactor onde sofre a primeira desidrogenação. Em virtude do carácter endotérmico da reacção, o efluente do 1º reactor é aquecido, na 1ª e 3ª secções da fornalha, donde segue para o 2º reactor. Por razões idênticas, o efluente deste último reactor é novamente aquecido, na 2ª secção da fornalha, antes de dar entrada no 3º reactor.

O efluente do 3º reactor, convenientemente arrefecido em contracorrente com a carga fresca num permutador de placas, entra no separador de gases onde se separam as fases líquida e gasosa. O gás libertado pode ter diversas aplicações dependendo das necessidades. O restante passa no compressor de reciclo e regressa, na sua maior parte ao circuito dos reactores sob a forma de gás de reciclo.

O líquido proveniente do separador de gases constitui a carga do Desbutanizador. O efluente de topo é parcialmente condensado e recebido no acumulador de topo do Desbutanizador. O efluente gasoso segue para fuel gás. O efluente líquido é devolvido parcialmente, como refluxo de topo, e o excesso é enviado como alimentação parcial da unidade de recuperação de gases.

O efluente de fundo do Desbutanizador, constituindo o reformado estabilizado, segue para armazenagem. Este pode constituir matéria-prima da Fábrica de Aromáticos, componente de *blending* de gasolinas ou ser alimentado directamente para o *splitter* de reformado.

O aquecimento desta unidade é obtido através de circulação de uma corrente de *hot oil*.^[9]

3.2.1.2. Variáveis de Operação

Das reacções químicas que ocorrem no *Platforming*, duas podem ser controladas dentro de certos limites, de modo a obter elevado rendimento e boa qualidade dos produtos e suficiente produção de hidrogénio para manter um bom rácio. Estas reacções são a aromatização e o *hydrocracking*.

As principais variáveis de operação do *Platforming* são: temperatura, pressão, velocidade espacial, rácio hidrogénio/carga, idade do catalisador e as características da alimentação, tendo um comportamento na unidade semelhante ao descrito para os CCR.^[9]

3.2.1.2.1. Temperatura

O aumento de temperatura promove a aromatização e o *hydrocracking*. À medida que aumenta a temperatura por razões de severidade, o *hydrocracking* aumenta mais rapidamente que a aromatização. Deve ter-se uma temperatura à entrada dos reactores que garanta uma boa aromatização e para a qual o *hydrocracking* seja o menor possível, sendo no entanto atingido o índice de octano e o rendimento em reformado desejados.^{[9],[11]}

3.2.1.2.2. Pressão

Aumentando a pressão, aumenta o *hydrocracking* e reduz a aromatização. Baixas pressões favorecem a formação de coque no catalisador. Aumentando a pressão, aumenta o caudal de gás de reciclo que vai evitar a formação de coque.

Assim, deve trabalhar-se à pressão máxima permitida pelo equipamento e que não ponha em causa as reacções de aromatização. A pressão não deve ser utilizada como variável de operação.^{[9],[11]}

3.2.1.2.3. Razão hidrogénio/hidrocarbonetos

Trata-se da razão entre a quantidade de hidrogénio no gás de reciclo, posto em circulação pelo compressor e a quantidade de carga líquida a ser processada (expressas em mole).

O objectivo do hidrogénio de reciclo é evitar a formação de coque no catalisador.

Esta razão deve ser mantida acima de um valor mínimo, que é determinado pelo período que se pretende trabalhar sem regenerar o catalisador.

3.2.1.2.4. Velocidade espacial

Este termo, vulgarmente designado por LHSV, indica o caudal volumétrico da carga da secção de reacção por metro cúbico de catalisador. É uma indicação da severidade da operação.

$$LHSV = \frac{m^3 \text{ de carga por hora}}{m^3 \text{ de catalisador (todos os reactores)}} \quad (2)$$

Como facilmente se verifica, quanto menor for o seu valor, maior será a severidade.^[9]

4. Modelação das Unidades de *Reforming* Catalítico da Galp Energia

A simulação de processos é um meio em constante desenvolvimento pois os modelos de simulação são hoje em dia ferramentas essenciais para optimização, quer a nível dos processos, quer a nível de matérias-primas e produtos.

Para o estudo das unidades de *Reforming* Catalítico da Galp Energia recorreu-se ao simulador de processos da KBC (*KBC Advanced Technologies*), o Petro-SIM™, que é um rigoroso *software* para simulação de processos especialmente desenvolvido para processos petroquímicos, capaz de produzir resultados bastante rigorosos e precisos a partir de uma interface de utilização simples e intuitiva.

Este programa apresenta modelos base para várias unidades presentes numa refinaria, a partir dos quais as unidades específicas de uma dada companhia podem ser desenvolvidas.^[25]

Posto isto, os modelos de simulação desenvolvidos neste trabalho tiveram como ponto de partida o modelo base da KBC para unidades de *Reforming*.

O Petro-SIM™ dispõe de dois modos distintos de funcionamento: o modo de Calibração e o modo de Previsão.

A construção do Modelo tem início com o modo de Calibração, onde o *input* de dados será:

- Composição da carga
- Composição das correntes de produto
- Parâmetros operatórios

Neste modo o simulador irá calcular os cerca de 300 factores de calibração do modelo que são desde parâmetros cinéticos e termodinâmicos das reacções a factores de desactivação do catalisador, entre outros, por forma a minimizar o erro entre o cálculo que a simulação faz para os produtos e os valores reais dados inicialmente.

Como nem em todos os dias de dados é possível um ajuste perfeito dos factores de calibração aos dados reais, este processo de calibração é feito para vários dias de dados distintos e desta forma irá obter-se vários conjuntos de factores de calibração de entre os quais se irá escolher o que melhor representa a unidade.

Esta escolha é efectuada recorrendo ao segundo modo de funcionamento do Petro-SIM™, o modo de Previsão. Neste caso o *input* de dados será:

- Composição da carga
- Parâmetros operatórios
- Factores de calibração (obtidos no modo anterior)

A partir destes dados o simulador irá prever o resultado para as correntes de produto.

A selecção do melhor conjunto de factores de calibração é feita a partir de uma comparação dos resultados em modo de previsão com os dados reais, calculando os desvios entre si. O melhor conjunto de factores de calibração será aquele que apresentar menores desvios face aos valores reais quando utilizado em modo de Previsão.

A Figura 8 ilustra de forma muito simples o funcionamento dos dois modos de simulação:

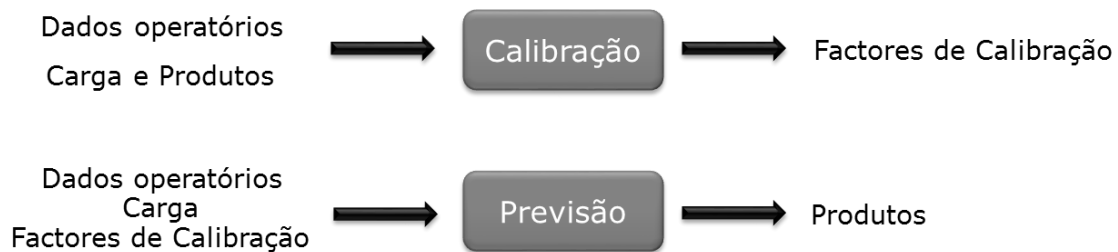


Figura 8 – Modos de funcionamento do Petro-SIM™: Calibração e Previsão

4.1. Platforming de Sines

4.1.1. Calibração do Modelo

Como referido anteriormente, os modelos desenvolvidos partem de um modelo base no qual se irá definir as características principais de cada unidade.

Inicialmente há que escolher qual o tipo de *Reformer*, as alimentações e produtos existentes e a configuração da unidade.

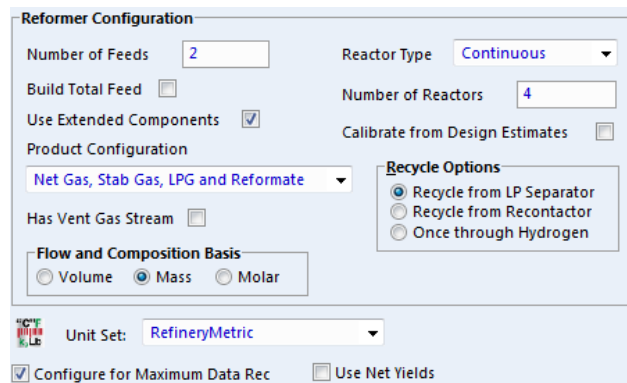


Figura 9 – Configuração da unidade no Modelo de Simulação. PP de Sines

A unidade de Sines é um CCR e terá a seguinte configuração: ^[12]

- 4 Reactores;
- 2 Alimentações (Nafta Pesada Tratada e Nafta de *Hydrocracker*);
- 4 Correntes de produto (*Net Gas*, *Stabilized Gas*, *LPG* e *Reformate*);
- Separador de Baixa Pressão (no modelo: Separador);
- Separador de Alta Pressão (no modelo: Recontactor);
- Reciclagem de Hidrogénio a partir do Separador de Baixa Pressão.

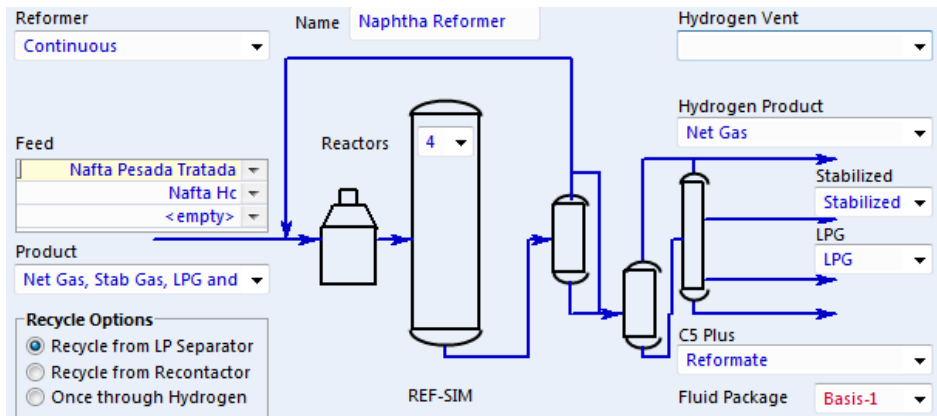


Figura 10 – Configuração das operações unitárias do modelo. PP de Sines

Após a definição da configuração do sistema dá-se início à introdução de todos os dados necessários à calibração do modelo.

No modelo construído para a unidade de Sines existem duas alimentações ao reactor: Nafta Pesada Tratada e Nafta do *Hydrocracker*. No entanto a simulação realizada apenas apresenta dados para a Nafta Pesada Tratada. A segunda corrente foi introduzida, pois em breve a unidade irá também receber matéria-prima vinda de outra localização e deste modo não será necessário fazer alterações ao modelo aquando do início desta alimentação na unidade fabril.

Apesar do próprio modelo base do *Reformer* comportar uma coluna de fracionamento (última coluna no esquema da figura 10), verificou-se que os resultados obtidos apenas com este modelo para as correntes de saída eram discrepantes dos dados da refinaria. Para solucionar este problema, juntou-se as correntes de saída (à excepção da corrente de hidrogénio) num *mixer* (MIX-100), originando um efluente que será alimentação de uma coluna de estabilização muito simples (Desbutanizadora) (X-100 na Figura 11). No fundo, esta coluna é apenas uma duplicação melhorada da coluna já existente no modelo base do *Reformer*, que depois de calibrada permite uma melhor aproximação ao real. Esta é solucionada pelo do método DISTOP, que resolve a coluna por secções e não prato a prato. [27]

Apresenta-se então o PFD (*Process Flow Diagram*) completo da simulação da Unidade de *Platforming* da Refinaria de Sines:

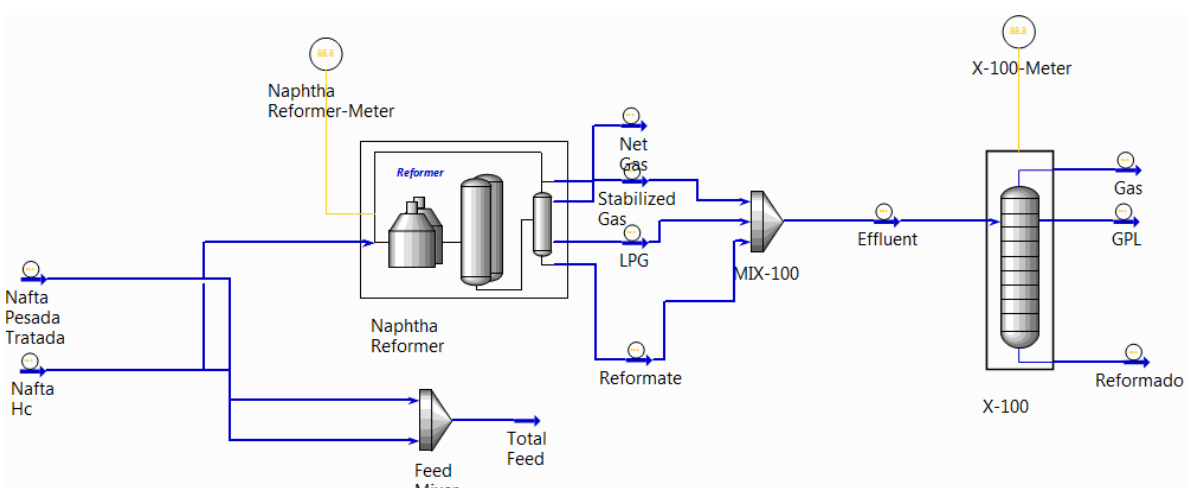


Figura 11 – PFD da simulação da Unidade de *Platforming* da Refinaria de Sines

As correntes de alimentação e dos produtos têm de ser definidas, introduzindo dados das suas composições, pressão, temperatura, caudal e quando se verifica, tensão de vapor e densidade.^{[26],[28]}

Do mesmo modo os dados operatórios da unidade também terão de ser introduzidos tais como, temperaturas dos 4 reactores, ΔT 's dos reactores, quantidade de catalisador em cada reações, caudal de reciclo de hidrogénio e pressão dos reactores.

Após a introdução de todos os dados operatórios e composição das correntes nos procede-se à calibração do modelo. O que acontece é que o simulador irá criar uma cópia dos dados de saída e calcula internamente factores de calibração de modo a chegar a uma solução onde as correntes de saída se encontrem o mais próximo possível dos dados introduzidos inicialmente nas correntes de produto, utilizando as condições operatórias fornecidas.

A calibração dá-se em 3 passos principais:

1. Reconciliar o balanço de massa (*Data Reconciliation*)
2. Validar os dados introduzidos e sintetizar as correntes (*Synthesize and Validate*)
3. Calibrar o modelo (*Calibrate*)

4.1.1.1. Reconciliar o Balanço de Massa

Com esta ferramenta é possível corrigir os desvios existentes no balanço de massa, derivados a possíveis erros de medição de caudais, podendo escolher que propriedades se quer reconciliar (neste caso pretende-se eliminar o desvio no conteúdo em hidrogénio e em carbono), ajustando os caudais das várias correntes do sistema, sendo que há a possibilidade de escolher que caudais se quer alterar.

No caso do *Platforming* de Sines, o balanço disponibilizado pela Refinaria já é reconciliado, razão pela qual se considerou não reconciliar os balanços novamente na simulação. Verifica-se que apesar de se utilizar o balanço de massa reconciliado, o balanço em hidrogénio apresenta sempre alguns desvios. Este desvio poderá dever-se à incerteza associada aos métodos de medição do caudal da corrente gasosa rica em hidrogénio, já que é necessário colher a amostra por uma purga de gases para uma garrafa metálica totalmente estanque, onde a probabilidade de contaminação por ar atmosférico é elevada, o que leva a que haja esta diferença para os cálculos da simulação, já que nesta o balanço de massa é efectuado nos átomos e não nos caudais das correntes.

4.1.1.2. Validação dos dados

A etapa de validação consiste na análise dos dados, onde o simulador verifica que todos os dados estão conformes e que tem toda a informação necessária para proceder à síntese das correntes indicadas e à calibração das unidades seleccionadas.

4.1.1.3. Calibração

Após a validação de todos os dados e síntese das correntes de entrada tem início a calibração. Neste passo, o simulador irá pegar nos dados introduzidos nas correntes de entrada e nas condições operatórias fornecidas pelo utilizador e calcular factores de calibração que permitam obter correntes de saída com características o mais próximas possível aos dados reais fornecidos.

Após esta fase de calibração, o Petro-SIM™ permite afinar a calibração (*Autotune*) fazendo um ajuste detalhado a determinadas propriedades mais importantes para este tipo de unidades. São estas algumas propriedades do reformado, como o conteúdo em C6, C7 e C8 aromáticos, entre outros.

Nesta fase da calibração existem 6 grupos distintos de propriedades onde é possível fazer os ajustes pretendidos (Ver figura 12). De notar que nem sempre é possível acertar todos os grupos e subgrupos, factor que irá ser determinante na selecção da melhor calibração, daí que esta calibração refinada seja de extrema importância, pois permite verificar quais os conjuntos de dados que, à partida, darão origem a calibrações mais robustas. Será de esperar que um conjunto de dados que suporte um maior número de ajustes no *Autotune* tenha à partida uma calibração mais robusta, capaz de responder bem para diversos tipos de carga, e com melhores resultados na corrente de reformado.

Assim sendo considera-se mais importante o acerto dos Aromáticos, já que estes são os compostos determinantes para a qualidade do reformado, seguindo-se as parafinas, das mais pesadas para as mais leves.^{[26],[28]}

Autotune Settings: 0 - Manual AutoTune Loops: 100

	Active?	Target	Calculated	Tolerance	Min	Max	Move Limit
Rhp	<input type="checkbox"/>	1.841	1.841		1.000e-00	3.000	0.1000
Rkпно	<input type="checkbox"/>	6.735e-00	6.735e-00		1.000e-00	0.4000	0.1000
Group 1	<input checked="" type="checkbox"/>						
Hydrogen	<input type="checkbox"/>	6.6133 wt	2.5958 wt	1.000e-00			
Total Aromatics	<input checked="" type="checkbox"/>	61.5067 wt	61.4137 wt	1.000e-00			
Group 2	<input checked="" type="checkbox"/>						
C5+ Ref Naphthenes	<input type="checkbox"/>	1.1830 vo	1.1430 vo	5.000e-00			
Group 3	<input checked="" type="checkbox"/>						
Methane	<input type="checkbox"/>	1.6032 wt	1.6002 wt	3.000e-00			
Ethane	<input type="checkbox"/>	2.4754 wt	2.4717 wt	3.000e-00			
Propane	<input type="checkbox"/>	3.8416 wt	3.8344 wt	3.000e-00			
Iso-butane	<input type="checkbox"/>	2.1581 wt	2.4828 wt	5.000e-00			
N-butane	<input type="checkbox"/>	2.3441 wt	2.6579 wt	5.000e-00			
C1 Selectivity	<input type="checkbox"/>	1.125	1.125		0.5000	2.000	0.1000
C2 Selectivity	<input type="checkbox"/>	0.9272	0.9272		0.5000	2.000	0.1000
C3 Selectivity	<input type="checkbox"/>	0.9879	0.9879		0.5000	2.000	0.1000
C4 Selectivity	<input type="checkbox"/>	0.9207	0.9207		0.5000	1.200	
Group 4	<input type="checkbox"/>						
Delta T Per Ronc	<input type="checkbox"/>	3.000 C		0.2000			
Group 5	<input checked="" type="checkbox"/>						
Benzene	<input checked="" type="checkbox"/>	1.3794 wt	1.3364 wt	5.000e-00			
Toluene	<input checked="" type="checkbox"/>	17.6893 wt	17.5500 wt	0.3000			
Xylenes + Eb	<input checked="" type="checkbox"/>	27.2642 wt	27.7350 wt	0.5000			
Group 6	<input checked="" type="checkbox"/>						
C9 Aromatics	<input checked="" type="checkbox"/>	13.5510 wt	13.9135 wt	0.5000			
C10 Aromatics	<input checked="" type="checkbox"/>	1.2983 wt	0.8788 wt	0.5000			
C5 Paraffins	<input checked="" type="checkbox"/>	4.2375 wt	4.1920 wt	0.2000			
C6 Paraffins	<input checked="" type="checkbox"/>	3.7118 wt	3.7770 wt	0.2000			
C7 Paraffins	<input type="checkbox"/>	6.8161 wt	10.2893 wt	0.3000			
C8 Paraffins	<input checked="" type="checkbox"/>	2.0286 wt	2.1210 wt	0.5000			
C9 Paraffins	<input checked="" type="checkbox"/>	0.3246 wt	0.5680 wt	0.5000			
Mcp	<input checked="" type="checkbox"/>	0.0974 wt	0.0695 wt	0.1000			

Update Factors Start Over

Connections Operating Data Calibration Worksheet Results

Delete OK Ignored

Figura 12 – Calibração: *Autotune Setup*

Este processo inicia-se pelo Grupo 1 onde, alternativamente, se acerta o hidrogénio ou a quantidade total de aromáticos.

Segue-se para o Grupo 5, que diz respeito aos BTX (Benzeno, Tolueno e Xilenos).

Em terceiro lugar calibra-se o Grupo 6, onde se encontram discriminadas as Parafinas de C5 a C9, aromáticos C9 e C10 e Mcp (Metilciclopentano). O acerto neste grupo iniciou-se pelos aromáticos, seguidos das parafinas e por último o Mcp.

Por fim tenta-se fazer a calibração nos Grupos 2 e 3, sendo mais difícil obter sucesso na calibração do Grupo 3 pois este apresenta todos os compostos leves juntos, não sendo possível o ajuste individual de cada um, mas apenas do grupo como um todo.

Não é usual fazer calibração no Grupo 4.^{[26],[28]}

4.1.1.4. Dias de Calibração

O estudo da unidade teve início com a calibração de diversos dias de dados, de entre os quais será seleccionada a calibração que se adapta melhor a uma maior variedade de conjuntos de dados. Foi calibrado um dia por semana desde Janeiro de 2015, sendo que alguns dias foram descartados por não apresentarem dados completos (por exemplo, falta da análise de uma das correntes do processo)

Os seguintes dias foram os escolhidos para efectuar as calibrações:

- 21 de Janeiro de 2015
- 28 de Janeiro de 2015
- 25 de Fevereiro de 2015
- 4 de Março de 2015
- 11 de Março de 2015
- 18 de Março de 2015
- 25 de Março de 2015
- 1 de Abril de 2015
- 8 de Abril de 2015
- 15 de Abril de 2015
- 22 de Abril de 2015
- 29 de Abril de 2015

Como os desvios verificados nos balanços de massa foram de pequena ordem (<4 %), optou-se por não reconciliar os balanços, pois não se justificava a alteração que iria provocar nos caudais das correntes.

Na construção do modelo de simulação, diversos valores tiveram de ser estimados:

- Temperatura de entrada na Fornalha: 400°C;
- Eficiência politrópica dos Compressores: 70%;
- A pureza do Hidrogénio retirada da análise à composição do Gás rico em hidrogénio irá corresponder no modelo à pureza à saída do Recontactor e a pureza à saída do separador será cerca de 2% menor.

O passo seguinte será fazer uma calibração mais refinada (*Autotune*), tentando acertar os rendimentos em diversos componentes do reformado. Como explicado anteriormente selecciona-se os componentes que se pretende acertar (sendo os aromáticos e hidrogénio os mais importantes) e entre cada selecção corre-se novamente a calibração.

A Tabela 2 apresenta o resumo dos parâmetros do *Autotune* que foi possível ajustar para cada calibração.

Legenda da tabela 2:

- x : Parâmetro calibrado
- – : Não foi possível calibrar o parâmetro

Tabela 2 – Parâmetros do *Autotune* ajustados em cada dia para a Unidade de Sines

	21-Jan	28-Jan	25-Fev	4-Mar	11-Mar	18-Mar	25-Mar	1-Abr	8-Abr	15-Abr	22-Abr	29-Abr
Grupo1	x	x	x	x	x	-	-	x	x	x	x	x
Hidrogénio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aromáticos	x	x	x	x	x	-	-	x	x	x	x	x
Grupo2	-	-	x	x	-	-	x	-	-	-	-	x
C5+ Ref Naftenos	-	-	x	x	-	-	x	-	-	-	-	x
Grupo3	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x
Metano	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x
Etano	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x
Propano	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x
Iso-butano	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x
N-butano	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x
Selec C1	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x
Selec C2	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x
Selec C3	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x
Selec C4	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x
Grupo 5	x	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Benzeno	x	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Tolueno	x	-	x	x	-	x	-	x	x	x	x	x
Xilenos +Eb	x	-	x	x	x	-	x	x	x	x	x	x
Grupo 6	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C9 Aromáticos	x	-	x	x	x	x	-	x	x	x	x	x
C10 Aromáticos	x	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C5 Parafinas	x	x	x	-	x	x	x	x	x	-	-	x
C6 Parafinas	-	-	-	-	-	x	x	x	-	-	-	-
C7 Parafinas	x	x	x	x	x	x	-	x	x	x	x	x
C8 Parafinas	x	x	x	x	x	x	-	x	x	x	x	x
C9 Parafinas	x	x	x	x	x	x	x	-	x	x	x	-
Mcp	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

À partida todos os dias em que não se dá a calibração no Grupo 1 (nem nos Aromáticos, nem no hidrogénio) serão automaticamente excluídos como boas calibrações.

Como a calibração do módulo do *Reformer* é feita analisando as suas composições de saída, é necessário garantir que a qualidade do reformado após a Desbutanizadora que foi acrescentada é a pretendida. Para tal esta é calibrada tendo em conta as características do reformado definidas à saída do reactor, escolhendo a opção de manter os caudais mássicos. Para tal, cria-se uma conexão entre as correntes de saída da coluna e as correntes de saída do módulo do *Reformer*, e assim o simulador atribui ao Reformado após a coluna as características que foram introduzidas para o Reformado à saída do reactor, não sendo assim necessário uma introdução de dados redundante. Nas definições da calibração da Coluna escolhe-se a opção “*Calibrate against mass flows*” para que a sua resolução seja feita tendo em conta os caudais mássicos das correntes de saída.

