Omar José Guerra Fernández

Formulação de modelos de processo para o planejamento da produção em refinarias de petróleo

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de mestre
em Engenharia.

São Paulo
2009

Omar José Guerra Fernández

Formulação de modelos de processo para o planejamento da produção em refinarias de petróleo

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de mestre
em Engenharia.

Área de concentração:

Engenharia Química

Orientador:

Prof. Dr. Galo A. Carrillo Le Roux

São Paulo

2009

Janus

Universidade de São Paulo

RELATÓRIO DE DEFESA

Aluno: 3137 - 6544616 - 2 / Página 1 de 1

Relatório de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Omar José Guerra Fernandez no Programa: Engenharia Química, do(a) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos 03 dias do mês de dezembro de 2009, no(a) realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Omar José Guerra Fernandez, apresentada para a obtenção do título de Mestre intitulada:

"Formulação de modelos de processo para o planejamento da produção em refinarias de petróleo"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Galo Antonio Carrillo Le Roux	Presidente	EP - USP	<u>Aprovado</u>
Alessandro Alle	Titular	Externo	<u>Aprovado</u>
Lincoln Fernando Lautenschlager Moro	Titular	PETROBRAS - Externo	<u>Aprovado</u>

Resultado Final: Aprovado

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Mara Fatima de Jesus Luz Sanches _____, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 03 dias do mês de dezembro de 2009.

Alessandro Alle

Lincoln Fernando Lautenschlager Moro

Galo Antonio Carrillo Le Roux
Presidente da comissão julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em _____ e, portanto, o(a) aluno(a) faz jus ao título de Mestre em Ciências obtido no Programa Engenharia Química.

Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 04 de dezembro de 2009.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Guerra Fernández, Omar José

Formulação de modelos de processo para o planejamento da produção em refinarias de petróleo / O.J. Guerra Fernández. -- São Paulo, 2009.

94p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Processos químicos (Otimização) 2. Refinarias I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Dedico este trabalho a todas aquelas pessoas que direta ou indiretamente têm colaborado comigo ao longo de toda a minha vida, especialmente à minha mãe “la señora Adis” e a meu pai “el señor Leo” pelo amor, compreensão, suporte e, sobretudo, pelo apoio incondicional nas minhas decisões. A vida sem vocês não seria a mesma!

Agradecimentos

Ao professor Galo A. C. Le Roux pela oportunidade oferecida e pela orientação. Aos professores Jorge Andrey Wilhelms Gut (USP) e Alessandro Alle (UNIFESP) pela paciência na revisão de minha qualificação e, sobretudo, pelas valiosas sugestões para a redação do documento final. Por outro lado, agradeço ao Dr Lincoln Moro (PETROBRAS) pelos valiosos aportes na revisão de minha qualificação e por facilitar o uso do simulador de FCC no Centro de Excelência em Tecnologia de Aplicação em Automação Industrial (CETAI). Ao Dr Wenkai Li (Monash University - Austrália) pelas sugestões e discussões a respeito dos modelos empíricos para unidades de destilação.

A meus amigos David e Alejandra pela amizade e por terem me recebido quando eu cheguei pela primeira vez ao Brasil. A Elsa pela amizade e pelos valiosos conselhos nos momentos de pouco fôlego. A Moisés pela bela amizade e pela sua valiosa colaboração na revisão de minha qualificação.

A meus companheiros do Laboratório de Simulação e Controle (LSCP): Adriana Niño, Bruno Faccini, Daniel, Denis, Luz Adriana, Naiara, Patrícia, Veronica e Willian pela amizade.

A meus amigos na Colômbia: Adrian, Ariel, José Andrés, Juancho e Sandra por serem verdadeiros amigos apesar da distância.

Agradeço especialmente à minha querida irmã Yise pelo afeto, amor e, sobretudo, pelo apoio moral. Obrigado por estar sempre preocupada comigo!

Finalmente, gostaria de agradecer à minha família, em especial aos meus pais José Leonidas Guerra P. e Adis Fernández P. pelo amor e suporte ao longo destes dois anos, vocês são pessoas maravilhosas, sem a ajuda de Deus e vocês nada na minha vida teria acontecido.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	VI
NOMENCLATURA	VII
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Motivação	1
1.2 - Planejamento da produção em refinarias de petróleo	2
1.3 - Objetivos	5
2 - MODELO PARA O PLANEJAMENTO DA PRODUÇÃO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO ...	6
2.1 - Introdução	6
2.2 - Representação genérica da refinaria	7
2.3 - Modelo matemático para o planejamento da produção.....	8
2.3 - Modelagem matemática das unidades de processamento em refinarias de petróleo	12
2.4 - Estimativa dos índices de mistura e outras propriedades.....	15
2.4.1 - Propriedades aditivas em base volumétrica	15
2.4.2 - Propriedades aditivas em base mássica.....	16
2.4.3 - Índice do ponto de fluidez (<i>Pour Point</i>)	16
2.4.4 - Índice do ponto de fuligem (<i>Smoke Point</i>).....	17
2.4.5 - Índice de viscosidade	18
2.4.6 - Densidade API	19
2.4.7 - Índice antidetonante MON.....	19
3 - FORMULAÇÃO DE UM MODELO EMPÍRICO PARA UNIDADES DE DESTILAÇÃO	21
3.1 - Introdução	21
3.2 - Descrição do processo.....	21
3.3 - Revisão de modelos empíricos para unidades de destilação.....	22
3.3.1 - Modelo <i>swing cut</i>	23
3.3.2 - Modelo de recursão aderente	25
3.3.3 - Modelo WTR	26
3.4 - Formulação do modelo empírico	27
3.4.1 - Caracterização do cru.....	27
3.4.2 - Variáveis de decisão	29

3.4.3 - Cálculo dos rendimentos e as propriedades dos produtos.....	30
3.4.4 - Formulação do modelo empírico da CDU	34
3.5 - Avaliação do modelo empírico desenvolvido usando um simulador rigoroso de processo.....	37
3.5.1 - Casos de estudo.....	37
3.5.2 - Simulação da CDU no HYSYS®	38
3.5.3 - Resultados da avaliação do modelo empírico da CDU	42
4 - FORMULAÇÃO DE UM MODELO EMPÍRICO PARA UMA UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)	44
4.1 - Introdução	44
4.2 - Descrição do processo.....	44
4.3 - Revisão de modelos empíricos para FCC	46
4.3.1 - Modelo <i>UltraCat</i>	46
4.3.2 - Modelo proposto por Gary e Handwerk (2001)	47
4.4 - Formulação do modelo empírico para FCC	49
4.4.1 - Revisão de simuladores comerciais para FCC e das tendências gerais em FCC.	49
4.4.2 - Geração dos dados para o desenvolvimento do modelo empírico.	52
4.4.3 - Formulação do modelo empírico	54
4.5 - Estimação de parâmetros e validação das correlações	58
5 - APLICAÇÃO.....	63
5.1 - Caso de estudo 1	63
5.2 - Caso de estudo 2	68
6 - CONCLUSÕES	78
6.1 - Modelo empírico para unidades de destilação	78
6.1.1 - Contribuições	78
6.1.2 - Trabalhos futuros	78
6.2 - Modelo empírico para uma unidade de FCC	79
6.2.1 - Contribuições	79
6.2.2 - Trabalhos futuros	79
6.3 - Planejamento da produção em refinarias de petróleo	80
6.3.1 - Contribuições	80
6.3.2 - Trabalhos futuros	80
BIBLIOGRAFIA.....	81
APÊNDICE A - ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS EM MODELOS POLINOMIAIS	85
APÊNDICE B - CARACTERIZAÇÃO DOS CRUS USADOS NA VALIDAÇÃO DO MODELO EMPÍRICO DA CDU E NO CASO DE ESTUDO 2.....	88

APÊNDICE C - GRÁFICOS DE PARIDADE PARA A ESTIMAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS PRODUTOS NO MODELO EMPÍRICO PARA A UNIDADE DE FCC.	89
APÊNDICE D - CARACTERIZAÇÃO DOS CRUS USADOS NO CASO DE ESTUDO 1.....	93

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 - Decisões e modelos em refinarias de petróleo.</i>	3
<i>Figura 1.2 - Hierarquia de decisões em refinarias de petróleo.</i>	4
<i>Figura 2.1 - Diagrama genérico de uma refinaria de petróleo.</i>	7
<i>Figura 2.2 - Modelo genérico de uma unidade de processo (Moro, Zanin e Pinto, 1998).</i>	10
<i>Figura 3.1 - Diagrama simplificado das unidades de destilação.</i>	22
<i>Figura 3.2 - Modelo Swing Cut.</i>	24
<i>Figura 3.3 - Modelo de recursão aderente.</i>	25
<i>Figura 3.4 - Modelo WTR.</i>	26
<i>Figura 3.5 - Exemplo de uma curva de destilação TBP típica para um determinado cru.</i>	28
<i>Figura 3.6 - Distribuição do teor de enxofre para o cru Tia Juana Light (dados fornecidos por Watkins, 1979).</i>	29
<i>Figura 3.7 - Determinação da temperatura de corte entre produtos adjacentes (baseada em Watkins, 1979).</i>	31
<i>Figura 3.8 - Procedimento para estimar as temperaturas de corte (baseada em Watkins, 1979).</i>	32
<i>Figura 3.9 - Ponto normal de ebulição dos pseudocomponentes.</i>	39
<i>Figura 3.10 - Modelo da CDU no HYSYS.</i>	41
<i>Figura 4.1 - Diagrama genérico de unidades de craqueamento catalítico fluidizado.</i>	45
<i>Figura 4.2 - Cálculo do rendimento e o RON da gasolina usando as correlações fornecidas por Gary e Handwerk (2001).</i>	48
<i>Figura 4.3 - Gráfico de paridade para o rendimento do C3 total e do C4 total.</i>	58
<i>Figura 4.4 - Gráfico de paridade para o rendimento do nafta e do LCO.</i>	59
<i>Figura 4.5 - Gráfico de paridade para o rendimento do OD e do coque.</i>	59
<i>Figura 4.6 - Gráfico de paridade para a conversão (% massa).</i>	60
<i>Figura 5.1 - Configuração da refinaria usada no caso de estudo 1 (Li et al. 2005).</i>	64
<i>Figura 5.2 - Configuração da refinaria usada no caso de estudo 2 (Zhang e Zhu, 2006).</i>	69
<i>Figura C.1 - Gráfico de paridade para a densidade API e o teor de enxofre da nafta.</i>	89
<i>Figura C.2 - Gráfico de paridade para o RON e o MON da nafta.</i>	90
<i>Figura C.3 - Gráfico de paridade para a densidade API e o teor de enxofre do LCO.</i>	90
<i>Figura C.4- Gráfico de paridade para o índice de cetano (CTI) e o índice do ponto de fluidez (PPI) do LCO.</i>	91

<i>Figura C.5 - Gráfico de paridade para o índice de viscosidade (VII) do LCO e a densidade API do OD.</i>	<i>91</i>
<i>Figura C.6 – Gráfico de paridade para o teor de enxofre e o índice de viscosidade do OD. .</i>	<i>92</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1 - Modelos fenomenológicos para processos de refino.</i>	14
<i>Tabela 3.1 - Valores típicos para os pontos de ebulição (°F) dos produtos de destilação.</i>	33
<i>Tabela 3.2 - Valores típicos para o grau de separação entre produtos adjacentes.</i>	33
<i>Tabela 3.3 - Casos de estudo para a avaliação do modelo empírico da CDU.</i>	37
<i>Tabela 3.4 - Especificações usadas nos casos de estudo.</i>	38
<i>Tabela 3.5 - Especificações da CDU.</i>	41
<i>Tabela 3.6 - Avaliação do modelo empírico da CDU.</i>	42
<i>Tabela 4.1 - Limites das variáveis independentes usadas no modelo empírico para FCC.</i>	53
<i>Tabela 4.2 - Parâmetros para o modelo empírico da unidade de FCC.</i>	61
<i>Tabela 4.3 - Erro absoluto máximo e erro absoluto médio do modelo empírico.</i>	62
<i>Tabela 5.1 - Faixa das temperaturas de corte para o modelo da CDU.</i>	65
<i>Tabela 5.2 - Custos operacionais, custo de matérias-primas e preço de produtos.</i>	65
<i>Tabela 5.3 - Descrição do modelo para o planejamento da refinaria (caso de estudo 1).</i>	66
<i>Tabela 5.4 - Performance dos solvers na solução do problema de otimização.</i>	67
<i>Tabela 5.5 - Resultados da solução do modelo para o planejamento da produção.</i>	67
<i>Tabela 5.6 - Vazão do MTBE e dos produtos.</i>	68
<i>Tabela 5.7 - Capacidade operacional das unidade de processamento.</i>	70
<i>Tabela 5.8 - Demanda e especificações dos produtos da refinaria.</i>	70
<i>Tabela 5.9 - Custos de matérias-primas e preços dos produtos.</i>	72
<i>Tabela 5.10 - Custos operacionais para as diferentes unidades de processamento.</i>	73
<i>Tabela 5.11 - Descrição do modelo para o planejamento da refinaria (caso de estudo 2).</i>	73
<i>Tabela 5.12 - Condições operacionais para o caso de estudo 2.</i>	75
<i>Tabela 5.13 - Produção e propriedade de produtos para o caso de estudo 2.</i>	76
<i>Tabela B.1 - Caracterização do cru Arabian Heavy.</i>	88
<i>Tabela D.1 - Caracterização do cru EOCENE (EOC).</i>	93
<i>Tabela D.2 - Caracterização do cru RATAWI (RAT).</i>	94

RESUMO

Durante muitos anos tem-se usado a técnica de programação linear (*Linear programming- LP*) para abordar o problema do planejamento da produção em refinarias de petróleo. Esta técnica é baseada na linearização do comportamento não linear dos processos num conjunto particular de condições operacionais. Contudo, modelos lineares não são uma boa representação da operação dos processos de refino, pois estes envolvem diferentes operações físicas (separação de fases, mistura de correntes intermediárias, etc.) e químicas (reações de craqueamento, reações de hidrotratamento, etc.) caracterizadas pelo seu comportamento não linear. Como consequência, os resultados (plano de operação) de modelos de planejamento da produção baseados na técnica de programação linear são de difícil implementação na operação. Por outro lado, recentes avanços na capacidade de cálculo dos computadores, assim como nas ferramentas matemáticas (algoritmos de otimização) utilizadas para solucionar os modelos de planejamento da produção, permitem a implementação de modelos não lineares de processos em modelos de planejamento da produção.

Este trabalho é focado na formulação de modelos de processos adequados (boa aproximação da operação e baixo custo computacional) para o planejamento da produção em refinarias de petróleo. Inicialmente, é abordada a formulação de um modelo empírico para unidade de destilação o qual foi validado com sucesso usando um simulador rigoroso de processos. A seguir, um modelo empírico para uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) foi gerado e validado a partir de dados obtidos num simulador rigoroso de processo da PETROBRAS. Estes modelos empíricos superam as limitações dos modelos lineares e não lineares para unidades de destilação e unidades de FCC previamente propostos por outros autores.

Em seguida, os modelos empíricos desenvolvidos foram implementados no planejamento da produção (para um único período) de duas refinarias: uma de pequena escala (só duas unidades de processo) e uma de média escala (com 7 unidades de processo). Os modelos de planejamento resultaram em dois problemas de programação não linear que foram resolvidos usando três *solvers* (CONOPT 3, IPOPT e MINOS) disponíveis na plataforma

computacional GAMS (*General Algebraic Modeling System*). Os modelos de planejamento da produção foram resolvidos com sucesso num tempo computacional inferior a um segundo (*CPU time* < 1 s) pelos *solvers*.

ABSTRACT

For many years production planning problems in the petroleum refineries have been addressed using the linear programming (LP) technique. This technique is based on linear process models (linearization of nonlinear process behavior at a particular set of operating conditions). Nevertheless, the linear process models are not suitable for refinery process modeling, since refinery processes involve both physical (phase separations, blending operations, etc.) and chemical operations (cracking reactions, hydrotreating reactions, etc.) that are characterized by their nonlinear nature. Due to this fact, the results (operating plans) from production planning models based on the linear programming technique are operationally not reliable. On the other hand, recent advances in the computer hardware and in the mathematical tools (optimization algorithms) used for the solution of production planning problems, allow the implementation of nonlinear process models in the production planning models.

This work deals with the formulation of non linear empirical process models for petroleum refinery planning. Firstly, the formulation of non linear empirical process model for refinery process is addressed. Two processes were studied: distillation and fluid catalytic cracking (FCC). An empirical model for crude distillation units was developed and successfully validated using rigorous simulations carried out in HYSYS® and the empirical model for a FCC unit was developed and successfully validated using a rigorous FCC simulator from PETROBRAS. These empirical models overcome the limitations of both linear and nonlinear empirical models for crude distillation and FCC units previously developed by others authors.

Subsequently, the empirical models developed in this work were successfully implemented in the production planning model for two refineries: a small scale refinery (with two process units) and a medium scale refinery (with 7 process units). The production planning models resulted in two nonlinear programming problems that were solved using three different solvers (CONOPT 3, IPOPT and MINOS) available in GAMS (General Algebraic Modeling System) platform. The computational time for the solution of the production planning models were less than 1 second (CPU time < 1 s).

NOMENCLATURA

Símbolos usados no capítulo 2

Conjuntos

O_u	= conjunto de variáveis operacionais na unidade u
p	= conjunto de propriedades das diferentes correntes existentes na refinaria
PI_u	= conjunto de propriedade relevantes da carga à unidade u
$PO_{u,s}$	= conjunto de propriedades relevantes de cada produto s à saída da unidade u
SO_u	= conjunto de correntes obtidas na unidade u
s_u	= conjunto de correntes que podem alimentar à unidade u
$SU_{s,u}$	= conjunto de unidades u' que podem receber a corrente s da unidade u
U_f	= conjunto de unidade que podem ser alimentadas por correntes externas
U_p	= conjunto de unidade que geram produtos finais
U_u	= conjunto de unidades u' que podem enviar correntes para a unidade u
$US_{u,u}$	= conjunto de correntes da unidade u' que podem ser enviadas à unidade u

Índices

o	= variável operacional
p	= propriedade
s	= corrente de processo
u	= unidade de processamento
u'	= unidade de processamento

Variáveis

FF_u	= vazão de carga à unidade u
$FP_{u,s}$	= vazão do produto s à saída da unidade u
$F_{w,s,u}$	= vazão de alimentação da corrente s da unidade u' enviada à unidade u
$PA_{u,p}$	= valor da propriedade p da carga à unidade u
$PC_{u,s,p}$	= valor da propriedade p da corrente s à saída da unidade u
$V_{o,u}$	= valor da variável operacional o na unidade u

Parâmetros

Cop_u	= custo operacional da unidade u por unidade de carga
Cpr_u	= preço do produto obtido na unidade u
$Crms$	= preço da matéria-prima s
$Dema_u$	= demanda do produto obtido na unidade u
FF_u^{lo}	= mínima vazão de carga à unidade u
FF_u^{up}	= máxima vazão de carga à unidade u
$Ofer_s$	= oferta da matéria-prima s
$PA_{u,p}^{lo}$	= valor mínimo da propriedade p da carga à unidade u
$PA_{u,p}^{up}$	= valor máximo da propriedade p da carga à unidade u
$V_{o,u}^{lo}$	= valor mínimo da variável operacional o na unidade u
$V_{o,u}^{up}$	= valor máximo da variável operacional o na unidade u

Símbolos usados no capítulo 3

Conjuntos

O_{CDU}	= conjunto de variáveis operacionais (<i>TBP cut points</i>) na <i>CDU</i>
PO_{CDU}	= conjunto de propriedades relevantes das correntes obtidas na <i>CDU</i>
$PO_{CDU,s}$	= conjunto de propriedades relevantes de cada corrente <i>s</i> obtida na <i>CDU</i>
SO_{CDU}	= conjunto de correntes obtidas na <i>CDU</i>
$SU_{s,CDU}$	= conjunto de unidades <i>u'</i> que podem receber a corrente <i>s</i> da <i>CDU</i>
$US_{r,CDU}$	= conjunto de crus que podem ser processados na <i>CDU</i>

Índices

<i>o</i>	= variável operacional
<i>p</i>	= propriedade
<i>s</i>	= corrente obtida na <i>CDU</i>
<i>s'</i>	= cru processado na <i>CDU</i>
$T_{s_i,s_{i+1}}$	= temperatura de corte entre dois produtos adjacentes (<i>TBP cut point</i>)
<i>r</i>	= unidade hipotética que fornece os crus
<i>u'</i>	= unidade de processamento

Variáveis

$F_{CDU,s,u'}$	= vazão da corrente <i>s</i> da <i>CDU</i> enviada à unidade <i>u'</i>
$FD_{s,s'}$	= contribuição do cru <i>s'</i> à vazão da corrente <i>s</i>
FF_{CDU}	= vazão total de carga à <i>CDU</i>

$FP_{CDU,s}$	= vazão da corrente s à saída da CDU
$F_{r,s,CDU}$	= vazão de alimentação do cru s' à CDU
$Mid_Vol_{s,s'}$	= ponto médio de ebulição (% volumétrico) da corrente s proveniente do cru s'
$PC_{CDU,s,p}$	= valor da propriedade p da corrente s da CDU
$PD_{s,s,p}$	= valor da propriedade p da corrente s proveniente do cru s'
$VD_{s',T_{s_i,s_{i+1}}}$	= rendimento (% volumétrico) acumulado do cru s' para a temperatura de corte $T_{s_i,s_{i+1}}$
$V_{T_{s_i,s_{i+1}},CDU}$	= valor da variável operacional $T_{s_i,s_{i+1}}$ na CDU

Parâmetros

$Bias(s)$	= fator bias (% volumétrico) para o rendimento da corrente s obtida na CDU
FF_{CDU}^{lo}	= mínima vazão de carga à CDU
FF_{CDU}^{up}	= máxima vazão de carga à CDU
$F_{r,s',CDU}^{up}$	= oferta do cru s' processado na CDU
$V_{T_{s_i,s_{i+1}},CDU}^{lo}$	= valor mínimo da variável operacional $T_{s_i,s_{i+1}}$ na CDU
$V_{T_{s_i,s_{i+1}},CDU}^{up}$	= valor máximo da variável operacional $T_{s_i,s_{i+1}}$ na CDU

Símbolos usados no capítulo 4

Conjuntos

O_{FCC}	= conjunto de variáveis operacionais na unidade de FCC
PI_{FCC}	= conjunto de propriedades relevantes da carga alimentada à unidade de FCC

$PO_{FCC,LCO}$	= conjunto de propriedades relevantes para o LCO da unidade de FCC
$PO_{FCC,NAF}$	= conjunto de propriedades relevantes para a nafta (NAF) da unidade de FCC
$PO_{FCC,OD}$	= conjunto de propriedades relevantes para o OD da unidade de FCC
SO_{FCC}	= conjunto de produtos obtidos na unidade de FCC
$SU_{s,FCC}$	= conjunto de unidades u' que podem receber a corrente s da unidade de FCC
U_{FCC}	= conjunto de unidades u' que podem alimentar a unidade de FCC
$US_{u',FCC}$	= conjunto de correntes que podem ser processadas na unidade de FCC

Índices

i	= índice usado para a identificação de parâmetros
j	= índice usado para a identificação de parâmetros
o	= variável operacional
p	= propriedade
s	= corrente obtida na unidade de FCC
s''	= correntes alimentadas à unidade de FCC
u'	= unidade de processamento