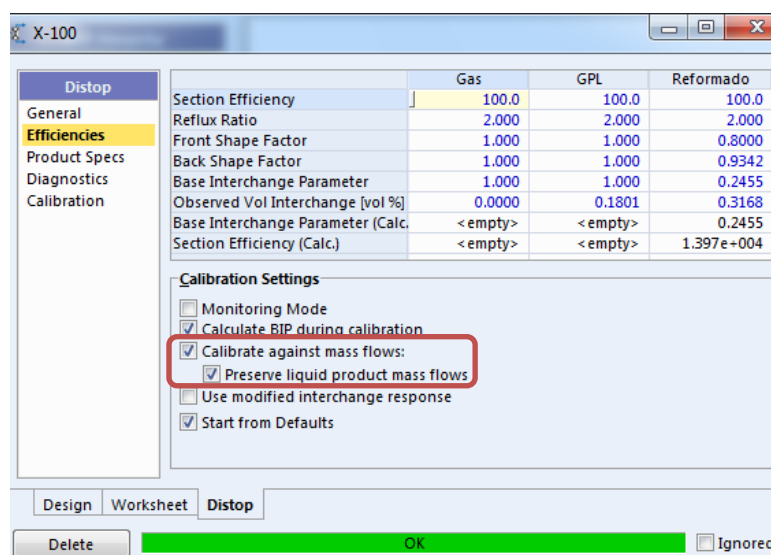


Figura 13 – Opção *Calibrate against mass flows*

4.1.2. Modo de Previsão

O Petro-SIM™ apresenta um outro modo de tratar a informação, que é o modo de previsão.

Neste modo, a *input* de informação será os dados de calibração obtidos no modo de calibração, as correntes de entrada e condições operatórias, a partir dos quais irão ser calculadas as correntes de saída.

No modo anterior realizou-se várias calibrações com o objectivo de escolher aquela que melhor prevê os resultados de todos os outros dias. Para que se possa escolher este conjunto de factores ideal correu-se em modo de Previsão todos os dias de dados para cada conjunto de factores de calibração obtidos, de modo a analisar a sua resposta para diversas cargas e condições operatórias.

4.1.3. Selecção da melhor Calibração

Fazendo uma análise aos resultados obtidos em modo de Previsão para cada um dos conjuntos de factores de calibração provenientes do modo de simulação anterior é então possível determinar qual a melhor calibração para o modelo. Para tal compara-se uma série de propriedades consideradas importantes com os dados reais e é então possível escolher um conjunto de factores de calibração

como o conjunto ideal para previsões futuras, que corresponderá ao conjunto que apresente menores desvios das suas previsões face aos dados reais.

A decisão foi tomada analisando algumas variáveis chave do reformado, sendo estas:

- RON (*Research Octane Number*, mesmo que I.O.)
- WAIT (*Weighted Average Inlet Temperature*)
- Rendimento em Reformado (Caudal de Reformado/Caudal de alimentação)
- Rendimento em Benzeno (Benzeno formado/alimentação)
- Rendimento em Tolueno (Tolueno formado/alimentação)
- Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno (Xilenos+Eb/alimentação)
- Rendimento em Hidrogénio (Caudal de H₂ puro/Caudal de alimentação)
- Tensão de Vapor
- Densidade do Reformado

Para cada dia de calibração representou-se os resultados obtidos em previsão, i.e. cada série de dados representa um conjunto de factores de calibração associado a um dia, que previu resultados para todos os dias de dados existentes. No eixo das abcissas encontra-se representado os dias de dados e no eixo das ordenadas o valor da propriedade analisada.

De notar que cada conjunto de calibração corresponde a um dia de dados, desta forma, prevendo o mesmo dia de dados com a própria calibração desse dia será de esperar que o resultado seja perfeitamente coincidente, sendo esta uma forma bastante precisa de avaliar a resposta do modelo. À partida, se a previsão do próprio dia apresentar resultados díspares significa que o modelo não está bem construído.

4.1.3.1. RON

Sendo o RON do Reformado a principal variável controlada do processo, esta foi mantida fixa em todas as previsões efectuadas.

Apesar de ser redundante, representou-se graficamente o valor do RON da corrente de Reformado final (após a Desbutanizadora) de modo a ter a certeza que o modelo está de facto a funcionar como se pretende e que o RON do reformado se manteve no valor pretendido após o acrescento do Desbutanizadora ao modelo de simulação. Se o valor do RON vier diferente do especificado indica que o modelo não está a resolver o problema correctamente.

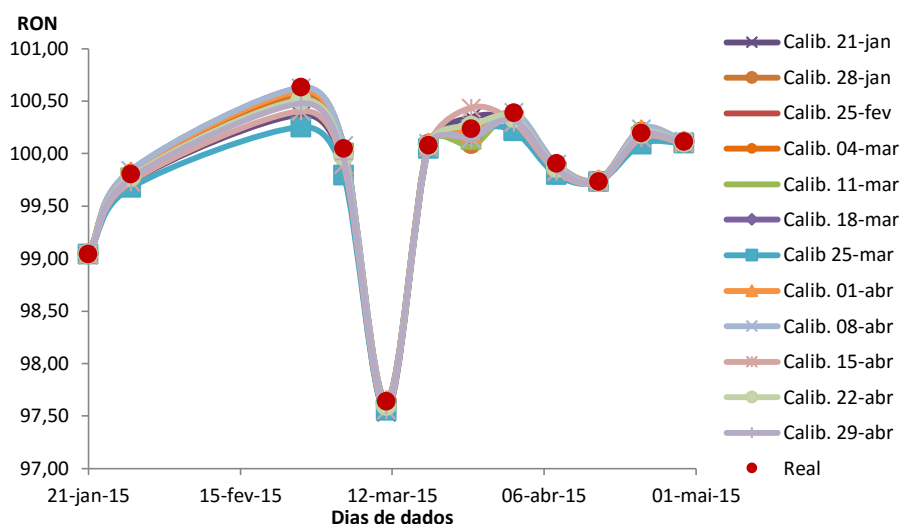


Figura 14 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: RON do Reformado

Como seria de esperar, as previsões para o RON não observam desvios significativos, confirmando então que o modelo funciona como pretendido, no entanto os pequenos desvios observados serão tidos em conta na decisão de qual o melhor dia de calibração.

Como referido anteriormente, foi necessário acrescentar uma nova coluna ao modelo, pelo que a qualidade do Reformado após a coluna de estabilização tem de estar conforme o pretendido e determinado à saída do módulo de simulação do *Reformer*. Para verificar se esta qualidade se mantém, há-que comparar o RON após o *Reformer* e após a coluna e garantir que este é igual:

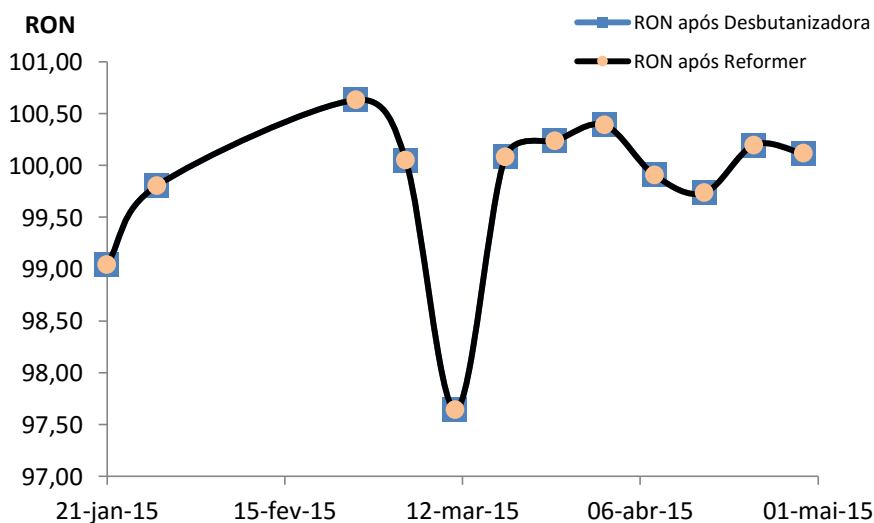


Figura 15 – Comparação entre o RON à saída do *Reformer* e da Desbutanizadora para cada dia de dados

Analisando a Figura 15, constata-se que de facto o valor do RON se mantém constante, ou seja, numa primeira análise, as propriedades do Reformado estão conforme o pretendido, validando assim a calibração da Desbutanizadora.

4.1.3.2. WAIT

WAIT – *Weighted Average Inlet Temperature*

A temperatura média de entrada nos reactores é um parâmetro extremamente importante, pois tanto o RON como o rendimento em reformado estão directamente dependentes da temperatura de operação dos vários reactores da unidade.

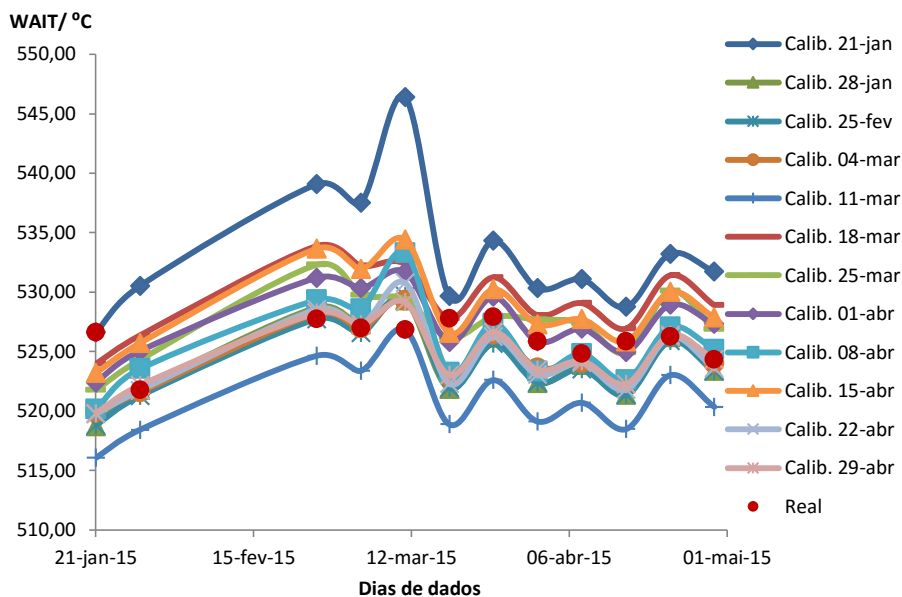


Figura 16 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: WAIT

4.1.3.3. Rendimentos

Outro parâmetro importante a ter em conta é o rendimento total em reformado, bem como os rendimentos nos diversos aromáticos (Benzeno, Tolueno e Xilenos + Etilbenzeno) e em hidrogénio.

4.1.3.3.1. Reformado

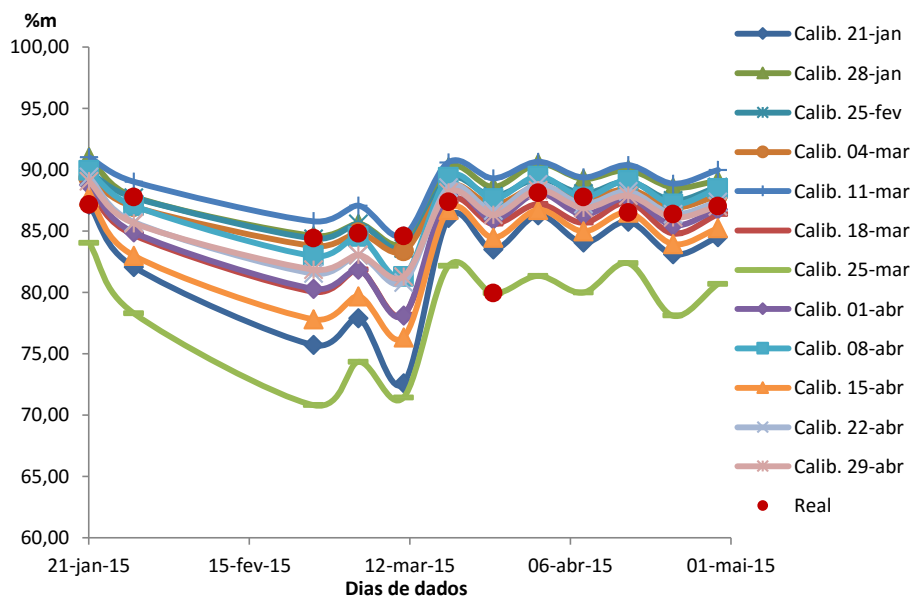


Figura 17 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Reformado

4.1.3.3.2. Benzeno

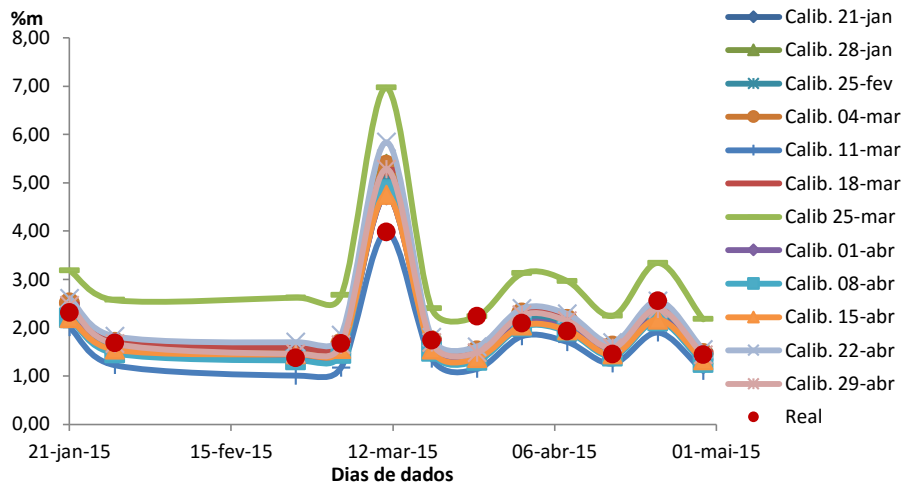


Figura 18 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Benzeno

4.1.3.3.3. Tolueno

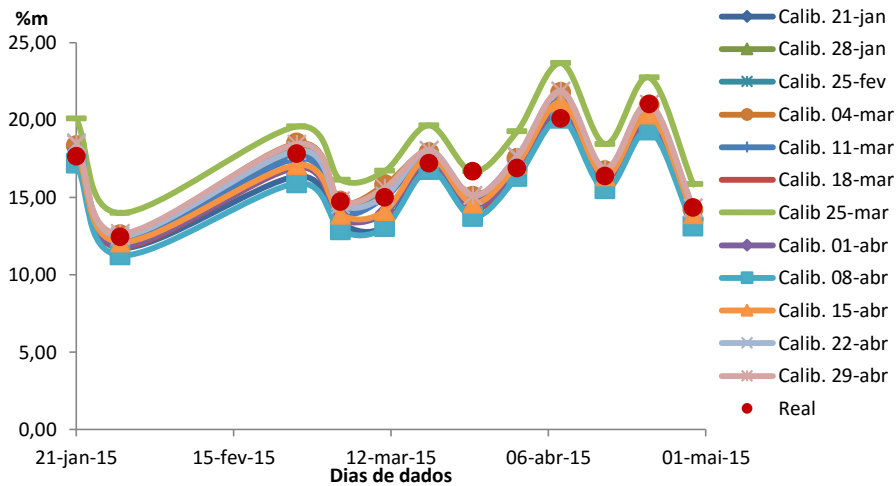


Figura 19 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Tolueno

4.1.3.3.4. Xilenos e Etilbenzeno

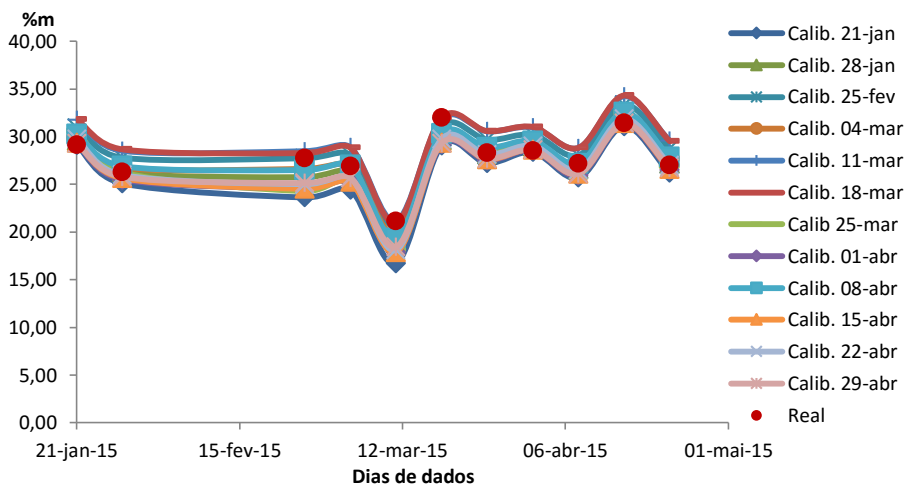


Figura 20 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno

4.1.3.3.5. Hidrogénio

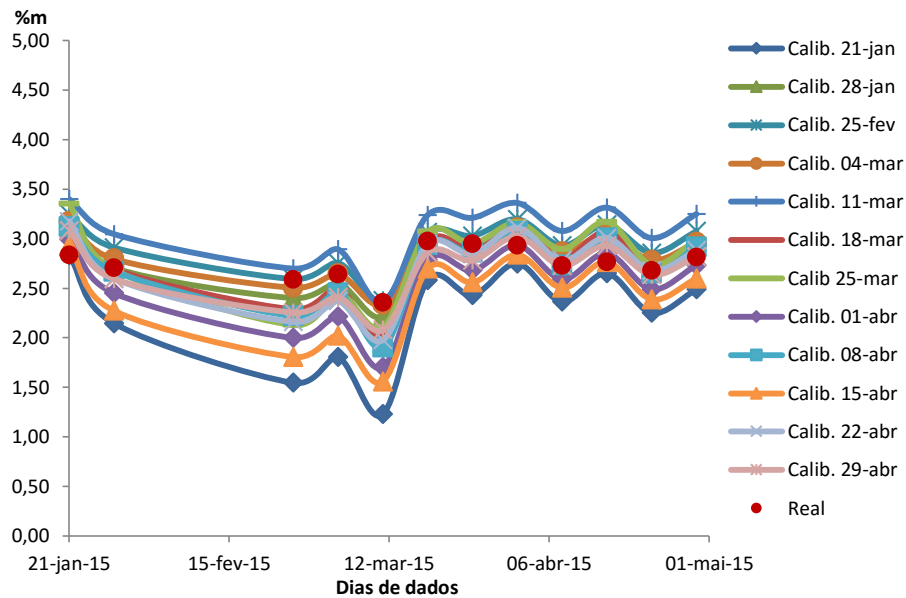


Figura 21 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Hidrogénio

Facilmente se percebe que há conjuntos de factores de calibração cujas previsões se afastam bastante dos valores reais.

4.1.3.4. Tensão de Vapor

A análise da Tensão de Vapor do reformado é também importante, pois esta está relacionada com a quantidade de compostos leves presentes na sua composição.

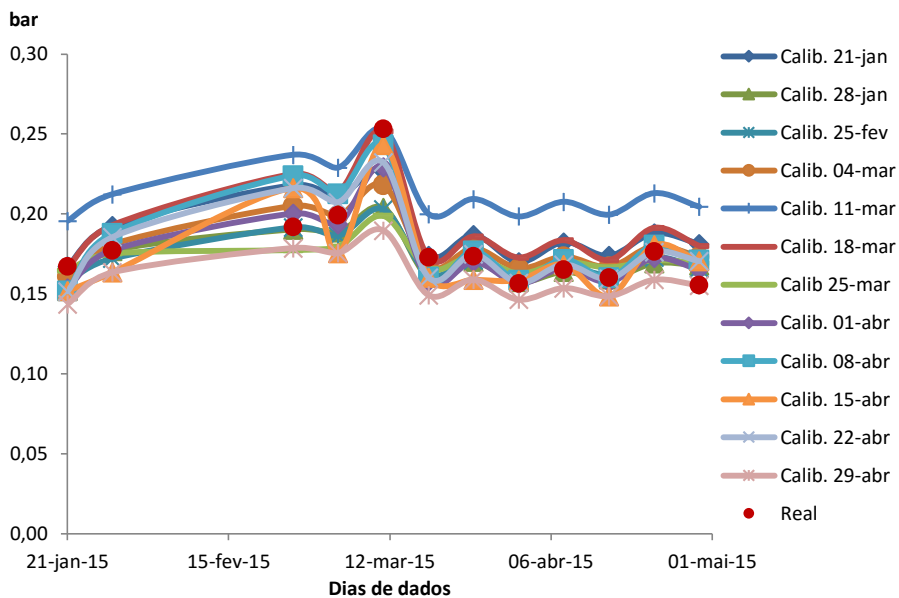


Figura 22 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Tensão de Vapor do Reformado

4.1.3.5. Densidade do Reformado

A densidade do Reformado permite uma avaliação qualitativa da quantidade de aromáticos presentes, já que os principais responsáveis pelo aumento de densidade são os aromáticos mais pesados. À partida, uma densidade maior será sinónimo de maior quantidade de aromáticos no Reformado.

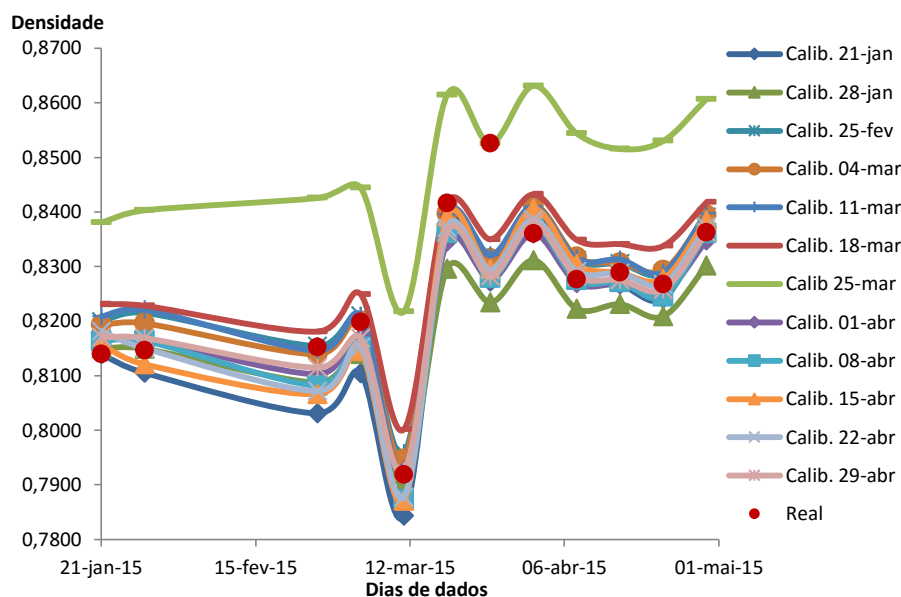


Figura 23 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Densidade do Reformado

4.1.3.6. Determinação do melhor conjunto de Factores de Calibração

Para determinar qual o dia que dá o melhor conjunto de factores de calibração, é necessário comparar os resultados em modo de previsão para cada uma das calibrações com o valor real. Esta comparação foi feita para as propriedades mencionadas na secção anterior.

De modo a que esta comparação seja quantitativa definiu-se uma Função Objectivo, que não é mais que o erro relativo associado a cada previsão.

A Função Objectivo para um dia de calibração é definida como o somatório do erro associado a cada dia de dados previsto com estes factores, em que o erro de cada dia é o somatório do erro da previsão de cada propriedade para esse dia (sendo as propriedades analisadas as acima mencionadas como mais relevantes).

É então definido o erro associado à previsão de cada propriedade como a diferença entre o valor real e o previsto dividido pelo valor real (Equação 3).

$$Erro\ relativo = \left| \frac{\Delta x_i}{x_i} \right|_{Propriedade} \quad (3)$$

Sendo Δx_i a diferença entre o valor real e o previsto e x_i o valor real.

De seguida o valor do erro para cada dia será a soma dos erros de cada propriedade para o dia respectivo (Equação 4).

$$\left| \frac{\Delta x}{x} \right|_{dia} = \sum_i \left| \frac{\Delta x_i}{x_i} \right|_{Propriedade} \quad (4)$$

Foi atribuída igual ponderação para todas as propriedades, já que é difícil distinguir um grau de maior ou menor importância entre elas.

Por fim a Função Objectivo será a soma dos erros dos dias, previstos pelo mesmo conjunto de factores de calibração. O melhor conjunto será o que apresentar o menor valor para a Função Objectivo (Equação 5).

$$F_{obj} = \sum_{dia} \left| \frac{\Delta x}{x} \right|_{dia} \quad (5)$$

A Tabela 3 apresenta os valores do erro relativo obtidos para cada par (calibração, previsão), bem como o valor da função objectivo, obtido para cada conjunto de factores de calibração.