Variáveis

FC_{COQ}	= rendimento (% massa) do coque (COQ) na unidade de FCC
FC_{C3T}	= rendimento (% massa) do C3T na unidade de FCC
FC_{C4T}	= rendimento (% massa) do C4T na unidade de FCC
FC_{LCO}	= rendimento (% massa) do LCO na unidade de FCC

FC_{NAF}	= rendimento (% massa) da nafta (<i>NAF</i>) na unidade de <i>FCC</i>
FC_{OD}	= rendimento (% massa) do <i>OD</i> na unidade de <i>FCC</i>
$F_{FCC,s,u}$	= vazão da corrente <i>s</i> da unidade de <i>FCC</i> enviada à unidade <i>u</i>
FF_{FCC}	= vazão total de carga à unidade de <i>FCC</i>
$FP_{FCC,s}$	= vazão da corrente <i>s</i> à saída da unidade de <i>FCC</i>
$F_{u,s'',FCC}$	= vazão de alimentação da corrente <i>s''</i> da unidade <i>u</i> à unidade de <i>FCC</i>
$PA_{FCC,p}$	= valor da propriedade <i>p</i> da carga à unidade de <i>FCC</i>
$PA_{FCC,SPG}$	= densidade específica (<i>SPG</i>) da carga à unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,LCO,API}$	= densidade <i>API</i> do <i>LCO</i> da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,LCO,CTI}$	= índice de cetano (<i>CTI</i>) do <i>LCO</i> da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,LCO,PPI}$	= índice do ponto de fluidez (<i>PPI</i>) do <i>LCO</i> da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,LCO,SUL}$	= teor de enxofre (% massa) do <i>LCO</i> da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,LCO,VII}$	= índice de viscosidade (<i>VII</i>) do <i>LCO</i> da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,NAF,API}$	= densidade <i>API</i> da nafta (<i>NAF</i>) da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,NAF,MON}$	= índice antidetonante <i>RON</i> da nafta (<i>NAF</i>) da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,NAF,RON}$	= índice antidetonante <i>MON</i> da nafta (<i>NAF</i>) da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,NAF,SUL}$	= teor de enxofre (% massa) da nafta (<i>NAF</i>) da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,OD,API}$	= densidade <i>API</i> do <i>OD</i> da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,OD,SUL}$	= teor de enxofre (% massa) do <i>OD</i> da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,OD,VII}$	= índice de viscosidade (<i>VII</i>) do <i>OD</i> da unidade de <i>FCC</i>
$PC_{FCC,s,SPG}$	= densidade específica da corrente <i>s</i> da unidade de <i>FCC</i>

$PC_{u,s'',p}$	= valor da propriedade p da corrente s'' da unidade u enviada à unidade de FCC
$V_{CO,FCC}$	= relação catalisador/carga (CO) na unidade de FCC (lb de catalisador/ lb de carga)
$V_{T_{rxn},FCC}$	= temperatura de reação ($T_{rxn,}$) na unidade de FCC ($^{\circ}F$)
$WHSV$	= velocidade espacial no reator na unidade de FCC (hr^{-1})
X	= conversão (% massa) no reator da unidade de FCC
X'	= conversão de segunda ordem no reator da unidade de FCC

Parâmetros

α_i	= parâmetro i da correlação usada para estimar a conversão (X)
$\beta_{s,j}$	= parâmetro j das correlações usadas para estimar as propriedades da corrente s na unidade de FCC
$InCat$	= inventário de catalisador no reator na unidade de FCC (lb)
k	= fator de conversão de unidade
FF_{FCC}^{lo}	= mínima vazão de carga à unidade de FCC
FF_{FCC}^{up}	= máxima vazão de carga à unidade de FCC
$PA_{FCC,p}^{lo}$	= valor mínimo da propriedade p da carga à unidade de FCC
$PA_{FCC,p}^{up}$	= valor máximo da propriedade p da carga à unidade de FCC
$V_{o,FCC}^{lo}$	= valor mínimo da variável operacional o na unidade de FCC
$V_{o,FCC}^{up}$	= valor máximo da variável operacional o na unidade de FCC

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Motivação

O petróleo é a fonte de energia mais consumida no mundo. Por exemplo, no ano de 2006 o petróleo forneceu 36,36% de toda a energia primária (energia em sua forma original, antes de qualquer transformação numa energia secundária ou terciária) consumida no mundo (Energy Information Administration (EIA), 2008). Diferentes setores como transportes, indústria, geração elétrica, residencial e comercial usam diariamente produtos derivados do petróleo para o desenvolvimento das suas atividades, que incluem gás liquefeito de petróleo, gasolina, querosene, querosene de aviação, diesel, aromáticos, insumos petroquímicos e o asfalto. Alguns destes produtos, tais como querosene de aviação, diesel e o asfalto podem ser obtidos nas unidades de destilação (atmosférica e a vácuo) pela separação física das diferentes frações que constituem o petróleo (no caso do diesel pode ser requerido um processo de tratamento para a remoção de enxofre). Outros produtos como o gás liquefeito de petróleo, aromáticos, insumos petroquímicos e a gasolina podem ser obtidos em unidades de transformação a jusante, através de processos químicos (craqueamento, hidrotratamento, etc.).

O contínuo crescimento da população humana faz crescer diariamente a demanda de fontes de energia, tais como os produtos petrolíferos. Por outro lado, as leis ambientais (cada vez mais rigorosas) e a instabilidade econômica nos mercados internacionais (instabilidade na demanda de produtos e volatilidade nos preços dos produtos e matérias-primas) exigem que as refinarias de petróleo tornem-se cada vez mais eficientes na conversão do petróleo bruto em produtos petrolíferos de maior valor comercial, enquanto a qualidade desses derivados tem que ser consistente com as leis ambientais atuais. O cumprimento destes objetivos não é uma tarefa fácil, dado que uma refinaria normalmente tem várias configurações disponíveis para o refino do petróleo, sendo que cada uma dessas configurações pode fazer uso de diferentes unidades de processo de acordo com a demanda e a especificação dos produtos finais. Isto faz necessária a utilização de ferramentas computacionais tais como modelos de planejamento e programação de produção para dar apoio à tomada de decisão em refinarias de petróleo. Essas decisões envolvem a disponibilidade de matérias-primas, a disponibilidade das unidades de

processo, a demanda de produtos, os preços dos produtos, o tempo disponível para a operação, o inventário e os objetivos corporativos. O bom uso dessas ferramentas pode representar benefícios econômicos da ordem de 10^6 dólares anuais na rentabilidade de uma refinaria com uma capacidade operacional de 169.8 bbl/dia (Moro, Zanin, & Pinto, 1998).

Por muitos anos tem-se usado essencialmente modelos lineares (*delta-based model*) para modelar os diferentes processos de refino do petróleo (Parkash, 2003), utilizando softwares comerciais para o planejamento e programação da produção (PIMSTM Aspen Technology, RPMS[®] Honeywell Process Solutions, etc.). No entanto, os processos (físicos e químicos) que ocorrem nas diferentes unidades de processo de refino do petróleo envolvem relações de equilíbrio e expressões de taxa de reação que são altamente não-lineares, portanto difíceis de representar usando aproximações lineares. Isto faz com que os resultados dessas ferramentas computacionais não sejam confiáveis e difíceis de reproduzir na operação, pois os modelos de processo não representam a realidade da refinaria. Os recentes avanços na capacidade dos computadores e nas ferramentas matemáticas (algoritmos de otimização) utilizadas para solucionar os modelos de planejamento e programação da produção, permitem a utilização de modelos não lineares em modelos de planejamento e programação de produção. Recentemente a AspenTech desenvolveu a versão PIMSTM Advanced Optimization (Aspen PIMS Advanced OptimizationTM, 2007). Esta versão permite a implementação de modelos não lineares, assim como a identificação de múltiplos ótimos locais (os modelos não lineares podem ser não convexos). Dadas estas circunstâncias, há uma necessidade de desenvolver modelos de processos de refinaria mais adequados à realidade da operação, já que pode-se obter assim uma maior confiabilidade nas ferramentas computacionais utilizadas para apoiar a tomada de decisão na refinaria e melhores resultados econômicos na operação.

1.2 - Planejamento da produção em refinarias de petróleo

Obter resultados econômicos ótimos em uma refinaria depende em grande medida de tomar as decisões certas no momento certo (Hartmann, 1998). Estas decisões são geralmente tomadas em diferentes níveis hierárquicos (controle avançado de processo, otimização em tempo real, programação da produção, planejamento da produção e planejamento estratégico) e em diferentes horizontes de tempo (segundos, minutos, horas, dias, semanas, meses e anos).

Na Figura 1.1 (*extraído de J. C. M. Hartmann, 1998*) mostra-se em síntese o tipo de decisões a serem tomadas em uma refinaria, assim como o tipo de modelo utilizado para auxiliar a tomada de decisões e os objetivos usados para avaliar as diferentes opções disponíveis.

Figura 1.1 - Decisões e modelos em refinarias de petróleo.

O planejamento e a programação de produção podem ser distinguidos pelos níveis hierárquicos e os horizontes de tempo em que as decisões são tomadas. Por exemplo, o planejamento da produção tem metas econômicas e é feito em horizontes de meses e anos, enquanto que a programação da produção tem como objetivo a viabilidade das operações e é feita em horizontes de dias e semanas. No planejamento da produção é feita a seleção de matérias-primas, são definidos os níveis de produção dos produtos finais e as condições operacionais para cada unidade de processamento, tendo em conta as demandas, os preços e as especificações dos produtos finais, bem como a disponibilidade de matérias-primas e de

unidades de processo. Por outro lado, na programação da produção tenta-se fazer viável tanto quanto possível o plano definido pelo planejamento da produção, tendo em conta o tempo de chegada das matérias-primas, tempo de entrega de produtos finais e a capacidade de armazenamento de matérias-primas, produtos intermediários e produtos finais.

Existe uma grande interação entre os modelos de planejamento e programação da produção, pois o modelo de planejamento fornece informação (plano de produção) para o modelo de programação (este modelo define o programa de produção). Se os resultados do modelo de programação de produção não são compatíveis com o plano de produção definido pelo planejamento da produção, devem-se revisar os dados de produção (disponibilidade de matérias-primas, disponibilidade de unidades, etc.), este procedimento é repetido até que haja coerência entre os resultados dos dois modelos. De acordo com Kreipl e Pinedo (2004), a interação entre os modelos de planejamento e programação de produção pode ser complicada, principalmente porque o modelo de planejamento da produção abrange horizontes de tempo muito maiores (considerando a demanda e a produção como valores médios em todo o período) do que aqueles considerados no modelo de programação de produção (que leva em conta a sequência das atividades). Por outro lado, à medida que a ordem hierárquica das decisões é aumentada, diminui a informação disponível e o lucro (ganho) é incrementado com menor esforço na modelagem e, portanto, espera-se que os esforços computacionais sejam menores. Isto faz com que os resultados de um modelo de alta ordem hierárquica (planejamento da produção) sejam menos confiáveis do que aqueles de modelos de menores ordens (programação da produção), conforme mostra a Figura 1.2.

Figura 1.2 - Hierarquia de decisões em refinarias de petróleo.

Recentemente muitos trabalhos têm-se orientado à integração do planejamento e à programação da produção a fim de melhorar a concordância entre os resultados destes modelos (Erdirik-Dogan e Grossmann, 2006; Erdirik-Dogan e Grossmann, 2008; Maravelias e Sung, 2008). Mas o fato de que os resultados destes dois modelos sejam compatíveis não garante que eles sejam operacionalmente viáveis e deve-se, portanto, melhorar a predição dos rendimentos e das propriedades dos produtos das diferentes unidades de processo que compõem a refinaria. Para isto, é necessário formular modelos que permitam uma boa representação do processo e que mantenham o baixo custo computacional na solução dos modelos de planejamento da produção, pois a aplicabilidade dos modelos de planejamento depende em grande parte de seu custo computacional além da confiabilidade de seus resultados. Alguns trabalhos têm sido realizados neste sentido (Moro, Zanin, & Pinto, 1998; Pinto, Joly, & Moro, 2000). Estes trabalhos foram de grande importância para a formulação não linear de modelos de planejamento de refinarias de petróleo e foram um grande avanço para melhorar a viabilidade operacional dos resultados dos modelos de planejamento da produção, pois estes modelos permitem uma modelagem mais adequada do efeito de propriedades da carga e variáveis operacionais (severidade, temperaturas de reação, etc.) nos rendimentos e nas propriedades dos produtos das unidades de processamento.

1.3 - Objetivos

Neste trabalho pretende-se formular modelos de processo que representem com maior fidelidade a realidade operacional dos processos de refino de petróleo. O trabalho estará focado basicamente nos processos de destilação, que é um processo puramente físico (separação do cru em diferentes correntes de acordo com o seu ponto de ebulição), e de craqueamento catalítico fluidizado, que é um processo químico (reações de craqueamento de hidrocarbonetos de elevado peso molecular a produtos leves de maior valor comercial) acompanhado de um processo físico (separação dos produtos de acordo com o seu ponto de ebulição). Estes modelos serão integrados no modelo de planejamento de uma refinaria com o fim de mostrar a suas aplicabilidades na tomada de decisões em refinarias de petróleo, assim como para avaliar o seu custo computacional (*CPU time*).

2 - MODELO PARA O PLANEJAMENTO DA PRODUÇÃO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

2.1 - Introdução

No capítulo anterior foi apresentada uma revisão do problema de tomada de decisões em refinarias de petróleo. Também foram apresentados os diferentes avanços orientados a melhorar a confiabilidade e aplicabilidade dos resultados de ferramentas para fazer a tomada de decisões como os modelos de planejamento e programação da produção. Neste capítulo será abordada a formulação de um modelo para o planejamento da produção (para um período só, neste trabalho não será considerado o planejamento multi-período da produção). O modelo deverá permitir a implementação de modelos não lineares de processo a fim de poder representar de maneira adequada o efeito de variáveis operacionais e a caracterização da carga sobre os rendimentos e as propriedades dos produtos nas diferentes unidades de processo. Como foi discutido no capítulo anterior, usar modelos lineares para a modelagem dos diferentes processos de uma refinaria pode levar a resultados pouco confiáveis com uma seleção sub-ótima de matérias-primas e planos de produção difíceis de reproduzir na operação. A formulação dos modelos de processo das diferentes unidades que compõem a refinaria será feita de forma genérica de acordo com a formulação de Moro, Zanin, e Pinto (1998).

Geralmente uma refinaria de petróleo pode processar mais de um cru em diferentes unidades de processo que podem operar numa faixa de variáveis operacionais (temperaturas de reação, grau de separação entre correntes adjacentes, etc.) para produzir mais de uma corrente intermediária que pode ser processada em outras unidades de processo ou direcionada para produzir mais de um produto final (de acordo com a demanda e as restrições nas propriedades dos produtos finais). O objetivo do planejamento da produção é maximizar o lucro da refinaria (maximizar o lucro da venda de produtos minimizando o custo de matérias-primas e os custos operacionais da refinaria) selecionando a melhor oferta de matérias-primas, as condições operacionais mais adequadas nas diferentes unidades de processo e direcionando as diferentes correntes disponíveis para produzir os produtos finais.

2.2 - Representação genérica da refinaria

Um dos aspectos mais importantes na modelagem matemática é a compreensão do sistema físico a ser modelado com a finalidade de que o balanço, com suas limitações, complexidade e consistência, possa ser feito e o problema seja tratável e sua solução aplicável (Kelly, 2004). Do ponto de vista do planejamento da produção, uma refinaria pode ser representada por um diagrama de fluxo com um determinado número de unidades de processos conectadas por separadores e misturadores (os quais são formas mais simples de unidades de processo), como mostra a Figura 2.1 (baseada em Zhang e Zhu, 2006). Cada unidade de processo é composta por um conjunto de equipamentos como: reatores, trocadores de calor, colunas de separação, bombas, compressores, etc.

Figura 2.1 - Diagrama genérico de uma refinaria de petróleo.

Um aspecto muito importante do diagrama de uma refinaria é mostrar todas as opções de direcionamento das diferentes correntes disponíveis (matérias-primas e correntes intermédias), pois a idéia do diagrama é mostrar a topologia real da refinaria para que o

modelo de planejamento da produção contemple todas as opções disponíveis e sua adequada solução permita obter o plano de produção ótimo com direcionamento de correntes que possam ser aplicáveis na operação.

2.3 - Modelo matemático para o planejamento da produção

A formulação matemática do modelo de planejamento da produção para refinarias de petróleo adotada neste trabalho foi baseada na formulação apresentada originalmente por Moro, Zanin, e Pinto (1998). A representação genérica de uma unidade de processamento proposta pelos autores anteriormente mencionados é mostrada na Figura 2.2, a unidade u pode ser alimentada (com uma vazão $F_{u,s,u}$) por um conjunto de correntes $s_u = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$ proveniente de uma ou mais unidades, $u \in U_u$. Estas correntes são misturadas antes da alimentação formando a carga total FF_u à unidade u . O conjunto $US_{u,u}$ contém todas as correntes da unidade u que podem ser enviadas à unidade u , enquanto o conjunto $SU_{s,u}$ contém todas as unidades u que podem receber a corrente s da unidade u . As diferentes correntes existentes na refinaria são caracterizadas pelo conjunto de propriedades $p = \{p_1, p_2, \dots, p_m\}$, as propriedades relevantes da carga (à saída do misturador de carga) a cada unidade u são representadas pelo conjunto PI_u enquanto que as propriedades relevantes de cada produto s à saída de cada unidade (separadores de produto) são representadas pelo conjunto $PO_{u,s}$. Similarmente, as variáveis $PA_{u,p}$ e $PC_{u,s,p}$ representam os valores das propriedades da carga à unidade u e das correntes que saem de cada separador de produto s proveniente da unidade u . O conjunto SO_u contém todas as correntes (produtos) obtidas na unidade u , os rendimentos e as propriedades de cada produto $s \in SO_u$ obtido na unidade u são influenciados por um conjunto de variáveis operacionais $O_u = \{o_1, o_2, \dots, o_k\}$. O valor numérico de cada uma destas variáveis operacionais é representado pela variável $V_{o,u}$. As diferentes unidades de processo que podem ser alimentadas por correntes externas (Unidades de destilação atmosférica) são definidas pelo conjunto U_f , assim como as unidades que geram produtos são definidas pelo conjunto U_p . Por conveniência, as correntes de alimentação às unidades U_f serão consideradas produtos de uma unidade hipotética r . A partir dos conjuntos

e das variáveis anteriormente definidos, o modelo matemático para o problema de planejamento da produção pode ser definido da seguinte maneira:

Função objetivo:

$$Max Lucro = \sum_{u \in U_p} Cpr_u \cdot FF_u - \sum_{u \in U_f} \sum_{s \in US_{r,u}} Crm_s \cdot F_{r,s,u} - \sum_{u \in U} Cop_u \cdot FF_u \quad (2.1)$$

Restrições:

$$FF_u = \sum_{u' \in U_u} \sum_{s \in US_{u',u}} F_{u',s,u} \quad \forall u \in U \quad (2.2)$$

$$PA_{u,p} = f_{u,p}(F_{u',s,u} |_{u' \in U_u; s \in US_{u',u}}, PC_{u',s,p} |_{u' \in U_u; s \in US_{u',u}; p \in PI_u}) \quad (2.3)$$

$$\forall u \in U, p \in PI_u$$

$$FP_{u,s} = h_{u,s}(FF_u, PA_{u,p} |_{p \in PI_u}, V_{o,u} |_{o \in O_u}) \quad \forall u \in U, s \in SO_u \quad (2.4)$$

$$PC_{u,s,p} = g_{u,s,p}(PA_{u,p} |_{p \in PI_u}, V_{o,u} |_{o \in O_u}) \quad \forall u \in U, s \in S_u, p \in PO_{u,s} \quad (2.5)$$

$$\sum_{u' \in SU_{s,u}} F_{u',s,u'} = FP_{u,s} \quad \forall u \in U, s \in SO_u \quad (2.6)$$

$$FF_u \geq Dema_u \quad \forall u \in U_p \quad (2.7)$$

$$\sum_{u \in U_f} F_{r,s,u} \leq Ofers_s \quad \forall s \in US_{r,u} \quad (2.8)$$

$$FF_u^{lo} \leq FF_u \leq FF_u^{up} \quad \forall u \in U \quad (2.9)$$

$$PA_{u,p}^{lo} \leq PA_{u,p} \leq PA_{u,p}^{up} \quad \forall u \in U, p \in PI_u \quad (2.10)$$

$$V_{o,u}^{lo} \leq V_{o,u} \leq V_{o,u}^{up} \quad \forall u \in U, o \in O_u \quad (2.11)$$

$$FF_u, F_{u',s,u}, FP_{u,s} \in \mathbb{R}^+; PA_{u,p}, PC_{u,s,p}, V_{o,u} \in \mathbb{R} \quad (2.12)$$

Figura 2.2 - Modelo genérico de uma unidade de processo (Moro, Zanin e Pinto, 1998).

A equação (2.1) representa a função objetivo do modelo de planejamento da produção da refinaria definida como a maximização da receita obtida pela venda dos produtos menos os custos das matérias-primas e os custos operacionais das unidades de processamento, os termos Cpr_u, Crm_s, Cop_u representam os preços dos produtos, os custos das matérias-primas e os custos operacionais de cada unidade de processamento respectivamente. Estes custos e preços não são necessariamente constantes. Por exemplo, os preços dos produtos podem ser função de sua propriedade chave (no caso da gasolina a propriedade chave pode ser a octanagem) e os custos operacionais podem ser função das variáveis operacionais de cada unidade de processamento. No caso de refinarias de petróleo, as variações no preço de uma determinada matéria-prima por efeito de uma variação numa determinada propriedade chave são menos frequentes, pois um determinado cru tem propriedades aproximadamente constantes ao longo do horizonte de tempo do planejamento da produção (de um até três meses). No entanto, os preços de um determinado cru podem variar em função de condições de mercado. Como foram definidas anteriormente, as variáveis $FF_u|_{u \in U_p}$, $F_{r,s,u}|_{u \in U_f; s \in US_{r,u}}$ e $FF_u|_{u \in U}$ representam as vazões dos produtos obtidos nas unidades U_p , das matérias-primas processadas nas unidades U_f e da alimentação a cada unidade de processamento

respectivamente. As vazões de alimentação a cada unidade de processamento podem ser uma mistura de matérias-primas (unidade de destilação atmosférica) ou uma mistura de correntes intermediárias (unidade de craqueamento catalítico fluidizado, unidade de coqueamento retardado, etc.) provenientes de uma ou mais unidades de processamento. A equação (2.2) representa o balanço de massa no misturador da alimentação a cada unidade de processamento, enquanto a equação (2.3) descreve a relação entre as propriedades da carga a cada unidade e as propriedades e vazões das cargas das diferentes correntes de alimentação a cada unidade (à entrada do misturador de carga). A função $f_{u,p}$ representa uma regra de mistura para a propriedade p , esta regra de mistura pode ser em base volumétrica (por exemplo, densidade, teor de olefinas (% volumétrico), etc.) ou em base mássica (por exemplo, teor de enxofre (% massa), teor de nitrogênio básico (ppm), etc.). Outras propriedades (por exemplo, ponto de fluidez “*Pour Point*”, ponto de fulgor “*Flash Point*”, viscosidade, etc.) podem ter regras de mistura muito mais complexas, neste caso a propriedade pode ser convertida num índice de mistura que tenha uma regra de mistura em base volumétrica ou mássica. A equação (2.4) relaciona a vazão de cada produto à saída de cada unidade com as variáveis operacionais $V_{o,u}|_{o \in O_u}$ e a vazão e as propriedades da carga alimentada à unidade em questão. Similarmente, a equação (2.5) expressa as propriedades $PC_{u,p}|_{p \in PI_u}$ dos diferentes produtos da unidade u como uma função do conjunto de variáveis operacionais e das propriedades da carga alimentada. A equação (2.6) representa o balanço de massa do separador de cada corrente s que sai das diferentes unidades de processamento. A inequação (2.7) garante que a demanda de cada produto seja satisfeita (é considerado que qualquer produção acima da demanda pode ser vendida no mercado). Contudo, alguns produtos podem ter restrições na quantidade máxima que pode ser vendida no mercado: neste caso deve-se adicionar uma restrição que garanta a satisfação desta exigência de mercado. Similarmente, a inequação (2.8) garante que o consumo de cada matéria-prima seja menor ou igual à disponibilidade no mercado da matéria-prima em questão. A inequação (2.9) define a carga de alimentação mínima e máxima de cada unidade de processamento, enquanto a inequação (2.10) representa as restrições nas propriedades dos produtos finais ($u \in U_p$), assim como as possíveis restrições nas propriedades da carga a cada unidade de processamento ($u \notin U_p$). A inequação (2.11) define os limites das diferentes variáveis operacionais de cada unidade. Tais limites geralmente obedecem às condições operacionais de projeto. Finalmente, a expressão

(2.12) define o domínio das diferentes variáveis usadas no modelo de planejamento da produção.

O modelo anteriormente apresentado é um modelo de programação não linear (*Nonlinear Programming*, NLP). Para sua formulação foi considerado que todas as unidades de processamento disponíveis estejam operando (não há unidades fora de operação). No entanto, dependendo das condições de demanda dos produtos finais e da oferta de matérias-primas, é possível que a opção de se ter uma determinada unidade fora de operação seja uma opção viável para o modelo de planejamento da produção. Neste caso, deve-se verificar que a carga de alimentação à unidade em questão esteja no seu valor mínimo FF_u^{lo} . Posteriormente devem-se deixar inativas as restrições de capacidade operacional e das propriedades da carga (inequações (2.9) e (2.10), respectivamente), fixar em zero a vazão da carga à unidade e logo deve-se resolver de novo o modelo de planejamento da produção. Esta solução seria a nova solução apenas se a função objetivo for maior que a solução anteriormente obtida, caso contrário a solução original é mantida. Outro método mais técnico de tratar este tipo de casos é a implementação de variáveis discretas (variáveis binárias) que permitam a representação de opções de utilização ou não de determinadas unidades de processamento. O problema deste método é que o modelo torna-se de tipo misto inteiro não linear (*Mixed-integer Nonlinear Programming*, MINLP), que são modelos muito mais difíceis de resolver do que os NLP.

2.3 - Modelagem matemática das unidades de processamento em refinarias de petróleo

Na formulação de um modelo matemático de processo surge um compromisso importante entre as restrições no custo computacional e a aplicabilidade dos resultados. As restrições no custo computacional correspondem a limitações de capacidade de processamento (velocidade, memória, algoritmos, classes de modelos tratáveis com os algoritmos existentes) que fazem com que a resolução do modelo matemático possa ser obtida num tempo adequado. Por outro lado, a aplicabilidade dos resultados se refere a que o modelo matemático represente de maneira correta o comportamento do processo frente a diferentes condições operacionais e condições da alimentação à unidade em questão.

Os processos presentes em refinarias de petróleo envolvem tanto operações químicas (reações químicas) como operações físicas (separação de fases) entre centenas ou milhares de espécies químicas, o que faz com que a modelagem destes processos seja uma tarefa complexa. Esta complexidade confere a estes processos um caráter único, que faz com que os modelos matemáticos utilizados para representá-los sejam intrinsecamente imprecisos, pois é impossível descrever o comportamento de cada espécie química presente num determinado processo de refino (seriam necessários dados de caracterização para milhares de espécies químicas e o problema torna-se computacionalmente difícil de resolver). Com o objetivo de simplificar a modelagem dos processos de refino, a técnica de agrupamento de espécies químicas com comportamento físico e/ou químico semelhante (agrupamento por ponto de ebulição, agrupamento por número de carbonos, etc.) em pseudocomponentes (*lumps*) tem sido usada por muitos anos na modelagem de processos de refino como destilação e craqueamento catalítico fluidizado. Esta técnica permite reduzir em grande medida o número de espécies químicas envolvidas no processo. Por exemplo, no caso da destilação atmosférica o petróleo pode ser representado por 25-40 pseudocomponentes (Dave *et al.* 2003) e no craqueamento catalítico fluidizado a mistura de reagentes e produtos pode ser representada por 3-34 pseudocomponentes (Ho, 2006). Por outro lado, os modelos usados para a modelagem dos processos de refino de petróleo podem ser agrupados em dois tipos: modelos fenomenológicos e modelos empíricos. Os modelos fenomenológicos levam em consideração os diferentes fenômenos físicos e químicos que ocorrem nos processos. Estes modelos geralmente resultam em equações diferenciais (Balanço diferencial ou macroscópico) e equações algébricas (relações de equilíbrio de fases, expressão de taxas de reação, equações de estado, etc.). A solução de tais modelos pode exigir um grande esforço computacional e a utilização de algoritmos especializados, dada a presença de um grande número de equações algébricas (geralmente não lineares) e equações diferenciais. Na Tabela 2.1 mostra-se o número e tipo de equações e as variáveis para alguns modelos de processos de refino.

Tabela 2.1 - Modelos fenomenológicos para processos de refino.

Processo	Detalhes	Variáveis	Equações diferenciais	Equações algébricas	Graus de liberdade
FCC ^a	Simulação em estado estacionário (reator + regenerador). Modelo cinético de 6 “lumps”	285	44	214	27
FCC ^b	Simulação em estado estacionário (reator + regenerador). Modelo cinético de 10 “lumps”	217	23	170	24
Destilação Atmosférica ^c	Simulação em estado estacionário. 32 pseudocomponentes e 27 Estágios (17 pratos na coluna principal, 3 “sidetripper” e 2 “pumparound”	945 ^d	0	945 ^d	0
Destilação Atmosférica ^c	Simulação em estado estacionário. 33 pseudocomponentes e 20 Estágios (16 pratos na coluna principal, 2 “sidetripper” e 1 “pumparound”	720 ^d	0	720 ^d	0
Destilação Atmosférica ^c	Simulação em estado estacionário. 35 pseudocomponentes e 37 Estágios (28 pratos na coluna principal, 4 “sidetripper” e 1 “pumparound”	1406 ^d	0	1406 ^d	0

^a Joana L. Fernandes et al. (2008); ^b In-Su Han et al. (2004); ^c Richard A. Russell (1983)

^d Dado estimado através da formulação de Kumar V et al. (2001).

Ao contrario dos modelos fenomenológicos, os modelos empíricos são basicamente correlações (lineares ou não lineares) geradas a partir de dados experimentais ou a partir de simuladores comerciais (HYSYS[®], PRO/II[®], Aspen FCC[®], FCC-SIM[™], etc.). A grande vantagem dos modelos empíricos é a simplicidade (não contêm equações diferenciais e as correlações são geralmente explícitas) e a facilidade de implementação em modelos de planejamento da produção. Contudo, os modelos empíricos têm uma região operacional de aplicação menor do que os modelos fenomenológicos.

Neste trabalho, a modelagem dos processos de refino de petróleo foi feita através de modelos empíricos gerados a partir de dados obtidos em simuladores comerciais. Para isto, foram desenvolvidas correlações empíricas entre as variáveis dependentes e independentes de cada processo. Como variáveis independentes foram consideradas: caracterização da carga (curva de destilação TBP, densidade, teor de enxofre, etc.) e as variáveis operacionais (temperaturas de reações, pressão de operação, etc.). Os rendimentos e as propriedades dos produtos foram considerados como as variáveis dependentes.

2.4 - Estimativa dos índices de mistura e outras propriedades

Nesta seção são descritos os cálculos dos diferentes índices de misturas a serem usados neste trabalho. O objetivo destes índices de mistura é basicamente simplificar o cálculo das propriedades que não têm regras de mistura em base volumétrica ou mássica. Adicionalmente é descrito o cálculo das propriedades que têm regras de mistura em base volumétrica ou mássica, assim como o cálculo da densidade API e o cálculo opcional (só é usado em caso da ausência do dado experimental ou simulado) do índice antidetonante MON.

2.4.1 - Propriedades aditivas em base volumétrica

Na equação (2.13) mostra-se o cálculo das propriedades que são aditivas em volume. A equação é válida para as seguintes propriedades: densidade específica, índice antidetonante, índice antidetonante MON (*Motor Octane Number*) e o índice antidetonante RON (*Research Octane Number*). No caso dos índices antidetonantes o cálculo em base volumétrica é uma simplificação.

$$P_{mix} = \sum_{i=1}^n x_{V_i} \cdot P_i \quad (2.13)$$

P_i = valor da propriedade P do componente i .

x_{V_i} = fração volumétrica do componente i na mistura: $x_{V_i} = V_i / \sum_{i=1}^n V_i$

V_i = volume do componente i na mistura.

n = número de componentes da mistura.

P_{mix} = valor da propriedade P da mistura.

2.4.2 - Propriedades aditivas em base mássica

A equação (2.14) mostra o cálculo das propriedades que são aditivas em massa. A equação é válida para as seguintes propriedades: teor de enxofre (% massa) e o teor de carbono conradson (% massa) (CCR). No caso de refinarias de petróleo a equação (2.14) também é válida para a densidade API.

$$P_{mix} = \sum_{i=1}^n x_{M_i} \cdot P_i \quad (2.14)$$

P_i = valor da propriedade P do componente i .

x_{M_i} = fração mássica do componente i na mistura: $x_{M_i} = \rho_i \cdot V_i / \sum_{i=1}^n \rho_i \cdot V_i$

V_i = volume do componente i na mistura.

ρ_i = densidade (ou densidade específica - SPG) do componente i na mistura.

n = número de componentes da mistura.

P_{mix} = valor da propriedade P da mistura.

2.4.3 - Índice do ponto de fluidez (*Pour Point*)

O ponto de fluidez é uma propriedade usada para avaliar o desempenho do combustível (geralmente óleo diesel) submetido a baixas temperaturas. Por definição, o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo flui sujeito a resfriamento sob determinadas condições. O teste para determinar experimentalmente o ponto de fluidez é descrito pela norma ASTM D97. De acordo com Li *et al.* (2007), o índice do ponto de fluidez de uma determinada corrente pode ser obtido pela equação (2.15), enquanto o índice do ponto de fluidez da mistura é obtido pela equação (2.16).

$$PPI_i = 316200 \cdot \exp(12,5 \cdot \ln(0,001(PP_i + 459,67))) \quad (2.15)$$

$$PPI_{mix} = \sum_{i=1}^n x_{V_i} \cdot PPI_i \quad (2.16)$$

PP_i = ponto de fluidez do componente i em °F

PPI_i = índice do ponto de fluidez do componente i

x_{V_i} = fração volumétrica do componente i na mistura

n = número de componentes da mistura.

PPI_{mix} = índice do ponto de fluidez da mistura

2.4.4 - Índice do ponto de fuligem (*Smoke Point*)

O ponto de fuligem está relacionado ao tipo de hidrocarbonetos presentes num determinado combustível (geralmente querosene de aviação), um ponto de fuligem elevado indica que o combustível tem baixa tendência à formação de fuligem (geralmente, a tendência à formação de fuligem aumenta com o teor de aromáticos no combustível). o método para determinar experimentalmente o ponto de fuligem é descrito pela norma ASTM D1322. De acordo com Li *et al.* (2007), o índice do ponto de fuligem de uma determinada corrente pode obtido pela equação (2.17), assim como o índice do ponto de fuligem da mistura pode ser obtido pela equação (2.18).

$$SPI_i = -362 + \frac{2300}{\ln(SMP_i)} \quad (2.17)$$

$$SPI_{mix} = \sum_{i=1}^n x_{V_i} \cdot SPI_i \quad (2.18)$$

SMP_i = ponto de fuligem do componente i em mm

SPI_i = índice do ponto de fuligem do componente i

x_{V_i} = fração volumétrica do componente i na mistura

n = número de componentes da mistura

SPI_{mix} = índice do ponto de fuligem da mistura

2.4.5 - Índice de viscosidade

A viscosidade de um fluido é uma propriedade que mede a resistência ao escoamento. No caso de óleo combustível, a especificação da viscosidade é altamente significativa, pois além de indicar a facilidade para escoar também indica a facilidade de atomização. O método para determinar experimentalmente a viscosidade (cinemática ou dinâmica) é descrito pela norma ASTM D445. De acordo com Riazi (2005), o índice da viscosidade de uma determinada corrente pode ser estimado pela equação (2.19), enquanto o índice de viscosidade da mistura pode ser estimado pela equação (2.20).

$$VII_i = \frac{\log_{10}(v_i)}{3 + \log_{10}(v_i)} \quad (2.19)$$

$$VII_{mix} = \sum_{i=1}^n x_{V_i} \cdot VII_i \quad (2.20)$$

v_i = viscosidade (cinemática) do componente i medida a 100 °C em cSt

VII_i = índice de viscosidade do componente i

x_{V_i} = fração volumétrica do componente i na mistura

n = número de componentes da mistura

VII_{mix} = índice de viscosidade da mistura

2.4.6 - Densidade API

A densidade API é uma escala arbitrária da densidade criada pelo API (*American Petroleum Institute*). Na indústria do petróleo é muito comum usar este termo para expressar a densidade do petróleo e de algumas outras correntes de processo. Por definição, a densidade API se relaciona com a densidade específica de acordo com a equação (2.21). No caso de refinarias de petróleo a densidade API pode ser considerada aditiva em base mássica.

$$API_i = \frac{141,5}{SPG_i(60/60\text{ }^{\circ}F)} - 131,5 \quad (2.21)$$

$SPG_i(60/60\text{ }^{\circ}F)$ = densidade específica da corrente i medida a 60 °F: $SPG_i = \rho_i/\rho_{H_2O}$

ρ_i = densidade da corrente i

ρ_{H_2O} = densidade da água media à mesma temperatura que a densidade da corrente i

API_i = densidade API da corrente i

2.4.7 - Índice antidetonante MON

Existem dois métodos (método Motor e método pesquisa) para avaliar a octanagem (poder antidetonante) de uma gasolina. A octanagem da gasolina é a média entre os valores obtidos pelos dois métodos. O primeiro método é o índice antidetonante MON (*Motor Octane Number*) ou método motor. Este método avalia a resistência à detonação da gasolina na situação em que o motor está em plena carga e em alta rotação. O método para determinar experimentalmente o índice antidetonante MON é descrito pela norma ASTM D2700. O segundo método é o índice antidetonante RON (*Research Octane Number*) ou método pesquisa. Este método avalia a resistência à detonação da gasolina na situação em que o motor está carregado e em baixa rotação. O método para determinar experimentalmente o índice antidetonante RON é descrito pela norma ASTM D2699. De acordo com Riazi (2005), o MON é relacionado com o RON conforme a equação (2.22).

$$MON = 22,5 + 0,83.RON - 20.SPG - 0,12.(\% O) + 0,5.(TML) + 0,2.(TEL) \quad (2.22)$$

MON = índice MON

RON = índice RON

SPG(60/60 °F) = densidade específica medida a 60 °F

% *O* = teor de olefinas em % vol

TML = teor de tetra-metilato de chumbo em mL/ UK galão

TEL = teor de tetra-etilato de chumbo em mL/ UK galão

Nota: No caso de combustíveis livres de olefinas (correntes provenientes de unidades de destilação), % *O* = 0 e no caso de combustíveis livres de aditivos, *TML* = *TEL* = 0. No Brasil não há combustíveis com *TML* ou *TEL*.

3 - FORMULAÇÃO DE UM MODELO EMPÍRICO PARA UNIDADES DE DESTILAÇÃO

3.1 - Introdução

As unidades de destilação atmosférica e a vácuo são as unidades mais importantes numa refinaria de petróleo, pois nestas unidades ocorre a separação inicial do petróleo em diversas frações (nafta, querosene, óleo diesel, resíduos atmosféricos e de vácuo, etc.) que podem ser processadas em outras unidades de processo (craqueamento catalítico fluidizado, coqueamento retardado, etc.) ou enviadas diretamente para formar um produto final. Como consequência, o desempenho operacional da refinaria é impactado diretamente pela operação das unidades de destilação.

Neste capítulo é abordada a formulação de um modelo empírico para unidades de destilação. Inicialmente será apresentada a descrição do processo, logo será apresentada uma revisão dos diferentes modelos empíricos anteriormente propostos e suas respectivas limitações e implicações, finalmente será abordada a formulação do modelo empírico, assim como sua validação com o simulador (simulador rigoroso de processo) HYSYS® (Aspentech).

3.2 - Descrição do processo

O processo de destilação do cru é realizado em duas etapas: a primeira delas ocorre à pressão atmosférica e é denominada destilação atmosférica. A segunda etapa ocorre a uma pressão de vácuo (geralmente entre 50 e 100 mmHg) e é denominada destilação a vácuo. Previamente à destilação, o cru é submetido ao processo de dessalgação para a remoção do sal e da água evitando assim possíveis problemas de corrosão e obstrução nos equipamentos, seguidamente é necessário aquecer o cru para fornecer a vaporização adequada para que o cru possa ser destilado em diferentes produtos (conforme os pontos de ebulição dos componentes do cru). Na Figura 3.1 apresenta-se um diagrama simplificado do processo de destilação do cru.

Figura 3.1 - Diagrama simplificado das unidades de destilação.

Os rendimentos e as propriedades dos produtos obtidos nas unidades de destilação são fortemente impactados pelo tipo (leve, intermediário ou pesado) de cru processado, além das condições operacionais do processo (temperatura do cru à saída do forno, temperaturas de corte entre produtos adjacentes, razão de refluxo, etc.).

3.3 - Revisão de modelos empíricos para unidades de destilação

Os diferentes modelos empíricos para unidades de destilação que têm sido reportados na literatura incluem a estrutura de rendimentos fixos, o modelo *swing cut* (Zhang *et al.* 2001), a recursão aderente (Trierwiler, 2001) e o WTR (*Weight Transfer Ratio*) (Li *et al.* 2005). Destes modelos, o *swing cut* é o mais usado (normalmente implementado nas ferramentas PIMSTM e RPMS[®]) basicamente pela sua simplicidade. Por outro lado, também é o mais limitado na representação das não linearidades que caracterizam as propriedades do

petróleo, como a densidade e o teor de enxofre entre outras. Na continuação, são descritos detalhadamente alguns dos modelos empíricos anteriormente mencionados, assim como suas respectivas limitações e implicações.

3.3.1 - Modelo *swing cut*

O modelo *swing cut* permite otimizar as temperaturas de corte (*cut points*) usando frações (chamadas *swing cut*) virtuais (frações que não existem fisicamente) entre cada duas correntes adjacentes sob a curva de destilação (TBP) conforme mostra a Figura 3.2 (baseada em Zhang *et al.* 2001). O tamanho de cada *swing cut* pode ser definido como uma percentagem do cru alimentado à unidade de destilação ou como um intervalo de temperatura de ebulição. Zhang *et al.* (2001) sugerem um tamanho de 5 % a 7 % em massa para os *swing cut* Nafta/querosene e querosene/óleo diesel respectivamente, enquanto Trierwiler (2001) define o tamanho do *swing cut* como um intervalo de 10 °C entre cada duas frações adjacentes. No caso em que a unidade de destilação possa ser alimentada por mais de um cru, os diferentes *swing cut* de cada cru são misturados e posteriormente distribuídos entre os dois cortes adjacentes. Com o fim de manter a natureza linear (LP) do modelo de planejamento da produção, as propriedades das correntes totais (correntes resultante da misturas das frações provenientes de cada cru) são estimadas através da técnica de recursão.

Figura 3.2 - Modelo Swing Cut.

As grandes vantagens do modelo *swing cut* é que permite (indiretamente) a otimização das temperaturas de corte nas unidades de destilação e pode ser facilmente implementado em ferramentas como PIMS[™] e RPMS[®]. Por outro lado, uma das grandes limitações deste modelo é que as propriedades ao longo de cada *swing cut* são consideradas constantes, por exemplo, as correntes F_{Nafta}^- (porção do *swing cut* Nafta/Querosene que é direcionada para a nafta) e F_{Nafta}^+ (porção do *swing cut* Nafta/Querosene que é direcionada para o querosene) têm propriedades iguais; isto de fato é uma aproximação grosseira pois as distribuições de propriedades dos produtos das unidades de destilação têm um comportamento altamente não linear. Além desta limitação, o modelo do *swing cut* não leva em conta de maneira clara o efeito da eficiência operacional da unidade de destilação, por exemplo, como o número de pratos entre dois cortes adjacentes afeta a eficiência da separação entre os dois cortes em questão.

3.3.2 - Modelo de recursão aderente

O modelo de recursão aderente desenvolvido por Trierwiler (2001) foi orientado basicamente a melhorar a predição de rendimentos e propriedades dos diferentes produtos das unidades de destilação, para isto, as predições dos rendimentos e as propriedades dos produtos da unidade de destilação no modelo LP são atualizadas usando simuladores rigorosos de processo (HYSYS®, PRO/II®, etc.) e um programa de geração do ASSAY de cada cru alimentado à unidade de destilação conforme mostra a Figura 3.3 (baseada em Trierwiler, 2001). A idéia de usar um simulador rigoroso de processo para a atualização das predições do modelo LP permite de fato ter em conta a eficiência operacional do processo na estimação de rendimentos e propriedades dos produtos.

A grande limitação do modelo de recursão aderente é o elevado custo computacional devido ao uso de um simulador rigoroso de processo que geralmente pode levar muito tempo para obter convergência.

Figura 3.3 - Modelo de recursão aderente.

3.3.3 - Modelo WTR

O modelo WTR (*Weight transfer ratio*) proposto por Li *et al.* (2005) usa os diferentes modos operacionais da unidade de destilação para determinar os rendimentos mínimos e máximos de cada produto conforme mostra a Figura 3.4 (baseada em Li *et al.* 2005). Estes limites são impostos como restrição aos rendimentos de todos os produtos, os quais são usados como as variáveis de decisão no modelo da unidade de destilação. As propriedades são consideradas funções do ponto médio de ebulição (Mid-WTR % ou Mid-Vol %) de cada produto. Isto garante que as temperaturas de corte de cada produto tenham efeito nas propriedades de cada produto.

A grande limitação deste modelo é que na estimação dos limites dos rendimentos de cada produto é assumido que a curva de destilação (TBP) do cru alimentado à unidade de destilação é conhecida. Contudo, no Brasil a maioria das refinarias podem processar mais de um cru e neste caso a implementação do modelo WTR requer cálculos adicionais que podem fazer com que o modelo WTR seja inapropriado para modelar a CDU.

Figura 3.4 - Modelo WTR.

3.4 - Formulação do modelo empírico

Dadas as limitações dos modelos empíricos para unidades de destilação anteriormente descritos, ficam claros os objetivos do modelo empírico desenvolvido neste trabalho, que são: (1) usar variáveis de decisão que sejam fáceis de ser implementadas diretamente na operação; (2) estimar adequadamente as propriedades dos produtos e (3) considerar o efeito da eficiência da separação dos produtos no cálculo dos seus rendimentos. A seguir descreve-se em detalhe o modelo empírico desenvolvido neste trabalho.