Tabela 3 – Erros relativos para cada caso de Previsão e Valor da função objectivo para cada dia de calibração

Calibração/dia	21-jan	28-jan	25-fev	04-mar	11-mar	18-mar	25-mar	01-abr	08-abr	15-abr	22-abr	29-abr	F. Objectivo
21-jan	0.00	0.72	1.42	1.11	1.56	0.44	1.02	0.40	0.69	0.21	0.62	0.44	8.63
28-jan	0.56	0.00	0.43	0.15	0.58	0.24	0.77	0.27	0.38	0.50	0.18	0.10	4.16
25-fev	0.50	0.38	0.01	0.34	0.49	0.26	0.88	0.27	0.28	0.54	0.40	0.32	4.67
04-mar	0.52	0.13	0.34	0.00	0.54	0.17	0.76	0.30	0.40	0.49	0.16	0.14	3.95
11-mar	0.73	0.59	0.47	0.59	0.02	0.43	1.00	0.50	0.57	0.58	0.54	0.70	6.72
18-mar	0.49	0.28	0.72	0.42	0.78	0.00	0.85	0.41	0.50	0.54	0.30	0.31	5.60
25-mar	1.44	1.30	2.49	1.62	1.83	1.03	0.01	1.49	1.59	0.95	1.04	1.06	15.85
01-abr	0.23	0.33	0.63	0.46	0.87	0.32	0.99	0.00	0.31	0.28	0.32	0.19	4.93
08-abr	0.50	0.44	0.36	0.46	0.78	0.41	0.98	0.27	0.00	0.50	0.45	0.37	5.52
15-abr	0.29	0.55	1.17	0.83	1.14	0.35	1.08	0.31	0.51	0.18	0.48	0.28	7.17
22-abr	0.67	0.21	0.87	0.44	0.91	0.25	0.79	0.34	0.47	0.54	0.00	0.14	5.63
29-abr	0.48	0.17	0.67	0.33	0.69	0.26	0.90	0.29	0.41	0.44	0.12	0.02	4.78

Por leitura da Tabela 3, o conjunto de factores de calibração que apresenta um menor valor para a função objectivo é o correspondente ao dia 4 de Março, o que indica que é para este conjunto que se obtêm os melhores resultados de previsão de propriedades da unidade, ou seja menores desvios face aos dados reais.

Deste modo escolheu-se o dia 4 de Março de 2015 como a calibração a utilizar no novo modelo de simulação da Unidade de *Platforming* da Refinaria de Sines, o qual será o ponto de partida para a segunda parte do presente trabalho (criação de vectores delta-base para integração no Modelo de Programação Linear da Galp Energia, ver Cap.6).

Assim sendo, representou-se graficamente apenas as previsões utilizando a calibração escolhida e os dados reais, de modo a proporcionar uma leitura mais simples dos dados e verificar visualmente os desvios que resultam deste conjunto de factores de calibração para cada propriedade.

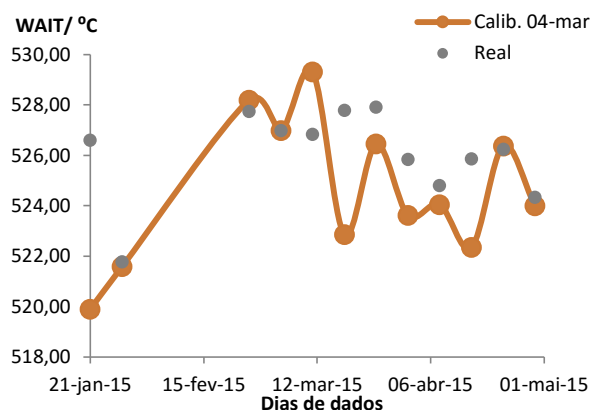


Figura 24 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: WAIT

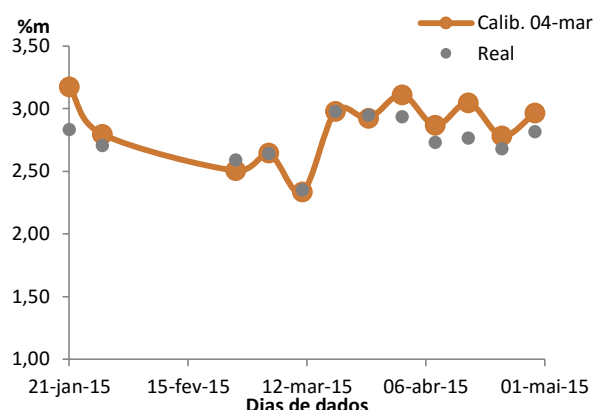


Figura 25 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Rendimento em Hidrogénio

A temperatura média de entrada nos reactores apresenta desvios significativos para alguns dos dias analisados, já que é esta a variável manipulada pela simulação para se atingir o RON especificado.

O rendimento em hidrogénio não apresenta grandes desvios para os dados de calibração quando previsto pelo dia 4 de Março.

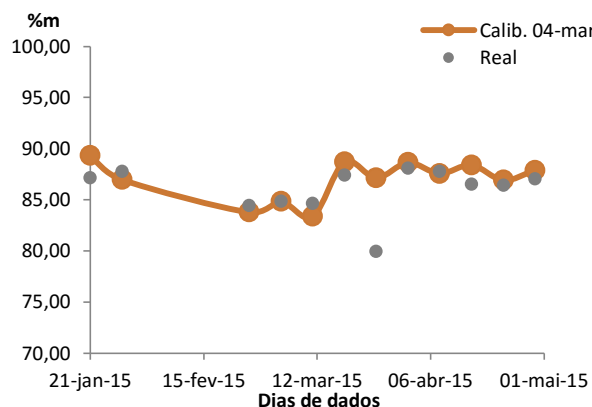


Figura 26 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Rendimento em Reformado

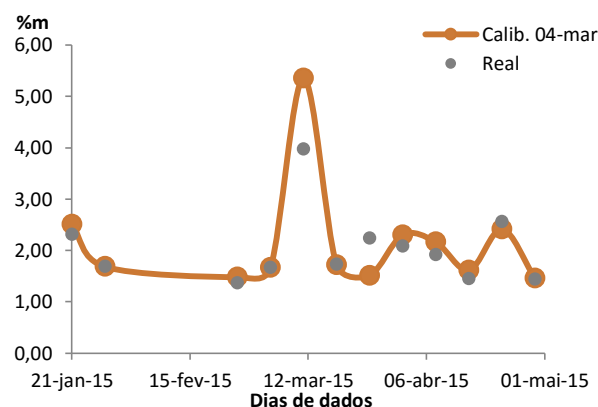


Figura 27 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Rendimento em Benzeno

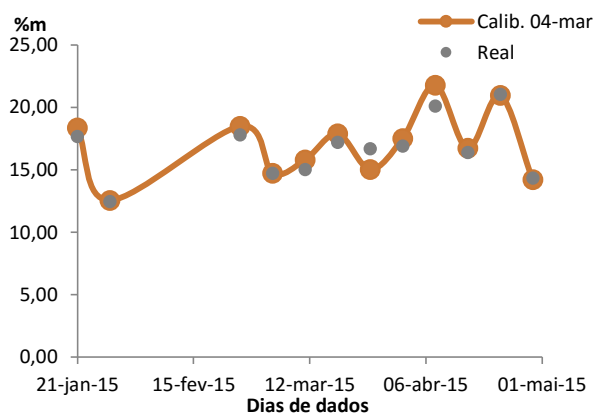


Figura 28 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Rendimento em Tolueno

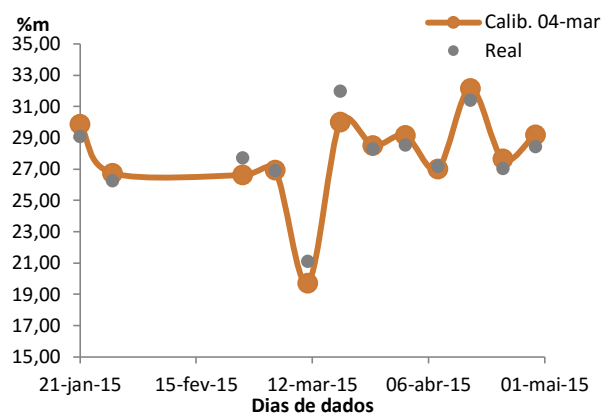


Figura 29 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno

As figuras 26 a 29 são respeitantes ao rendimento em reformado e aos rendimentos nos aromáticos mais importantes (BTX). Analisando os resultados obtidos, conclui-se que estes rendimentos são bastante bem previstos com os factores de dia 4 de Março, sendo que há pequenas variações no rendimento em reformado.

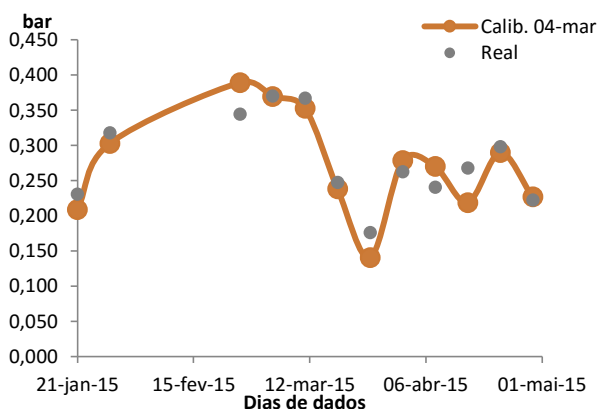


Figura 30 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Tensão de Vapor do Reformado

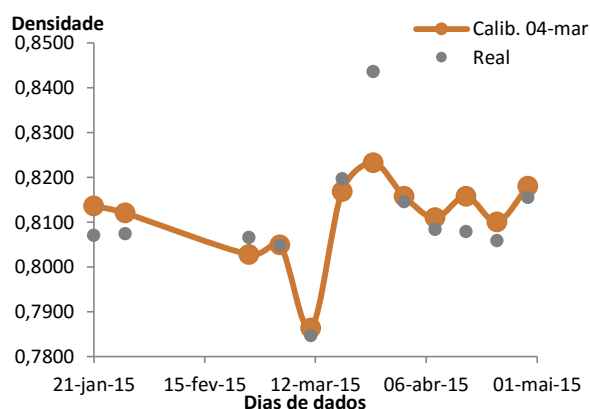


Figura 31 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março: Densidade do Reformado

A Tensão de Vapor do Reformado, a previsão pelos factores de 4 de Março aproximam-se bastante do valor real.

Quanto à densidade do Reformado esta apenas apresenta maiores desvios para a previsão do dia 25 de Março.

A Propriedade que apresenta maiores desvios quando prevista pelos factores de calibração do dia 4 de Março é a Temperatura média de entrada dos reactores (WAIT).

De notar que o dia 25 de Março apresenta sempre grandes desvios nas previsões, em quase todas as propriedades analisadas, no entanto as suas condições operatórias, bem como as características da alimentação não diferem de forma significativa dos outros dias analisados. Como tal este ponto foi excluído da análise efectuada à validade dos factores de calibração do dia 4 de Março, concluindo-se que os factores provenientes da calibração deste dia proporcionam a previsão de resultados bastante próximos da realidade.

4.1.4. Previsão com novos dados

Após a selecção da melhor calibração, utilizou-se novos dados para fazer previsões e assim verificar a validade dos factores escolhidos.

Correu-se então três novos conjuntos de dados (13 de Maio, 20 de Maio e 27 de Maio de 2015), com os factores obtidos na calibração do dia 4 de Março de 2015.

Os dados operatórios utilizados correspondem ao último dia calibrado (isto é, 29 de Abril), de modo a simular uma situação real em que será necessário prever o resultado obtido para uma carga futura com as condições do presente como referência.

Novamente analisou-se as propriedades chave do Reformado acima referidas como critério de validação da calibração escolhida e adicionou-se as novas previsões às existentes. Os resultados obtidos para o mês de Maio correspondem então aos 3 pontos representados em cada um dos seguintes gráficos.

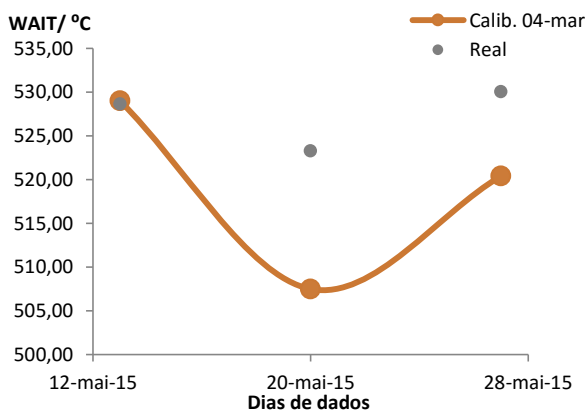


Figura 32 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: WAIT

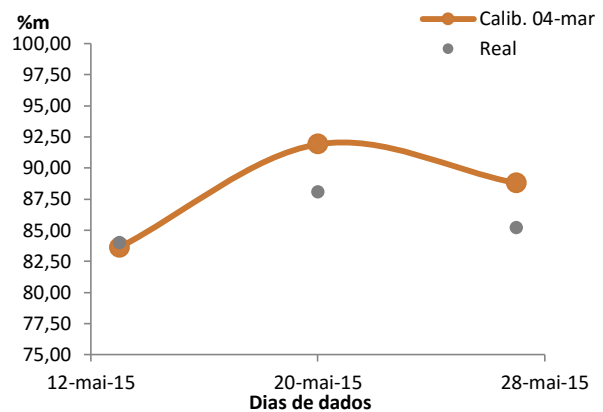


Figura 33 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Rendimento em Reformado

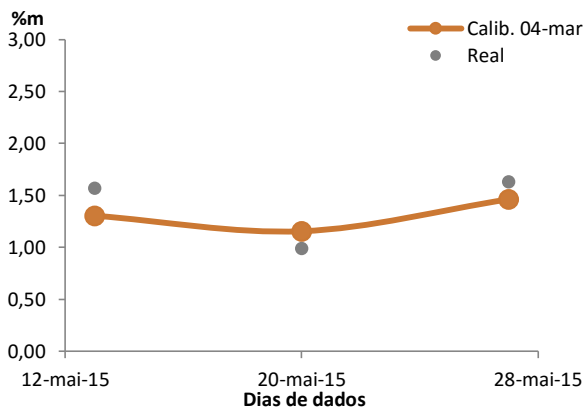


Figura 34 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Rendimento em Benzeno

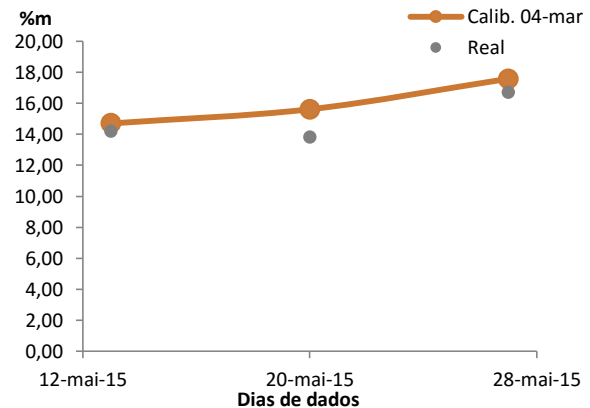


Figura 35 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Rendimento em Tolueno

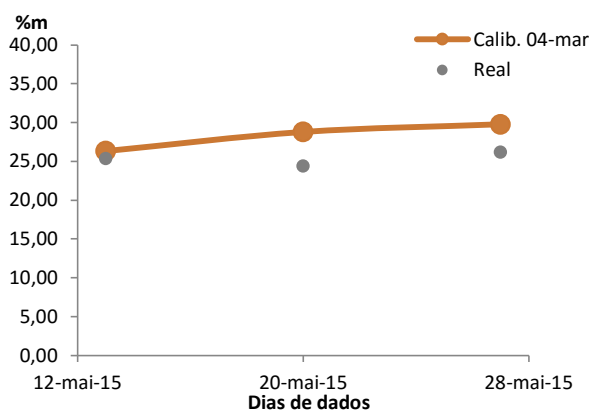


Figura 36 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno

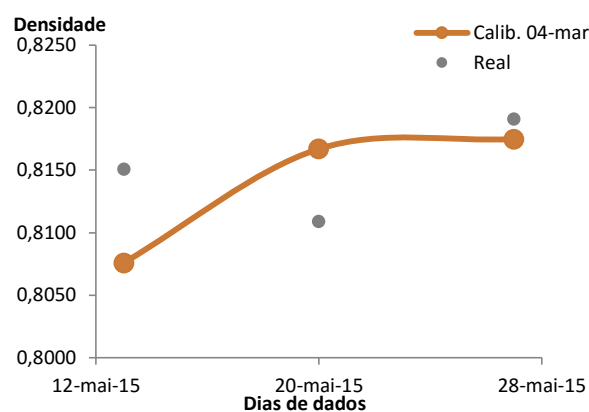


Figura 37 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Densidade do Reformado

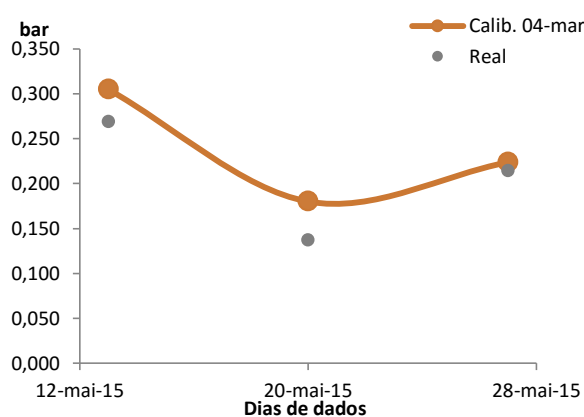


Figura 38 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março. Dados de Maio: Tensão de Vapor

Na sua generalidade todas as propriedades têm uma boa previsão a partir dos factores de calibração do dia 4 de Março, sendo novamente registada a maior discrepância para a Temperatura Média de Entrada nos Reactores (WAIT).

4.1.5. Média dos Factores de Calibração

Outra possibilidade para a escolha dos factores de calibração a utilizar no modo de Previsão é, em vez de se ter em conta apenas factores de um dia, fazer uma média dos melhores dias de calibração.

A escolha dos melhores dias de calibração tem por base a tabela 1, sendo que os melhores dias são aqueles em que foi possível calibrar um maior número de parâmetros.

Foram então feitas previsões de resultados utilizando uma média dos factores de calibração dos seguintes dias:

- 25 de Fevereiro de 2015
- 4 de Março de 2015
- 1 de Abril de 2015
- 8 de Abril de 2015
- 22 de Abril de 2015
- 29 de Abril de 2025

Novamente, representou-se graficamente aos resultados obtidos pela Previsão com a média dos factores e os dados reais para as várias propriedades chave do reformado de modo a que se possa analisar se a previsão é ou não eficaz.

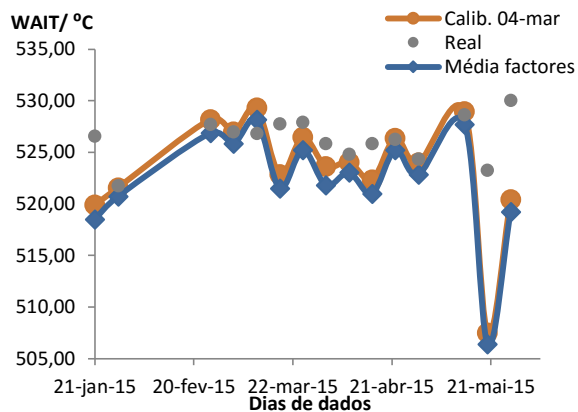


Figura 39 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: WAIT

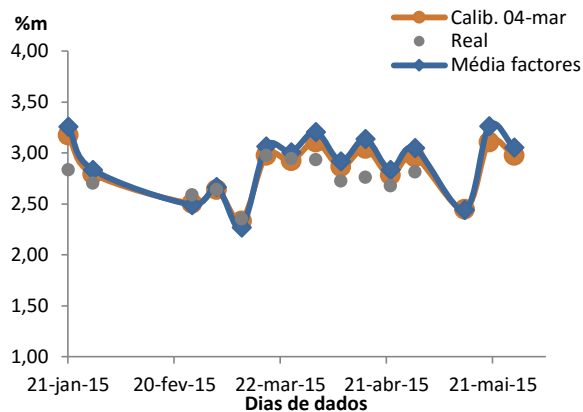


Figura 40 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Rendimento em Hidrogénio

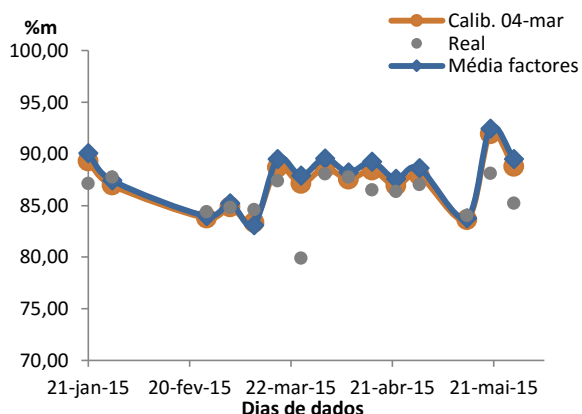


Figura 41 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Rendimento em Reformado

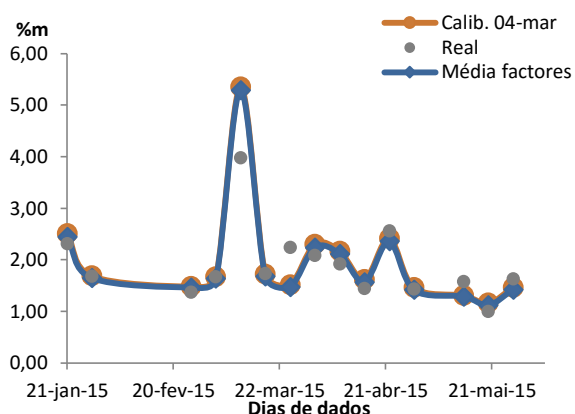


Figura 42 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Rendimento em Benzeno

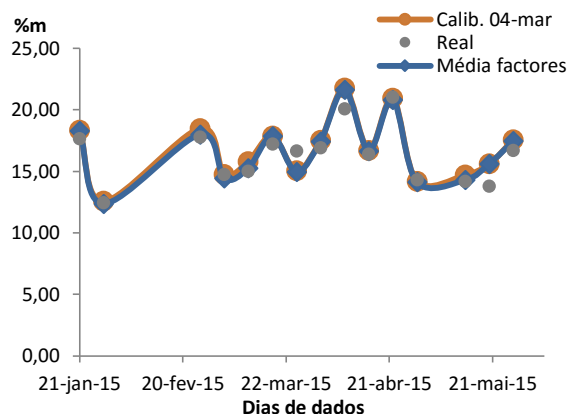


Figura 43 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Rendimento em Tolueno

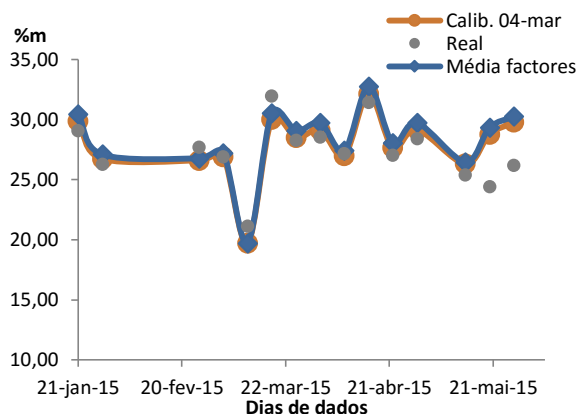


Figura 44 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Rendimento em Xilenos + Etilbenzeno

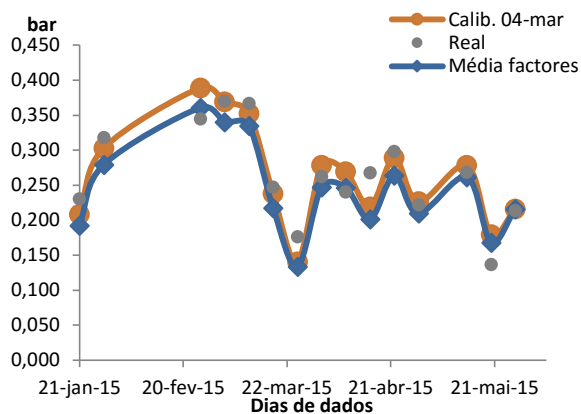


Figura 45 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Tensão de Vapor do Reformado

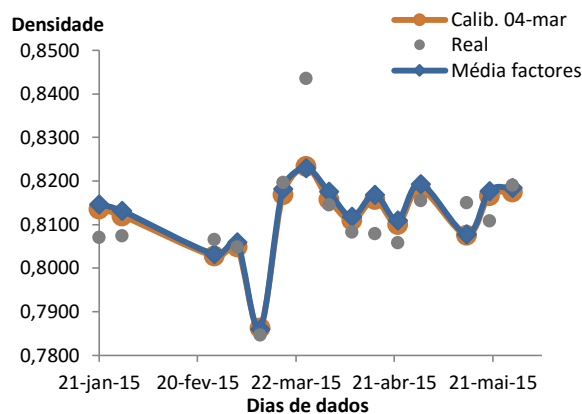


Figura 46 – Previsão diária com a calibração de 4 de Março e média dos factores: Densidade do Reformado

Confrontando os resultados obtidos pela previsão com a média dos melhores factores de calibração com os resultados obtidos a partir apenas do dia 4 de Março é possível concluir que, na grande maioria dos casos, as previsões são muito semelhantes, chegando até a ser melhores quando se usa apenas o dia 4 de Março. Por esta razão optou-se por usar como o melhor conjunto de factores de calibração o que contém apenas o dia 4 de Março.

Segundo a própria KBC (licenciador do *software*) é sempre preferível a obtenção de uma boa calibração a partir de um dia real de dados do que de uma média de factores, já que os factores são calculados a partir das características da carga e produtos que diferem bastante de dia para dia, podendo uma média de factores não ser totalmente representativa destas características.

4.2. Unidade 3300 de Matosinhos

4.2.1. Calibração do Modelo

À semelhança da unidade anterior, a construção do modelo de simulação teve início com a escolha do tipo de unidade e da sua configuração interna e correntes de alimentação e produtos.

A Un. 3300 trata-se de um CCR com a seguinte configuração:^[20]

- 4 Reactores;
- 1 Alimentação (Gasolina Pesada Dessulfurada);
- 4 Correntes de produto (*Net Gas*, *Stabilized Gas*, *LPG* e *Reformate*);
- Separador de Baixa Pressão (no modelo: Separador);
- Separador de Alta Pressão (no modelo: Recontactor);
- Reciclagem de Hidrogénio a partir do Separador de Alta Pressão.