3.4.1 - Caracterização do cru

Do ponto de vista do planejamento da produção, os modelos empíricos para unidades de destilação devem usar informação de caracterização básica (Curva de destilação e distribuição de propriedades) para a estimação de rendimentos e propriedades dos produtos. Um determinado cru pode ser caracterizado pela curva do ponto de ebulição verdadeiro (*TBP* – *True boiling point*), esta curva é basicamente uma relação entre a percentagem (em massa ou volume) acumulativa destilada do cru e a temperatura. O método para estimar a TBP de um determinado cru é descrito pelas normas ASTM D2892 (sob pressão atmosférica) para frações com ponto de ebulição menor que 400 °C e ASTM D1160 (sob pressão reduzida ou de vácuo) para frações com ponto de ebulição maior que 400 °C. No caso dos produtos, a curva de destilação é estimada usando o método descrito pela norma ASTM D86. As curvas de destilação ASTM D86 podem ser convertidas em curvas TBP (normas ASTM D2892) usando os métodos descritos por Riazi (2005). Na Figura 3.5 mostra-se a curva de destilação TBP para um determinado cru.

Figura 3.5 - Exemplo de uma curva de destilação TBP típica para um determinado cru.

Por outro lado, as propriedades (densidade API, teor de enxofre (% massa), etc.) do cru também podem ser expressas como curvas de distribuição de propriedades similares às curvas TBP, só que em vez de usar % em volume usa-se o ponto médio de ebulição (Mid-vol %) dos produtos (Watkins, 1979). Na Figura 3.6 apresenta-se a curva de distribuição do teor de enxofre para o cru *Tia Juana Light* em função do Mid-Vol % do produto destilado.

Figura 3.6 - Distribuição do teor de enxofre para o cru Tia Juana Light (dados fornecidos por Watkins, 1979).

As curvas de destilação TBP (normas ASTM D2892) e de distribuição de propriedades para cada cru disponível como carga à unidade de destilação serão a informação requerida para o modelo empírico desenvolvido neste trabalho. Esta informação geralmente está disponível em cada refinaria; em alguns casos a informação de distribuição para uma determinada propriedade pode não estar disponível, nestes casos podem-se usar correlações empíricas (Riazi, 2005) para estimar a distribuição da propriedade em função da curva de destilação TBP e a distribuição de outra propriedade (distribuição de densidade, distribuição de viscosidade, etc.).

3.4.2 - Variáveis de decisão

Um aspecto muito importante na formulação de um modelo de processo para o planejamento da produção é a definição das variáveis de decisão, já que estas variáveis devem descrever o desempenho econômico do processo no modelo de planejamento da produção. Usar variáveis que não tenham impacto apreciável no desempenho econômico do processo

pode levar a resultados subótimos (dado que o desempenho econômico do processo é subestimado). Além disso, adicionar variáveis que não afetem consideravelmente o desempenho econômico do processo pode levar a um custo computacional elevado na solução do modelo de planejamento da produção (o número de variáveis de decisão do modelo de planejamento da produção é incrementado em vão).

As temperaturas de corte (*TBP cut points*) dos produtos de unidades de destilação são algumas das variáveis operacionais que mais afetam o desempenho econômico das unidades de destilação, essencialmente por que elas têm um efeito direto nos rendimentos e nas propriedades dos produtos. De fato, as temperaturas de corte são comumente usadas na operação para controlar tanto a eficiência da separação entre produtos adjacentes como os requerimentos nas propriedades dos produtos obtidos. Por outro lado, em refinarias que têm disponíveis mais de um cru para processar, é muito importante poder selecionar aqueles crus que tenham uma maior margem de lucro. Por estas duas razões, as variáveis de decisão do modelo empírico desenvolvido neste trabalho serão as temperaturas de corte entre produtos adjacentes (variáveis operacionais) e a vazão de alimentação de cada cru disponível como carga para a unidade de destilação.

3.4.3 - Cálculo dos rendimentos e as propriedades dos produtos

O cálculo de rendimentos e propriedades de produtos das unidades de processo é um aspecto crítico na formulação de modelos de processos para o planejamento da produção, pois é necessário que a estimativa de rendimentos e propriedades de produtos seja confiável. Contudo, o modelo de processo deve ser suficientemente simples para que o modelo de planejamento da produção possa ser resolvido em um tempo adequado. Por outro lado, os dados de caracterização requeridos para a estimativa de rendimentos e propriedades dos produtos devem ser acessíveis na refinaria (curvas de destilação e curvas de distribuição de propriedades no caso de unidades de destilação).

Assim como o desempenho econômico dos processos deve ser descrito pelas variáveis de decisão, os rendimentos e as propriedades dos produtos das unidades de processo devem também ser função das variáveis de decisão e das propriedades da carga de alimentação. O

método para estimar os rendimentos e as propriedades dos produtos das unidades de destilação adotado neste trabalho é baseado no método descrito por Watkins (1979). Este método consiste basicamente em usar as temperaturas de corte entre frações ou produtos adjacentes para estimar os rendimentos dos produtos usando a curva TBP de cada cru alimentado à unidade de destilação, conforme mostra a Figura 3.7. Já as propriedades dos produtos são estimadas usando o ponto médio de ebulição (Mid-Vol %) de cada produto e as curvas de distribuição de propriedades de cada cru.

Figura 3.7 - Determinação da temperatura de corte entre produtos adjacentes (baseada em Watkins, 1979).

Na figura 3.7, o ponto final de ebulição TBP do produto leve (EBP_L) é representado pela temperatura T_{100L} enquanto a ponto inicial de ebulição TBP do produto pesado (IBP_H) é representado pela temperatura T_{0H} . O grau de separação entre produtos adjacentes é definido pela diferença entre o ponto final de ebulição do produto leve e o ponto inicial de ebulição do produto pesado ($T_{100L} - T_{0H}$). De acordo com Coser (1988), o grau de separação entre produtos adjacentes é fortemente afetado pelo número de pratos na seção de separação, por exemplo, quanto maior for o número de pratos entre os dois produtos adjacentes, menor deve

ser a diferença entre o ponto final de ebulição do produto leve e o ponto inicial de ebulição do produto pesado. Segundo Watkins (1979), a temperatura de corte entre produtos adjacentes pode ser estimada como o valor médio entre o ponto final de ebulição do produto leve e o ponto final de ebulição do produto pesado ($T_{cut} = 0,5.(T_{100L} + T_{0H})$). O procedimento detalhado para a estimação dos limites das temperaturas de cortes é mostrado na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Procedimento para estimar as temperaturas de corte (baseada em Watkins, 1979).

Conforme é mostrado na Figura 3.8, as temperaturas de corte entre produtos adjacentes podem ser estimadas a partir das especificações ASTM D86 100% (temperatura ASTM D86 na qual é vaporizado 100% do volume do produto em questão) dos produtos e do grau de separação entre os produtos adjacentes. As especificações dos produtos são geralmente definidas por cada refinaria, já o grau de separação Gap (5-95) ASTM entre produtos adjacentes pode ser baseado na experiência ou ser estimado usando um simulador rigoroso de processo (HYSYS®, PRO/II®, etc.), neste caso é necessário realizar diferentes

simulações variando as condições operacionais e o tipo de cru alimentado (leve, pesado, etc.) reportando o grau de separação Gap (5-95) ASTM como a diferença média entre a temperatura ASTM D86 na qual é vaporizado 5% do volume da fração mais pesada e a temperatura ASTM D86 na qual é vaporizado 95% do volume da fração mais leve. Alguns valores típicos (recomendados por Watkins, 1979) para a faixa de ebulição (ponto inicial de ebulição IBP e ponto final de ebulição EBP) ASTM D86 dos produtos e o grau de separação entre produtos adjacentes são apresentados na Tabela 3.1 e na Tabela 3.2 respectivamente. Neste trabalho, o ponto final de ebulição (EBP) da nafta leve será considerado entre 260 °F e 275 °F. Por outro lado, o ponto final de ebulição do destilado pesado será considerado variável entre 650 e 700 °F. Os pontos de ebulição (IBP e EBP) dos outros produtos serão definidos conforme o mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Valores típicos para os pontos de ebulição (°F) dos produtos de destilação.

Produto	Modo operacional		
	Máxima Nafta	Máximo destilado leve	Máximo destilado pesado
Nafta leve	250-275 (EBP)	250-275 (EBP)	250-275 (EBP)
Nafta pesada	400 (EBP)	325 (EBP)	325 (EBP)
Destilado leve	375-600 (IBP-EBP)	300-600 (IBP-EBP)	300-550 (IBP-EBP)
Destilado pesado	575-675 (IBP-EBP)	575-675 (IBP-EBP)	525-675 (IBP-EBP)

Tabela 3.2 - Valores típicos para o grau de separação entre produtos adjacentes.

Produtos adjacentes	Gap (5-95) ASTM (°F)
Nafta leve/Nafta pesada	20 - 30
Nafta pesada/Destilado leve	25-50
Destilado leve/Destilado pesado	0-10
Destilado pesado/Gasóleo atmosférico	0-10

As temperaturas de corte (*TBP cut points*) definem o rendimento volumétrico (ou mássico) de cada produto. Por exemplo, o rendimento da nafta pesada para um determinado cru é definida pelo % volumétrico compreendido entre a temperatura de corte entre a nafta leve e a nafta pesada e a temperatura de corte entre a nafta pesada e o destilado leve. O ponto médio de ebulição (Mid-Vol %) de cada produto pode se estimado usando o rendimento

volumétrico de cada produto; por exemplo, o ponto médio de ebulição da nafta pesada é igual a 50% do rendimento volumétrico da nafta pesada somado com o rendimento volumétrico da nafta leve.

3.4.4 - Formulação do modelo empírico da CDU

A formulação matemática do modelo empírico para unidades de destilação foi baseada na representação genérica das unidades de processamento apresentada no Capítulo 2. Assume-se que só existe uma unidade de destilação na refinaria e que a unidade de destilação (CDU) é a única unidade que pode ser alimentada por correntes externas ($U_f = \{CDU\}$). No caso em que exista mais de uma unidade de destilação, deve-se formular um modelo para cada CDU. Neste caso, o conjunto U_f deve conter todas as unidades de destilação presentes na refinaria. O modelo foi formulado em base volumétrica (na indústria do petróleo é muito comum fazer balanços volumétricos), logo todas as vazões estão em unidade de volume. A CDU pode ser alimentada por um conjunto de crus $US_{r,CDU} = \{s'_1, s'_2, \dots, s'_k\}$ provenientes de uma unidade hipotética r para produzir um determinado conjunto de produtos $SO_{CDU} = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$. A vazão de alimentação de cada cru é representada pela variável $F_{r,s,CDU}$ enquanto a variável $FP_{CDU,s}$ representa a vazão de cada produto obtido na CDU. Adicionalmente, a variável $FD_{s,s'}$ representa a contribuição de cada cru à vazão de cada produto obtido na CDU. Os diferentes produtos obtidos na CDU podem ser caracterizados por um conjunto de propriedades $PO_{CDU} = \{p_1, p_2, \dots, p_m\}$, cada produto em particular pode ser caracterizado pelo conjunto de propriedades $PO_{CDU,s} \subseteq PO_{CDU}$, as variáveis $PC_{CDU,s,p}$ e $PD_{s,s,p}$ representam o valor das propriedades de cada produto obtido na CDU e a contribuição de cada cru à propriedade de cada produto obtido na CDU respectivamente. As unidades de processamento que podem receber os produtos da CDU são definidas pelo conjunto $SU_{s,CDU}$. A vazão total da carga à CDU é representada pela variável FF_{CDU} . As variáveis operacionais da CDU são definidas pelo conjunto de temperaturas de corte entre produtos adjacentes $O_{CDU} = \{T_{s_1,s_2}, T_{s_2,s_3}, \dots, T_{s_{n-1},s_n}\}$, o valor de cada variável operacional da CDU é representadas pela variável $V_{T_{s_i,s_{i+1}},CDU}$. Cada cru é caracterizado pela curva de destilação $TBP_{s'}$ e as distribuições das propriedades $PRO_{p,s'}$. A variável $VD_{s',T_{s_i,s_{i+1}}}$ representa

o rendimento volumétrico percentual acumulado de cada cru para cada temperatura de corte e a variável **Mid_Vol_{s,s'}** representa o ponto médio de ebulição de cada produto em cada cru.

Baseado nos conjuntos e variáveis anteriormente definidos, o modelo empírico da CDU pode ser definido pelas seguintes equações:

$$VD_{s',T_{s_i,s_{i+1}}} = TBP_{s'} \left(V_{T_{s_i,s_{i+1}},CDU} \right) \quad \forall s' \in US_{r,CDU}, T_{s_i,s_{i+1}} \in O_{CDU} \quad (3.1)$$

$$FD_{s_i,s'} = F_{r,s',CDU} \cdot \left(\frac{1}{100} \right) \cdot (VD_{s',T_{s_i,s_{i+1}}} - VD_{s',T_{s_{i-1},s_i}}) \quad (3.2)$$

$$\forall s_i | T_{s_i,s_{i+1}} \in \{T_{s_2,s_3}, T_{s_4,s_5}, \dots, T_{s_{n-2},s_{n-1}}\}, s' \in US_{r,CDU}$$

$$FD_{s_1,s'} = F_{r,s',CDU} \cdot \left(\frac{1}{100} \right) \cdot VD_{s',T_{s_1,s_2}} \quad \forall s' \in US_{r,CDU} \quad (3.3)$$

$$FD_{s_n,s'} = F_{r,s',CDU} \cdot \left(\frac{1}{100} \right) \cdot (100 - VD_{s',T_{s_{n-1},s_n}}) \quad \forall s' \in US_{r,CDU} \quad (3.4)$$

$$FP_{CDU,s} = \sum_{s' \in US_{r,CDU}} FD_{s,s'} \quad \forall s \in SO_{CDU} \quad (3.5)$$

$$Mid_{Vol}_{s_i,s'} = VD_{s',T_{s_{i-1},s_i}} + 0,5 \cdot (VD_{s',T_{s_i,s_{i+1}}} - VD_{s',T_{s_{i-1},s_i}}) \quad (3.6)$$

$$\forall s_i | T_{s_i,s_{i+1}} \in \{T_{s_2,s_3}, T_{s_3,s_4}, \dots, T_{s_{n-2},s_{n-1}}\}, s' \in US_{r,CDU}$$

$$Mid_Vol_{s_1,s'} = 0,5 \cdot VD_{s',T_{s_1,s_2}} \quad \forall s' \in US_{r,CDU} \quad (3.7)$$

$$Mid_Vol_{s_n,s'} = 100 - 0,5 \cdot VD_{s',T_{s_{n-1},s_n}} \quad \forall s' \in US_{r,CDU} \quad (3.8)$$

$$PD_{s',s,p} = PRO_{p,s'}(Mid_Vol_{s,s'}) \quad \forall s' \in US_{r,CDU}, s \in SO_{CDU}, p \in PO_{CDU,s} \quad (3.9)$$

$$PC_{CDU,s,p} = \frac{1}{FP_{CDU,s}} \cdot \sum_{s' \in US_{r,CDU}} PD_{s',s,p} \cdot FD_{s,s'} \quad \forall s \in SO_{CDU}, p \in PO_{CDU,s} \quad (3.10)$$

$$\sum_{w' \in SU_{s,CDU}} F_{CDU,s,w'} = FP_{CDU,s} \quad \forall s \in SO_{CDU} \quad (3.11)$$

$$V_{T_{s_i,s_{i+1}},CDU}^{lo} \leq V_{T_{s_i,s_{i+1}},CDU} \leq V_{T_{s_i,s_{i+1}},CDU}^{up} \quad \forall T_{s_i,s_{i+1}} \in O_{CDU} \quad (3.12)$$

$$F_{r,s',CDU} \leq F_{r,s',CDU}^{up} \quad \forall s' \in US_{r,CDU} \quad (3.13)$$

$$FF_{CDU} = \sum_{s' \in US_{r,CDU}} F_{r,s',CDU} \quad (3.14)$$

$$FF_{CDU}^{lo} \leq FF_{CDU} \leq FF_{CDU}^{up} \quad (3.15)$$

$$FF_{CDU}, F_{r,s',CDU}, VD_{s',T_{s_i,s_{i+1}}}, FD_{s_i,s'}, Mid_{Vol_{s_i,s'}}, F_{CDU,s,u}, FP_{CDU,s} \in \mathbb{R}^+; \quad (3.16)$$

$$PD_{s',s,p}, PC_{CDU,s,p}, V_{o,CDU} \in \mathbb{R}$$

A equação (3.1) define o rendimento volumétrico percentual acumulado de cada cru para cada temperatura de corte como uma função da curva de destilação TBP (neste trabalho foi usada uma correlação polinomial para cada cru, ver Apêndice A), já a contribuição de cada cru à vazão de cada produto obtido na CDU é estimado através das equações (3.2), (3.3) e (3.4). A vazão de cada produto obtido na CDU pode ser estimada através da equação (3.5). As equações (3.6), (3.7) e (3.8) permitem o cálculo do ponto médio de ebulição de cada produto em cada cru. A contribuição de cada cru à propriedade de cada produto pode ser estimada usando as curvas de distribuição de propriedades (neste trabalho as curvas de distribuição de propriedades foram representadas por correlações polinomiais, uma correlação por cada propriedade e por cada cru, ver Apêndice A) conforme mostra a equação (3.9), assim como as propriedades de cada produto obtido na CDU podem ser estimadas em função da contribuição de cada cru à propriedade de cada produto (assumindo que a propriedade em questão é aditiva em base volumétrica) conforme a equação (3.10). No caso em que a propriedade em questão não seja aditiva em base volumétrica e sim em base mássica, devem-se transformar as vazões volumétricas em vazões mássicas (os índices de propriedades apresentados no Capítulo 2 podem ser usados para aquelas propriedades que tenham regras de mistura complexas). O balanço volumétrico no separador de produtos é representado pela equação (3.11). As inequações (3.12) e (3.13) representam os limites das variáveis operacionais da CDU e da disponibilidade de cada cru respectivamente, a carga total à CDU é definida pela equação (3.14) enquanto a inequação (3.15) representa os limites de capacidade operacional da CDU. Finalmente a expressão (3.16) define o domínio das diferentes variáveis usadas na formulação do modelo empírico da CDU.

3.5 - Avaliação do modelo empírico desenvolvido usando um simulador rigoroso de processo

O modelo empírico para a CDU desenvolvido neste trabalho foi avaliado usando o simulador de processos HYSYS®. A avaliação consistiu basicamente em comparar as predições dos rendimentos dos produtos usando o modelo empírico com as predições obtidas pela simulação do processo no HYSYS®. Para isto, foram definidos três casos de estudo nos quais foi variada a proporção de cada cru alimentado à CDU, logo a CDU foi simulada usando tanto o modelo empírico previamente descrito como o simulador HYSYS®. A seguir descreve-se em detalhe a avaliação do modelo empírico.

3.5.1 - Casos de estudo

Dois crus foram usados para os casos de estudo *Tia Juana light* e *Arabian Heavy*. Os dados de caracterização de cada cru são apresentados no Apêndice B. Na Tabela 3.3 são mostrados em detalhe os casos de estudos usados para a avaliação do modelo empírico da CDU. A vazão total de alimentação foi mantida constante em 100 kbpd.

Tabela 3.3 - Casos de estudo para a avaliação do modelo empírico da CDU.

Nome do cru	Vazão de alimentação (kbpd)		
	Caso A	Caso B	Caso C
<i>Tia Juana Light</i> ($API = 31.6$)	60	70	80
<i>Arabian Heavy</i> ($API = 27.4$)	40	30	20
Vazão total	100	100	100
Densidade API da carga	29.65	30.06	30.48
Peso molecular da carga (kg/kmol)	234.0	230.2	226.4

Os principais produtos obtidos na CDU são: nafta leve (LN), nafta pesada (HN), destilado leve (LD), destilado pesado (HD) e o resíduo (BR). As especificações do ponto final de ebulição (ASTM D86 100% volume) de cada produto e o grau de separação entre produtos adjacentes usadas nos casos de estudo são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Especificações usadas nos casos de estudo.

Produto	Especificações	
	ASTM D86 100% (°F)	Gap (5-95) ASTM (°F)
Nafta leve	275 (135.0 °C)	
Nafta pesada	325 (162.8 °C)	25
Destilado leve	600 (315.6 °C)	35
Destilado pesado	700 (371.1 °C)	10
Resíduo		5

As especificações dos graus de separação entre produtos adjacentes (Tabela 3.4) foram baseadas em Watkins (1979). Estes dados devem ser interpretados da seguinte maneira: o grau de separação entre a nafta leve e a nafta pesada é igual a 25 °F. Os outros graus de separação são definidos de maneira similar.

3.5.2 - Simulação da CDU no HYSYS®

Os simuladores comerciais como HYSYS® e PRO/II® usam a técnica de agrupamento (baseados na curva de destilação) para caracterizar o cru. Como foi mencionado no Capítulo 2, esta técnica permite reduzir em grande medida a complexidade do processo, dado que o cru é considerado como uma mistura de um determinado número de pseudocomponentes muito menor do que o número de espécies químicas que compõem o cru. É recomendável que a região da curva de destilação compreendida entre o ponto de ebulição do componente mais leve e o ponto de ebulição do n-pentano seja representada por componentes reais, a fim de fornecer resultados mais confiáveis. Segundo Riazi (2005), cada espécie química (componente ou pseudocomponente) pode ser caracterizada pelo ponto normal de ebulição (T_b) e a densidade específica medida a 60 °F ($SPG(60/60\text{ °F})$); outras propriedades como peso molecular e viscosidade, podem ser estimadas a partir do ponto normal de ebulição e da densidade específica. Cada pseudocomponente é definido por uma faixa de temperaturas de ebulição, por exemplo, o conjunto de componentes do cru que possuem pontos de ebulição compreendidos entre 200 e 225 °F podem ser considerados como um único pseudocomponente, neste caso a faixa de temperatura é de 25 °F. O ponto normal de ebulição

de cada pseudocomponente é definido como a temperatura média de ebulição da faixa de temperaturas na qual foi definido o pseudocomponente (Figura 3.9). Por outro lado, a percentagem mássica ou volumétrica do pseudocomponente no cru é definida pela percentagem em massa ou em volume compreendida entre os limites inferiores e superiores da faixa de temperaturas de ebulição.

Figura 3.9 - Ponto normal de ebulição dos pseudocomponentes.

A densidade específica de cada pseudocomponente pode ser estimada a partir da curva de distribuição da densidade do cru e da percentagem mássica ou volumétrica do pseudocomponente no cru. Opcionalmente, a densidade específica de cada pseudocomponente pode ser estimada a partir da densidade específica do cru e da temperatura normal de ebulição conforme as equações (3.17) e (3.18).

$$Kw_{cru} = \frac{T_{b_{cru}}^{1/3}}{SPG_{cru}(60/60\text{ }^{\circ}F)} \quad (3.17)$$

$$SPG_j(60/60\text{ }^{\circ}F) = \frac{T_{b_j}^{1/3}}{Kw_{cru}} \quad (3.18)$$

$T_{b_{cru}}$ = temperatura média de ebulição do cru (°R)

$SPG_{cru} (60/60\text{ }^{\circ}\text{F})$ = densidade específica do cru medida a 60 °F

Kw_{cru} = fator de caracterização de *Watson* do cru

T_{bj} = temperatura normal de ebulição do pseudocomponente j (°R)

$SPG_j (60/60\text{ }^{\circ}\text{F})$ = densidade específica do pseudocomponente j medida a 60 °F

O cálculo da densidade específica dos pseudocomponentes a partir da curva de distribuição da densidade do cru é mais confiável que o cálculo da densidade específica usando as equações (3.17) e (3.18), dado que neste último procedimento o fator de caracterização de *Watson* de cada pseudocomponente é considerado igual ao fator de caracterização de *Watson* do cru. No HYSYS® cada cru alimentado à CDU foi caracterizado usando 8 componentes reais (água, metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, iso-pentano e n-pentano) e 30 pseudocomponentes (baseados na curva de destilação).

O modelo da CDU no simulador HYSYS® consistiu basicamente de uma coluna *pré-flash*, um forno de aquecimento e uma coluna de destilação. A função da coluna *pré-flash* é a remoção dos componentes leves do cru para diminuir assim os requerimentos energéticos no forno de aquecimento. Os dois crus são misturados antes de serem alimentados à torre *pré-flash*. Cada cru é disponível a uma temperatura de 450 °F e uma pressão de 75 psia, a corrente vapor que sai da torre *pré-flash* é alimentada diretamente na coluna de destilação, enquanto o produto líquido (cru reduzido) da torre *pré-flash* é enviado ao forno de aquecimento para atingir as condições adequadas para a separação do cru nas diferentes frações obtidas na coluna de destilação. Segundo Watkins (1979), a temperatura de alimentação (temperatura à saída do forno de aquecimento) do cru deve estar entre 650 e 700 °F, isto com o fim de evitar o craqueamento térmico (o craqueamento térmico pode contribuir à deterioração de algumas propriedades dos produtos). A temperatura do cru à saída do forno de aquecimento foi mantida em 700 °F para todos os casos de estudo. Finalmente, a coluna de destilação foi constituída por uma coluna principal com 29 estágios, três *Pump-around*, três *Side-stripper*, um condensador e um refeedor (ver Figura 3.10). Na Tabela 3.5 são mostradas as especificações usadas para a especificação da coluna de destilação.

Figura 3.10 - Modelo da CDU no HYSYS.

Tabela 3.5 - Especificações da CDU.

13 graus de liberdade	
Especificação	Número de especificações
Gap (5-95) ASTM (°F)	4 (LN-HN, HN-LD, LD-HD e HD-BR)
ASTM D86 100% (°F)	4 (LN, HN, LD e HD)
Razão de refluxo	1 (no condensador)
Vazão do refluxo circulante	1 (em PA_1)
Carga térmica	2 (em PA_2 e PA_3)
Vazão de vapor	1 (no condensador)
Total	13

Dada a simplificação do modelo empíricos da CDU, existe uma diferença apreciável no número de graus de liberdade de cada modelo (modelo empírico e modelo HYSYS®), para uma carga de cru dada, são requeridas 13 especificações (Tabela 3.5) para simular a CDU no HYSYS® enquanto que só são requeridas 8 especificações (4 ASTM D86 100% (°F) e 4 Gap (5-95) ASTM (°F)) para simular a CDU usando o modelo empírico. Este fato é uma das grandes limitações dos modelos empíricos, dado que estes modelos não levam em conta todas as variáveis operacionais das unidades de processo.

3.5.3 - Resultados da avaliação do modelo empírico da CDU

A CDU foi simulada usando o modelo empírico desenvolvido previamente neste capítulo. Para isso, as curvas de destilação de cada cru foram representadas por polinômios de terceiro grau. As temperaturas de corte foram estimadas mediante o procedimento descrito na Figura 3.8 usando as especificações (Gap (5-95) ASTM (°F) e ASTM D86 100% (°F)) apresentadas na Tabela 3.4. Os valores estimados para as temperaturas de corte dos produtos adjacente LN-HN, HN-LD, LD-HD e HD-BR foram 244, 304, 536 e 696 °F respectivamente. Os resultados da avaliação do modelo empírico da CDU são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Avaliação do modelo empírico da CDU.

Produto	Rendimentos estimados (% volume)								
	HYSYS®			Modelo empírico			Erro absoluto máximo (% volume)		Bias
	Caso A	Caso B	Caso C	Caso A	Caso B	Caso C	Sem <i>bias</i>	Com <i>bias</i>	
LN	14.22	14.19	14.17	11.84	12.32	12.80	2.39	0.51	1.87
HN	5.32	5.38	5.46	4.91	4.90	4.89	0.57	0.08	0.49
LD	23.83	24.17	24.51	20.25	20.33	20.41	4.10	0.26	3.84
HD	10.59	10.73	10.86	14.41	14.54	14.67	3.82	0.01	-3.81
BR	46.04	45.52	45.01	48.59	47.91	47.23	2.54	0.17	-2.39

Como é mostrado na Tabela 3.6, as predições dos rendimentos dos produtos da CDU usando o modelo empírico apresentam um desvio menor ou igual a 4.1 % em volume. Adicionalmente, os desvios das predições do modelo empírico podem ser reduzidos a um valor menor ou igual a 0.51% em volume pela adição dos fatores *Bias* (um rendimento percentual em volume que é adicionado ou subtraído aos rendimentos preditos usando o modelo empírico), estes fatores refletem o efeito das variáveis operacionais e variáveis de projeto que não foram consideradas no modelo empírico. A equação (3.19) mostra a implementação dos fatores *Bias* no modelo empírico da CDU (modificação da equação (3.5)).

$$FP_{CDU,s} = \sum_{s' \in US_{r,CDU}} FD_{s,s'} + Bias(s) * FF_{CDU} \quad \forall s \in SO_{CDU} \quad (3.19)$$

É preciso notar que a soma dos fatores *Bias* deve ser igual a zero, isto com o fim de manter o balanço volumétrico na CDU.

No trabalho de Li *et al.* (2005) o modelo WTR foi comparado com simulações rigorosas usando Aspen Plus. Três casos foram estudados (MN, ML e MH) nos quais as únicas variações na simulação da CDU foram as temperaturas de corte entre os produtos adjacentes (o cru alimentado foi *Tia Juana Light* e a vazão de carga à CDU foi mantida em 100 kbpd). Assim: no caso MN as temperaturas de corte foram configuradas para maximizar o rendimento na nafta pesada, no caso ML as temperaturas de corte foram configuradas para maximizar o rendimento do destilado leve e no caso MH as temperaturas de corte foram configuradas para maximizar o rendimento do destilado pesado. Os erros absolutos máximos entre as predições dos rendimentos dos produtos usando o modelo WTR e os resultados do simulador Aspen Plus foram de 1.30, 3.20, 3.07, 2.67 e 3.06 % em massa para a nafta leve, a nafta pesada, o destilado leve, o destilado pesado e o resíduo respectivamente.

Ao comparar os resultados obtidos por Li *et al.* (2005) com os dados apresentados na Tabela 3.6, é possível afirmar que o modelo empírico para unidades de destilação desenvolvido neste trabalho é tão adequado do ponto de vista da predição de rendimentos como o modelo WTR desenvolvido por Li *et al.* (2005).

4 - FORMULAÇÃO DE UM MODELO EMPÍRICO PARA UMA UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)

4.1 - Introdução

O craqueamento catalítico fluidizado (FCC) é um processo de conversão usado para a produção de frações leves de maior valor comercial (etano, etileno, propano, propeno, butano, isobutano, buteno, nafta, etc.) a partir de frações pesadas (de menor valor comercial) provenientes principalmente dos processos de destilação. A maior quantidade da gasolina de alta octanagem das refinarias é produzida nas unidades FCC, produtos como as olefinas leves (propeno, buteno, etc.) são usados para a produção de alquilado (produto de alta octanagem que é usado como componente da gasolina) através da alquilação com isobutano em presença de ácido. Adicionalmente, produtos como o etano e o etileno são matérias-primas usadas na petroquímica para a produção de diversos produtos. Segundo Robinson (2006), as unidades de FCC produzem mais de 50% da gasolina produzida no mundo todo.

Neste capítulo é abordada a formulação de um modelo empírico para uma unidade FCC. Em seguida será apresentada uma descrição do processo, na sequência será apresentada uma revisão dos diferentes modelos empíricos para FCC propostos na literatura e finalmente será abordada a formulação e validação do modelo empírico baseado num simulador de processos da PETROBRAS.

4.2 - Descrição do processo

As unidades FCC são constituídas basicamente por um reator, um regenerador e um sistema de separação de produtos. No reator, o catalisador regenerado (catalisador com “pouco” coque) entra em contato com a carga fresca para proporcionar as condições necessárias para que ocorra o craqueamento (ruptura das ligações das moléculas) da carga em frações menores. No regenerador o ar fresco fornece oxigênio suficiente para que ocorra a queima do coque depositado no catalisador proveniente do reator. Por outro lado, a mistura de

produtos provenientes do reator é enviada ao sistema de separação para obter cada produto separadamente. A Figura 4.1 mostra a configuração típica de uma unidade industrial de FCC.

Figura 4.1 - Diagrama genérico de unidades de craqueamento catalítico fluidizado.

A composição da carga alimentada à unidade de FCC tem um papel muito importante no desempenho do processo, assim: as cargas parafínicas sofrem ruptura mais facilmente do que as cargas naftênicas e as cargas naftênicas sofrem rupturas mais facilmente do que as cargas aromáticas. Logo, para um determinado conjunto de condições operacionais, uma carga parafínica gera mais produtos líquidos do que uma naftênica, por sua vez, uma carga naftênica gera mais produtos líquidos do que uma carga aromática, entretanto, a octanagem de uma nafta proveniente de uma carga parafínica é menor que a octanagem de uma nafta proveniente de uma carga aromática. As olefinas não são a carga preferida para o FCC dado que geralmente sofrem polimerização, formando produtos indesejados tais como o óleo decantado e o Coque. Normalmente o teor de olefinas nas cargas a FCC é menor de 5% em massa.

4.3 - Revisão de modelos empíricos para FCC

Os modelos empíricos para FCC propostos na literatura incluem o modelo *UltraCat* (Wollaston *et al.* 1975) e o modelo (correlações reportadas em figuras) proposto por Gary e Handwerk (2001). De outra parte, ferramentas como PIMSTM e RPMS[®] permitem a implementação de modelos *delta-base* para modelar cada modo operacional das unidades FCC, as limitações dos modelos *delta-base* foram discutidas no Capítulo 1. Em seguida são descritos alguns dos modelos empíricos anteriormente mencionados assim como suas respectivas limitações.

4.3.1 - Modelo *UltraCat*

O modelo *UltraCat* foi desenvolvido por Wollaston *et al.* (1975) usando dados de planta piloto (com uma capacidade operacional de 2 barris por dia) operando tanto em modo isotérmico como adiabático. Para a geração dos dados foram usados diferentes tipos de carga (carga parafínica, gasóleo de vácuo, gasóleo hidrogenado, etc.). O modelo *UtraCat* consiste basicamente de duas correlações empíricas (descritas pelas equações (4.1) e (4.2).) integradas com um modelo empírico do regenerador para estimar a conversão de segunda ordem e o rendimento do coque. Os rendimentos e as propriedades dos outros produtos podem ser estimados em função da conversão de segunda ordem e do rendimento do coque. O modelo foi validado com dados de planta industrial e foi implementado na otimização da operação de unidades industriais.

$$\frac{X}{1-X} = f(z_1, \dots, z_m) \cdot (C/O)^n \cdot (WHSV)^{n-1} \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T_{rxn}}\right) \quad (4.1)$$

$$\text{Coque (\% em massa)} = g(z_1, \dots, z_m) \cdot (C/O)^n \cdot (WHSV)^{n-1} \cdot \exp\left(\frac{-E_c}{R \cdot T_{rxn}}\right) \quad (4.2)$$

C/O = relação catalisador carga (lb/hr de catalisador por lb/hr de carga)

$WHSV$ = velocidade espacial em base mássica, $WHSV = \text{Carga} / \text{InvCat} \text{ (hr}^{-1}\text{)}$

Carga = carga alimentada ao reator (lb/hr)

InvCat = inventário de catalisador no reator (lb)

E = energia de ativação das reações de craqueamento (≈ 25000 Btu/lb-mol)

R = constante universal dos gases ideais ($= 1.987$ Btu/lb-mol. $^{\circ}$ R)

T_{rxn} = temperatura de reação ($^{\circ}$ R)

n = parâmetro ($\approx 0,65$)

$f(z_1, \dots, z_m)$ e $g(z_1, \dots, z_m)$ = funções das propriedades da carga, da atividade do catalisador e do teor de carbono no catalisador regenerado entre outros fatores.

X = conversão volumétrica (em fração volumétrica) da carga nos produtos: gás liquefeito de petróleo, nafta e coque, a conversão de segunda ordem é definida como: $X' = X/(1 - X)$

E_c = energia de ativação das reações de formação do coque (≈ 2500 Btu/lb-mol)

Coque (% em massa) = rendimento do coque (% em massa)

A grande limitação do modelo *UltraCat* é que este é altamente não linear e pode gerar dificuldades e consumo excessivo de tempo computacional na solução do modelo para o planejamento da produção.

4.3.2 - Modelo proposto por Gary e Handwerk (2001)

O modelo proposto por Gary e Handwerk (2001) considera a conversão como variável operacional e como caracterização da carga usa a densidade API e o fator de caracterização de *Watson*. Os rendimentos assim como as propriedades dos produtos são estimados em função da variável operacional e da caracterização da carga. Na Figura 4.2 (*retirada de Gary e Handwerk (2001)*) mostram-se as correlações fornecidas pelos autores para estimar o rendimento e o RON da gasolina.

Figura 4.2 - Cálculo do rendimento e o RON da gasolina usando as correlações fornecidas por Gary e Handwerk (2001).

Uma das grandes limitações deste modelo é o fato de não considerar explicitamente o efeito das variáveis operacionais como temperatura de reação e da razão catalisador/carga nos rendimentos e nas propriedades de alguns produtos, dado que uma determinada conversão no reator pode ser atingida de diversas maneiras, por exemplo, incrementando a temperatura de reação (mantendo a relação catalisador/carga constante), aumentando a relação catalisador/carga (mantendo a temperatura de reação constante) ou simplesmente diminuindo a velocidade espacial da carga no reator.

4.4 - Formulação do modelo empírico para FCC

O modelo empírico para FCC desenvolvido neste trabalho foi baseado num simulador de processo da PETROBRAS, alguns detalhes referentes ao simulador serão omitidos por razões de confidencialidade. O modelo foi formulado como correlações polinomiais entre as variáveis independentes (variáveis operacionais e caracterização da carga) e as variáveis dependentes (rendimentos e propriedades dos produtos), para isto, inicialmente realizou-se uma revisão dos simuladores comerciais para FCC assim como das tendências gerais em FCC, logo foram gerados os dados para o desenvolvimento do modelo usando um simulador rigoroso de FCC da PETROBRAS. Finalmente foram estimados os parâmetros do modelo e foi validado o modelo empírico para FCC. A seguir são descritos em detalhes todos os passos anteriores.

4.4.1 - Revisão de simuladores comerciais para FCC e das tendências gerais em FCC.

O FCC é um processo considerado complexo, basicamente pela interação dos três sistemas constituintes (reator, regenerador e sistema de separação de produtos) além do grande número de reações que ocorrem no reator em presença das três fases (sólida, líquida e gasosa). Os simuladores comerciais para FCC como o Aspen FCC[®] (AspenTech) e o FCC-SIM[™] (KBC Advanced Technologies) usam a técnica de agrupamento para representar a mistura de reagentes e produtos, o número de *lumps* (no caso de FCC os pseudocomponentes são denominados *lumps*) usados na modelagem de unidades de FCC têm um papel muito importante na complexidade e aplicabilidade do modelo desenvolvido, por exemplo, no modelo de 10 *lumps* desenvolvido por Jacob *et al.* (1976) as constantes de reação podem ser consideradas independentes da composição da carga; isto é muito importante na simulação de unidades industriais dado que estas podem processar desde cargas leves como gasóleo atmosférico até cargas pesadas como resíduo de vácuo. Por outro lado, quando na modelagem de unidades de FCC são usados mais de 20 *lumps*, as reações de segunda ordem (reações de craqueamento de espécies de alto ponto de ebulição) podem ser consideradas de pseudo-primeira ordem (Hernández-Barajas *et al.* 2009), isto simplifica em certa medida a complexidade do modelo, contudo, quanto maior é o número de *lumps*, maior é o número de

reações a serem consideradas e como consequência o número de constantes de reação a serem estimadas é maior. No caso do regenerador, os simuladores comerciais usam uma cinética detalhada (cerca de 6 reações) para descrever a queima do coque. Adicionalmente pode ser considerada uma combustão parcial ou total do carbono.

Dado o grau de detalhe na modelagem do processo, os simuladores comerciais para FCC permitem simular fielmente a operação das unidades industriais e são comumente usados para a seleção de catalisadores, avaliação de cargas e condições operacionais. Outra aplicação dos simuladores comerciais de FCC é a geração dos modelos *delta-base* usados nas ferramentas PIMS[™] e RPMS[®] para o planejamento da produção da refinaria.

Um aspecto muito importante na formulação do modelo empírico (baseado em correlações polinomiais) para FCC é entender a interação entre as diferentes variáveis envolvidas no processo. Isto permite identificar quais são as variáveis que mais afetam o rendimento ou as propriedades de um determinado produto. A seguir apresentam-se algumas tendências gerais com respeito às variáveis que afetam os rendimentos e as propriedades dos produtos em FCC (baseado em Sadeghbeigi, 2000).

- **C2 e produtos mais leves:** Este grupo de produtos é constituído basicamente por hidrogênio, metano, etano, etileno e H₂S. Produtos como o etano e o etileno são usados como matérias-primas na petroquímica. Estes produtos são produzidos geralmente pelo craqueamento térmico, pelo efeito de um alto teor de metais no catalisador ou por um craqueamento não seletivo. Os fatores que mais contribuem ao aumento do rendimento destes produtos são: um incremento na temperatura do reator ou na temperatura do regenerador e um aumento na aromaticidade da carga.
- **C3 e C4 (GLP):** Este grupo de produtos é constituído basicamente por propano, propeno, butanos e butenos. Alguns destes produtos como o propeno e os butenos são usados como matérias-prima na unidade de alquilação. O fator que mais contribui ao aumento dos rendimentos destes produtos é um incremento na conversão (incrementando a temperatura no reator ou aumentando a relação catalisador/cargas).

- **Nafta:** A nafta é um dos produtos principais das unidades de FCC. Geralmente a nafta proveniente das unidades de FCC é enviada diretamente para formar produtos finais. Uma propriedade muito importante da nafta é a octanagem (quanto maior é a octanagem da nafta, maior é a qualidade da nafta), dado que esta propriedade define o direcionamento da nafta de FCC a um determinado produto ou não. O rendimento da nafta para uma determinada carga pode ser incrementado ao incrementar a relação catalisador/carga (diminuindo a temperatura de preaquecimento da carga) ou incrementando a temperatura de reação (se esse incremento não gera craqueamento térmico). O incremento na temperatura de reação também gera um incremento na octanagem da nafta (como regra geral, um incremento de 18 °F na temperatura de reação incrementa em uma unidade o RON e em 0.4 unidades o MON da nafta). Adicionalmente, quanto maior é a densidade API da carga, mais parafínica é a carga e menor é a octanagem da nafta.
- **LCO (óleo leve de reciclo):** O LCO é comumente usado como componente do diesel, em alguns casos especiais algumas refinarias orientam a operação das unidades de FCC para maximizar o rendimento do LCO. Uma propriedade muito importante do LCO é o número de cetano, o qual, analogamente à octanagem da nafta, é um indicador da qualidade da ignição dos combustíveis. O rendimento do LCO pode ser incrementado ao diminuir a conversão (diminuindo a temperatura de reação ou diminuindo a relação catalisador/carga no reator), essa diminuição da conversão também incrementa o número de cetano (ou índice de cetano é estimado por correlação) do LCO. Adicionalmente, uma carga parafínica produz um LCO com um número de cetano maior que uma carga aromática (os componentes que incrementam a octanagem da nafta causam uma diminuição no número de cetano do LCO).
- **OD (óleo decantado):** O OD é o produto mais pesado das unidades de FCC e normalmente é usado como óleo combustível. O OD é de pouco valor comercial e na operação das unidades de FCC se tem como objetivo minimizar o seu rendimento. As cargas naftênicas e aromáticas tendem a produzir mais

OD do que as cargas parafínicas; adicionalmente, um incremento na conversão geralmente causa uma diminuição no rendimento do OD.

- **Coque:** O coque é um produto proveniente de algumas reações secundárias e de polimerização. Adicionalmente, o coque também pode ser proveniente dos asfaltenos da carga. O coque é depositado no catalisador afetando negativamente sua atividade, contudo o mesmo é fundamental para o balanço energético das unidades de FCC dado que o catalisador regenerado (catalisador a elevada temperatura) supre os requerimentos energéticos no reator. Cargas pesadas geram mais coque do que cargas leves, por outro lado, incrementos na temperatura de reação ou na relação catalisador carga no reator diminuem a formação do coque.

A revisão anteriormente apresentada descreve as tendências gerais em FCC. Alguns dados podem variar dependendo das condições de projeto assim como de algumas condições operacionais.

4.4.2 - Geração dos dados para o desenvolvimento do modelo empírico.

Os dados para o ajuste do modelo empírico (dados para a estimação de parâmetro e a validação do modelo) foram gerados através de simulações. Para isto foram selecionadas as variáveis independentes e os seus limites operacionais (ver Tabela 4.1). A seleção das variáveis foi baseada na revisão das tendências gerais com respeito às variáveis que afetam os rendimentos e as propriedades dos produtos em FCC. Os limites das variáveis foram baseados em condições de projeto e restrições operacionais da unidade industrial (configurada no simulador da PETROBRAS) usada neste trabalho.

Tabela 4.1 - Limites das variáveis independentes usadas no modelo empírico para FCC.

Variável	Limite inferior	Limite superior
Densidade API	19	27
Teor de enxofre (% em massa)	0.5	3.1
Teor de carbono Conradson - CCR (% massa)	2.0	6.0
Relação catalisador carga - C/O	3.85	6.8
Velocidade espacial - WHSV (hr ⁻¹)	2.8	5.7
Temperatura de reação - Trxn (°F)	956 (513.3 °C)	1000 (537.8 °C)

Com os limites das variáveis independentes apresentados na Tabela 4.1 foram geradas 193 simulações. Os valores das variáveis independente em cada simulação foram definidos usando a equação (4.3). O objetivo de usar esta equação é explorar toda a região operacional da unidade industrial a fim de que o modelo empírico obtido tenha a capacidade de reproduzir o efeito de todas as opções operacionais no desempenho econômico da unidade e possa ser aplicado com êxito no planejamento da produção da refinaria.

$$x_{i,j} = x_i^{lo} + rand_{i,j} \cdot (x_i^{up} - x_i^{lo}) \quad \forall i \in \{API, \dots, T_{rxn}\}, j \in \{1, 2, \dots, 193\} \quad (4.3)$$

x_i^{up} = limite superior da variável independente i

x_i^{lo} = limite inferior da variável independente i

$rand_{i,j}$ = número randômico entre 0 e 1 para a variável independente i na simulação j

$x_{i,j}$ = valor da variável independente i na simulação j

O conjunto de simulações obtido foi dividido em dois conjuntos de dados (dados para estimação e dados para validação). Aproximadamente 70% dos dados (135 simulações) foram usados para a estimação dos parâmetros e aproximadamente 30% dos dados (58 simulações) foram usados para a validação do modelo. Um aspecto muito importante na formulação de um modelo empírico é a seleção dos dados a serem usados na estimação dos parâmetros do

modelo e a seleção dos dados a serem usados para a validação do modelo. Segundo Snee (1977), os conjuntos de dados devem abranger aproximadamente a mesma região e suas propriedades estatísticas devem ser muito próximas. Neste trabalho os dados para cada conjunto foram selecionados randomicamente e foi verificado que o valor mínimo, o valor máximo, a média e o desvio padrão de cada variável independente em cada conjunto de dado eram similares.