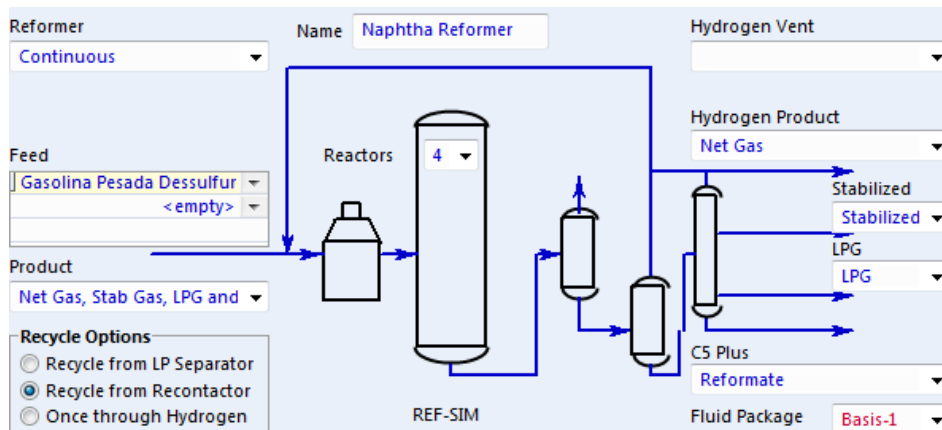


Figura 47 – Configuração das operações unitárias do modelo. Un. 3300 de Matosinhos

A restante configuração da unidade no modelo seguiu uma estrutura semelhante à descrita no capítulo 4.1.1. para a unidade de Sines.

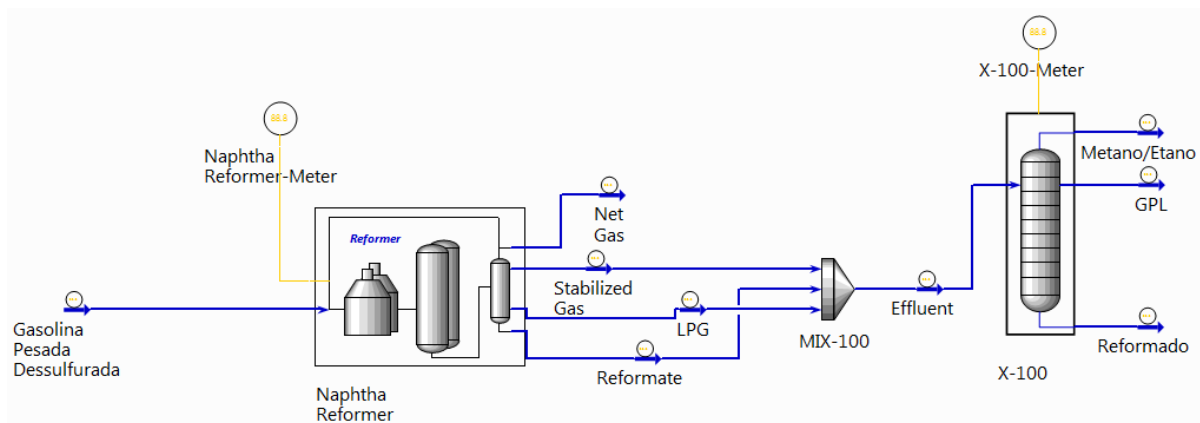


Figura 48 – PFD da simulação da Unidade 3300 da Refinaria de Matosinhos

Novamente não foi necessário recorrer à reconciliação do balanço de massa utilizando a ferramenta disponível no Petro-SIM™, já que o balanço fornecido pela refinaria vem reconciliado e os erros de fecho do balanço de massa verificados foram sempre inferiores a 0,5%.

4.2.1.1. Calibração

Após a validação de todos os dados tem início a calibração. Neste passo, o simulador irá pegar nos dados introduzidos nas correntes de entrada e nas condições operatórias fornecidas pelo utilizador e calcular factores de calibração que permitam obter correntes de saída com dados iguais aos que foram fornecidos.

Tal como na Unidade de Sines, procedeu-se a uma calibração mais detalhada, onde é possível acertar individualmente várias características do reformado.

Nesta fase da calibração existem 6 grupos distintos onde é possível fazer os acertos pretendidos (de notar que nem sempre é possível acertar todos os compostos) e assim a ordem pela qual se selecciona os grupos irá influenciar o resultado obtido. Considera-se mais importante o acerto dos Aromáticos, já que estes são os compostos determinantes para a qualidade do reformado, seguindo-se as parafinas.

O acerto em cada um dos grupos dá-se do mesmo modo que o descrito no capítulo 4.1.1.1. para a unidade de *Platforming* da Refinaria de Sines, dando especial atenção neste caso ao acerto dos rendimentos em BTX, já que o reformado produzido em Matosinhos terá como destino a Fábrica de Aromáticos desta Refinaria.

4.2.1.2. Dias de Calibração

O estudo da unidade teve início com a calibração de diversos dias de dados. Os dias utilizados para o estudo da unidade foram escolhidos consoante a disponibilidade dos dados de análise da Refinaria para todas as correntes do processo, isto é apenas os dias com análises completas foram seleccionados.

Os seguintes dias foram os escolhidos para efectuar as calibrações:

- 14 de Novembro de 2014
- 21 de Novembro de 2014
- 9 de Janeiro de 2015
- 6 de Fevereiro de 2015
- 13 de Fevereiro de 2015
- 27 de Fevereiro de 2015
- 6 de Março de 2015
- 20 de Março de 2015
- 27 de Março de 2015
- 1 de Maio de 2015
- 29 de Maio de 2015
- 19 de Junho de 2015
- 26 de Junho de 2015

Após a simulação de todos os dias de dados verificou-se que o modelo construído à semelhança do modelo da Unidade de Sines não estava a conduzir a resultados totalmente satisfatórios, havendo algumas disparidades nos caudais das correntes à saída da Desbutanizadora, bem como nas suas composições.

O modelo inicial foi então melhorado, substituindo o *splitter* simples por uma coluna um pouco mais complexa, onde já é possível discriminar parâmetros da coluna como número de pratos, pressões e temperaturas do condensador e ebulidor. Sendo que a distribuição dos componentes pelas correntes de Fuel Gás (Metano/Etano na Figura 49) e GPL não eram as pretendidas, foi ainda necessário uma separação extra destas duas correntes num *splitter* bastante simples, de modo a terem a especificação pretendida.

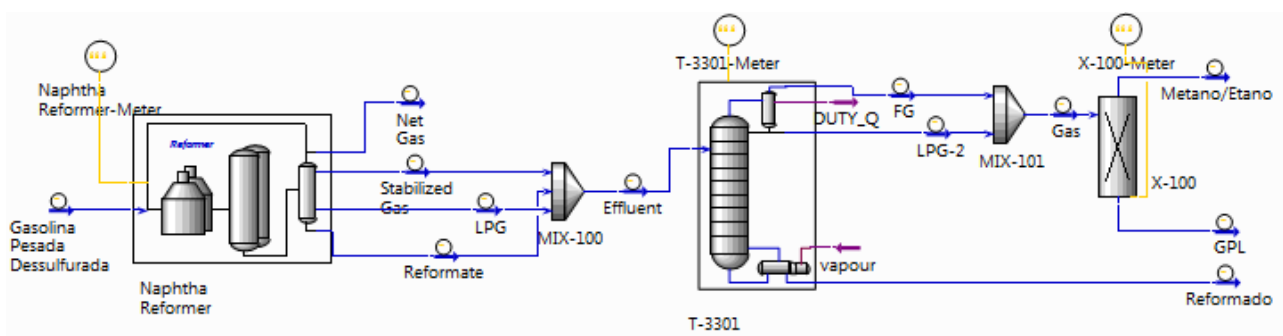


Figura 49 – Novo PFD da simulação da Un. 3300 da Refinaria de Matosinhos

Na construção do modelo de simulação, diversos valores tiveram de ser estimados, devido à falta de valores reais medidos para os dias de trabalho:

- Pressões de entrada nos Reactores;
- Deposição de coque no catalisador: 3 %wt;
- Temperatura do Separador de Baixa Pressão: 43 °C;
- Pressão do Compressor de hidrogénio: 10.7 bar;
- Eficiência politrónica dos Compressores: 70%;
- A pureza do Hidrogénio retirada da análise à composição do Gás rico em hidrogénio irá corresponder no modelo à pureza à saída do Recontactor e a pureza à saída do separador será cerca de 2% menor.

Após esta fase de calibração, o Petro-SIM™ permite afinar a calibração de um modo mais refinado (*Autotune*) a partir de um ajuste mais detalhado a determinadas propriedades mais importantes para este tipo de unidades, seguindo-se o mesmo esquema de afinação descrito para a unidade anterior.

Foram então obtidos 14 conjuntos de factores de calibração, correspondentes aos 14 dias de dados disponíveis.

A Tabela 4 apresenta o resumo dos parâmetros que foi possível ajustar para cada dia de calibração.

Legenda da Tabela 4:

- x – Parâmetro calibrado
- - – Não foi possível calibrar o parâmetro

Tabela 4 – Parâmetros calibrados em cada dia. Un. 3300 de Matosinhos

	14-Nov-14	21-Nov-14	9-Jan	6-Fev	13-Fev	27-Fev	6-Mar	20-Mar	27-Mar	17-Abr	1-Mai	29-Mai	19-Jun	26-Jun
Grupo1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Hidrogénio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aromáticos	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Grupo2	-	x	-	-	x	x	x	x	x	-	-	-	-	-
C5+ Ref Naftenos	-	x	-	-	x	x	x	x	x	-	-	-	-	-
Grupo3	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
Metano	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
Etano	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
Propano	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
Iso-butano	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
N-butano	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
Selec C1	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
Selec C2	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
Selec C3	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
Selec C4	x	x	-	-	x	x	x	x	x	x	-	x	x	-
Grupo 5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Benzeno	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Tolueno	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-
Xilenos +Eb	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Grupo 6	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C9 Aromáticos	x	-	-	-	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-
C10 Aromáticos	x	-	-	-	-	x	x	x	x	-	-	x	x	x
C5 Parafinas	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	x
C6 Parafinas	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C7 Parafinas	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	x	x	x
C8 Parafinas	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	-	x	x	x
C9 Parafinas	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Mcp	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	-	-	x	x

4.2.2. Modo de Previsão

Após a obtenção dos conjuntos de factores de calibração, há-que testá-los em modo de previsão de modo a poder ser escolhida a melhor calibração.

Tal como descrito para o caso do PP de Sines, neste modo, os dados de *input* do modelo serão os dados da carga, condições operatórias dos reactores, separadores e coluna e os factores de calibração obtidos no modo anterior.

Para cada *set* de factores de calibração (correspondentes a um dia de dados) foram simulados todos os dias de dados, havendo um total de 14 conjuntos de calibração.

4.2.3. Selecção da Melhor Calibração

Fazendo uma análise aos resultados obtidos em modo de Previsão para cada um dos conjuntos de factores de calibração provenientes do modo de simulação anterior é então possível determinar qual a melhor calibração para o modelo. Para tal compara-se uma série de propriedades consideradas importantes com os dados reais e é então possível escolher um conjunto de factores de calibração como o conjunto ideal para previsões futuras, que corresponderá ao conjunto que apresente menores desvios das suas previsões face aos dados reais.

A decisão foi tomada analisando as mesmas propriedades que no caso anterior (Ver Cap. 4.1.2)

Para cada dia de calibração representou-se os resultados obtidos em previsão, i.e. cada série de dados representa um conjunto de factores de calibração associado a um dia, que previu resultados para todos os dias de dados existentes. No eixo das abcissas encontra-se representado os dias de dados e no eixo das ordenadas o valor da propriedade analisada.

De notar que cada conjunto de calibração corresponde a um dia de dados, desta forma, prevendo o mesmo dia de dados com a própria calibração desse dia será de esperar que o resultado seja perfeitamente coincidente, sendo esta uma forma bastante precisa de avaliar a resposta do modelo. À partida, se a previsão do próprio dia apresentar resultados díspares significa que o modelo não está bem construído.

4.2.3.1. RON

Sendo o RON do Reformado a principal variável controlada do processo, esta foi mantida fixa em todas as previsões efectuadas.

Apesar de ser redundante, representou-se graficamente o valor do RON de modo a ter a certeza que o modelo está de facto a funcionar como se pretende. Se o valor do RON vier diferente do especificado indica que o modelo não está a resolver o problema correctamente.

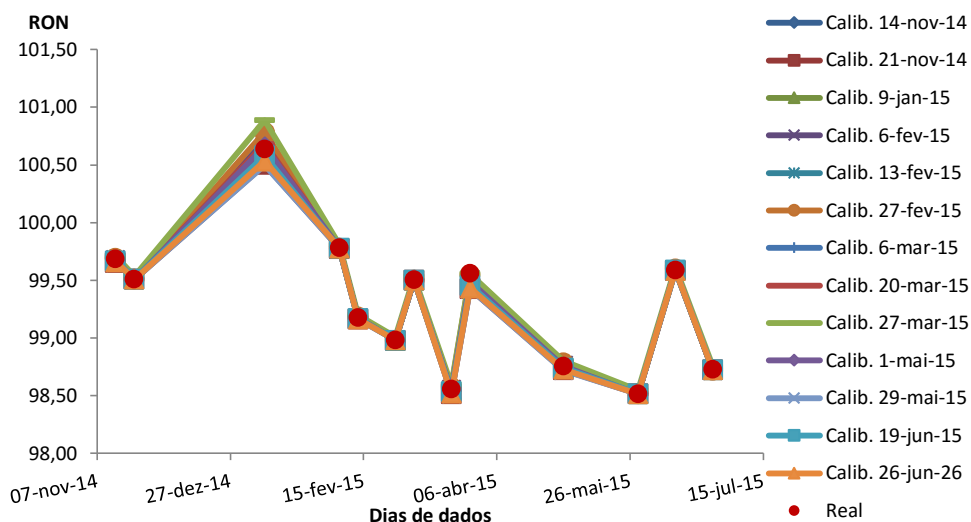


Figura 50 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: RON do Reformado

Como seria de esperar, as previsões para o RON não observam desvios significativos, confirmando então que o modelo funciona como pretendido, no entanto os pequenos desvios observados serão tidos em conta na decisão de qual o melhor dia de calibração.

Como no caso anterior, a qualidade do Reformado após a coluna de estabilização tem de estar conforme o pretendido e determinado à saída do módulo de simulação do *Reformer*. Para verificar se esta qualidade se mantém, há-que comparar o RON após o *Reformer* e após a coluna e garantir que este é igual:

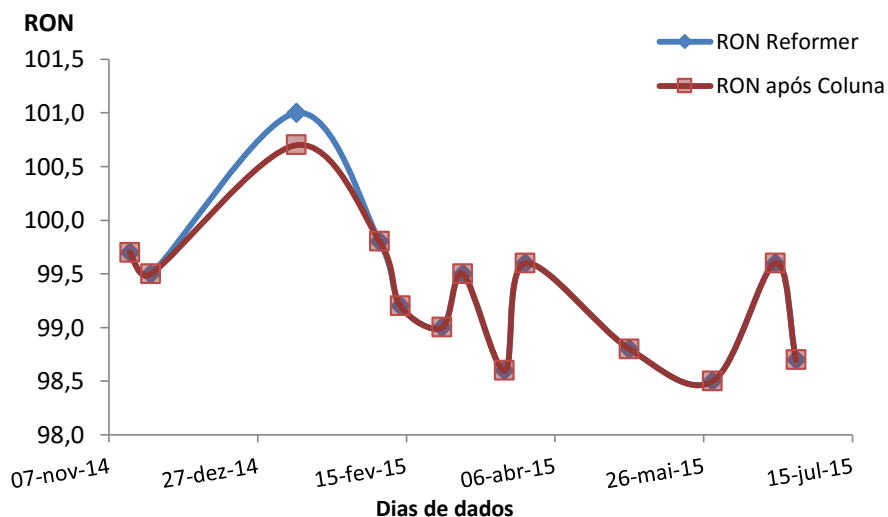


Figura 51 – Comparação entre RON após o *Reformer* e após a Desbutanizadora: Dados de Calibração

Analisando a figura anterior, constata-se que de facto o valor do RON se mantém constante, com excepção do dia 9 de Janeiro, ou seja, numa primeira análise, as propriedades do Reformado estão conforme o pretendido, validando assim a calibração da Desbutanizadora.

4.2.3.2. WAIT

WAIT – *Weighted Average Inlet Temperature*

A temperatura média de entrada nos reactores é um parâmetro extremamente importante, pois tanto o RON como o rendimento em reformado estão directamente dependentes da temperatura de operação dos vários reactores da unidade.

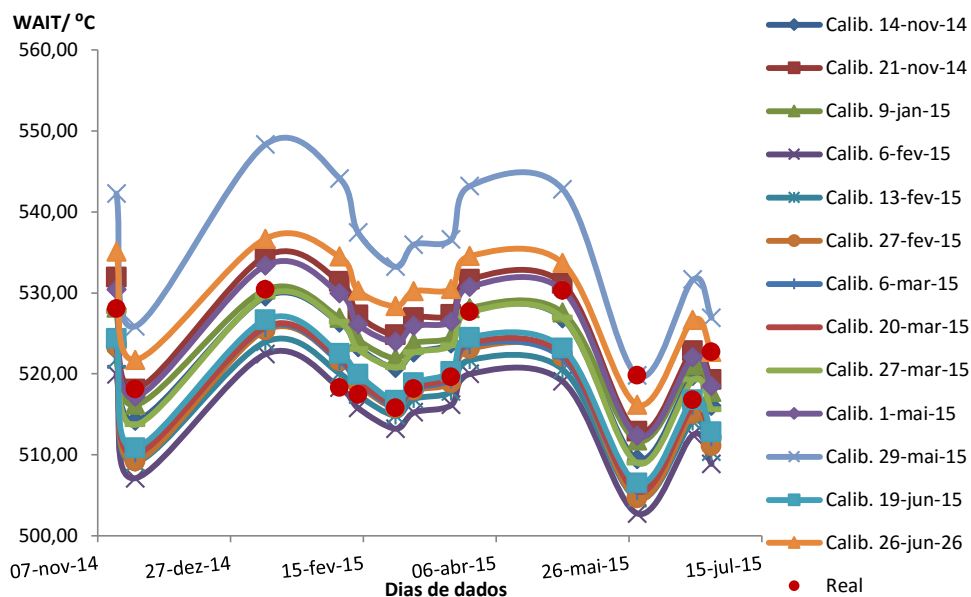


Figura 52 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: WAIT

4.2.3.3. Rendimentos

Outro parâmetro importante a ter em conta é o rendimento total em reformado, bem como os rendimentos nos diversos aromáticos (Benzeno, Tolueno e Xilenos + Etilbenzeno) e em hidrogénio.

4.2.3.3.1. Reformado

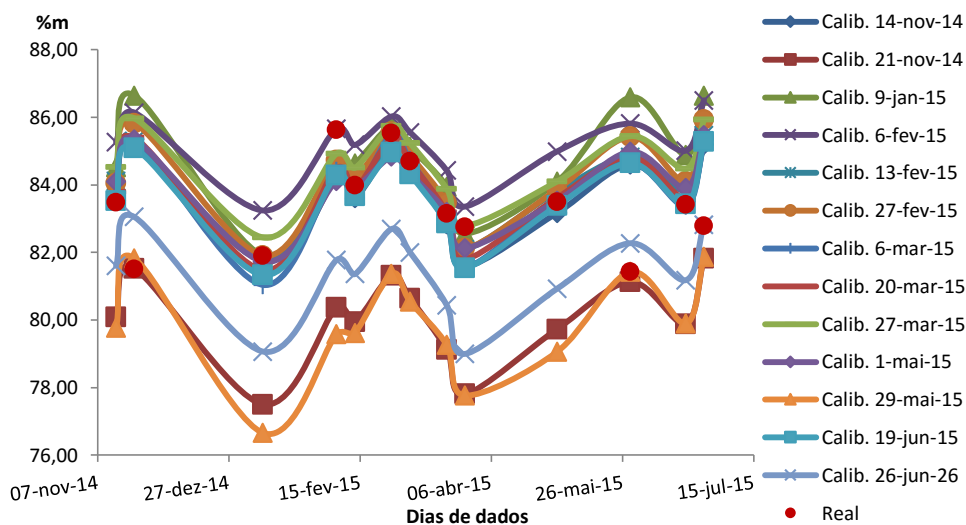


Figura 53 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Reformado

4.2.3.3.2. Benzeno

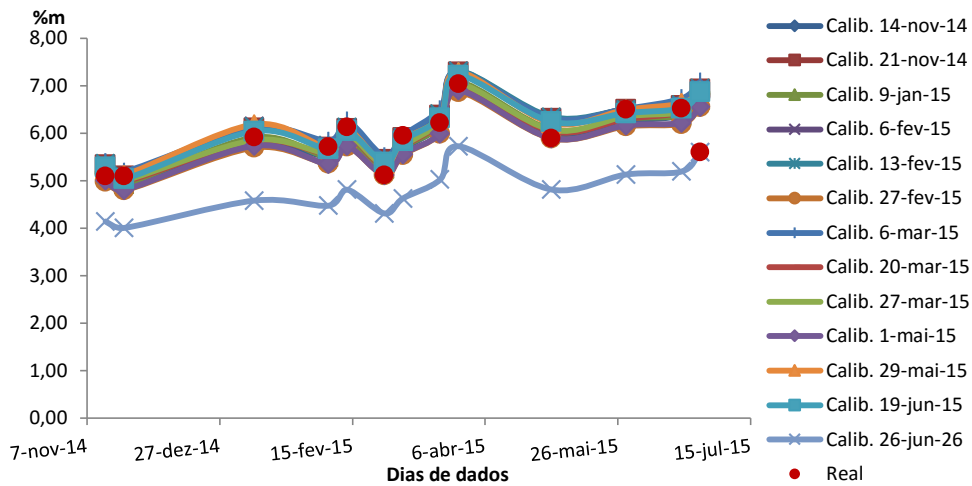


Figura 54 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Benzeno

4.2.3.3.3. Tolueno

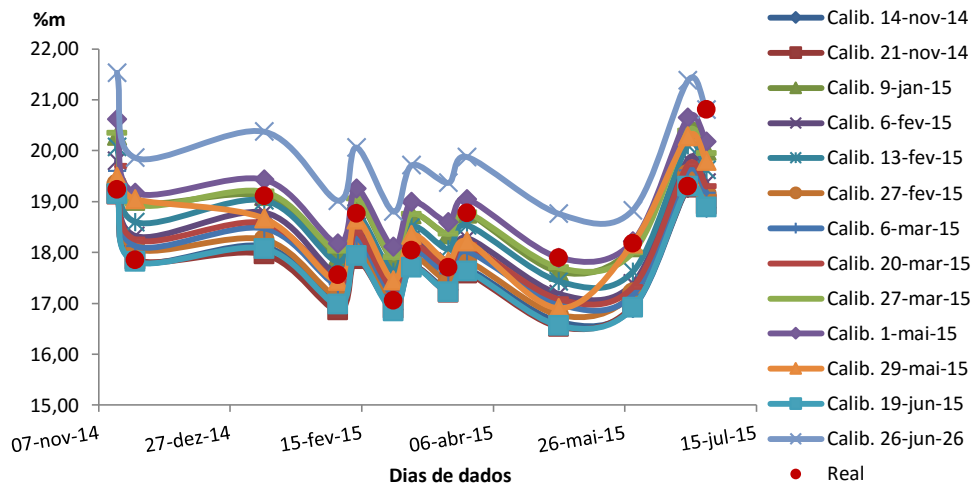


Figura 55 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Tolueno

4.2.3.3.4. Xilenos e Etilbenzeno

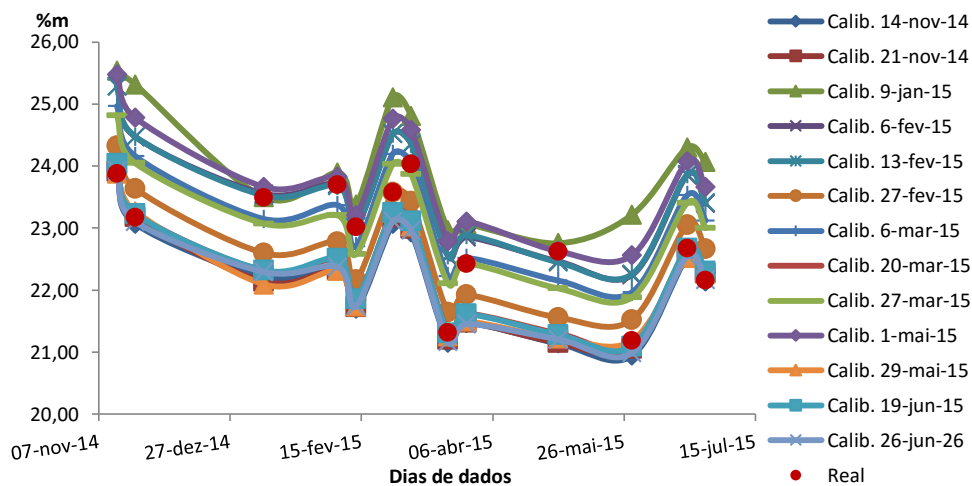


Figura 56 – Previsão para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno

4.2.3.3.5. Hidrogénio

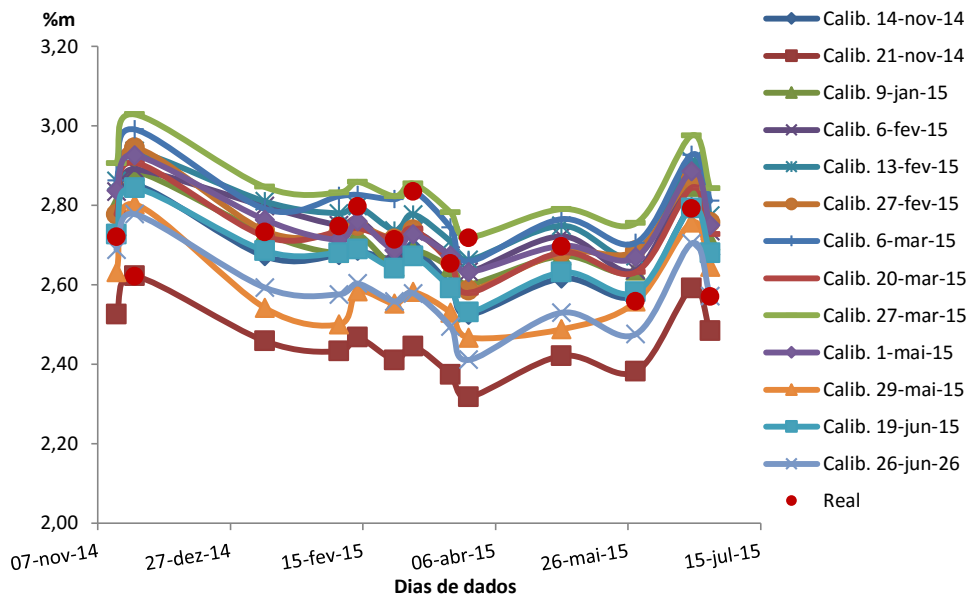


Figura 57 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Rendimento em Hidrogénio

Facilmente se percebe que há conjuntos de factores de calibração cujas previsões se afastam bastante dos valores reais.

4.2.3.4. Tensão de Vapor

A análise da Tensão de Vapor do Reformado é também importante, pois esta está directamente relacionada com a quantidade de compostos leves presentes na sua composição.

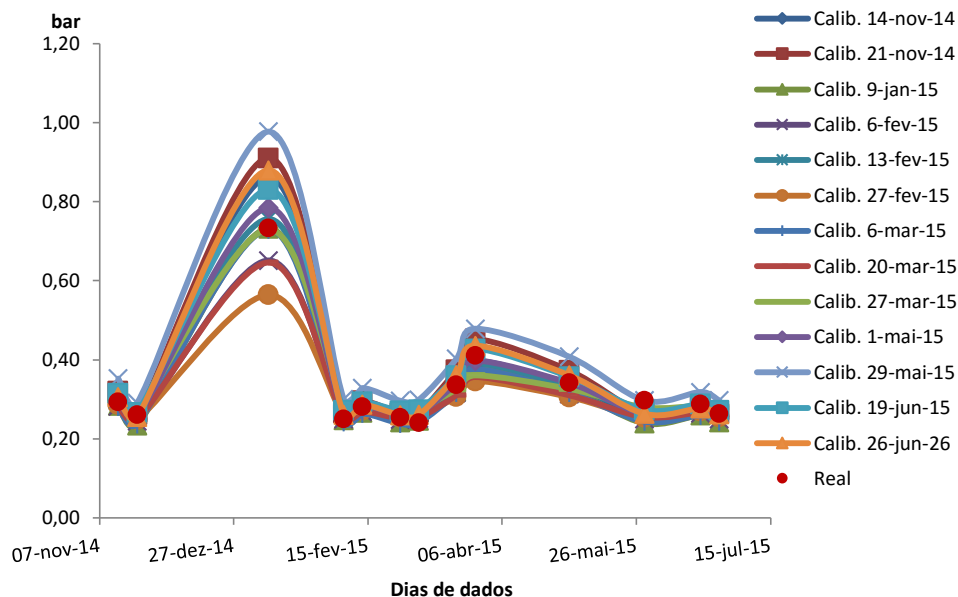


Figura 58 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Tensão de Vapor do Reformado

4.2.3.5. Densidade do Reformado

A densidade do Reformado permite uma avaliação qualitativa da quantidade de aromáticos presentes, já que os principais responsáveis pelo aumento de densidade são os aromáticos mais pesados. À partida, uma densidade maior será sinónimo de maior quantidade de aromáticos no Reformado.

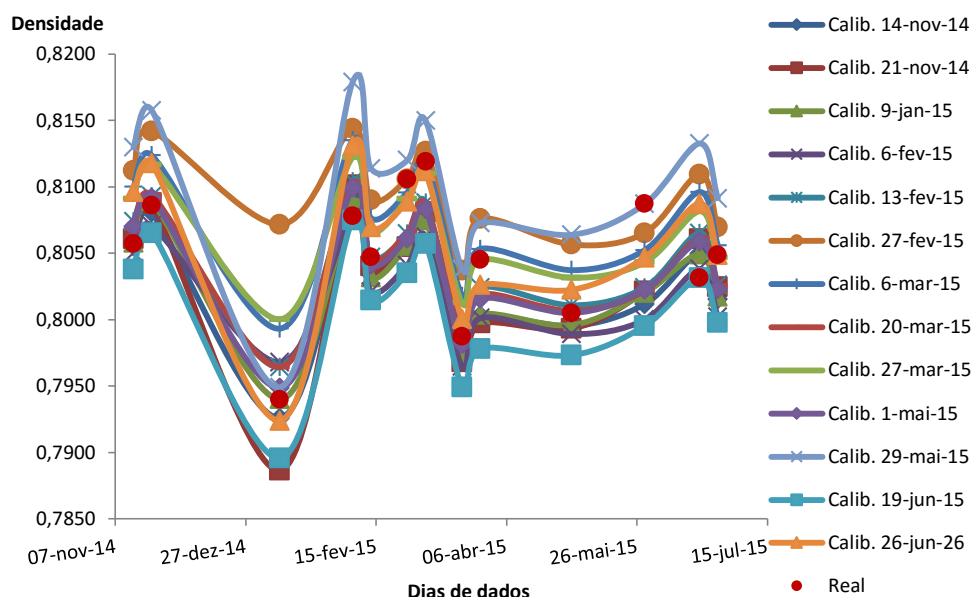


Figura 59 – Previsão diária para cada conjunto de factores de calibração: Densidade do Reformado

4.2.3.6. Determinação do melhor conjunto de Factores de Calibração

Para determinar qual o dia que dá o melhor conjunto de factores de calibração, é necessário comparar os resultados em modo de previsão para cada uma das calibrações com o valor real. Esta comparação foi feita para as propriedades mencionadas na secção anterior.

De modo a que esta comparação seja quantitativa definiu-se uma Função Objectivo, que não é mais que o erro relativo associado a cada previsão.

A Função Objectivo para um dia de calibração é definida como o somatório do erro associado a cada dia de dados previsto com estes factores, em que o erro de cada dia é o somatório do erro da previsão de cada propriedade para esse dia (sendo as propriedades analisadas as acima mencionadas como mais relevantes).

É então definido o erro associado à previsão de cada propriedade como a diferença entre o valor real e o previsto dividido pelo valor real (Equação 3).

$$Erro\ relativo = \left| \frac{\Delta x_i}{x_i} \right|_{Propriedade} \quad (3)$$

Sendo Δx_i a diferença entre o valor real e o previsto e x_i o valor real.

De seguida o valor do erro para cada dia será a soma dos erros de cada propriedade para o dia respectivo (Equação 4).

$$\left| \frac{\Delta x}{x} \right|_{dia} = \sum_i \left| \frac{\Delta x_i}{x_i} \right|_{Propriedade} \quad (4)$$

Foi atribuída igual ponderação para todas as propriedades, já que é difícil distinguir um grau de maior ou menor importância entre elas.

Por fim a Função Objectivo será a soma dos erros dos dias, previstos pelo mesmo conjunto de factores de calibração. O melhor conjunto será o que apresentar o menor valor para a Função Objectivo (Equação 5).

$$F_{obj} = \sum_{dia} \left| \frac{\Delta x}{x} \right|_{dia} \quad (5)$$

A Tabela 5 apresenta os valores do erro relativo obtidos para cada par (calibração, previsão), bem como o valor da função objectivo, obtido para cada conjunto de factores de calibração.

Tabela 5 – Erros relativos para cada caso de Previsão e Valor da função objectivo para cada dia de calibração

Calibração/dia	14-nov-14	21-nov-14	09-jan-15	06-fev-15	13-fev-15	27-fev-15	06-mar-15	20-mar-15	27-mar-15	01-mai-15	29-mai-15	19-jun-15	26-jun-15	F. Objectivo
14-nov-14	0.02	0.22	0.32	0.18	0.23	0.08	0.22	0.18	0.35	0.35	0.19	0.17	0.45	2.96
21-nov-14	0.26	0.02	0.55	0.35	0.36	0.29	0.36	0.24	0.40	0.64	0.21	0.35	0.36	4.41
09-jan-15	0.21	0.47	0.04	0.13	0.17	0.24	0.21	0.33	0.29	0.26	0.33	0.31	0.66	3.66
06-fev-15	0.25	0.34	0.26	0.03	0.11	0.18	0.14	0.33	0.36	0.29	0.26	0.29	0.63	3.46
13-fev-15	0.24	0.31	0.17	0.13	0.02	0.22	0.18	0.30	0.28	0.32	0.26	0.35	0.60	3.38
27-fev-15	0.12	0.35	0.35	0.17	0.21	0.03	0.19	0.27	0.42	0.20	0.29	0.28	0.49	3.38
06-mar-15	0.23	0.39	0.14	0.14	0.15	0.23	0.04	0.33	0.33	0.26	0.30	0.26	0.67	3.47
20-mar-15	0.11	0.28	0.20	0.10	0.18	0.08	0.14	0.23	0.38	0.21	0.20	0.20	0.52	2.82
27-mar-15	0.21	0.39	0.08	0.24	0.12	0.26	0.25	0.33	0.26	0.21	0.33	0.40	0.65	3.73
01-mai-15	0.24	0.40	0.18	0.21	0.13	0.20	0.30	0.31	0.27	0.26	0.26	0.42	0.55	3.74
29-mai-15	0.34	0.31	0.62	0.47	0.42	0.38	0.46	0.22	0.30	0.73	0.19	0.51	0.59	5.54
19-jun-15	0.15	0.20	0.28	0.20	0.21	0.17	0.26	0.13	0.31	0.47	0.24	0.23	0.48	3.32
26-jun-15	0.39	0.45	0.62	0.52	0.49	0.41	0.55	0.48	0.54	0.65	0.33	0.56	0.24	6.24

Por leitura da Tabela 5, o conjunto de factores de calibração que apresenta um menor valor para a função objectivo é o correspondente ao dia 20 de Março, o que indica que é para este conjunto que globalmente se obtêm os melhores resultados de previsão de propriedades do reformado, ou seja menores desvios face aos dados reais.

Face aos resultados da Função Objectivo é escolhido o dia 20 de Março de 2015 como a melhor calibração para o modelo da Un.3300, que será o ponto de partida para a segunda parte do presente trabalho (criação de vectores delta-base para integração no Modelo de Programação Linear da Galp Energia, ver Cap.6).

Assim sendo, representou-se graficamente apenas as previsões do dia escolhido e os dados reais, de modo a facilitar uma análise visual dos desvios que este conjunto de factores apresenta face aos valores reais para cada propriedade.

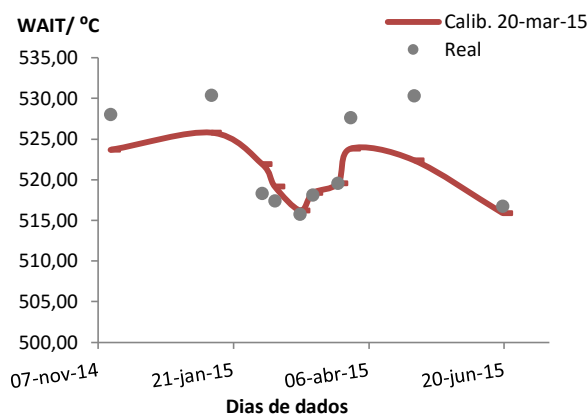


Figura 60 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: WAIT

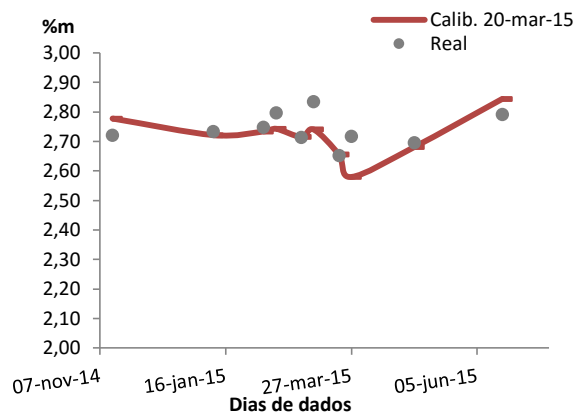


Figura 61 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Rendimento em Hidrogénio

A temperatura média de entrada nos reactores apresenta alguns desvios significativos em 3 dos dias analisados, sendo que para os restantes apresenta uma boa previsão de resultados.

O rendimento em Hidrogénio é bem previsto pelos factores de calibração seleccionados, sendo a maior diferença registada de 0,12%.

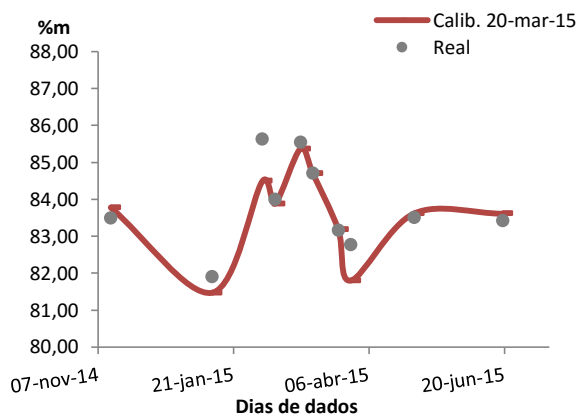


Figura 62 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Rendimento em Reformado

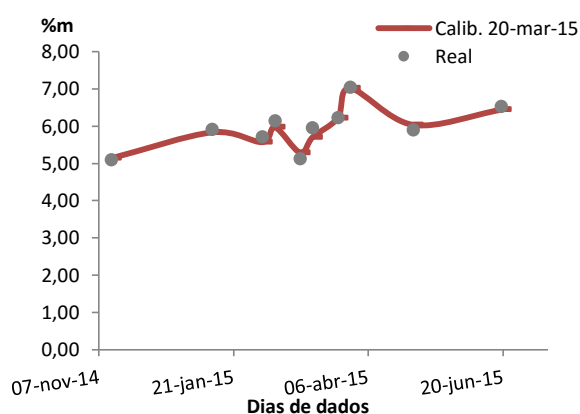


Figura 63 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Rendimento em Benzeno

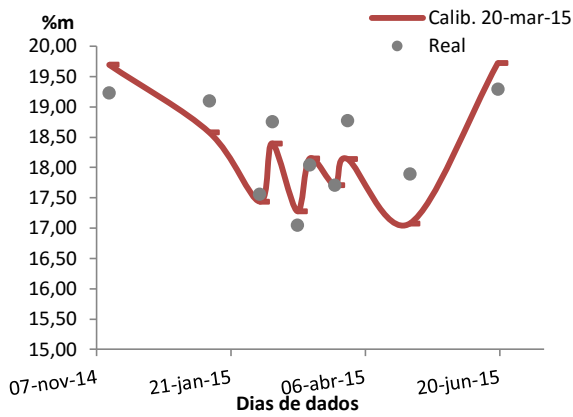


Figura 64 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Rendimento em Tolueno

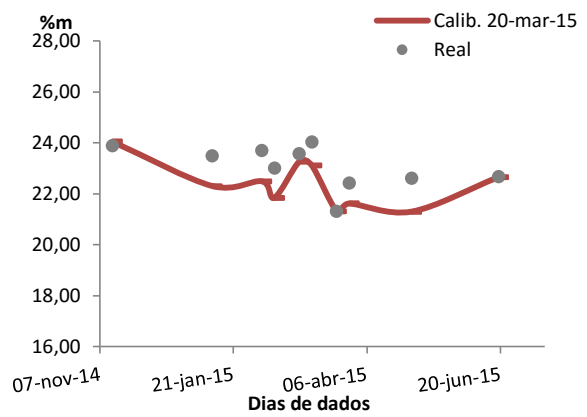


Figura 65 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Rendimento em Xilenos e Etilbenzeno

As figuras 62 a 65 são respeitantes ao rendimento em reformado e aos rendimentos nos aromáticos mais importantes (BTX). Analisando os resultados obtidos, conclui-se que a calibração de dia 20 de Março prevê bem os resultados de um modo geral. Os desvios mais significativos estão presentes na previsão do rendimento em Xilenos e Etilbenzeno.

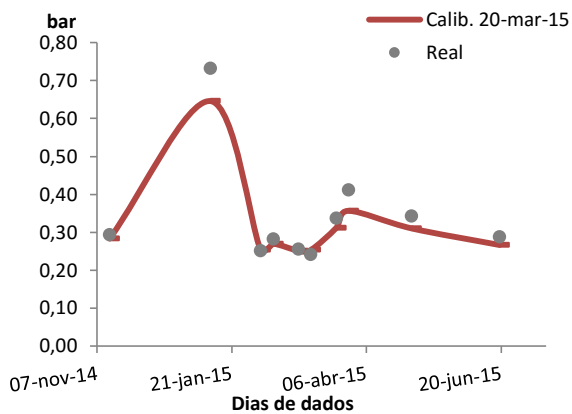


Figura 66 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Tensão de Vapor do Reformado

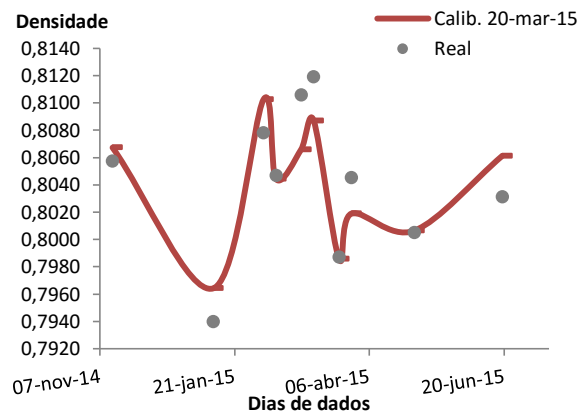


Figura 67 – Previsão diária com a calibração de 20 de Março: Densidade do Reformado

Quanto à Tensão de Vapor e Densidade do Reformado, a previsão pelo dia 20 de Março é também bastante aceitável, sendo que apresenta pequenos desvios para alguns dos dias.

Em conclusão, de uma forma geral o dia 20 de Março providencia uma previsão de resultados bastante adequada aos dados reais, apresentando maiores diferenças para a WAIT e rendimento em Xilenos e Etilbenzeno.

5. Análise de Desempenho da Unidade Usando o Modelo

5.1. Unidade de *Platforming* de Sines

De forma a analisar o desempenho da Unidade estudada realizou-se uma análise de sensibilidade aos parâmetros mais importantes da alimentação e da unidade, utilizando o modelo de simulação desenvolvido. Os parâmetros analisados foram então:

- Caudal de alimentação
- Severidade da Unidade (RON do Reformado)
- Conteúdo em Aromáticos na alimentação
- Conteúdo em Naftenos na alimentação

A Tabela 6 apresenta os valores reais de operação para cada uma das propriedades analisadas

Tabela 6 – Valores Reais da Unidade para as propriedades analisadas

Dia	21 Jan	28 Jan	25 Fev	4 Mar	11 Mar	18 Mar	25 Mar	1 Abr	8 Abr	15 Abr	22 Abr	29 Abr
Caudal (t/h)	109.3	107.8	112.7	114.7	112.9	116.4	124.0	115.2	115.1	115.9	116.1	116.2
Severidade (RON)	99.1	99.9	100.8	100.2	97.7	100.1	99.7	100.4	99.9	99.8	100.3	100.1
Aromáticos (wt%)	8.5	11.2	13.3	11.1	10.2	12.3	9.2	10.0	12.6	10.2	13.2	10.4
Naftenos (wt%)	48.0	38.2	30.3	34.3	28.3	43.9	42.7	48.4	40.2	44.8	39.2	43.1

5.1.1. Caudal da Alimentação

Para a análise ao caudal da alimentação, considerou-se o valor nominal de funcionamento da unidade, fazendo-se variações entre 60% e 100% deste valor, em intervalos de 10%. Sendo o caudal nominal de 138.7 t/h. As restantes propriedades foram mantidas constantes e iguais ao valor real.

Para a variação de caudal registou-se os resultados obtidos para os rendimentos em reformado, Benzeno, Tolueno, Xilenos e Etilbenzeno, Hidrogénio e a WAIT.

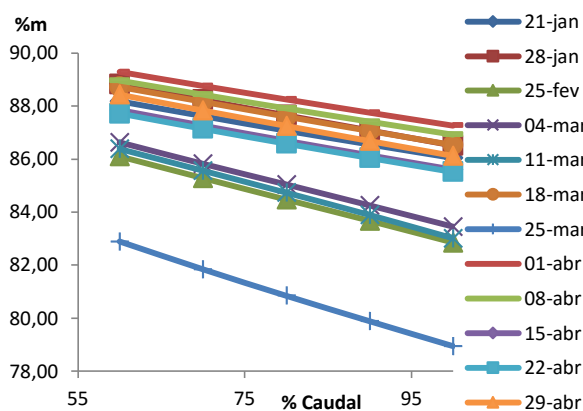


Figura 68 – Rendimento em Reformado vs. % Caudal nominal

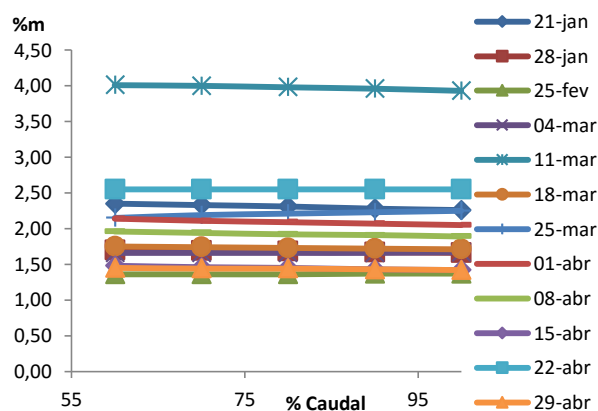


Figura 69 – Rendimento em Benzeno vs. % Caudal nominal

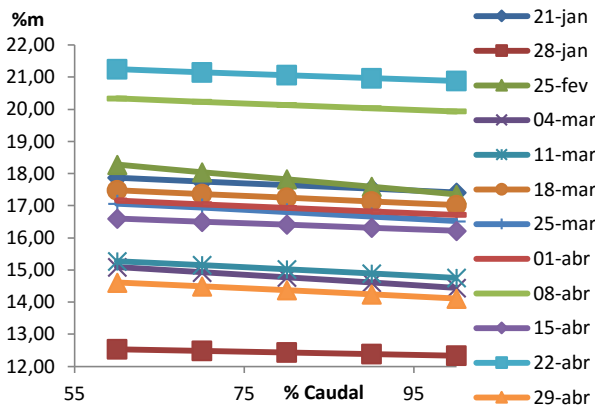


Figura 70 – Rendimento em Tolueno vs. % Caudal nominal

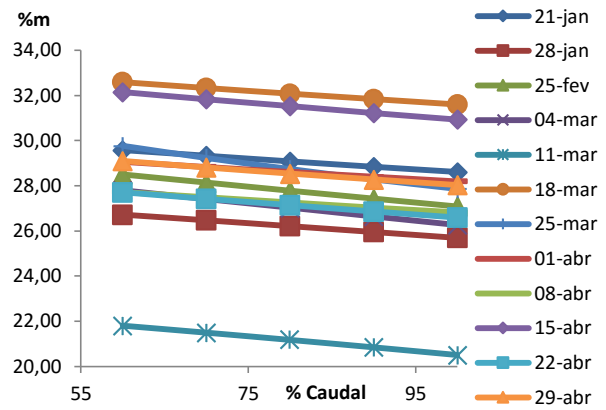


Figura 71 – Rendimento em Xilenos + Eb vs. % Caudal nominal

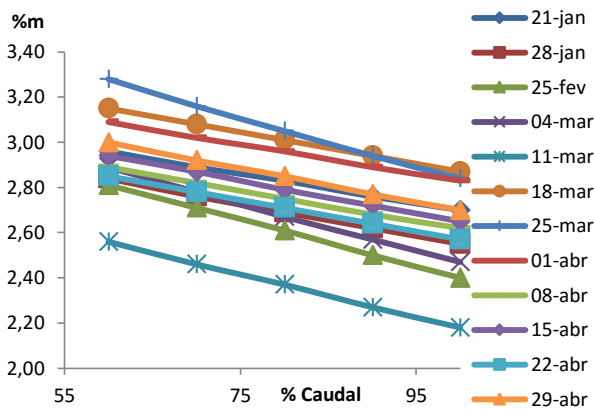


Figura 72 – Rendimento em Hidrogénio vs. % Caudal nominal

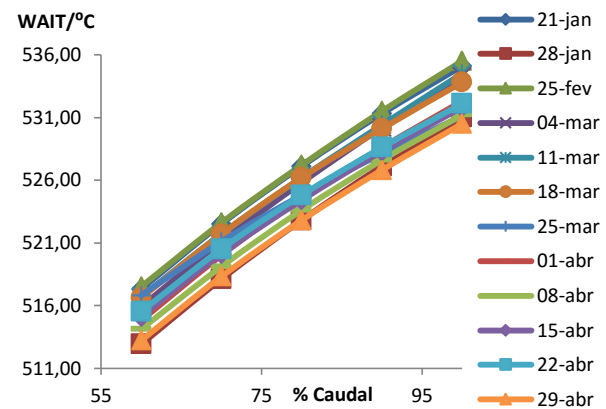


Figura 73 – WAIT vs. % Caudal nominal

Analisando as figuras 68 a 73 é possível verificar que um aumento do caudal irá provocar uma diminuição quer no rendimento total em reformado, quer nos rendimentos em BTX e Hidrogénio. Já a temperatura irá aumentar com o aumento do caudal, o que seria de esperar, dado que para que se atinja o mesmo RON no Reformado, será necessário uma maior velocidade das reacções e para tal uma maior temperatura à entrada do reactor, para um volume de carga maior, já que as reacções de ciclização e aromatização são endotérmicas, ou seja promovidas por aumentos de temperatura.