4.4.3 - Formulação do modelo empírico

O modelo empírico (em base volumétrica) para a unidade de FCC foi baseado na formulação genérica das unidades de processamento apresentada no Capítulo 2 usando correlações polinomiais (com máximo 3 variáveis independentes) para a estimação dos rendimentos (em base mássica) e as propriedades dos produtos. Similarmente à formulação do modelo empírico da CDU no Capítulo 3, aqui é assumido que só existe uma unidade de FCC na refinaria ($FCC \in U$). No caso em que exista mais de uma unidade de FCC, deve-se formular um modelo para cada unidade. A unidade de FCC é alimentada por um conjunto de correntes $US_{w,FCC} = \{s''_1, s''_2, \dots, s''_w\}$ geralmente provenientes da CDU, no entanto, em algumas refinarias as unidades de FCC podem ser alimentadas por correntes provenientes de unidades distintas à CDU (por exemplo, o gasóleo da unidade de coqueamento retardado), de maneira geral o conjunto de unidades que podem alimentar à unidade de FCC é definido como $U_{FCC} = \{CDU, \dots\}$, já a vazão de alimentação de cada corrente é representada pela variável $F_{w,s'',FCC}$ onde $w \in U_{FCC}$. As propriedades relevantes da carga alimentada à unidade de FCC são definidas pelo conjunto $PI_{FCC} = \{SPG, API, SUL, CCR\}$, onde SPG, API, SUL, CCR representam a densidade específica, a densidade API, o teor de enxofre (% massa) e o teor de carbono conradson. Similarmente, as variáveis operacionais da unidade são definidas pelo conjunto $O_{FCC} = \{T_{rxn}, CO\}$ onde T_{rxn} e CO representam a temperatura de reação e a relação catalisador/carga no reator respectivamente. Os valores numéricos da temperatura de reação e a relação catalisador/carga no reator são representados pelas variáveis $V_{T_{rxn},FCC}$ e $V_{CO,FCC}$ respectivamente. O conjunto de produtos obtidos na unidade de FCC são definidos pelo conjunto $SO_{FCC} = \{C3T, C4T, NAF, LCO, OD, COQ\}$, neste conjunto os elementos $C3T, C4T, NAF, LCO, OD$ e COQ representam o C3 total, o C4 total, a nafta, o

LCO, o OD e o coque respectivamente. As propriedades relevantes para a nafta, o LCO e o OD são definidas pelos conjuntos $\mathbf{PO}_{FCC,NAF} = \{\mathbf{SPG}, \mathbf{API}, \mathbf{SUL}, \mathbf{RON}, \mathbf{MON}\}$, $\mathbf{PO}_{FCC,LCO} = \{\mathbf{SPG}, \mathbf{API}, \mathbf{SUL}, \mathbf{CTI}, \mathbf{PPI}\}$ e $\mathbf{PO}_{FCC,OD} = \{\mathbf{SPG}, \mathbf{API}, \mathbf{SUL}, \mathbf{VII}\}$ respectivamente. Nestes conjuntos os elementos $\mathbf{RON}, \mathbf{MON}, \mathbf{CTI}, \mathbf{PPI}$ e $\mathbf{VII}$ representam o índice antidetonante RON, o índice antidetonante MON, o índice de cetano, o índice do ponto de fluidez e o índice de viscosidade respectivamente. Estes índices de propriedades são estimados usando as equações para índices de propriedades apresentadas no Capítulo 2. Além das variáveis anteriormente mencionadas, no modelo de FCC também serão usadas algumas variáveis adicionais como a conversão em porcentagem em massa ($\mathbf{X}$), a conversão de segunda ordem $\mathbf{X}'$ e a velocidade espacial ($\mathbf{WHSV}$).

Baseados nos conjuntos e variáveis anteriormente definidos, o modelo empírico da unidade de FCC pode ser representado pelas seguintes equações:

$$FF_{FCC} = \sum_{u' \in U_{FCC}} \sum_{s'' \in US_{u',FCC}} F_{u',s'',FCC} \quad (4.4)$$

$$PA_{FCC,p} = \frac{1}{FF_{FCC}} \cdot \sum_{u' \in U_{FCC}} \sum_{s'' \in US_{u',FCC}} PC_{u',s'',p} \cdot F_{u',s'',FCC} \quad \forall p \in PI_{FCC} \quad (4.5)$$

$$FC_{C3T} = \beta_{C3T,1} + \beta_{C3T,2} \cdot X' + \beta_{C3T,3} \cdot X' \cdot X' \quad (4.6)$$

$$FC_{C4T} = \beta_{C4T,1} + \beta_{C4T,2} \cdot X' + \beta_{C4T,3} \cdot X' \cdot X' \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} FC_{NAF} = & \beta_{NAF,1} + \beta_{NAF,2} \cdot PA_{FCC,API} + \beta_{NAF,3} \cdot V_{CO,FCC} + \beta_{NAF,4} \cdot X' \\ & + \beta_{NAF,5} \cdot PA_{FCC,API} \cdot V_{CO,FCC} + \beta_{NAF,6} \cdot PA_{FCC,API} \cdot X' \\ & + \beta_{NAF,7} \cdot V_{CO,FCC} \cdot X' \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$FC_{LCO} = \beta_{LCO,1} + \beta_{LCO,2} \cdot X' + \beta_{LCO,3} \cdot X' \cdot X' \quad (4.9)$$

$$FC_{OD} = \beta_{OD,1} + \beta_{OD,2} \cdot X' + \beta_{OD,3} \cdot X' \cdot X' \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned}
FC_{COQ} = & \beta_{COQ,1} + \beta_{COQ,2} \cdot PA_{FCC,CCR} + \beta_{COQ,3} \cdot V_{CO,FCC} + \beta_{COQ,4} \cdot WHSV \\
& + \beta_{COQ,5} \cdot PA_{FCC,CCR} \cdot V_{CO,FCC} + \beta_{COQ,6} \cdot PA_{FCC,CCR} \cdot WHSV \\
& + \beta_{COQ,7} \cdot V_{CO,FCC} \cdot WHSV
\end{aligned} \tag{4.11}$$

$$\begin{aligned}
X = & \alpha_1 + \alpha_2 \cdot PA_{FCC,API} + \alpha_3 \cdot V_{CO,FCC} + \alpha_4 \cdot V_{T_{rxn},FCC} \\
& + \alpha_5 \cdot PA_{FCC,API} \cdot V_{CO,FCC} + \alpha_6 \cdot PA_{FCC,API} \cdot V_{T_{rxn},FCC} + \alpha_7 \cdot V_{CO,FCC} \cdot V_{T_{rxn},FCC}
\end{aligned} \tag{4.12}$$

$$X' = \frac{X}{100 - X} \tag{4.13}$$

$$WHSV = \frac{k \cdot PA_{FCC,SPG} \cdot FF_{FCC}}{InCat} \tag{4.14}$$

$$PC_{FCC,NAF,API} = \beta_{NAF,8} + \beta_{NAF,9} \cdot PA_{FCC,API} + \beta_{NAF,10} \cdot X \tag{4.15}$$

$$PC_{FCC,NAF,SUL} = \beta_{NAF,11} + \beta_{NAF,12} \cdot PA_{FCC,SUL} + \beta_{NAF,13} \cdot X \tag{4.16}$$

$$PC_{FCC,NAF,RON} = \beta_{NAF,14} + \beta_{NAF,15} \cdot PA_{FCC,API} + \beta_{NAF,16} \cdot X \tag{4.17}$$

$$PC_{FCC,NAF,MON} = \beta_{NAF,17} + \beta_{NAF,18} \cdot PC_{FCC,NAF,RON} \tag{4.18}$$

$$PC_{FCC,LCO,API} = \beta_{LCO,4} + \beta_{LCO,5} \cdot PA_{FCC,API} + \beta_{LCO,6} \cdot X \tag{4.19}$$

$$PC_{FCC,LCO,SUL} = \beta_{LCO,7} + \beta_{LCO,8} \cdot PA_{FCC,SUL} + \beta_{LCO,9} \cdot X \tag{4.20}$$

$$PC_{FCC,LCO,CTI} = \beta_{LCO,10} + \beta_{LCO,11} \cdot PA_{FCC,API} + \beta_{LCO,12} \cdot X \tag{4.21}$$

$$PC_{FCC,LCO,PPI} = \beta_{LCO,13} + \beta_{LCO,14} \cdot PA_{FCC,API} + \beta_{LCO,15} \cdot X \tag{4.22}$$

$$PC_{FCC,LCO,VII} = \beta_{LCO,16} + \beta_{LCO,17} \cdot PA_{FCC,API} + \beta_{LCO,18} \cdot X \tag{4.23}$$

$$PC_{FCC,OD,API} = \beta_{OD,4} + \beta_{OD,5} \cdot PA_{FCC,API} + \beta_{OD,6} \cdot X \tag{4.24}$$

$$PC_{FCC,OD,SUL} = \beta_{OD,7} + \beta_{OD,8} \cdot PA_{FCC,SUL} + \beta_{OD,9} \cdot X \tag{4.25}$$

$$PC_{FCC,OD,VII} = \beta_{OD,10} + \beta_{OD,11} \cdot PA_{FCC,API} + \beta_{OD,12} \cdot X \tag{4.26}$$

$$FP_{FCC,s} = FC_s \cdot \left(\frac{1}{100} \right) \cdot \left(\frac{PA_{FCC,SPG}}{PC_{FCC,s,SPG}} \right) \cdot FF_{FCC} \quad \forall s \in SO_{FCC} \tag{4.27}$$

$$\sum_{w' \in SU_{s,FCC}} F_{FCC,s,w'} = FP_{FCC,s} \quad \forall s \in SO_{FCC} \tag{4.28}$$

$$FF_{FCC}^{lo} \leq FF_{FCC} \leq FF_{FCC}^{up} \tag{4.29}$$

$$PA_{FCC,p}^{lo} \leq PA_{FCC,p} \leq PA_{FCC,p}^{up} \quad \forall p \in PI_{FCC} \quad (4.30)$$

$$V_{o,FCC}^{lo} \leq V_{o,FCC} \leq V_{o,FCC}^{up} \quad \forall o \in O_{FCC} \quad (4.31)$$

$$FF_{FCC}, F_{w,s'',FCC}, FC_s, F_{FCC,s,u}, FP_{FCC,s}, X, X', WHSV \in \mathbb{R}^+; \quad (4.32)$$

$$PA_{FCC,p}, PC_{FCC,s,p}, V_{o,FCC} \in \mathbb{R}$$

As equações (4.4) e (4.5) definem a vazão e as propriedades (a densidade API é estimada usando a densidade específica conforme a equação (2.21)) relevantes da carga alimentada à unidade de FCC. Os rendimentos em fração mássica (FC_s) dos diferentes produtos obtidos na unidade de FCC são estimados através de correlações polinomiais em função da caracterização da carga e das variáveis operacionais conforme mostram as equações (4.6), (4.7), (4.8), (4.9), (4.10) e (4.11). A conversão (% massa), a conversão de segunda ordem e a velocidade espacial são estimadas através da correlação (4.12) e as equações (4.13) e (4.14) respectivamente. Na equação (4.14) o parâmetro k é um fator de conversão de unidades e o parâmetro $InCat$ representa o inventário de catalisador no reator. As propriedades dos produtos também são estimadas através de correlações polinomiais expressas pelas equações (4.15), (4.16), (4.17) e (4.18) para as propriedades da nafta, equações (4.19), (4.20), (4.21), (4.22) e (4.23) para as propriedades do LCO e as equações (4.24), (4.25) e (4.26) para as propriedades do OD. A vazão de cada produto da unidade de FCC é estimada conforme a equação (4.27) e o balanço volumétrico em cada separador de produto é expresso pela equação (4.28). A restrição na capacidade operacional da unidade e as possíveis restrições nas propriedades da carga alimentada são representadas pelas inequações (4.29) e (4.30) respectivamente. Adicionalmente, a inequação (4.31) representa os limites das variáveis operacionais da unidade. Finalmente a expressão (4.32) define o domínio das diferentes variáveis usadas na formulação do modelo empírico da unidade de FCC. Os parâmetros do modelo são definidos como $\beta_{s,j}$ (parâmetros das correlações para estimar os rendimentos e as propriedades dos produtos) e α_i (parâmetros da correlação para estimar a conversão (% massa)), $s \in SO_{FCC}$, j e i são índices usados para identificar os parâmetros de cada correlação. Estes parâmetros foram estimados usando os dados obtidos no simulador da PETROBRAS.

4.5 - Estimação de parâmetros e validação das correlações

As correlações para a estimação dos rendimentos e das propriedades de produtos da unidade de FCC apresentadas na formulação do modelo são lineares nos parâmetros. Isto simplifica a estimação dos parâmetros dado que neste caso os parâmetros podem ser estimados por simples operações matriciais (ver Apêndice A). A estimação dos parâmetros foi desenvolvida em MATLAB® (versão 7.0.4). Os gráficos de paridade (tanto para a estimação de parâmetros como para a validação) para a estimação dos rendimentos usando o modelo empírico desenvolvido neste trabalho são apresentados nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6.

Figura 4.3 - Gráfico de paridade para o rendimento do C3 total e do C4 total.

Figura 4.4 - Gráfico de paridade para o rendimento do nafta e do LCO.

Figura 4.5 - Gráfico de paridade para o rendimento do OD e do coque.

Figura 4.6 - Gráfico de paridade para a conversão (% massa).

Nas figuras anteriores pode-se observar o bom ajuste das correlações aos dados simulados, assim como a capacidade do modelo para prever tanto os rendimentos dos produtos como a conversão na unidade de FCC (resultados similares foram encontrados para a estimação das propriedades dos produtos, ver Apêndice C). Os parâmetros estimados usando as 135 simulações selecionadas para a estimação de parâmetros são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros para o modelo empírico da unidade de FCC.

Correlação		Parâmetros							R ²
		$\beta_{s,1}$	$\beta_{s,2}$	$\beta_{s,3}$	$\beta_{s,4}$	$\beta_{s,5}$	$\beta_{s,6}$	$\beta_{s,7}$	
Rendimentos dos produtos (% massa)	C3T	0.399	2.465	-0.232	-	-	-	-	0.970
	C4T	2.750	2.652	-0.155	-	-	-	-	0.950
	NAF	-17.967	1.443	8.919	8.847	-0.188	0.030	-1.140	0.992
	LCO	36.814	-8.959	0.880	-	-	-	-	0.990
	OD	29.027	-13.061	1.810	-	-	-	-	0.970
	COQ	4.172	0.642	0.169	-0.270	-0.091	-0.016	0.034	0.950
Conversão (% massa)									
		α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	α_7	R ²
	X	834.902	-30.571	-75.694	-0.798	-0.086	0.032	0.079	0.982
Densidade API									
		$\beta_{s,4}$	$\beta_{s,5}$	$\beta_{s,6}$	$\beta_{s,7}$	$\beta_{s,8}$	$\beta_{s,9}$	$\beta_{s,10}$	R ²
	NAF	-	-	-	-	26.363	0.527	0.234	≈1.0
	LCO	10.358	1.397	-0.310	-	-	-	-	≈1.0
	OD	8.840	1.354	-0.516	-	-	-	-	0.990
Teor de enxofre (% massa)									
		$\beta_{s,7}$	$\beta_{s,8}$	$\beta_{s,9}$	$\beta_{s,10}$	$\beta_{s,11}$	$\beta_{s,12}$	$\beta_{s,13}$	R ²
	NAF	-	-	-	-	0.121	0.074	-0.002	0.989
	LCO	-4.129	1.236	0.062	-	-	-	-	0.983
	OD	-10.343	2.983	0.155	-	-	-	-	0.982
		$\beta_{s,14}$	$\beta_{s,15}$	$\beta_{s,16}$	$\beta_{s,17}$	$\beta_{s,18}$	-----	-----	R ²
RON	NAF	100.530	-0.377	0.033	-	-	-	-	≈1.0
MON	NAF	-	-	-	24.520	0.600	-	-	≈1.0
		$\beta_{s,10}$	$\beta_{s,11}$	$\beta_{s,12}$	$\beta_{s,13}$	$\beta_{s,14}$	$\beta_{s,15}$	-----	R ²
CTI	LCO	17.114	1.752	-0.393	-	-	-	-	0.999
PPI	LCO	-	-	-	23.982	0.541	-0.120	-	≈1.0
		$\beta_{s,10}$	$\beta_{s,11}$	$\beta_{s,12}$	-----	$\beta_{s,16}$	$\beta_{s,17}$	$\beta_{s,18}$	R ²
VII	LCO	-	-	-	-	0.2024	-0.0019	0.0004	0.999
VII	OD	0.2010	-0.0048	0.0039	-	-	-	-	0.964

Na tabela anterior pode-se observar que os coeficientes de correlação para a estimação dos rendimentos e da conversão foram maiores ou iguais a 0.950. Isto confirma o que foi mostrado pelas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6. No caso das correlações usadas para a estimação das propriedades dos produtos, os coeficientes de correlação foram maiores ou iguais a 0.964, com o que podemos afirmar que as correlações usadas para a estimação das propriedades de produtos são tão adequadas quanto as correlações usadas para a estimação dos rendimentos de produtos e da conversão. Os erros absolutos máximos assim como os erros absolutos médios

para a estimação de parâmetros e a validação das correlações usadas para estimar os rendimentos dos produtos e a conversão são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Erro absoluto máximo e erro absoluto médio do modelo empírico.

Produtos	Estimação dos parâmetros		Validação do modelo	
	Erro absoluto máximo (% massa)	Erro absoluto médio (% massa)	Erro absoluto máximo (% massa)	Erro absoluto médio (% massa)
C3T	0.25	0.09	0.21	0.07
C4T	0.51	0.15	0.46	0.16
NAF	<u>2.09</u>	0.41	<u>1.14</u>	0.45
LCO	0.58	0.15	0.40	0.15
OD	0.81	0.17	0.55	0.18
COQ	0.22	0.08	0.21	0.09
Conversão X (% massa)	<u>3.36</u>	0.38	<u>1.91</u>	0.44

Os dados apresentados na Tabela 4.3 mostram que o erro absoluto na estimação dos rendimentos dos produtos usando as correlações foi menor ou igual a 2.09% em massa. Adicionalmente, os erros na estimação dos rendimentos de produtos na validação foram menores ou iguais a 1.14% em massa. Por outro lado, o erro absoluto na estimação da conversão foi menor ou igual a 3.36% em massa no caso da estimação de parâmetros e menor ou igual a 1.91% em massa no caso da validação do modelo. Finalmente, as correlações desenvolvidas neste trabalho para a estimação de rendimentos na unidade de FCC apresentaram um melhor ajuste aos dados simulados do que as correlações não lineares do modelo *Ultracat*. Por exemplo, no caso do coque (usando a equação (4.2) e ajustando a função $g(z_1, \dots, z_m)$ mediante 7 parâmetros, como na equação (4.11)) o erro absoluto máximo e o erro absoluto médio na estimação de parâmetros foram de 0.63 e 0.48 (% massa) respectivamente.

5 - APLICAÇÃO

Neste capítulo são apresentados dois casos de estudo (caso de estudo 1 e caso de estudo 2). Estes casos de estudos pretendem mostrar a aplicabilidade dos modelos empíricos desenvolvidos neste trabalho no planejamento da produção em refinaria de petróleo, tendo em conta o tempo computacional requerido assim como a identificação de múltiplos ótimos locais. Todos os casos de estudo foram baseados em trabalhos previamente desenvolvidos por outros autores. A seguir descreve-se cada um dos casos de estudo assim como os resultados obtidos.

5.1 - Caso de estudo 1

Este caso de estudo foi focado na implementação do modelo empírico (previamente desenvolvido) da CDU no planejamento da produção de uma refinaria. A refinaria usada corresponde à apresentada no trabalho de Li *et al.* (2005). Esta refinaria é constituída basicamente por uma unidade de destilação e uma unidade de FCC conforme mostra a Figura 5.1. No trabalho de Li *et al.* (2005) foi usado um cru como carga disponível para a CDU, enquanto que neste trabalho serão usados 2 crus (EOCENE-EOC e RATAWI-RAT) como carga disponível à CDU, com o fim de mostrar a aplicabilidade do modelo empírico da CDU no planejamento da produção em refinarias que podem processar mais de um cru. A caracterização destes dois crus é apresentada no Apêndice D. Os principais produtos da refinaria são: gasolina de octanagem maior ou igual a 90 (90#G), gasolina de octanagem maior ou igual a 93 (93#G), diesel com ponto de fluidez menor ou igual a -10°C (-10#D) e diesel com ponto de fluidez menor ou igual a 0°C (0#D). Adicionalmente, a refinaria produz outros produtos como o óleo pesado e hidrocarbonetos leves (C2~C4), o coque é queimado no regenerador. A refinaria também dispõe de MTBE como aditivo para satisfazer os requerimentos de octanagem dos dois tipos de gasolina produzidos pela refinaria. A capacidade operacional das unidades de processamento (CDU e FCC) é de no máximo 400 ton/dia para cada uma. A demanda máxima de cada produto é de 200 ton/dia e não há limites na disponibilidade do MTBE; entretanto, a disponibilidade de cada cru é de no máximo 200 ton/dia.

Figura 5.1 - Configuração da refinaria usada no caso de estudo 1 (Li et al. 2005).

A CDU foi simulada usando o modelo desenvolvido neste trabalho e não o modelo WTR usado por Li *et al.* (2005). Para isto foram definidas as especificações Gap (5-95) ASTM (°F) e ASTM D86 100% (°F), sendo estas últimas definidas como uma faixa. Na Tabela 5.1 são apresentadas as especificações usadas neste caso de estudo assim como a faixa das temperaturas de corte estimadas a partir destas especificações usando o procedimento descrito no Capítulo 3. No caso da unidade de FCC foi usado o mesmo modelo adotado por Li *et al.* (2005), que por sua vez foi baseado no modelo proposto por Gary e Handwerk (2001). As variáveis operacionais da unidade de FCC são a conversão (entre 60 e 85% massa) e a razão de reciclo do óleo decantado (valor máximo de 0.5).

Tabela 5.1 - Faixa das temperaturas de corte para o modelo da CDU.

Produto	Especificações		
	ASTM D86 100% (°F)	Gap (5-95) ASTM (°F)	Temperatura de corte (°F)
Nafta leve	260-275		229-244
Nafta pesada	325-400	25	304-382
Destilado leve	550-600	35	530-584
Destilado pesado	650-700	10	645-699
Resíduo		5	

Os custos operacionais assim como os preços dos produtos e do MTBE foram adotados do trabalho de Li *et al.* (2005), já os preços dos crus foram estimados usando a técnica desenvolvida por Bacon e Tordo (2004). Esta técnica consiste em estimar o preço de um determinado cru em função de um cru de referência e fazer um desconto no preço de acordo com as diferenças em certas propriedades-chave, como o API e o teor de enxofre (% massa) do cru, em relação ao cru de referência. A Tabela 5.2 apresenta os dados de custos e preços a serem usados no modelo para o planejamento da refinaria.

Tabela 5.2 - Custos operacionais, custo de matérias-primas e preço de produtos.