5.1.2. Severidade da Unidade

Outro parâmetro que é importante analisar é o comportamento nas propriedades dos produtos quando se faz alterações na severidade da operação (RON). Deste modo analisou-se este comportamento para uma variação da severidade entre 98 e 102, mantendo todas as outras propriedades constantes.

Registou-se os resultados obtidos para os rendimentos em reformado, Benzeno, Tolueno, Xilenos e Etilbenzeno, Hidrogénio e a WAIT.

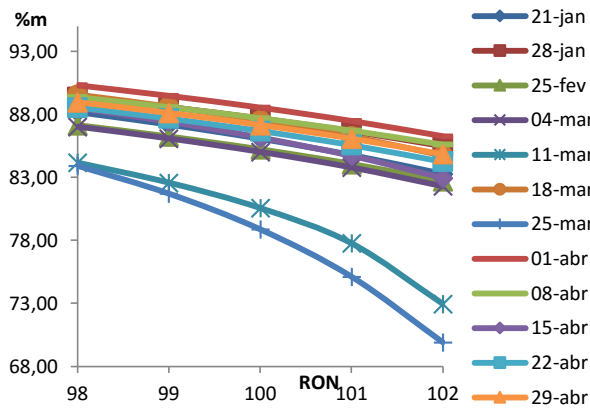


Figura 74 – Rendimento em Reformado vs. RON

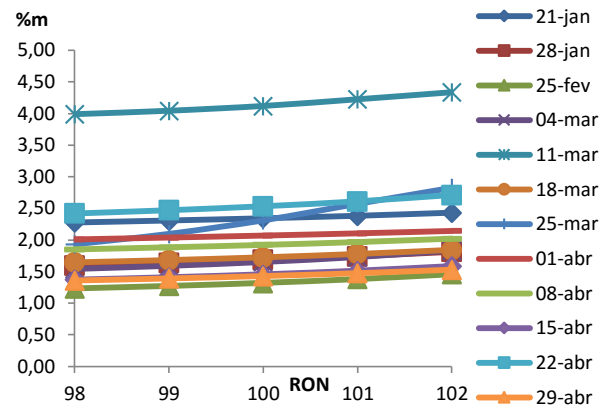


Figura 75 – Rendimento em Benzeno vs. RON

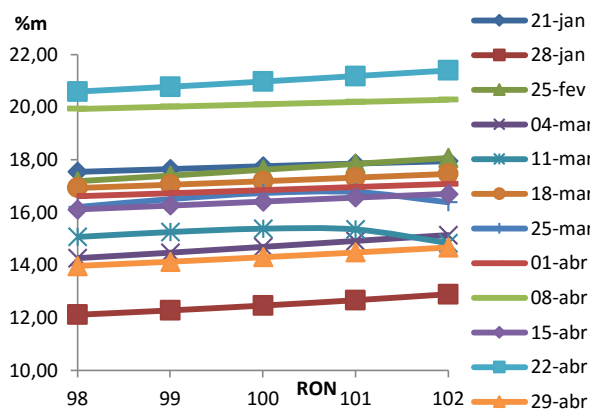


Figura 76 – Rendimento em Tolueno vs. RON

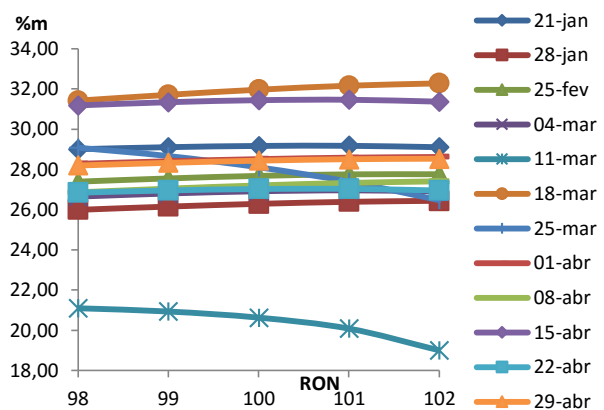


Figura 77 – Rendimento em Xilenos + Eb vs. RON

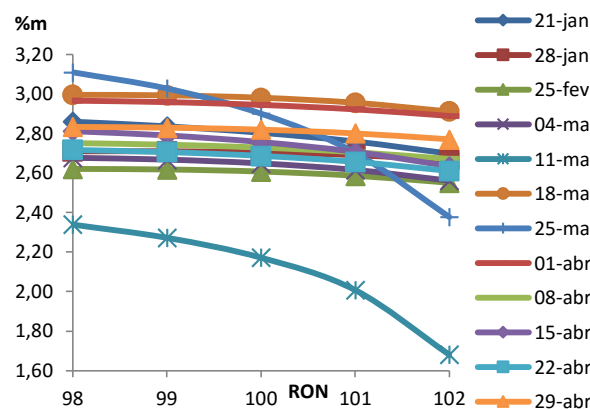


Figura 78 – Rendimento em Hidrogénio vs. RON

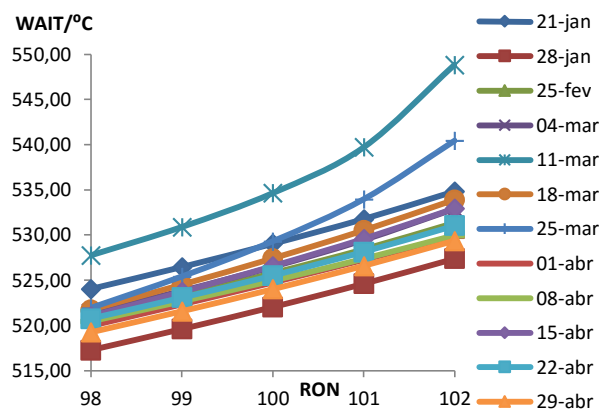


Figura 79 – WAIT vs. RON

Pela análise das figuras 74 a 79 conclui-se que um aumento na severidade da unidade, ou seja do RON a obter no Reformado, irá provocar uma diminuição no rendimento global em Reformado, mas um aumento dos rendimentos em aromáticos. Quanto à produção de hidrogénio, esta não sofrerá alterações significativas. Como seria de esperar, para um mesmo caudal de Nafta, será necessária uma maior temperatura à entrada dos reactores para que o RON do Reformado seja maior, o que se verificou.

5.1.3. Conteúdo total de Aromáticos

O conteúdo em compostos aromáticos na carga foi analisado fazendo variar a sua percentagem mássica entre 4 e 15%. É necessário fazer um acerto às restantes composições da alimentação (Naftenos e Parafinas), de modo a manter o balanço de massa fechado. Para tal o acerto para se manter os 100% na corrente foi feito no conteúdo total em Parafinas, não se alterando os Naftenos. Esta escolha representa o pior cenário, pois são as Parafinas que têm maior dificuldade em ser transformadas em aromáticos.

Para a análise ser válida e conforme com os dados reais, é também necessário fazer um acerto das composições de cada composto para além do total. Assim sendo fixou-se o conteúdo total em Aromáticos e calculou-se as Parafinas totais de modo a acertar para 100%. De seguida acertou-se proporcionalmente aos valores reais, o conteúdo em cada uma das Parafinas e Aromáticos, em função do total pretendido para cada família de compostos.

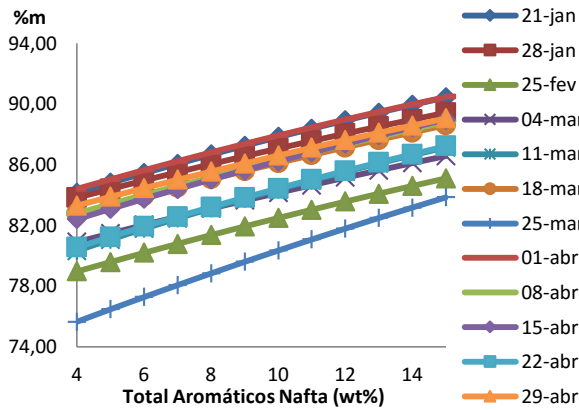


Figura 80 – Rendimento em Reformado vs. Total de Aromáticos na Nafta

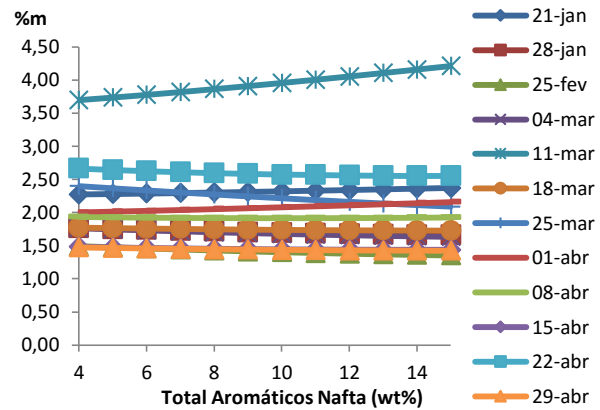


Figura 81 – Rendimento em Benzeno vs. Total de Aromáticos na Nafta

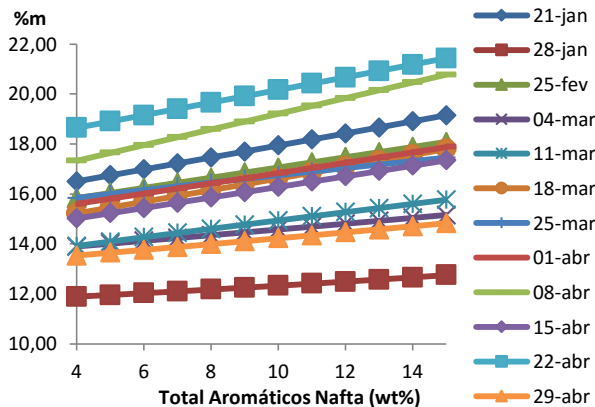


Figura 82 – Rendimento em Tolueno vs. Total de Aromáticos na Nafta

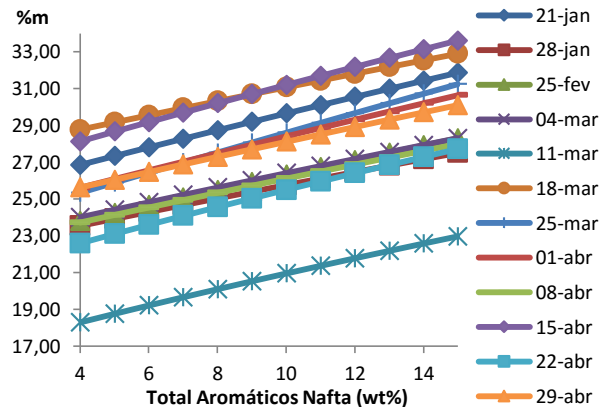


Figura 83 – Rendimento em Xilenos + Eb vs. Total de Aromáticos na Nafta

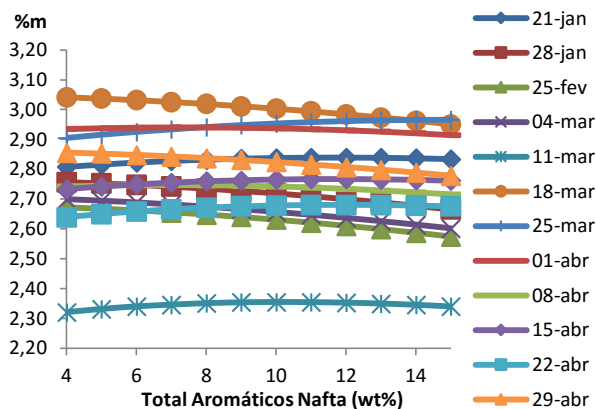


Figura 84 – Rendimento em Hidrogénio vs. Total de Aromáticos na Nafta

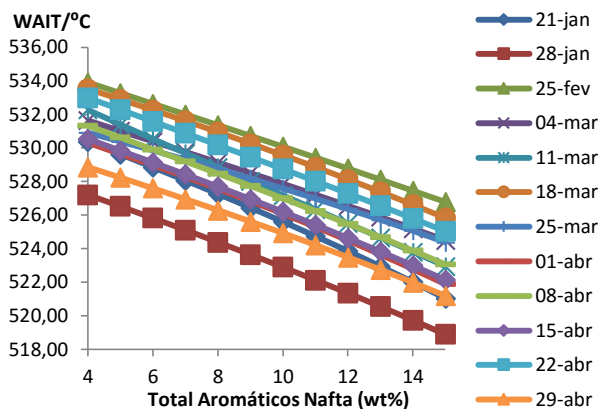


Figura 85 – WAIT vs. Total de Aromáticos na Nafta

Olhando para as figuras 80 a 85 verifica-se que um aumento no teor em aromáticos na carga irá provocar um aumento no rendimento em Reformado e nos rendimentos em Tolueno e Xilenos e Etilbenzeno. Haverá uma ligeira diminuição na produção de hidrogénio, pois as reacções de ciclização e aromatização serão menores, o que naturalmente explica a diminuição da WAIT com o aumento do teor em aromáticos.

5.1.4. Conteúdo total de Naftenos

No caso do total de Naftenos na alimentação, fez-se variar o seu valor entre 25% e 52,5%. Do mesmo modo que no caso dos aromáticos o acerto para se manter o balanço de massa fechado e as composições de cada componente proporcionais entre si, o acerto foi feito nas Parafinas.

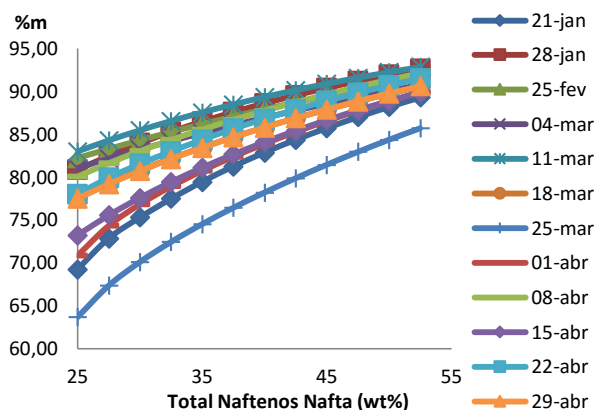


Figura 86 – Rendimento em Reformado vs. Total de Naftenos na Nafta

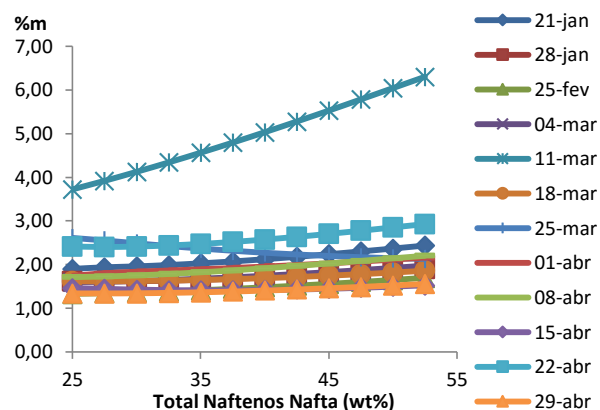


Figura 87 – Rendimento em Benzeno vs. total de Naftenos na Nafta

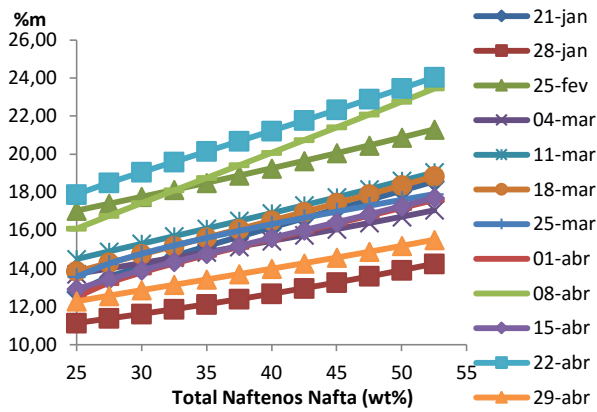


Figura 88 – Rendimento em Tolueno vs. Total de Naftenos na Nafta

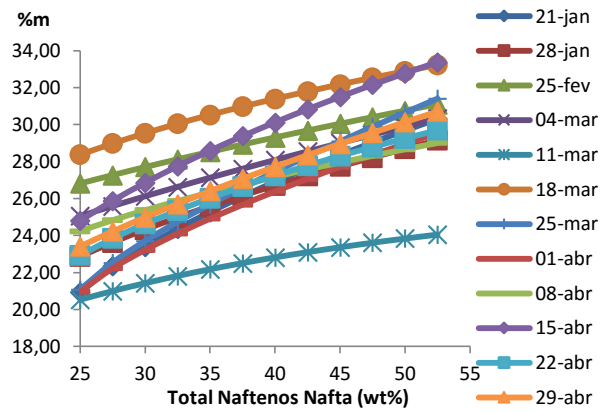


Figura 89 – Rendimento em Xilenos + Eb vs. Total de Naftenos na Nafta

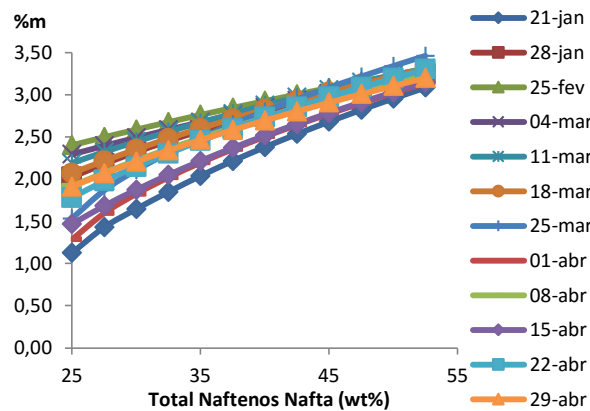


Figura 90 – Rendimento em Hidrogénio vs. Total de Naftenos na Nafta

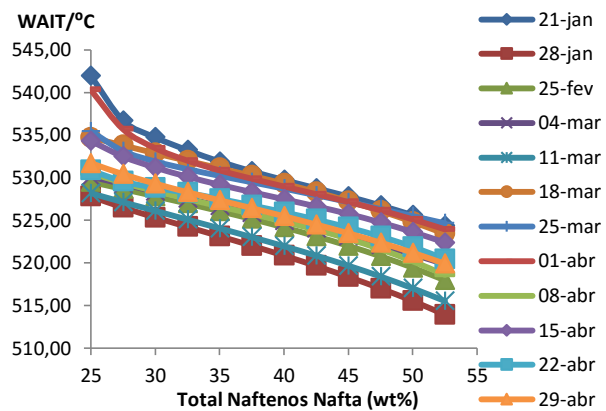


Figura 91 - WAIT vs. Total de Naftenos na Nafta

Após a análise ao teor em Naftenos na alimentação é facilmente verificável pelas figuras 86 a 91 que tanto o rendimento em Reformado, como os rendimentos em BTX e hidrogénio aumentam com o aumento do teor de naftenos na carga. Do mesmo modo que no caso anterior verifica-se que a temperatura necessária à entrada dos reactores vai diminuindo consoante o aumento de nafténicos na carga, já que se vai tendo uma menor quantidade de parafinas, o que torna as reacções para obtenção de aromáticos mais fáceis, já que a quantidade de parafinas que necessitam de sofrer ciclização é muito menor.

De notar que se verifica um comportamento diferente dos restantes para os dias 11 de Março e 25 de Março. Este comportamento pode ser justificado pela possibilidade de nestes dias a unidade de Sines estar a operar em condições que permitam a produção de um reformado mais rico em benzeno de modo servir de matéria-prima para a Fábrica de Aromáticos da Refinaria de Matosinhos em vez de o reformado seguir para o *blending* de gasolinas.

6. Modelo de Programação Linear

Actualmente, as empresas de refinação utilizam de modelos de optimização lineares para optimizarem de forma integrada a sua actividade.

No caso da Galp Energia, o Modelo de Programação Linear (PL) é alimentado não só de informação económica (preços e mercados) mas também com a caracterização das matérias-primas, especificação de produtos, restrições operatórias e informação processual (*performance* das unidades de produção).

Este modelo é uma ferramenta fundamental no apoio à decisão numa forma transversal a toda a área de negócio. É utilizada na elaboração de orçamentos, escolha de matérias-primas, no planeamento mensal da produção das refinarias, no planeamento de paragens programadas e em diversas análises económicas (por exemplo *revamping* de unidades, estudos de reconfiguração, novas especificações de produtos, etc.)

Na Figura 92 está representado de forma simples o ciclo de planeamento.

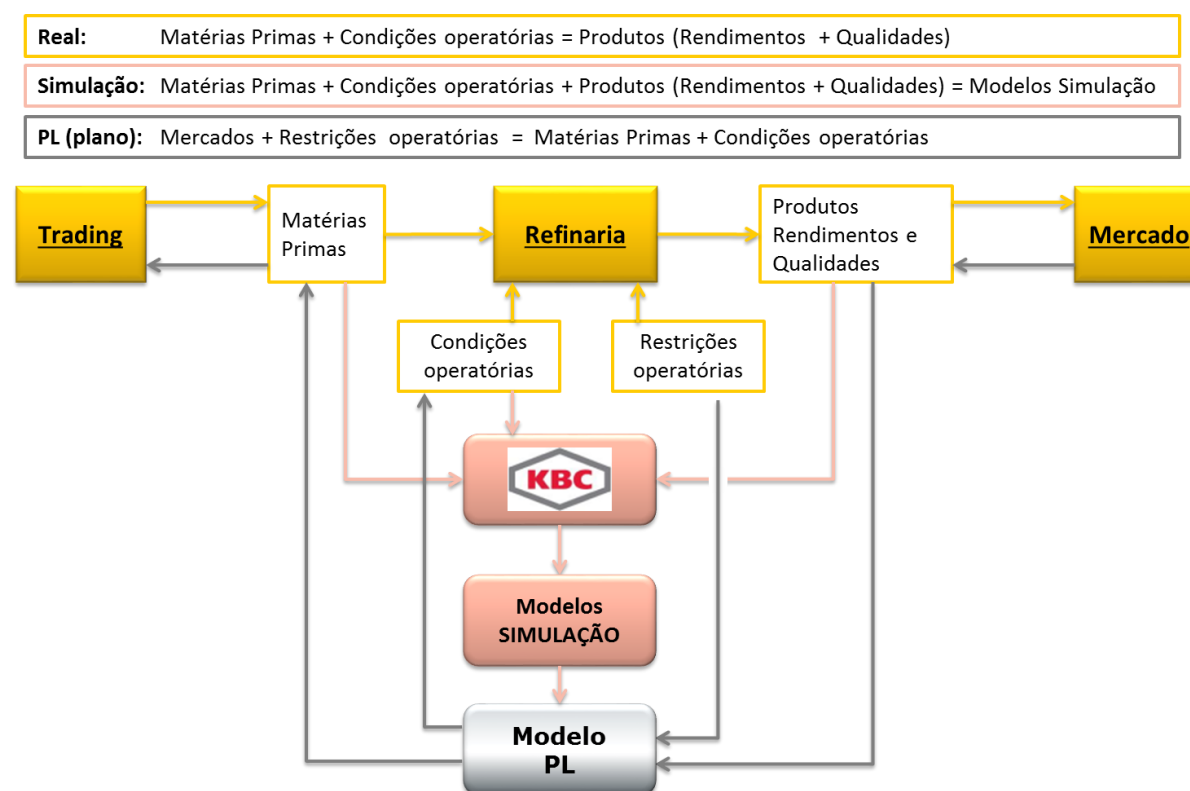


Figura 92 – Esquema que traduz o ciclo de planeamento com base em modelos computacionais

O objectivo desta etapa do trabalho é a construção de um modelo vectorial, utilizando a técnica de representação linear em Delta-Base, que represente as unidades de *Platforming* e que seja suficientemente robusto para poder ser implementado no modelo PL da Galp Energia.

6.1. Modelo de Representação Linear em Delta-Base: Fundamentos

A representação Delta-Base consiste essencialmente na definição de uma Base com os dados processuais mais relevantes (Características da Carga e Parâmetros Operatórios) e das relações lineares entre si que traduzem alterações na unidade (por exemplo nos rendimentos), procedendo à variação das condições da Base (Deltas).

Esta forma de representação pode ser dividida em 3 passos principais:

1. Efectuar uma análise de sensibilidade de forma a definir quais os parâmetros (Características da Carga e Parâmetros Operatórios) que mais impacto têm nas propriedades dos produtos. Estes parâmetros são definidos como vectores.
2. Definir os valores base para cada um dos vectores, que serão valores representativos do funcionamento da unidade.
3. Definir os deltas associados a cada vector: Alteração que é provocada em cada parâmetro. Os deltas terão de estar numa gama em que traduzam relações lineares entre as propriedades dos vectores e as características dos produtos. Os deltas definidos são centrados na base.

Ou seja, será esta relação entre os deltas e a base que irá proporcionar a construção de um modelo linear representativo das unidades de *Platforming*, na medida em que permite a obtenção de relações lineares entre propriedades da carga e qualidade dos produtos das unidades, podendo realizar-se uma estimativa destas últimas, apenas a partir dos dados da carga.

A relação linear entre uma propriedade dos produtos (x) e as propriedades da carga (y) será do tipo:

$$x_j = x_{j0} + \sum_i \left[(y_i - y_{i0}) \times \frac{1}{\Delta_i} \times \Delta_{i,j} \right] \quad (6)$$

Onde,

x_j – Propriedade dos produtos prevista pelo Modelo Linear;

x_{j0} – Valor da mesma propriedade dos produtos para as condições *standard* (Base);

y_i – Características da carga para as quais se pretende estimar o valor do produto x_j ;

y_{i0} – Valor das características da carga na situação *standard* (Base);

Δ_i – Gama máxima de variação onde se verifica a linearidade da resposta entre a propriedade da carga y e o produto x_j ;

$\Delta_{i,j}$ – Coeficiente que reflete o impacto que uma variação de Δ_i na variável y_i tem na x_j .

Na terminologia Delta-Base, a equação 6 vem na seguinte forma:

$$Propriedade_y = Base_{y,RON_x} + \sum_{Base_i}^{Vectores} \left[\left(\frac{Característica}{carga} - \frac{Vector}{Base_i} \right) \times \frac{1}{Delta\ vector_i} \times Delta\ impacto_{i,y} \right] \quad (7)$$

Onde,

$Propriedade_y$ – Valor da $Propriedade_y$ de saída estimada pelo Modelo Linear;

$Base_{y,RONx}$ – Valor da Propriedade $_y$ para a situação *standard* (Base) cujas propriedades de saída são conhecidas;

Característica da carga $_i$ – Valor da característica i da carga para a qual se pretende calcular a previsão do Modelo Linear;

Vector Base $_i$ – Valor da característica da carga $_i$ na situação *standard*; Base escolhida;

Delta vector $_i$ – Comprimento do intervalo linear para a característica da i da carga $_i$ (medido como o intervalo do delta inferior até ao superior);

Delta impacto $_i$ – impacto na propriedade $_y$ causado pela variação da característica $_i$.

O *software* utilizado para o desenvolvimento dos modelos de simulação anteriores contém uma ferramenta que permite a geração de dados em formato delta-base, criando um ficheiro de *template* que é directamente lido pelo modelo linear.

Após a geração do *template* é necessário avaliar o resultado da base e deltas a implementar no Modelo PL antes da sua implementação. Para isso foram construídos em Excel dois Modelos de Representação Linear (MRL) onde se testam os resultados para os dados que se pretendem gerar, calculando os rendimentos e propriedades das diferentes correntes, não sendo uma ferramenta de optimização (Capítulo 6.4).

Nos subcapítulos seguintes apresenta-se a estrutura de construção do modelo MRL para o caso da unidade de Sines. O procedimento para a unidade de Matosinhos foi em tudo semelhante, pelo que se torna redundante a sua apresentação, sendo apenas mencionados os resultados obtidos.

6.2. Reconfiguração do Modelo Petro-SIM™

Para a utilização da ferramenta de geração de dados para Programação Linear (PL) do Petro-SIM™ é necessário introduzir algumas alterações ao modelo de simulação construído anteriormente, nomeadamente proceder à sua reconfiguração de forma a tornar bastante mais simples a manipulação dos dados para a criação dos vectores delta-base.

6.2.1. Manipulação da corrente de alimentação

Um factor de extrema importância para as unidades de reformação é a qualidade da carga, ou seja o seu conteúdo PONA (Parafinas, Olefinas, Naftenos e Aromáticos), avaliado pela soma N+2A (conteúdo em Naftenos mais 2 vezes o conteúdo em Aromáticos), que quanto maior for de melhor qualidade será a carga.

Será objectivo do PL apresentar uma relação entre o conteúdo em Naftenos e Aromáticos e a qualidade do reformado obtido. Como estas variações são feitas em termos da percentagem dos compostos individualmente torna-se complicada a manipulação destas propriedades, já que alterando, por exemplo, a totalidade de compostos C6 Aromáticos na alimentação, será necessário acertar proporcionalmente os restantes compostos, pois a soma das composições terá de se manter sempre nos 100%. Para facilitar esta manipulação criou-se uma nova alimentação para a unidade. Esta será composta por 10 correntes (uma de Parafinas, outra de cada família de Naftenos e outra de cada família

de Aromáticos)², que serão posteriormente misturadas antes de dar entrada nos reactores. Desta forma torna-se simples a manipulação dos conteúdos em Parafinas, Naftenos e Aromáticos já que em cada corrente individual se especifica a composição de cada família e a junção das 3 correntes é feita atribuindo uma percentagem a cada uma, sendo que apenas se especifica os Nafténicos e os Aromáticos, sendo as Parafinas calculadas automaticamente por diferença para perfazer os 100%.

Desta forma, qualquer alteração feita, por exemplo no conteúdo C7 Aromáticos, será ajustada acertando a totalidade de Parafinas, de modo a manter a composição total da alimentação a 100%.^[29]

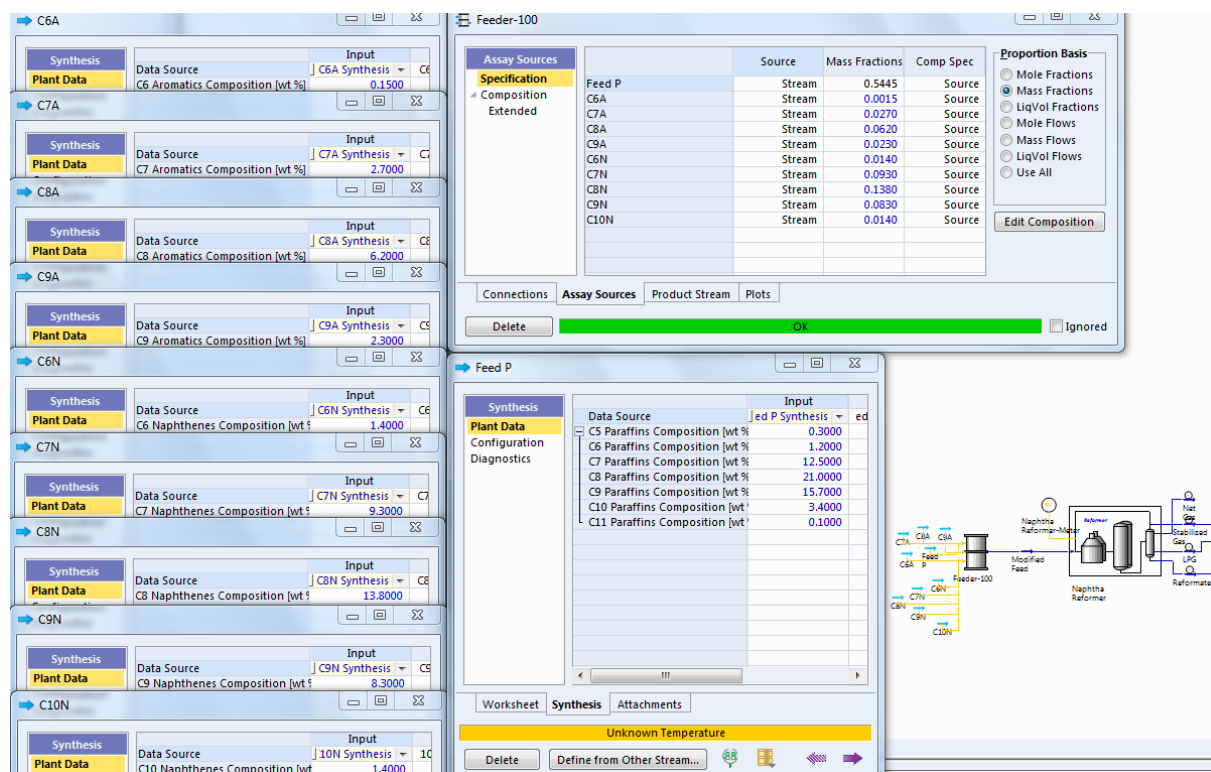


Figura 93 – Construção da nova alimentação para o moledo

As restantes condições da corrente (Pressão, Temperatura, Caudal, etc.) serão definidas directamente na nova alimentação (*Modified Feed* na Figura 92).

Estão então reunidas as condições para se iniciar a geração de dados e construção do ficheiro *template*.

6.3. Construção do *template* delta-base a partir da LPU

Após a definição da nova alimentação da unidade de *Reforming*, dá-se início à construção do *template* delta-base através de uma ferramenta do Petro-SIM™, a *Liner Program Utility* (LPU). Esta ferramenta permite uma fácil manipulação dos dados, onde a partir das Bases e dos Deltas definidos, constrói uma matriz de dados com o impacto que cada delta nas propriedades da alimentação tem nas propriedades dos produtos.

² Não se incluí uma corrente de Olefinas, pois estas não estão presentes nas cargas ao *Reformer*.

6.3.1. Variáveis Manipuladas

O primeiro passo será a escolha das variáveis que se consideram importantes serem manipuladas, que serão os vectores. Estas serão agrupadas em dois grandes conjuntos, as Propriedades da Alimentação e os Parâmetros Operatórios. No caso dos *Reformers*, as variáveis mais importantes a ter em conta são a composição da carga e o seu caudal, já que ao longo do processo de *Reforming* sofrem bastantes variações. O parâmetro operatório mais importante é o RON, já que é este que dita a severidade do funcionamento das unidades. Esta variável terá de ser definida de forma diferente das restantes, devido à sua não linearidade, isto é a sua variação não proporciona uma resposta linear nas propriedades dos produtos, pelo que não seria válida a sua representação como um vector linear. Será então definida na forma de bases discretas.

As Propriedades da Alimentação manipuladas serão:

- Caudal
- Conteúdo em C6 a C10 Nafténicos
- Conteúdo em C6 a C9 Aromáticos

Os Parâmetros Operatórios manipulados serão:

- RON do Reformado

Após a escolha das variáveis (vectores), será definido para cada uma o valor da Base, que deverá ser um valor representativo do funcionamento típico da unidade, e o valor dos deltas que deverá corresponder sempre a um intervalo linear.

6.3.2. Variáveis Observadas

Estado definidas as variáveis manipuladas, há que escolher quais as variáveis de interesse para observação de resultados, serão estas:

- Rendimentos nas correntes de produto: Net Gas, Fuel Gas, LGP e Reformado
- Densidade do Reformado
- Tensão de Vapor do Reformado
- MON do Reformado
- Conteúdo em Benzeno no Reformado (%vol)
- Rendimento em Benzeno, Tolueno e Xilenos + Etilbenzeno (%m)
- WAIT

Além destas, todas as composições das correntes serão também calculadas na matriz delta-base, bem como outro tipo de propriedades (por exemplo curvas de destilação e evaporação).

6.3.3. Construção da Estrutura do LPU

Após a selecção dos vectores é então possível estruturar a forma como se pretende gerar os dados.

Foram construídas 3 bases discretas para o RON do Reformado: RON=100 (base 1), RON=98 (base 2) e RON=102 (base 3). O RON escolhido como base para a aplicação dos deltas foi a de RON=100, pois representa o funcionamento típico das unidades de *Platforming* estudadas.

	Base 1	Base 2	Base 3
Mass Flow Modified Feed [tonne/hr]	114.7	114.7	114.7
C6A (Mass Fractions) Feeder-100	0.0015	0.0015	0.0015
C7A (Mass Fractions) Feeder-100	0.0270	0.0270	0.0270
C8A (Mass Fractions) Feeder-100	0.0620	0.0620	0.0620
C9A (Mass Fractions) Feeder-100	0.0230	0.0230	0.0230
C6N (Mass Fractions) Feeder-100	0.0140	0.0140	0.0140
C7N (Mass Fractions) Feeder-100	0.0930	0.0930	0.0930
C8N (Mass Fractions) Feeder-100	0.1380	0.1380	0.1380
C9N (Mass Fractions) Feeder-100	0.0830	0.0830	0.0830
C10N (Mass Fractions) Feeder-100	0.0140	0.0140	0.0140
Target C5 Plus RONC Naphtha Reformer	100.0	98.00	102.0

Figura 94 – Bases discretas

As restantes variáveis manipuladas (Propriedades da Alimentação) são representadas apenas por um valor de base e pelos deltas.

Sendo que o modelo de simulação é bastante complexo, a sua linearização tem de obedecer a regras, sendo a principal respeitar os intervalos de linearidade no que diz respeito ao impacto que uma variação numa propriedade da carga tem nas propriedades dos produtos. Posto isto, os deltas efectuados terão de estar contidos nestes intervalos lineares.

De modo a determinar os intervalos de linearidade para cada uma destas variáveis, realizou-se uma análise de sensibilidade na qual se variou cada uma das propriedades entre os valores mínimo e máximo registados para cada uma nos dias de dados analisados. Registou-se a influência destas variações nas principais propriedades dos produtos e da unidade (já referidas no capítulo de selecção da melhor calibração) de modo a escolher intervalos em que a resposta da unidade seja linear.

Apresenta-se de seguida um exemplo para uma resposta linear e uma não-linear, para a variação de duas propriedades da carga que serão manipuladas no Modelo Linear.

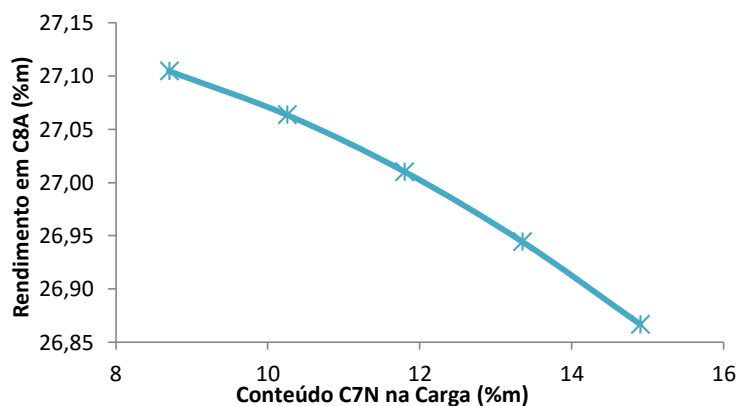


Figura 95 – Análise de Sensibilidade ao conteúdo em C7 Nafténicos na carga: Impacto na previsão do Rendimento em C8 Aromáticos

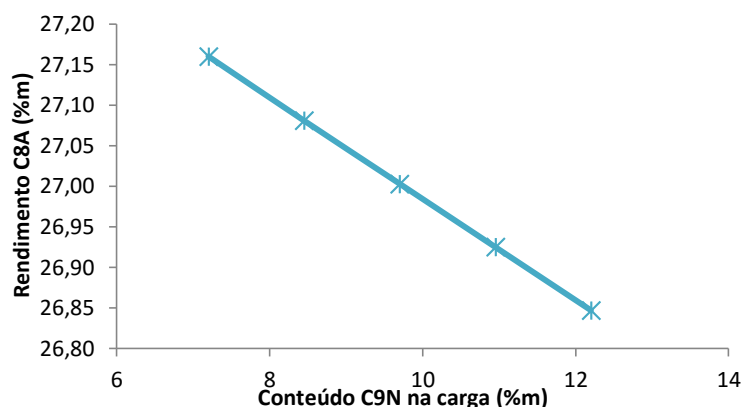


Figura 96 – Análise de Sensibilidade ao conteúdo em C9 Nafténicos na carga: Impacto na previsão do Rendimento em C8 Aromáticos

Olhando para as Figuras 95 e 96, rapidamente se percebe que uma variação no conteúdo em C7 Nafténicos na carga dá uma resposta não linear quanto à previsão do Rendimento em C8 Aromáticos, pelo que os deltas efectuados nesta propriedade deverão ser num intervalo em que se verifique linearidade na resposta (por exemplo entre 12,5 e 15 %). No caso dos C9 Nafténicos tal já não acontece sendo a previsão do rendimento em C8 Aromáticos linear face às suas variações, pelo que a escolha do intervalo abrangido pelos deltas não é tão restritiva.

De notar que a análise anterior foi efectuada para todas as propriedades da carga, registando a resposta de todas as propriedades dos produtos para cada uma delas.

Definiu-se então um delta superior e um delta inferior, dentro do intervalo de linearidade determinado pela análise de sensibilidade, para a relação entre cada uma das variáveis manipuladas da alimentação e as propriedades dos produtos.

Manipulated Variables						
Variable Set Name: Feed Properties [Create New Set] [Delete this Set]						
Name	Object	Base Value	Low Bound	High Bound	Up Delta	Down Delta
Mass Flow	Modified Feed	114.7 tonne/hr			5.000 tonne/hr	5.000 tonne/hr
C6A (Mass Fractions)	Feeder-100	0.0020			0.0010	0.0010
C7A (Mass Fractions)	Feeder-100	0.0425			0.0070	0.0070
C8A (Mass Fractions)	Feeder-100	0.0620			0.0100	0.0100
C9A (Mass Fractions)	Feeder-100	0.0230			0.0120	0.0120
C6N (Mass Fractions)	Feeder-100	0.0200			0.0060	0.0060
C7N (Mass Fractions)	Feeder-100	0.1250			0.0100	0.0100
C8N (Mass Fractions)	Feeder-100	0.1380			0.0200	0.0200
C9N (Mass Fractions)	Feeder-100	0.0950			0.0200	0.0200
C10N (Mass Fractions)	Feeder-100	0.0140			0.0060	0.0060

Figura 97 – Deltas aplicados nas variáveis da base

O simulador irá calcular as propriedades das correntes (alimentação e correntes de produto) para as 3 bases discretas definidas (nas quais apenas varia o RON). De seguida irá aplicar os deltas para cada propriedade da base (ver Figura 97) e registar a variação provocada nas propriedades das correntes para cada um dos deltas individualmente, dando então origem à matriz delta-base (Figura 98). Estes cálculos em termos de deltas e bases apenas foram efectuados para a base de RON=100, que representa o funcionamento típico das unidades de *Platforming* estudadas. Este cálculo permite a obtenção dos coeficientes $\Delta_{i,j}$ (Deltas de impacto) para a aplicação na equação do modelo linear (eq. 6 ou 7).

A Figura 98 apresenta um exemplo de uma matriz de resultados delta-base que irá ser exportada para Excel, dando assim origem ao ficheiro de *template* delta-base que irá ser utilizado para a geração de dados para o Modelo Linear. Nesta matriz, as primeiras 3 colunas correspondem aos valores calculados para as propriedades das correntes de produto para as três bases e as colunas seguintes apresentam o impacto dos deltas nas propriedades dos produtos para cada vector (Deltas de impacto), calculados para a base RON=100.

Base Delta Model Parameters										
Variable Type	100R	98R	102R	FMFFD	C7APNA	C8APNA	C9APNA	C6NPNA	C7NPNA	
				Feed Flow (Mod)	Feed Delta (Mod)	Feed Delta (Mod)	Feed Delta (Mod)	Feed Delta (Mod)	Feed Delta (Mod)	Feed Delta (Mod)
Base				114.7	0.0425	0.0620	0.0230	0.0200	0.0200	0
Actual				119.7	0.0495	0.0720	0.0350	0.0260	0.0260	0
Delta				10.00	0.0140	0.0200	0.0240	0.0120	0.0120	0
WBALH2	0.0949	0.0839	0.1089	0.0020	-0.0045	-0.0063	-0.0071	-0.0007	-0.0007	-0
WBALFG	0.0043	0.0039	0.0050	0.0003	-0.0001	-0.0002	-0.0002	-0.0001	-0.0001	-0
WBALLPG	0.0256	0.0210	0.0319	0.0014	-0.0015	-0.0021	-0.0025	-0.0008	-0.0008	-0
WBALREF	0.8751	0.8912	0.8541	-0.0038	0.0062	0.0087	0.0098	0.0017	0.0017	0
VBALH2	0.4157	0.3970	0.4359	-0.0018	-0.0084	-0.0115	-0.0134	0.0027	0.0027	0
VBALFG	0.0092	0.0082	0.0106	0.0007	-0.0003	-0.0004	-0.0004	-0.0002	-0.0002	-0
VBALLPG	0.0372	0.0304	0.0463	0.0021	-0.0021	-0.0030	-0.0034	-0.0012	-0.0012	-0
VBALREF	0.8132	0.8302	0.7918	-0.0024	0.0067	0.0093	0.0101	0.0015	0.0015	0
MFLFD	114.7	114.7	114.7	10.00	-1.279e-014	-2.558e-014	-1.279e-014	1.279e-014	1.279e-014	0
SPGFD	0.7539	0.7539	0.7539	0.0000	2.136e-003	3.042e-003	3.682e-003	7.716e-004	1.255	0
RONFD	68.45	68.45	68.45	0.0000	1.048	1.352	1.455	0.3561	0	0
MONFD	68.15	68.15	68.15	0.0000	1.002	1.741	1.681	0.3145	0	0
SULFD	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0
VPAFD	50.9403	50.9403	50.9403	0.0000	-1.3461	-1.9236	-2.3062	-1.2254	-2	-2
MPAFD	47.8500	47.8500	47.8500	0.0000	-1.4000	-2.0000	-2.4000	-1.2000	-2	-2
VOLFD	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0
MOLFD	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0
VNAFD	37.8945	37.8945	37.8945	0.0000	0.1074	0.1529	0.1851	1.2139	2	2
MNAFD	39.2000	39.2000	39.2000	0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	1.2000	2	2
VARFD	11.1652	11.1652	11.1652	0.0000	1.2388	1.7707	2.1211	0.0114	0	0
MARFD	12.9500	12.9500	12.9500	0.0000	1.4000	2.0000	2.4000	0.0000	-0	-0
W6PFD	1.0594	1.0594	1.0594	0.0000	-0.0310	-0.0443	-0.0531	-0.2666	-0	-0
W6NFD	2.0000	2.0000	2.0000	0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	1.2000	-0	-0
W6AFD	0.2000	0.2000	0.2000	0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	-0	-0
W7PFD	11.0355	11.0355	11.0355	0.0000	-0.3229	-0.4613	-0.5535	-0.2768	-0	-0
W7NFD	12.5000	12.5000	12.5000	0.0000	-0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0000	2	2
W7AFD	4.2500	4.2500	4.2500	0.0000	1.4000	-0.0000	0.0000	0.0000	-0	-0
W8PFD	18.5397	18.5397	18.5397	0.0000	-0.5424	-0.7749	-0.9299	-0.4649	-0	-0
W8NFD	13.8000	13.8000	13.8000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0	0
W8AFD	6.2000	6.2000	6.2000	0.0000	0.0000	2.0000	0.0000	0.0000	-0	-0
W9PFD	13.8606	13.8606	13.8606	0.0000	-0.4055	-0.5793	-0.6952	-0.3476	-0	-0
W9NFD	9.5000	9.5000	9.5000	0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	-0.0000	0	0
W9AFD	2.3000	2.3000	2.3000	0.0000	0.0000	-0.0000	2.4000	0.0000	-0	-0
W0PFD	3.0017	3.0017	3.0017	0.0000	-0.0878	-0.1255	-0.1506	-0.0753	-0	-0
W0NFD	1.4000	1.4000	1.4000	0.0000	0.0000	-0.0000	0.0000	0.0000	-0	-0
W0AFD	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0	0
W1PFD	0.0883	0.0883	0.0883	0.0000	-0.0026	-0.0037	-0.0044	-0.0022	-0	-0
W1NFD	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0	0
W1AFD	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0	0
RVFPD	8.126e-002	8.126e-002	8.126e-002	0.0000	-4.651e-004	-1.191e-003	-1.697e-003	2.306e-003	5.459	0
D01FD	95.43	95.43	95.43	0.0000	7.043e-002	0.2593	0.3133	-0.2300	0	0
D05FD	107.5	107.5	107.5	0.0000	-3.131e-002	0.1533	0.1887	-0.6845	-7.685	-0
D10FD	109.3	109.3	109.3	0.0000	5.082e-002	0.1988	0.2438	-0.6661	-0	-0
D30FD	123.2	123.2	123.2	0.0000	-0.2099	0.3160	0.4017	-0.5284	-0	-0
D50FD	128.9	128.9	128.9	0.0000	-0.3095	0.3667	0.4622	-0.2899	-0	-0
D70FD	135.1	135.1	135.1	0.0000	-0.2401	0.4402	0.4669	-0.2288	-0	-0
D90FD	150.0	150.0	150.0	0.0000	0.2070	0.2076	1.175	0.1074	-0	-0

Figura 98 – Matriz delta-base: Parâmetros para a construção do modelo linear

De modo a avaliar a LPU construída e o *template* gerado, antes de serem submetidos ao Modelo de Programação Linear, desenvolveu-se um modelo linear simplificado em Excel (MRL – Modelo de Representação Linear), que permite o cálculo matemático das propriedades dos produtos através das propriedades da carga, utilizando os vectores e a matriz delta-base, que serve apenas como método de avaliação da resposta do modelo e não como ferramenta de optimização.

Serão então estes parâmetros da matriz delta-base (Figura 98) o ponto de partida para a construção do Modelo de Representação Linear.

6.4. Construção do Modelo de Representação Linear (MRL)

A partir dos dados da matriz delta-base gerada é possível construir o Modelo de Representação Linear, que consiste no cálculo das várias propriedades dos produtos pretendidas a partir dos impactos que os deltas nas propriedades da base têm sobre elas, estabelecendo uma relação linear entre si do tipo da equação 7.

O Modelo de Representação Linear em formato delta-base é definido pela seguinte equação (Equação 7), anteriormente apresentada:

$$Propriedade_y = Base_{y,RON_x} + \sum_{Base_i} Vectors \left[\left(\frac{Característica\ -\ Vector}{carga\ i\ Base\ i} \right) \times \frac{1}{Delta\ vector_i} \times Delta\ impacto_{i,y} \right] \quad (7)$$

Esta equação permite calcular o valor para todas as propriedades dos produtos que se pretenda com base nos deltas de impacto provenientes da matriz, sabendo o valor inicial da propriedade (valor calculado para a base RON=100), ao qual se irá somar o delta de impacto retirado da matriz delta-base multiplicado pelo delta efectuado à propriedade da base dividido pelo comprimento total do intervalo de variação (intervalo representativo da gama de linearidade), para todas as propriedades da base.

Deste modo é possível prever propriedades para o Reformado, entre outras, para uma dada carga que se queira estudar e prever o tratamento que é possível efectuar dadas as suas características.

Para os dois Modelos de Representação Linear desenvolvidos (Sines e Matosinhos) apenas se apresenta os resultados para as propriedades mais relevantes de entre as variáveis observadas escolhidas inicialmente, sendo estas:

- Rendimentos nas correntes de produto: LPG e Reformado
- Conteúdo em Benzeno no Reformado (%vol)
- Rendimento em Benzeno, Tolueno e Xilenos + Etilbenzeno (%m)

6.4.1. Exemplo do cálculo de uma propriedade pelo Modelo Linear

Apresenta-se neste ponto um exemplo para o cálculo do Rendimento em Reformado a partir do Modelo de Representação Linear desenvolvido que segue a equação 7.