	Unidade de processo		Matéria-prima			Produtos					
	CDU	FCC	MTBE	EOC	RAT	C2~C4	90#G	93#G	-10#D	0#D	Óleo pesado
US\$/ton	2,41	13,27	422,34	135,63	145,28	301,67	387,95	408,70	362,00	301,67	181,00

O modelo para o planejamento da refinaria foi formulado em base mássica dado que o problema originalmente apresentado por Li *et al.* (2005) foi expressado nesta base, resultando em um problema de otimização não linear com 15 graus de liberdade conforme mostra a Tabela 5.3. Os problemas de otimização não linear podem ser resolvidos usando algoritmos de programação linear sucessiva (SLP), programação quadrática sucessiva (SQP), gradiente

reduzido generalizado (GRG) ou de ponto interior (IP). Destes algoritmos os mais usados em problemas de larga escala são os algoritmos de gradiente reduzido generalizado e de ponto interior.

Tabela 5.3 - Descrição do modelo para o planejamento da refinaria (caso de estudo 1).

Número total de variáveis	102
Variáveis com apenas limite inferior	89
Variáveis com limite inferior e superior	13
Variáveis com apenas limite superior	0
Número total de restrições de igualdade	87
Número total de restrições de desigualdade	8
Restrições de desigualdade com apenas limite inferior	2
Restrições de desigualdade com limite inferior e superior	0
Restrições de desigualdade com apenas limite superior	6

O problema de otimização foi implementado no sistema de modelagem matemática GAMS (versão 22.9). Para sua solução foram usados 100 pontos de partida randômicos usando três *solvers*: CONOPT 3 (versão 3.14), IPOPT (versão 3.5) e MINOS (versão 5.51). CONOPT 3 e MINOS usam algoritmos de gradiente reduzido generalizado (GRG) enquanto que o *solver* IPOPT usa um algoritmo de ponto interior (IP). Todos os cálculos foram realizados num microcomputador com processador Intel® Core™ 2 Duo @ 3,00 GHz, 4.0 GB de memória RAM e rodando com o sistema operacional Windows Vista™ Business. A Tabela 5.4 apresenta os resultados do desempenho dos *solvers* na solução do problema de otimização para os 100 pontos de partida usando como função objetivo maximizar o lucro da refinaria. As configurações dos *solvers* não foram modificadas com o objetivo de poder fazer uma comparação entre os que foram testados. No entanto, o desempenho de cada *solver* pode melhorar de acordo com algumas modificações como os critérios de convergência, escalonamento de variáveis e equações, etc. Adicionalmente foram estudados dois casos. No primeiro caso (caso MN) as temperaturas de corte na CDU foram configuradas (e mantidas constantes na otimização) para maximizar a vazão da nafta pesada. No segundo caso (caso ML) as temperaturas de corte na CDU foram configuradas para maximizar a vazão do destilado leve. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.4 - Performance dos solvers na solução do problema de otimização.

	Sucesso	Falhas	Tempo computacional médio (CPU time (s))	Número médio de iterações
CONOPT 3	100	0	0.08	36
IPOPT	100	0	0.13	42
MINOS	77	23	0.13	238

Tabela 5.5 - Resultados da solução do modelo para o planejamento da produção.

Caso	Lucro (US\$/dia)	Temperaturas de corte na CDU (°F)				Octanagem		Ponto de fluidez (°F)	
		LN-HN	HN-LD	LD-HD	HD-BR	LN	HN	LD	HD
max Lucro	77843,17	244	304	584	699	67.4	46.1	-53.4	26.0
MN	74519,75	229	382	584	645	68.9	38.8	-36.1	16.0
ML	77157,24	244	304	584	645	67.4	46.1	-53.3	16.0
Li <i>et al.</i> (2005)	66577,13	255.9	298.9	588	670.9	60.9	46.7	-51.2	-9.7

Os dados apresentados na Tabela 5.4 mostram que os *solvers* CONOPT 3 e IPOPT foram muito eficientes na solução do problema, dado que estes *solvers* resolveram com sucesso o problema de otimização para todos os 100 pontos de partida num tempo adequado. No entanto, o *solver* MINOS falhou na solução do problema para 23 dos 100 pontos de partida. Todos os ótimos locais encontrados pelos *solvers* foram iguais (não foram identificado múltiplos ótimos locais), no entanto, não há razões suficientes para afirmar que o problema de otimização não tenha múltiplos ótimos locais. Por outro lado, na Tabela 5.5 pode-se observar como as temperaturas de corte influenciam nas propriedades dos produtos e na solução ótima do problema de planejamento da produção da refinaria. Por exemplo, a otimização das temperaturas de corte (entre produtos adjacentes) na CDU representa um incremento de US\$ 1.213.048 e US\$ 250.364 por ano no lucro da refinaria em comparação com os modos operacionais MN (máxima nafta pesada) e ML (máximo destilado leve) respectivamente. Em todos os casos as condições operacionais ótimas da unidade de FCC foram uma conversão de aproximadamente 73.3% em massa e uma razão de reciclo de aproximadamente 0.406; similarmente, em todos os casos a refinaria foi operada em sua capacidade máxima usando as 200 ton/dia disponíveis de cada cru. Entretanto, as vazões de MTBE e dos produtos variaram conforme mostra a Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Vazão do MTBE e dos produtos.

Caso	Vazão mássica (ton/dia)					
	MTBE	C2~C4	90#G	93#G	-10#D	0#D
max Lucro	71.951	75.377	68.947	200	107.686	0
MN	156.032	80.674	181.32	200	72.696	0
ML	66.875	80.631	75.276	200	89.637	0
Li <i>et al.</i> (2005)	157.555	60.184	143.53	200	137.92	0

Na Tabela 5.6 pode-se observar que em todos os casos a refinaria produz a máxima quantidade possível de 93#G, dado que este produto é o que tem um valor econômico maior, já o produto 0#D não é muito lucrativo para a refinaria e como consequência em todos os casos a produção de este produto é mantida em zero. Adicionalmente a quantidade de aditivo MTBE usado pela refinaria assim como a produção de C2~C4, 90#G, e -10#D varia conforme o modo operacional da CDU.

5.2 - Caso de estudo 2

Neste caso de estudo é abordada a integração do modelo empírico da CDU com o modelo empírico da unidade de FCC no planejamento da produção de uma refinaria. A refinaria usada neste caso de estudo foi adaptada do trabalho de Zhang e Zhu (2006). Esta refinaria é constituída basicamente por uma unidade de destilação atmosférica (ADU), uma unidade de destilação a vácuo (VDU), uma unidade de coqueamento retardado (DCU), uma unidade de FCC, uma unidade de hidrotratamento de nafta (NHU), uma unidade de hidrotratamento de diesel (DHU) e uma unidade de reforma catalítica (CRU) conforme mostra a Figura 5.2.

Figura 5.2 - Configuração da refinaria usada no caso de estudo 2 (Zhang e Zhu, 2006).

A refinaria tem disponível os crus *Tia Juana Light* (TJL) e *Arabian Heavy* (ARH) como matérias-primas (carga à ADU). A caracterização destes dois crus é apresentada no Apêndice B. Os principais produtos da refinaria são: gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina regular (REG), gasolina *premium* (PRG), gasolina de aviação (JET), óleo diesel (DSL), óleo combustível leve (LFO) e óleo combustível pesado (HFO). A disponibilidade de cada cru é de no máximo 120 kbpd, as restrições na capacidade operacional das unidades de processamento são apresentadas na Tabela 5.7. A demanda e as especificações dos produtos são apresentadas na Tabela 5.8 (alguns destes valores foram adaptados do trabalho de Zhang e Zhu, 2006). Informação adicional respeito às especificações dos produtos pode ser encontrada na norma ASTM D1655 para a gasolina de aviação, norma ASTM D975 para o óleo diesel e norma ASTM D396 para o óleo combustível leve e o óleo combustível pesado.

Tabela 5.7 - Capacidade operacional das unidade de processamento.

	Limite inferior (kbpd)	Limite superior (kbpd)
Capacidade operacional		
ADU	120	200
VDU	75	120
DCU	30	60
CRU	8	50
FCC	50	80
NHU	6	12
DHU	30	50

Tabela 5.8 - Demanda e especificações dos produtos da refinaria.

Produto		Limite inferior	Limite superior
GLP	Demanda (kbpd)	0	100
REG	Demanda (kbpd)	10	30
	Octanagem (OCN = (RON +MON)/2)	85	88
	Teor de enxofre (% em massa)	-	0.05
PRG	Demanda (kbpd)	10	100
	Octanagem (OCN = (RON +MON)/2)	90	-
	Teor de enxofre (% em massa)	-	0.05
JET	Demanda (kbpd)	0	100
	Densidade específica	0.7758	0.8408
	Teor de enxofre (% em massa)	-	0.3
	Ponto de fuligem (mm)	25	-
DSL	Demanda (kbpd)	40	60
	Teor de enxofre (% em massa)	-	0.05
	Índice de cetano	40	-
LFO	Demanda (kbpd)	0	100
	Teor de enxofre (% em massa)	-	1.0
	Viscosidade cinemática a 100 °C (mm ² /s)	-	14.9
HFO	Demanda (kbpd)	0	100
	Viscosidade cinemática a 100 °C (mm ² /s)	-	50

Neste caso de estudo, a unidade de destilação atmosférica e a unidade de FCC foram simuladas usando os modelos empíricos desenvolvidos nos capítulos 3 e 4 respectivamente. Na simulação da unidade de destilação atmosférica foram usadas as mesmas especificações de produtos usadas no caso de estudo 1 (dados apresentados na Tabela 5.1). Similarmente, na simulação da unidade de FCC os limites operacionais da temperatura de reação e da relação catalisador/carga no reator (variáveis operacionais) foram definidos conforme os dados apresentados na Tabela 4.1.

Na simulação da unidade de destilação a vácuo foi adotado uma versão simplificada do modelo empírico desenvolvido no Capítulo 3, assumindo que a temperatura de corte (*TBP cut point*) entre o gasóleo de vácuo (VGO) e o resíduo de vácuo (VRE) tem um valor compreendido entre 1075 e 1125 °F (valor recomendado por Watkins, 1979). A unidade de coqueamento retardado foi simulada através do procedimento descrito por Volk, Wisecarver e Sheppard (2002); este procedimento consiste basicamente em estimar os rendimentos usando um modelo para uma planta piloto (*micro-coker*) e posteriormente fazer uma extrapolação de escala (*scale up*) para estimar os rendimentos na unidade industrial. Este procedimento foi validado por estes autores usando 4 cargas numa unidade industrial, os resultados mostraram que o procedimento é adequado para a simulação do coqueamento retardado em unidades industriais permitindo obter menores erros na estimativa de rendimentos do que utilizando os modelos empíricos anteriormente apresentados por outros autores (Castiglioni, 1983; Gary & Handwerk, 2001). Adicionalmente, na simulação das unidades de hidrotratamento (NHU e DHU), a remoção de enxofre foi considerada constante assim: na unidade de hidrotratamento de nafta (HNU) a remoção de enxofre é de 85% em massa (baseado em Speight & Özüm, 2002) e na unidade de hidrotratamento de diesel (DHU) a remoção de enxofre é de 92.5% em massa (baseado em Speight & Özüm, 2002). Finalmente, a unidade de reforma catalítica foi simulada usando o procedimento proposto por Gary & Handwerk (2001), o índice antidetonante RON do reformado foi fixado em 98.

Os dados dos custos das matérias-primas (crus TJL e ARH) e dos preços dos produtos da refinaria foram adotados como valores médios para o ano 2008 (*Energy Information Administration* (EIA), 2009). Na Tabela 5.9 são apresentados estes dados, assim como o desvio padrão dos custos e preços em relação ao valor médio.

Tabela 5.9 - Custos de matérias-primas e preços dos produtos.

	Preço médio no ano 2008 (US\$/bbl)	Desvio padrão no ano 2008 (US\$/bbl)
Cru		
TJL	95.69	28.39
ARH	89.81	26.92
Produtos		
GLP	96.26	6.47
REG	136.31	30.90
PRG	146.39	30.47
JET	128.08	32.22
DSL	123.29	31.66
LFO	93.46	21.96
HFO	79.77	22.40

Os custos operacionais das unidades de processamento foram considerados apenas como os custos relacionados ao consumo de catalisador (incluindo os aditivos químicos) e de utilidades (água de resfriamento, gás combustível, potencia elétrica e vapor saturado de alta pressão (2068 kPa)). Os custos relacionados ao consumo de utilidades foram estimados como a soma do produto do consumo de cada utilidade (por exemplo, galão de água de resfriamento/barril de cru processado) com o custo unitário da utilidade (por exemplo, US\$/galão de água de resfriamento). O consumo de utilidades para cada unidade de processamento foi adotado de Gary e Handwerk (2001), já o custo unitário de cada utilidade foi estimado usando o procedimento proposto por Ulrich e Vasudevan (2006). Por outro lado, os custos relacionados ao consumo de catalisador e aditivos químicos para cada unidade de processamento foram adotados de Gary e Handwerk (2001). Na Tabela 5.10 são apresentados os custos operacionais para as diferentes unidades de processamento contempladas no caso de estudo 2.

Tabela 5.10 - Custos operacionais para as diferentes unidades de processamento.

Unidade de processamento	Custo operacional (US\$/bbl)
ADU	0.49
VDU	0.31
DCU	1.09
CRU	2.31
FCC	1.79
NHU	0.91
DHU	2.06

O modelo de planejamento da produção foi formulado em base volumétrica, resultando num problema de otimização não linear com 27 graus de liberdade conforme mostra a Tabela 3.11.

Tabela 5.11 - Descrição do modelo para o planejamento da refinaria (caso de estudo 2).

Número total de variáveis	363
Variáveis com apenas limite inferior	328
Variáveis com limite inferior e superior	34
Variáveis com apenas limite superior	0
Número total de restrições de igualdade	336
Número total de restrições de desigualdade	0
Restrições de desigualdade com apenas limite inferior	0
Restrições de desigualdade com limite inferior e superior	0
Restrições de desigualdade com apenas limite superior	0

O problema de otimização foi implementado no sistema de modelagem matemática GAMS (versão 22.9). Para sua solução foram usados 100 pontos de partida (chutes iniciais) randômicos usando o *solver* CONOPT 3 (versão 3.14). Todos os cálculos foram realizados num microcomputador com processador Intel® Core™ 2 Duo @ 3,00 GHz, 4.0 GB de memória RAM e rodando com o sistema operacional Windows Vista™ Business. Foram estudados dois casos: no primeiro caso (max Lucro) a função objetivo foi a maximização do lucro da refinaria, para este caso o *solver* CONOPT 3 resolveu o problema de otimização com sucesso em 96 dos 100 pontos de partida (em 4 dos 100 pontos de partida o *solver* falhou na solução do problema de otimização); foram identificados 4 ótimos locais (OPL1, OPL2,

OPL3 e OPL4) com diferentes valores da função objetivo. O tempo computacional (*CPU time* (s)) médio e o número médio de iterações que levou o *solver* CONOPT 3 para resolver o problema de otimização (com sucesso ou com falha) foram de 0.164 s e 105 respectivamente. No segundo caso (max PRG) a função objetivo foi a maximização da produção da gasolina *premium* (PRG). Para este caso também foram identificados múltiplos ótimos locais.

Na Tabela 5.12 são apresentadas as condições operacionais para algumas das unidades de processo da refinaria considerada no caso de estudo 2. No caso “max PRG” foram reportados os resultados para o ótimo local com maior valor da função objetivo (máxima produção de PRG). Adicionalmente, os resultados referentes à produção e qualidades dos produtos finais são apresentados na Tabela 5.13. Os termos (lo) e (up) indicam se a propriedade (ou índice de propriedade) esta no seu valor mínimo (lo) ou no valor máximo (up) respectivamente.

Tabela 5.12 - Condições operacionais para o caso de estudo 2.

	Função objetivo				
	max lucro (US\$/dia)				max PRG (kbpd)
Ótimos locais	OPL1	OPL2	OPL3	OPL4	
Frequência	59/100	17/100	9/100	11/100	
Diferença relativa no lucro da refinaria (respeito a OPL1)	0.0%	-3.01%	-4.43%	-10.20%	-3.35% (-1.13 US\$/bbl)
Cru	Matérias-primas (kbpd)				
TJL	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00
ARH	80.00	80.00	64.90	63.84	80.00
Total	200.00	200.00	184.90	183.84	200.00
Unidade de processamento	Vazão de carga das unidades de processamento (kbpd)				
ADU	200.00	200.00	184.90	183.84	200.00
VDU	100.98	106.35	96.67	97.14	105.77
DCU	34.23	34.23	30.70	30.00	34.23
CRU	39.17	38.96	38.12	35.97	44.26
FCC	80.00	76.71	80.00	80.00	80.00
NHU	10.98	10.55	12.00	12.00	12.00
DHU	43.25	38.61	45.25	33.10	40.00
Produtos adjacentes	Temperaturas de corte na unidade de destilação atmosférica (° F)				
LN-HN	244.0	244.0	244.0	244.0	244.0
HN-LD	304.0	304.0	304.0	304.0	327.9
LD-HD	530.0	530.0	530.0	584.0	530.0
HD-BR	674.8	645.0	651.4	645.0	648.2
Variável	Conversão na unidade de FCC (% massa)				
X	75.62	76.24	68.54	55.02	76.02

Tabela 5.13 - Produção e propriedade de produtos para o caso de estudo 2.

Produto		Vazão de cada produto (kbpd)				
LPG		28.71	28.10	24.46	19.44	30.06
REG		10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
PRG		70.80	67.64	66.50	37.29	75.86
JET		39.43	39.43	36.52	45.30	35.42
DSL		43.25	40.00	45.25	60.00	40.00
LFO		6.90	18.40	0.00	19.46	5.01
HFO		4.65	0.00	6.46	0.00	4.67
Produto/qualidade		Propriedade de cada produto				
REG	SPG	0.752	0.750	0.752	0.740	0.752
	OCN	86.7	86.5	85.0 (lo)	85.0	87.2
	SUL (% massa)	0.050 (up)	0.050 (up)	0.050 (up)	0.050 (up)	0.050 (up)
PRG	SPG	0.735	0.733	0.741	0.734	0.735
	OCN	90.0 (lo)	90.0 (lo)	90.0 (lo)	90.0 (lo)	90.0 (lo)
	SUL (% massa)	0.050 (up)	0.050 (up)	0.050 (up)	0.050 (up)	0.050 (up)
JET	SPG	0.799	0.799	0.801	0.812	0.803
	SUL (% massa)	0.222	0.222	0.214	0.261	0.242
	SPI	361.34	361.34	363.81	373.42	365.34
DSL	SPG	0.861	0.856	0.872	0.825	0.861
	PPI	29.5	27.4	28.2	31.0	27.6
	CTI	47.4	45.3	43.7	40.0 (lo)	45.7
	SUL (% massa)	0.050 (up)	0.050 (up)	0.050 (up)	0.050 (up)	0.050 (up)
LFO	SPG	0.943	0.967	-	0.949	0.939
	VII	0.189	0.226	-	0.260	0.188
	SUL (% massa)	1.00 (lo)	1.00 (lo)	-	1.00 (lo)	1.00 (lo)
HFO	SPG	1.056	-	1.040	-	1.043
	VII	0.362 (up)	-	0.359	-	0.362 (up)
	SUL (% massa)	2.836	-	2.456	-	2.824

Na Tabela 5.12 pode-se observar como dependendo do ponto de partida, a solução do problema de planejamento da produção pode levar a diferentes ótimos locais com diferentes valores na função objetivo e nas condições operacionais das unidades de processo. Este é um fato típico para problemas de otimização não linear com termos não convexos. Estes termos não convexos podem derivar dos modelos empíricos usados na modelagem das diferentes unidades de processo ou do cálculo das propriedades nos misturadores de carga (termos bilineares ou trilineares de acordo com a propriedade a ser calculada). Não há garantia de que o ótimo local “OPL1” seja o ótimo global do problema de planejamento da produção no caso da maximização do lucro da refinaria. Similarmente, não há garantia que o ótimo local apresentado na Tabela 5.12 para o problema de planejamento da produção no caso da maximização da produção de PRG (gasolina *premium*) seja o ótimo global. Contudo, é possível afirmar que a maximização do lucro da refinaria no modelo de planejamento da produção tem um ganho potencial de 1.13 US\$/bbl ($\approx$ US\$ 82.490.000 por ano) em relação à estratégia de otimização “óbvia”, que seria a maximização da produção do produto de maior valor comercial (neste caso a gasolina *premium*). Adicionalmente, pode-se observar na Tabela 5.12 que em todos os casos a refinaria processa a máxima quantidade disponível do cru *Tia Juana Light* (TJL), enquanto que a quantidade processada do cru *Arabian Heavy* (ARH) varia de acordo com o ótimo local reportado pelo *solver* CONOPT 3.

Finalmente, na Tabela 5.13 pode-se observar como a produção e as propriedades de cada produto variam de acordo como o ótimo local reportado pelo *solver* CONOPT 3 e a função objetivo usada no modelo de planejamento da produção da refinaria. Na Tabela 5.13 também pode-se observar que a produção da gasolina regular (REG) é mantida no seu valor mínimo (10 kbpd) em todos os casos, basicamente por que a maximização da produção da gasolina *premium* restringe a produção de gasolina regular. Por outro lado, em relação às restrições nas propriedades dos produtos, pode-se afirmar que a restrição mais ativa no modelo de planejamento da produção é a de máximo teor de enxofre (% massa) dos produtos. Para a gasolina *premium* (PRG) a restrição de mínima octanagem apresentou-se ativa em todos os casos.

6 - CONCLUSÕES

O foco principal desta dissertação foi a formulação de modelos de processos para o planejamento da produção em refinarias de petróleo, o que permitirá obter resultados mais confiáveis no planejamento da produção e, portanto, melhores resultados econômicos na operação da refinaria. As principais contribuições deste trabalho assim como as recomendações para trabalhos futuros são apresentadas a seguir.

6.1 - Modelo empírico para unidades de destilação

6.1.1 - Contribuições

No Capítulo 3 foi desenvolvido um modelo empírico para unidades de destilação em refinarias de petróleo. Diferente dos modelos empíricos anteriormente desenvolvidos, o modelo empírico desenvolvido neste trabalho usa como variáveis de decisão as temperaturas de corte entre produtos adjacentes, que são variáveis normalmente usadas para controlar a eficiência da separação e as propriedades de produtos na operação das unidades de destilação. A comparação das predições do modelo empírico com simulações usando o HYSYS® permitiu avaliar o desempenho do modelo empírico na simulação de unidades de destilação. Além disto, o efeito das variáveis operacionais que não foram consideradas no modelo empírico pode ser indiretamente considerado usando os fatores *bias*.

6.1.2 - Trabalhos futuros

Nos três casos de estudo usados para a validação do modelo empírico da CDU as temperaturas de corte entre os produtos adjacentes foram mantidas constantes. Seria de grande importância avaliar o modelo empírico com um maior número de casos de estudos incluindo variações nas temperaturas de corte. Por outro lado, na validação do modelo da CDU não foi validada a predição das propriedades dos produtos. Recomenda-se para trabalhos futuros

comparar as predições das propriedades de produtos no possível com dados de planta industrial (se for possível) ou se não com simuladores comerciais como o HYSYS[®] ou PRO/II[®]. No caso das propriedades também pode ser aplicado o conceito dos fatores *bias* para refletir o efeito das variáveis operacionais que não foram consideradas no modelo empírico.

6.2 - Modelo empírico para uma unidade de FCC

6.2.1 - Contribuições

No Capítulo 4 foi desenvolvido um modelo empírico (baseado em correlações polinomiais) para uma unidade de FCC usando um simulador de processos. O modelo proposto mostrou um bom ajuste aos dados simulados assim como uma boa capacidade para reproduzir dados simulados que não foram usados na estimação de parâmetros. Diferentemente do modelo proposto por Gary e Handwerk (2001), este modelo contemplou o efeito direto de algumas variáveis operacionais no rendimento de alguns produtos. No entanto, este modelo é constituído por expressões não lineares mais simples (expressões polinomiais) que as expressões utilizadas no modelo *UltraCat* proposto por Wollaston *et al.* (1975). Do ponto de vista do planejamento da produção os modelos de processo devem ser constituídos por expressões tão simples quanto possível.

6.2.2 - Trabalhos futuros

Na geração dos dados para o desenvolvimento do modelo empírico da unidade de FCC algumas variáveis operacionais (como a temperatura da carga e a temperatura no regenerador) e algumas propriedades da carga (como o teor de nitrogênio e a curva de destilação) foram mantidas constantes (no valor base). Recomenda-se para trabalhos futuros uma análise de sensibilidade das propriedades e rendimentos de produtos com respeito a estas variáveis operacionais e propriedades da carga a fim de identificar se elas têm um efeito apreciável no desempenho econômico da operação da unidade de FCC. Neste caso, estas variáveis

operacionais e propriedades da carga devem ser levadas em conta na formulação do modelo empírico.

6.3 - Planejamento da produção em refinarias de petróleo

6.3.1 - Contribuições

No Capítulo 5 foi abordada a implementação no planejamento da produção do modelo empírico para unidades de destilação (desenvolvido no Capítulo 3) e o modelo empírico para a unidade de FCC (desenvolvido no Capítulo 4). Esta implementação mostrou que os modelos empíricos desenvolvidos neste trabalho são computacionalmente adequados (os problemas de planejamento da produção foram resolvidos pelos *solvers* num tempo adequado ($CPU\ time < 1\ s$)) para o planejamento da produção em refinarias de petróleo. Além disto, os modelos empíricos desenvolvidos neste trabalho superam as limitações dos modelos empíricos previamente desenvolvidos por outros autores.

6.3.2 - Trabalhos futuros

Todos os problemas de planejamento da produção apresentados nos casos de estudos do Capítulo 5 foram formulados como problemas de planejamento da produção para um único período. É recomendável para trabalhos futuros estudar o planejamento multi-período contemplando o estoque de matérias-primas, correntes intermediárias e produtos finais. Por outro lado, como foi mostrado no caso de estudo 2 (Capítulo 5), os modelos de planejamento da produção baseados em modelos não lineares de processo podem levar a problemas de otimização com múltiplos ótimos locais, é recomendável para trabalhos futuros estudar a implementação de algoritmos de otimização global na solução de problemas de planejamento da produção baseados em modelos não lineares de processo. Finalmente, dado que há um lucro potencial que pode atingir até US\$ 82.490.000 por ano no lucro de uma refinaria com capacidade operacional de 200 kbpd, é recomendável aplicar os modelos empíricos para unidades de processos desenvolvidos neste trabalho no planejamento da produção numa refinaria real, com o fim de poder avaliar a aplicabilidade destes modelos em problemas reais.

BIBLIOGRAFIA

Aspen Technology, Inc. (2007). Acesso em 19 de 6 de 2009, disponível em AspenTech Core Product Portfolio : http://www.aspentech.com/brochures/aspen_pims_ao.pdf

Bacon, R., & Tordo, S. (2004). *Crude Oil Prices: Predicting Price Differentials Based on Quality*. Private Sector Development Vice Presidency. Washington: The World Bank.

Castiglioni, B. P. (1983). How to predict coker yield. *Hydrocarbon Processing* , 62 (9), 77-79.

Coser, R. J. (1988). Cut-point calculations in modern DCS. *Hydrocarbon Processing* , 67 (4), 35-37.

Dave, D. J., Dabhiya, M. Z., Satyadev, S., Ganguly, S., & Saraf, D. N. (2003). Online tuning of a steady state crude distillation unit model for real time applications. *Journal of Process Control* , 13 (3), 267-282.

Energy Information Administration (EIA). (2008). Acesso em 20 de 06 de 2009, disponível em International Energy Annual 2006: <http://www.eia.doe.gov/iea/wecbtu.html>

Energy Information Administration (EIA). (2009). Acesso em 23 de November de 2009, disponível em Energy Sources (Petroleum): http://www.eia.doe.gov/oil_gas/petroleum/info_glance/petroleum.html

Erdirik-Dogan, M., & Grossmann, I. E. (2006). A Decomposition Method for the Simultaneous Planning and Scheduling of Single-Stage Continuous Multiproduct Plants. *Industrial and Engineering Chemical Research* , 45 (1), 299-315.

Erdirik-Dogan, M., & Grossmann, I. E. (2008). Simultaneous planning and scheduling of single-stage multi-product continuous plants with parallel lines. *Computers and Chemical Engineering* , 32 (11), 2664-2683.

Fernandes, J. L., Pinheiro, C. I., Oliveira, N. M., Inverno, J., & Ribeiro, F. R. (2008). Model Development and Validation of an Industrial UOP Fluid Catalytic Cracking Unit with a High-Efficiency Regenerator. *Industrial and Engineering Chemistry Research* , 47 (3), 850-866.

- Gary, J. H., & Handwerk, G. E. (2001). *Petroleum Refining Technology and Economics* (4 th ed.). Marcel Dekker, Inc.
- Han, I.-S., Riggs, J. B., & Chung, C.-B. (2004). Modeling and optimization of a fluidized catalytic cracking process under full and partial combustion modes. *Chemical Engineering and Processing* , 43 (8), 1063-1084.
- Hartmann, J. C. (1998). Distinguish between scheduling and planning models. *Hydrocarbon processing* , 77 (7), 93-100.
- Hernández-Barajas, J. R., Vázquez-Román, R., & Félix-Flores, M. (2009). A comprehensive estimation of kinetic parameters in lumped catalytic cracking reaction models. *Fuel* , 88 (1), 169–178.
- Ho, T. C. (2006). Modeling of Reaction Kinetics for Petroleum Fractions. In: C. S. Hsu, & P. R. Robinson, *Practical Advances in Petroleum Processing* (Vol. 2, pp. 205-243). New York: Springer Science.
- Jacob, S. M., Gross, B., & Weekmann, V. W. (1976). A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking. *A.I.Ch.E Journal* , 22 (4), 701-713.
- Kelly, J. D. (2004). Formulating Production Planning Models. *Chemical Engineering Progress* , 100 (1), 43-50.
- Kreipl, S., & Pinedo, M. (2004). Planning and Scheduling in Supply Chains: An Overview of Issues in Practice. *Production and Operations Management* , 13 (1), 77-92.
- Kumar, V., Sharma, A., Chowdhury, I. R., Ganguly, S., & Saraf, D. N. (2001). A crude distillation unit model suitable for online applications. *Fuel Processing Technology* , 73 (1), 1-21.
- Li, J., Wenkai, L., Karimi, I. A., & Srinivasan, R. (2007). Improving the Robustness and Efficiency of Crude Scheduling Algorithms. *A.I.Ch.E. Journal* , 53, 2659–2680.
- Li, W., Hui, C.-W., & Li, A. (2005). Integrating CDU, FCC and product blending models into refinery planning. *Computers and Chemical Engineering* , 29 (9), 2010–2028.

- Maravelias, C. T., & Sung, C. (2008). Integration of Production Planning and Scheduling: Overview, Challenges and Opportunities. *Proceedings Foundations of Computer-Aided Process Operations*, (pp. 13-22). Cambridge, Massachusetts.
- Moro, L. F., Zanin, A. C., & Pinto, J. M. (1998). A planning model for refinery diesel production. *Computers and Chemical Engineering* , 22 (Supplement 1), S1039-S1042.
- Parkash, S. (2003). *Refining Processes Handbook*. Amsterdam: Elsevier.
- Pinto, J. M., Joly, M., & Moro, L. F. (2000). Planning and scheduling models for refinery operations. *Computers and Chemical Engineering* , 24 (9-10), 2259-2276.
- Riazi, M. R. (2005). *Characterization and properties of petroleum fractions*. ASTM International, West Conshohocken.
- Robinson, P. R. (2006). Petroleum Processing Overview. In: C. S. Hsu, & P. R. Robinson, *Practical Advances in Petroleum Processing* (Vol. 1, pp. 1-76). New York: Springer Science.
- Russell, R. A. (1983). A flexible and reliable method solves single-tower and crude-distillation-column problems. *Chemical Engineering* , 90 (21), 53-59.
- Sadeghbeigi, R. (2000). *Fluid Catalytic Cracking Handbook* (2nd ed.). Houston, TX: Gulf Publishing Company.
- Snee, R. D. (1977). Validation of regression models: Methods and examples. *Technometrics* , 19 (4), 415-428.
- Speight, J. G., & Özüm, B. (2002). *Petroleum refining processes*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Trierwiler, L. (2001). Advances in crude oil LP modeling. *2001 NPRA Computer Conference, October 1-3, Dallas, TX* .
- Ulrich, G. D., & Vasudevan, P. T. (2006). How to Estimate Utility Costs. *Chemical engineering* , 113 (4), 66-69.
- Volk, M., Wisecarver, K. D., & Sheppard, C. M. (2002). *Fundamentals of Delayed Coking Joint Industry Project*. Final report, The University of Tulsa, Department of Chemical Engineering, Tulsa (OK).

Watkins, R. (1979). *Petroleum Refinery Distillation* (2nd ed.). Houston,TX: Gulf Publishing Co.

Wollaston, E., Haflin, W., Ford, W., & D'Souza, G. (1975). What influences cat cracking. *Hydrocarbon Processing* , 54 (9), 93-100.

Zhang, J., Zhu, X., & Towler, G. (2001). A Level-by-Level Debottlenecking Approach in Refinery Operation. *Industrial and Engineering Chemical Research* , 40, 1528–1540.

Zhang, N., & Zhu, X. X. (2006). Novel modelling and decomposition strategy for total site optimisation. *Computers and Chemical Engineering* , 30 (5), 765-777.

APÊNDICE A - ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS EM MODELOS POLINÔMIAS

Neste apêndice é apresentado o procedimento para a estimação dos parâmetros dos modelos polinomiais (correlações lineares nos parâmetros) usados no Capítulo 3 (para representar a curva de destilação TBP e a distribuição de propriedades de cada cru) e no Capítulo 4 (para a estimação dos rendimentos e as propriedades dos produtos da unidade de FCC).

O tipo de polinômio usado no Capítulo 3 é apresentado na equação (A.1). No caso da curva de destilação TBP de cada cru foi usado um polinômio de terceira ordem ($m = 3$) e no caso da distribuição de propriedades de cada cru foram usados polinômios de no máximo quarta ordem ($m \leq 4$) de acordo com cada propriedade. Adicionalmente, o tipo de polinômios usados no Capítulo 4 é apresentado na equação (A.2). No caso da estimação dos rendimentos dos produtos foram usados polinômios com no máximo três variáveis independentes ($n \leq 3$) e no caso da estimação das propriedades dos produtos foram usados polinômios com no máximo duas variáveis independentes e não foram considerados termos quadráticos ($\theta_{i,i} = \theta_{i,j} = 0 ; \forall i, \forall j$). Os polinômios apresentados nas equações (A.1) e (A.2) podem ser convertidos na forma padrão apresentada na equação (A.3) mediante o uso de simples transformações de variáveis.

$$y = \theta_0 + \theta_1 \cdot x + \theta_2 \cdot x^2 + \dots + \theta_m \cdot x^m = \sum_{i=0}^m \theta_i \cdot x^i \quad (\text{A.1})$$

$$y = \theta_0 + \sum_{i=1}^n \theta_{i,i} \cdot x_i + \sum_{i=1}^n \theta_{i,i} \cdot x_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \theta_{i,j} \cdot x_i \cdot x_j \quad (\text{A.2})$$

$$y = \theta_0 + \theta_1 \cdot x_1 + \theta_2 \cdot x_2 + \dots + \theta_k \cdot x_k = \theta_0 + \sum_{i=0}^k \theta_i \cdot x_i \quad (\text{A.3})$$

$\theta_i, \theta_{i,i}, \theta_{i,j}$ = parâmetros da correlação

x, x_i, x_j = variáveis independentes

y = variável dependente em cada correlação

Os parâmetros da correlação polinomial apresentada na equação (A.3) podem ser estimados pelo ajuste do polinômio a dados experimentais (caso do Capítulo 3) ou a dados simulados (caso do Capítulo 4). O método de ajuste adotado neste trabalho foi o método dos mínimos quadrados (minimizar a soma dos erros quadráticos médio entre as predições usando a correlação polinomial (A.3) e os dados experimentais ou simulados). A definição da soma dos erros quadráticos médios é apresentada na equação (A.4).

$$\min S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{l=1}^r (y_l^* - y_l)^2 = (Y - X \cdot \boldsymbol{\theta}) \cdot (Y - X \cdot \boldsymbol{\theta}) \quad (\text{A.4})$$

y_l^* = valor da variável dependente y no experimento ou simulação l

y_l = valor calculado da variável dependente y no experimento ou simulação l

Y = vetor de dados experimentais ou simulados para a variável dependente y

X = matriz de variáveis independentes

$\boldsymbol{\theta}$ = vetor de parâmetros

$S(\boldsymbol{\theta})$ = soma do erro quadrático médio

Os valores dos parâmetros θ_i que minimizam a variável $S(\boldsymbol{\theta})$ são definidos pela equação (A.5).

$$\boldsymbol{\theta} = (X'X)^{-1}X'Y \quad (\text{A.5})$$

APÊNDICE C - GRÁFICOS DE PARIDADE PARA A ESTIMAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS PRODUTOS NO MODELO EMPÍRICO PARA A UNIDADE DE FCC.

Neste apêndice são apresentados os gráficos de paridade para a estimação das propriedades dos produtos no modelo empírico da unidade de FCC.

Figura C.1 - Gráfico de paridade para a densidade API e o teor de enxofre da nafta.

Figura C.2 - Gráfico de paridade para o RON e o MON da nafta.

Figura C.3 - Gráfico de paridade para a densidade API e o teor de enxofre do LCO.

Figura C.4- Gráfico de paridade para o índice de cetano (CTI) e o índice do ponto de fluidez (PPI) do LCO.

Figura C.5 - Gráfico de paridade para o índice de viscosidade (VII) do LCO e a densidade API do OD.

Figura C.6 – Gráfico de paridade para o teor de enxofre e o índice de viscosidade do OD.

APÊNDICE D - CARACTERIZAÇÃO DOS CRUS USADOS NO CASO DE ESTUDO 1

A caracterização dos crus usados no caso de estudo 1 (EOCENE e RATAWI) é apresentada na Tabela D.1 e Tabela D.2 respectivamente. Estes dados de caracterização foram obtidos da página web da CHEVRON, os dados estão disponíveis no seguinte link: <http://crudemarketing.chevron.com/home.asp?middleeast> (acesso em 21/09/2009).

Tabela D.1 - Caracterização do cru EOCENE (EOC).

	Whole Crude	Light Naphtha	Medium Naphtha	Heavy Naphtha	Kero	Atm Gas Oil	Light VGO	Heavy VGO	Vacuum Resid	Atm Resid
TBP Temp At Start, °C	Start	10	80	150	200	260	340	450	570	340
TBP Temp At End, °C	End	80	150	200	260	340	450	570	End	End
TBP Temp At Start, °F	Start	55	175	300	400	500	650	850	1050	650
TBP Temp At End, °F	End	175	300	400	500	650	850	1050	End	End
Yield at Start, vol%		0.4	2.7	7.1	12.5	19.1	31.2	50.0	69.4	31.2
Yield at End, vol%		2.7	7.1	12.5	19.1	31.2	50.0	69.4	100.0	100.0
Yield of Cut (wt% of Crude)		1.6	3.5	4.6	5.8	11.3	18.4	19.8	34.7	73.0
Yield of Cut (vol% of Crude)		2.3	4.4	5.4	6.6	12.1	18.8	19.4	30.6	68.8
Gravity, °API	18.7	82.7	56.9	45.5	39.0	29.5	21.5	15.5	1.0	10.1
Specific Gravity	0.9422	0.6607	0.7512	0.7993	0.8299	0.8789	0.9245	0.9626	1.0682	0.9992
Sulfur, wt%	3.97	0.14	0.20	0.24	0.70	2.00	3.33	4.15	6.47	5.05
Mercaptan Sulfur, ppm		509	1633	1890	536	118	46	24		
Nitrogen, ppm	2149			0	0	35	543	1466	5057	2940
Hydrogen, wt%	11.4	16.2	14.9	14.1	13.6	12.9	12.2	11.3	9.3	10.6
Viscosity @ 40 °C (104 °F), cSt	132	0.813	0.940	1.20	1.92	4.56	31.2	245	5.01E+14	9181
Viscosity @ 50 °C (122 °F), cSt	78.6	0.718	0.835	1.07	1.64	3.62	20.4	140	2.02E+11	3900
Viscosity @ 100 °C (212 °F), cSt	13.5	0.445	0.530	0.686	0.916	1.55	4.76	21.1	84100	242
Viscosity @ 135 °C (275 °F), cSt	6.31	0.351	0.423	0.548	0.689	1.04	2.52	9.38	2850	49.9
Freeze Point, °C		-114.000	-98.000	-84.000	-66.000	-34.000				
Freeze Point, °F		-173	-145	-120	-86	-29				
Pour Point, °C	-37	-135	-104	-90	-71	-39	-2	19	100	19
Pour Point, °F	-35	-211	-155	-130	-96	-39	28	66	212	66
Smoke Point, mm (ASTM)			29	24	20	16	13			
Aniline Point, °C		48	49	52	57	62	68	76		
Aniline Point, °F		118	120	126	134	143	155	168		
Total Acid Number, mg KOH/g	0.20	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3		
Cetane Index, ASTM D976				32	44	43				
Diesel Index		97	68	57	52	42	33	26		
Characterization Factor (K Factor)	11.7	12.7	11.8	11.7	11.7	11.5	11.5	11.6	11.4	11.6
Research Octane Number, Clear		84.1	60.0	45.4						
Motor Octane Number, Clear		80.7	59.0							
Paraffins, vol%		87.6	50.6	43.4	39.5	32.0	23.7			
Naphthenes, vol%		12.4	46.6	34.4	33.9	30.8	28.6			
Aromatics, vol%		0.0	2.8	22.2	23.9	23.2	28.1			
Thiophenes, vol%		0.1	0.0	0.0	2.7	14.0	19.6			
Molecular Weight	377	98	117	142	175	220	312	453	821	492
Gross Heating Value, MMBTU/bbl	6.15	4.82	5.32	5.57	5.72	5.92	6.09	6.23	6.51	6.34
Gross Heating Value, kcal/kg	10350	11580	11230	11040	10950	10710	10470	10260	9660	10060
Gross Heating Value, MJ/kg	43.3	48.5	47.0	46.2	45.8	44.8	43.8	42.9	40.4	42.1
Heptane Asphaltenes, wt%	6.4								18.5	8.8
Micro Carbon Residue, wt%	10.2								29.3	13.9
Ramsbottom Carbon, wt%	9.7								27.8	13.2
Vanadium, ppm	56								160	76
Nickel, ppm	21								60	28
Iron, ppm										

Tabela D.2 - Caracterização do cru RATAWI (RAT).

	Whole Crude	Light Naphtha	Medium Naphtha	Heavy Naphtha	Kero	Atm Gas Oil	Light VGO	Heavy VGO	Vacuum Resid	Atm Resid
TBP Temp At Start, °C	Start	10	80	150	200	260	340	450	570	340
TBP Temp At End, °C	End	80	150	200	260	340	450	570	End	End
TBP Temp At Start, °F	Start	55	175	300	400	500	650	850	1050	650
TBP Temp At End, °F	End	175	300	400	500	650	850	1050	End	End
Yield at Start, vol%		1.7	5.6	15.3	21.0	29.2	40.4	57.3	71.5	40.4
Yield at End, vol%		5.6	15.3	21.0	29.2	40.4	57.3	71.5	100.0	100.0
Yield of Cut (wt% of Crude)		2.8	8.0	5.0	7.4	10.6	17.2	15.0	32.9	65.1
Yield of Cut (vol% of Crude)		3.9	9.7	5.8	8.2	11.2	16.9	14.2	28.5	59.6
Gravity, °API	24.5	82.9	57.0	49.3	41.4	33.2	22.1	15.7	3.5	11.2
Specific Gravity	0.9068	0.6601	0.7507	0.7828	0.8182	0.8592	0.9210	0.9615	1.0482	0.9914
Sulfur, wt%	3.88	0.01	0.08	0.33	0.98	2.42	3.50	4.20	6.96	5.41
Mercaptan Sulfur, ppm		274	597	258	72	29	8	0		
Nitrogen, ppm	2066		0	0	1	90	759	1528	5156	3158
Hydrogen, wt%	11.7	16.2	14.3	14.3	13.7	13.0	12.0	11.1	9.2	10.4
Viscosity @ 40 °C (104 °F), cSt	30.5			1.13	1.78	5.87	27.0	272	1.10E+09	4102
Viscosity @ 50 °C (122 °F), cSt	21.5			0.982	1.51	4.40	17.7	143	6.13E+07	1750
Viscosity @ 100 °C (212 °F), cSt	6.19			0.576	0.824	1.59	4.18	17.5	32200	115
Viscosity @ 135 °C (275 °F), cSt	3.52			0.443	0.613	0.996	2.23	7.33	2660	37.9
Freeze Point, °C				-60.000	-38.000	-4.000	27.0			
Freeze Point, °F				-76	-36	25	81			
Pour Point, °C	-23			-68	-41	-6	24	41	40	22
Pour Point, °F	-10			-90	-42	22	76	106	104	72
Smoke Point, mm (ASTM)				28	23	18				
Aniline Point, °C			52	57	61	68	73	78		
Aniline Point, °F			125	135	142	154	164	173		
Total Acid Number, mg KOH/g	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1		
Cetane Index, ASTM D976				43	48	49				
Diesel Index			71	66	59	51	36	27		
Characterization Factor (K Factor)	11.8	12.8	11.8	12.0	11.8	11.8	11.6	11.7	11.5	11.6
Research Octane Number, Clear		68.1	51.0	18.6						
Motor Octane Number, Clear		66.5	48.9							
Paraffins, vol%		85.7	57.7	62.1	46.8	43.5	29.0			
Naphthenes, vol%		14.3	28.6	21.4	32.9	28.2	30.2	30.2		
Aromatics, vol%		0.0	13.7	16.5	20.3	28.3	40.8	38.4		
Thiophenes, vol%										
Molecular Weight	320	102	116	150	177	228	308	456	1080	525
Gross Heating Value, MMBTU/bbl	6.01	4.83	5.32	5.50	5.66	5.83	6.07	6.22	6.44	6.30
Gross Heating Value, kcal/kg	10530	11610	11230	11140	10990	10750	10470	10280	9740	10080
Gross Heating Value, MJ/kg	44.1	48.6	47.0	46.6	46.0	45.0	43.8	43.0	40.8	42.2
Heptane Asphaltenes, wt%	6.1								18.5	9.4
Micro Carbon Residue, wt%	11.3								34.2	17.3
Ramsbottom Carbon, wt%	10.5								32.0	16.2
Vanadium, ppm	47								144	73
Nickel, ppm	22								67	34
Iron, ppm	4								12	6