Pretende-se calcular o Rendimento em Reformado para uma carga com as seguintes características:

Tabela 7 – Propriedades da carga para previsão de propriedades pelo Modelo Linear

		Carga Nafta
Caudal (t/h)		115.1
Frações mássicas	C6A	0.003
	C7A	0.05
	C8A	0.07
	C9A	0.01
	C6N	0.02
	C7N	0.15
	C8N	0.14
	C9N	0.08
	C10N	0.01

Para se proceder ao cálculo desta propriedade é necessário ter os dados do Modelo: A base, os deltas de impacto e delta vectores, que se encontram listados na Tabela 8:

Tabela 8 – Parâmetros do Modelo Linear: Base, Delta vectores e Deltas de impacto para o Rendimento em Reformado

		Base RON=100	Delta vectores	Deltas de impacto para o Rendimento em Reformado
Caudal (t/h)		114.7	10	-0.003789
Frações mássicas	C6A	0.002	0.002	0.000593
	C7A	0.0425	0.014	0.006182
	C8A	0.062	0.02	0.008671
	C9A	0.023	0.024	0.009773
	C6N	0.020	0.012	0.001643
	C7N	0.125	0.02	0.005679
	C8N	0.138	0.04	0.012469
	C9N	0.095	0.04	0.012214
	C10N	0.014	0.012	0.003592

Por último é necessário saber o valor da propriedade que se pretende estimar para as condições da base RON=100. Neste caso o Rendimento em Reformado da base será 87,5% (ver tabela 9).

O Rendimento em Reformado previsto pelo Modelo Linear vai ser:

$$\eta_{Reformado} = \eta_{Reformado, Base\ RON=100} + \sum_{\substack{vectores_i \\ Base\ RON=100}} \left[(Carga_i - Base_i) \times \frac{1}{Delta\ vector_i} \times Dela\ impacto_i \right] =$$

$$87.5 + (115.1 - 114.7) \times \frac{1}{10} \times (-0.03789) + \dots + (0.01 - 0.014) \times \frac{1}{0.012} \times 0.003592 = 87.7\% \quad (7.1)$$

Tem-se então que o Modelo de Representação Linear prevê que para uma carga com as características presentes na Tabela 7 obter-se-á um Rendimento em Reformado de 87.7%. O valor real do Rendimento em Reformado registado para esta carga foi de 87.3%, pelo que se verifica que a previsão pelo MRL está bastante próxima do valor real, diferindo apenas de 0.4%.

Para uma completa caracterização desta carga as restantes propriedades também foram calculadas seguindo o mesmo raciocínio explicado anteriormente para o Rendimento em Reformado, usando os deltas de impacto correspondentes à propriedade que se pretende estimar (Tabela 8):

Tabela 9 – Exemplo de Previsão de Propriedades pelo Modelo Linear para uma carga.

	Real	Modelo Linear	Base RON=100
Rendimento em Reformado (%m)	87.3	87.7	87.5
Rendimento em LPG (%m)	3.2	2.5	2.6
Densidade do Reformado	0.8083	0.8048	0.8053
Tensão de Vapor do Reformado (bar)	0.241	0.309	0.314
Benzeno no Reformado (%vol)	2.13	2.21	2.1
Rendimento em Tolueno (%m)	20.1	20.8	18.2
Rendimento em Xileno + Etilbenzeno (%m)	27.2	27.1	25.8

Comparando os valores reais com os previstos pelo MRL verifica-se que para algumas propriedades como a Tensão de Vapor do Reformado ou o Rendimento em LPG, o modelo dá resultados um pouco afastados do real, o que indica que o modelo desenvolvido ainda é passível de melhoramentos, por exemplo a nível da escolha dos intervalos lineares.

6.5. Análise de Resultados

Por fim é necessário fazer uma validação da resposta do Modelo de Representação Linear construído através de uma comparação de resultados com os dados reais e com os resultados dos modelos de simulação desenvolvidos.

Apresentam-se os resultados dos Modelos de Representação Linear para as Unidade de Sines e Matosinhos, onde foram previstas propriedades para os dias de dados já analisados na construção dos modelos de simulação.

Para avaliação do desempenho do MRL decidiu-se utilizar os valores numa base mensal em vez de numa base diária, já que o Modelo de Programação Linear da Galp Energia é utilizado para fazer previsões mensais e não diárias.

As Figuras 99 a 110 (Capítulos 6.5.1 e 6.5.2) apresentam a comparação entre os Modelos de Representação Linear e os modelos de simulação desenvolvidos neste trabalho para as duas unidades, face aos dados reais para as características consideradas de maior relevância de entre todas as analisadas, numa base mensal. Os valores mensais foram obtidos como uma média aritmética dos dias de dados disponíveis em cada mês.

6.5.1. Unidade de CCR de Sines

As Figuras 99 a 104 apresentam os principais resultados para o Modelo Linear da Unidade de CCR Da Refinaria de Sines:

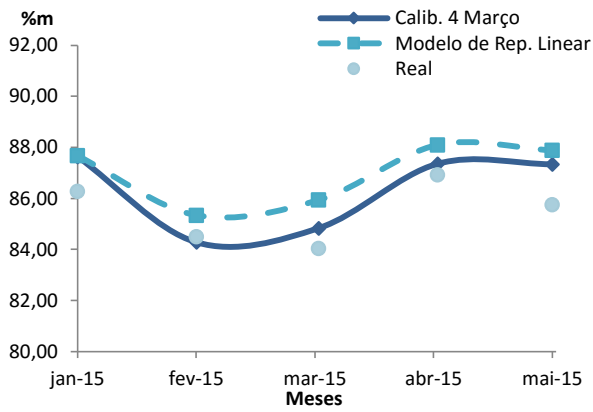


Figura 99 – Comparação MRL vs. Real: Rendimento em Reformado

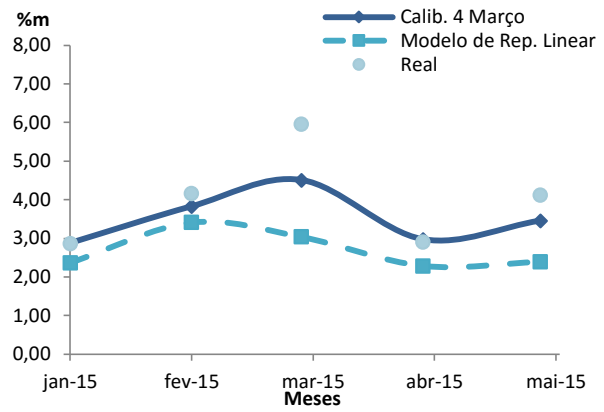


Figura 100 – Comparação MRL vs. Real: Rendimento em LPG

Analisando as duas figuras anteriores é possível verificar que o MRL (linha a tracejado) apresenta um pequeno desvio na previsão das correntes de Reformado e LPG, sendo que se verifica uma compensação de uma para a outra, isto é quando o rendimento em reformado aumenta há uma diminuição de LPG e vice-versa.

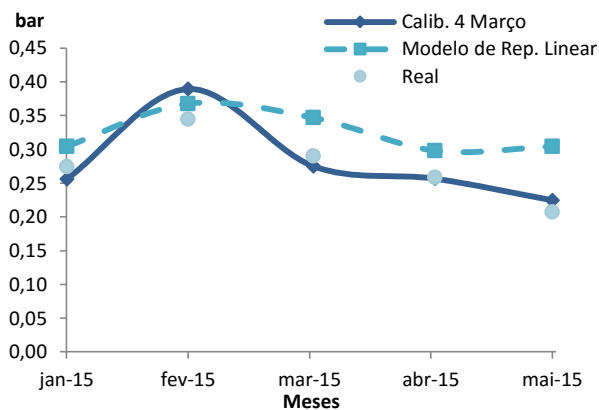


Figura 101 – Comparação MRL vs. Real: Tensão de Vapor do Reformado

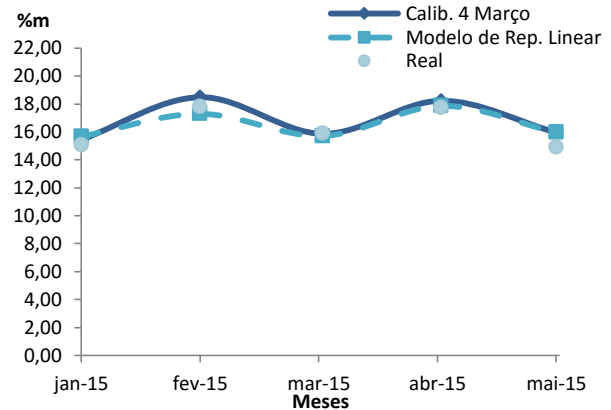


Figura 103 – Comparação MRL vs. Real: Rendimento em Tolueno

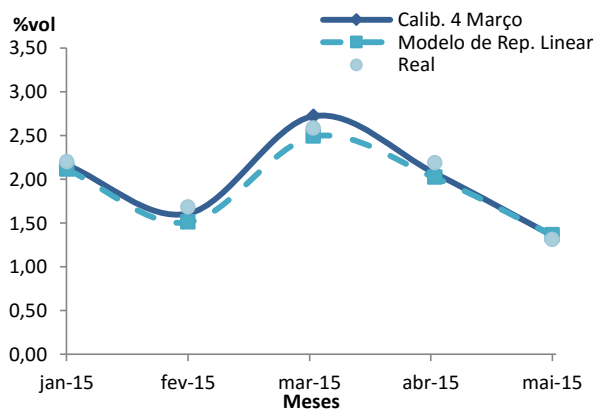


Figura 102 – Comparação MRL vs. Real: Conteúdo em Benzeno no Reformado

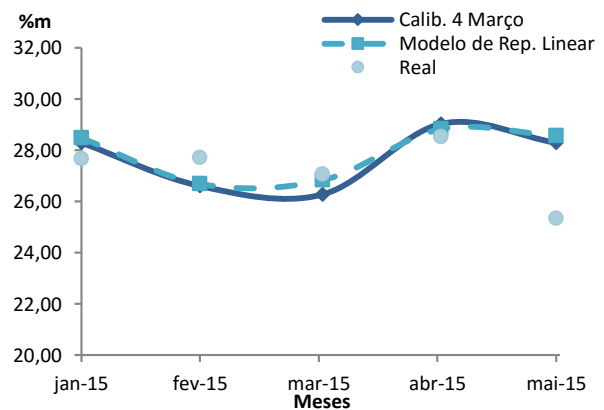


Figura 104 – Comparação MRL vs. Real: Rendimento em Xilenos + Etilbenzeno

Já a tensão de vapor do Reformado apresenta pequenos desvios face aos valores reais, sendo a maior diferença registada para o mês de Maio.

Quanto ao conteúdo em benzeno no Reformado e o rendimento em Tolueno, verifica-se muito boa aderência do MRL aos dados reais e ao modelo de simulação, no entanto para o rendimento em Xilenos + Etilbenzeno registam-se algumas disparidades nos meses de Fevereiro e Maio.

6.5.2. Unidade de CCR de Matosinhos

As figuras 105 a 110 apresentam os principais resultados para o Modelo de Representação Linear da Unidade de CCR da Refinaria de Matosinhos:

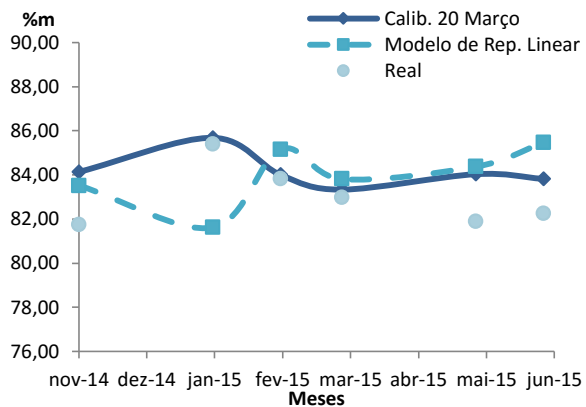


Figura 105 – Comparação MRL vs. Real: Rendimento em Reformado

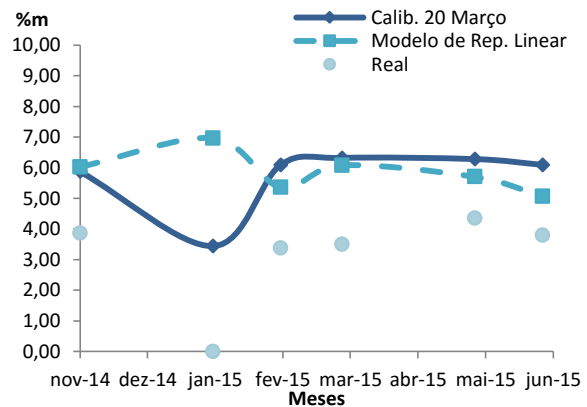


Figura 106 – Comparação MRL vs. Real: Rendimento em LPG

Analisando as figuras 105 e 106, verifica-se que a resposta do Modelo de Representação Linear (linha a tracejado) apresenta desvios significativos para a previsão dos rendimentos mássicos de Reformado e LPG, sugerindo a necessidade de introdução de melhorias no modelo.

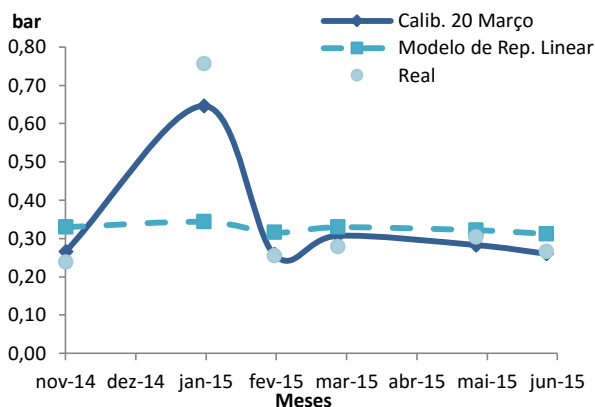


Figura 107 – Comparação MRL vs. Real: Tensão de Vapor do Reformado

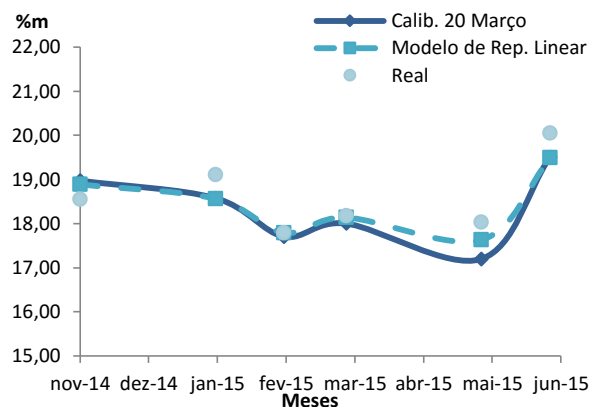


Figura 108 – Comparação MRL vs. Real: Rendimento em Tolueno

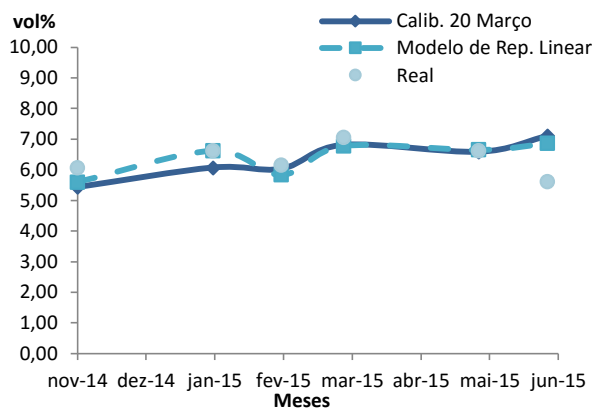


Figura 109 – Comparação MRL vs. Real: Conteúdo em Benzeno no Reformado

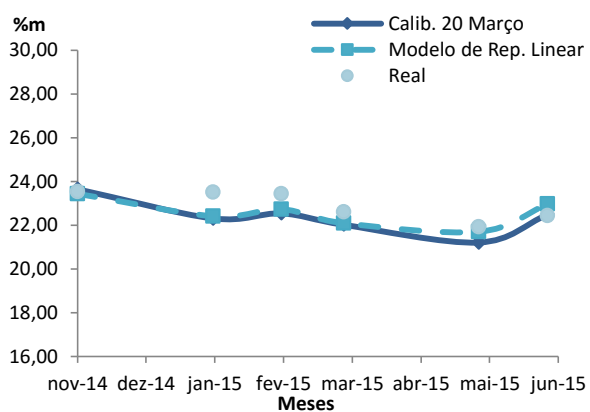


Figura 110 – Comparação MRL vs. Real: Rendimento em Xilenos + Etilbenzeno

A figura 107 dá conta da Tensão de Vapor do Reformado, onde apenas se registam diferenças notáveis para o mês de Janeiro. Já o conteúdo em Benzeno no Reformado e os rendimentos em Tolueno e Xilenos + Etilbenzeno apresentam resultados para o MRL bastantes satisfatórios, quando comparados com os valores reais.

É importante referir que os Modelos de Representação Linear desenvolvidos ainda se encontram numa fase inicial, havendo bastante margem de manobra para lhes introduzir melhoramentos no futuro, quer seja a nível de aperfeiçoamento dos intervalos lineares ou até mesmo introdução de novas variáveis manipuladas, principalmente o da Unidade de Matosinhos, sendo que o da Unidade de Sines já apresenta uma versão suficientemente robusta para poder ser implementado no PL da Galp energia.

Outro ponto importante é o facto de as médias mensais apenas terem em conta 2 a 4 dias de dados, pois apenas é feita uma análise por semana às correntes da unidade e uma média com tão poucos dias de dados pode não ser a melhor representação para algum dos meses, o que poderá justificar as diferenças verificadas pela previsão do MRL face aos modelos de simulação e aos dados reais.

7. Discussão de Resultados e Conclusões

O presente trabalho, realizado no âmbito da escrita de uma Tese de Mestrado, teve como objectivos o desenvolvimento de modelos de simulação para as unidades de *Reforming* da Galp Energia e construção de vectores lineares para alimentar o Modelo de Programação Linear da Galp Energia.

Posto isto, foram construídos 2 dos Modelos – Um para o CCR da Refinaria de Sines (PP) e outro para o CCR da Refinaria de Matosinhos (Un.3300) – bem como a construção da representação delta-base para cada uma das unidades, sendo também efectuada uma Análise de Sensibilidade aos 2 modelos de simulação.

Começando pelo modelo desenvolvido para o PP de Sines, verifica-se que este apresenta resultados bastante próximos da realidade, sendo uma grande melhoria face ao modelo actualmente utilizado pela Galp Energia. A propriedade que denota maiores desvios à realidade é a Temperatura Média de entrada nos Reactores (WAIT), ainda assim, os seus resultados apresentam melhorias quando comparados com o modelo actual.

Já para o modelo construído para a Un.3300 de Matosinhos, este não se aproxima tão bem aos valores reais quanto esperado, dado o sucesso do caso anterior, no entanto os resultados obtidos com a nova simulação são bastante satisfatórios e também melhoram o modelo actualmente utilizado pela empresa.

De modo a estudar o impacto que algumas variáveis têm no funcionamento das unidades estudadas, foi realizada uma análise de sensibilidade aos principais factores condicionantes do funcionamento das unidades (carga à unidade, severidade e qualidade da carga). Desta análise foi possível verificar uma grande influência no rendimento total em reformado relacionado com a capacidade de funcionamento da unidade. Verificou-se que com a unidade a funcionar a 100% da sua capacidade nominal, o rendimento em reformado é menor do que por exemplo, funcionando a 80%. Da mesma forma verifica-se um maior rendimento em reformado para cargas mais ricas em Nafténicos e Aromáticas (N+2A elevado). Efeito contrário tem o aumento da severidade da unidade para um mesmo caudal e temperatura de reacção.

Uma outra situação a destacar foi a necessidade de acrescentar uma coluna de separação após o modelo do *Reforming*, pois a separação neste prevista não estava de acordo com os dados reais, quer em termos de composição do reformado e das correntes gasosas, quer em termos de caudais. Para o caso do PP de Sines, um *splitter* de componentes foi suficiente, enquanto que no caso da Un.3300 foi necessário a modelização de uma coluna de destilação muito simples, de modo a acertar com os valores reais a composição e os caudais das correntes de saída da unidade.

A segunda parte do trabalho consistiu no desenvolvimento de Modelos de Representação Linear para as duas unidades anteriormente simuladas. O objectivo destes modelos será avaliar o impacto que a representação delta-base terá no já existente Modelo de Programação Linear da Galp Energia e utilizar esta representação para substituir a actual. Assim destaca-se que a representação delta-base aqui desenvolvida para a Unidade de *Platforming* de Sines e da Unidade 3300 de Matosinhos é pioneira para estas unidades na Galp Energia.

Pela análise dos resultados é possível concluir que o modelo delta-base da Unidade de Sines apresenta bastante bons resultados em termos de previsão de rendimentos e propriedades dos produtos, sendo um modelo já suficientemente robusto para integração no Modelo de Programação Linear da Galp Energia. Já

o modelo da Unidade de Matosinhos ainda carece de melhoramentos, pois ainda se observam desvios face ao real. O modelo matemático já está construído sendo agora necessário melhorar a sua resposta. Este melhoramento pode ser feito através de uma análise mais exaustiva à influência que cada propriedade da carga discriminada na base tem em todas as variáveis de saída que se pretendem analisar o que levará a uma afinação da escolha dos deltas a efectuar a cada uma. Uma outra hipótese diz respeito à possível introdução de novas variáveis manipuladas no modelo, que sejam influentes no funcionamento nas unidades de *Platforming* estudadas.

Os modelos desenvolvidos têm então como principal objectivo melhorar e substituir os existentes para estas unidades, já que estes últimos apresentam desvios à realidade. Já os modelos de representação linear irão permitir uma nova representação das unidades de *Platforming* no modelo integrado do aparelho refinador da Galp Energia e incluir neste modelo a representação linear em delta-base, que actualmente não está implementada no Modelo de Programação Linear da Galp Energia para estas unidades.

De agora em diante, os modelos de simulação aqui desenvolvidos serão utilizados pela empresa para acompanhamento do funcionamento das unidades e previsão em campo das propriedades dos reformados a partir das naftas existentes sendo também possível a sua utilização para efeitos de *troubleshooting* da unidade. Já os modelos lineares de representação delta-base serão integrados no Modelo de Programação Linear da Galp Energia que contém a representação integrada do aparelho refinador da empresa.

Concluindo, os modelos desenvolvidos serão de grande utilidade para a empresa, quer os modelos de simulação quer os de representação linear, sendo já uma boa representação das 2 unidades modelizadas, podendo ainda vir a sofrer possíveis melhoramentos se se verificar um novo ciclo no funcionamento das unidades (por exemplo, alteração do catalisador utilizado).

De destacar a experiência ganha em simulação de processos, em especial processos petrolíferos, bem como a vivência num ambiente de trabalho empresarial.

Bibliografia

- [1] <http://www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/Paginas/Didatico-Refinacao.aspx> - Consultado em Junho de 2015
- [2] <http://www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/Paginas/Home.aspx> - Consultado em Junho de 2015
- [3] <http://www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/Paginas/Home.aspx> - Consultado em Junho de 2015
- [4] Documento Galp ARL – *Refinaria de Sines*
- [5] <http://www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaSines/Paginas/Refinaria-de-Sines.aspx> – consultado em Junho de 2015
- [6] <http://www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/RefinariaMatosinhos/Paginas/Refinaria-de-Matosinhos.aspx> – Consultado em Junho de 2015
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_reforming - Consultado em Abril de 2015
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Oil_refinery - Consultado em Abril de 2015
- [9] Documento Galp Energia – Refinaria do Porto, Fábrica de Combustíveis. *Manual de Operação da Unidade 1300 Platforming Semi-regenerativo*, 2007
- [10] Documento UOP - Manual UOP sobre *Platforming*TM
- [11] Meyers, R.A., *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 3rd Edition, McGraw-Hill Handbooks, 2004, USA
- [12] Documento Petrogal, s.a. – *Manual Introdutório da Unidade de Platforming*
- [13] Matar, S., Mirbach, M.J., Tayim, H.A., *Catalysis in Petrochemical Processes*, Kluwer Academic Publishers, 1989, The Netherlands
- [14] Wauquier, J.-P., *Petroleum Refining. Crude Oil. Petroleum Products. Process Flowsheets*, Institute Français du Pétrole Publication, Édition Technip, 1995, Paris
- [15] Documento Galp Energia – *Memória Descritiva do Complexo Industrial do Porto*, Abril 1999
- [16] Documento Petrogal, s.a. – *Porto Refinery*, Direcção da Refinaria do Porto – Tecnologia
- [17] Documento Galp Energia – SCR – *Seminário sobre conhecimentos de Refinação – Refinação de Petróleos*
- [18] Galp Energia – *Refinaria de Sines – Data Book de Segurança, Saúde e Ambiente*, 2013
- [19] Galp Energia – *Refinaria de Matosinhos – Data Book de Segurança, Saúde e Ambiente*, 2013
- [20] Documento Galp Energia – Refinaria do Porto, Fábrica de Combustíveis. *Manual de Operação da Unidade 3300 Reformação Catalítica com Regeneração Contínua do Catalisador (Platforming CCR)*, 2008
- [21] Nelson, W.L., *Petroleum Refinery Engineering*, 4th Edition, McGraw-Hill International Book Company, 1964, Tokyo, Japan
- [22] Documento UOP – *Process Technology Training: CCR Platforming*
- [23] <http://www.uop.com/reforming-ccr-platforming/> - Consultado em Junho de 2015
- [24] Ribeiro, F., Documentos de apoio às aulas de Refinação de Petróleo e Petroquímica, IST, 2015
- [25] <http://www.kbcat.com/> - Consultado em Junho de 2015

- [26] Documento KBC – REF-SIM™ Training Course, Versão 2003
- [27] Documento KBC – Petro-SIM™ Version 3.1 Training Manual
- [28] Documento KBC – REF-SIM™ General Process Model Training Seminar, Maio 2014
- [29] Documento KBC – *Generating a Base-Delta Reformer LP Submodel* – V4, Junho 2011
- [30] <http://www.uop.com/processing-solutions/refining/gasoline/> - Consultado em Junho de 2015

Anexos

Nota: Anexos não disponíveis publicamente