



TÉCNICO
LISBOA

**Modelo de simulação da unidade de *Hydrocracker* e
criação de estrutura vetorial para o modelo de
programação linear da Galp**

Euridce Raquel da Silva Veneno

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia em Recursos Energéticos

Orientador(es): Doutora Ana Margarida Luís de Sousa
Doutora Ana Rita Duarte Gonçalves da Costa

Júri

Presidente: Prof. Doutora Maria João Correia Colunas Pereira

Orientador: Doutora Ana Margarida Luís de Sousa

Vogal(is): Prof. Doutor Henrique Aníbal Santos de Matos

Julho 2023

Página intencionalmente deixada em branco

Declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.

Página intencionalmente deixada em branco

Resumo

Os modelos de simulação das unidades processuais têm um papel fundamental na otimização do processo de refinação. O âmbito de utilização destes modelos é vasto e inclui a geração de dados relativos ao desempenho das unidades processuais. Estes dados são utilizados pelo modelo de programação linear utilizado no planeamento e otimização da margem de refinação

Uma das unidades processuais com maior impacto na margem de refinação da galp é a unidade de Hydrocracker que processa *vacum gas oil* e craqueia as moléculas pesadas produzindo destilados médios (querosene e gasóleo). Este processo ocorre na presença de hidrogénio e de um catalisador.

O presente trabalho consistiu na construção de um Modelo de Simulação para a unidade de Hydrocracker da Refinaria de Sines adaptado ao próximo ciclo processual com início em março de 2023. Neste ciclo, a unidade irá operar com um novo catalisador que se prevê que irá apresentar um melhor desempenho face ao observado nos anteriores ciclos. O modelo de simulação será desenvolvido com o software de simulação de processos Petro-SIM™. Este modelo permitiu obter uma boa previsão dos rendimentos e das propriedades dos produtos de acordo com as garantias dadas pelo fornecedor do catalisador.

Construiu-se uma estrutura vetorial que permite a implementação dos dados de desempenho da unidade processual, determinados pelo modelo de simulação, no modelo de programação linear da Galp.

Palavras-Chave: Refinaria, hydrocracker, Petro-SIM™, calibração, estrutura vetorial, modelo de programação linear

Página intencionalmente deixada em branco

Abstract

Simulation models for the processual units have a fundamental role in refinery processes optimization. These models have an extensive scope of use, one of them is data generation in relation to the processual unit's performance. These data are used in the linear programming model that is used in the refinery margin planning and optimization.

One of the units with the most impact in Galp's refinery margin is the hydrocracker unit that processes vacuum gas oil and cracks heavy molecules producing middle distillates (kerosene and gasoil). This process happens in the presence of hydrogen and with a catalyst.

In this work a simulation model for the hydrocracker unit present in Sines refinery was made adapted to the new processual cycle that began March 2023. In this cycle, the unit will operate with a new catalyst that will have a better performance when compared to the previous ones. The simulation model was developed using a processes simulation software Petro-SIM™. This model will allow to have a good prevision for yields and properties from the products considering the guarantees given by the catalyst supplier.

A vectorial structure was also made that allows the implementation of the performance data for the unit, calculated by the simulation model, in Galp's linear programming model.

Keywords: Refinery, hydrocracker, Petro-SIM™, calibration, structural vector, linear programming model.

Página intencionalmente deixada em branco

Índice

RESUMO	V
ABSTRACT	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ENQUADRAMENTO SOBRE A REFINAÇÃO DE PETRÓLEO E OS SEUS PROCESSOS	2
2.1. REFINAÇÃO	2
2.2. <i>HYDROCRACKER</i>	3
2.2.1. <i>Reações químicas do HC</i>	4
2.2.2. <i>Conversão e rendimentos</i>	9
2.3. MODELOS UTILIZADOS PARA MODELAR O HYDROCRACKER	9
3. CASO DE ESTUDO - REFINARIA DE SINES.....	12
3.1. PRODUTOS DE ENTRADA.....	16
3.2. PRODUTOS DE SAÍDA	16
3.3. VARIÁVEIS DE OPERAÇÃO.....	16
3.4. CATALISADOR	17
3.5. CONVERSÃO.....	18
4. METODOLOGIA.....	19
4.1. RECOLHA E TRATAMENTO DOS DADOS DE BASE	19
4.2. MODELAÇÃO DA UNIDADE DE <i>HYDROCRACKING</i>	19
4.2.1. <i>Método 1: calibrar para efluente do reator</i>	20
4.2.2. <i>Método 2: calibrar para produtos</i>	20
4.3. CARATERIZAÇÃO DA CARGA.....	21
4.4. MODELAÇÃO DAS REAÇÕES	24
5. MODELAÇÃO DA UNIDADE DE <i>HYDROCRACKING</i>	25
5.1. COMPOSIÇÃO DOS DADOS DO <i>INPUT</i>	26
5.2. CALIBRAÇÃO DO MODELO.....	27
5.3. MODO DE PREVISÃO.....	28
5.4. RESULTADOS	28
5.4.1. <i>Verificação do método 2 de calibração</i>	28
5.4.2. <i>Método 1 de calibração</i>	30
5.4.3. <i>Método 2 de calibração</i>	31
6. ANÁLISE DO IMPACTO DE CADA UMA DAS VARIÁVEIS	34
6.1. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	34
6.1.1. <i>Variação da densidade da carga</i>	34
6.1.2. <i>Variação no teor de enxofre da carga</i>	35
6.1.3. <i>Variação no teor de azoto da carga</i>	36
6.1.4. <i>Variação no MABP da carga</i>	37
6.1.5. <i>Variação no caudal de alimentação</i>	37

6.2. ESTRUTURA VETORIAL	38
7. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS	41
REFERÊNCIAS.....	43
ANEXO I – DIAGRAMA GERAL DO PROCESSO DA REFINARIA DE SINES.....	2
ANEXO II – COMPOSIÇÃO DA CARGA CONSIDERADA NA PROPOSTA DO NOVO CATALISADOR 3	
ANEXO III – CONVERSÃO E RENDIMENTOS DOS PRODUTOS CONSIDERADOS NA PROPOSTA DO NOVO CATALISADOR	4
ANEXO IV – CONFIGURAÇÃO DA UNIDADE NO MODELO DE SIMULAÇÃO DO <i>HYDROCRACKER</i> 5	

Índice de figuras

Figura 1 - O processo de destilação (1).....	2
Figura 2 Esquema do hydrocracker.....	4
Figura 3 Classes típicas de moléculas presentes nos hidrocarbonetos (4) (6)	5
Figura 4 Reação de hidrodometalização	6
Figura 5 Reação de saturação de olefinas	6
Figura 6 Reação de HDS	7
Figura 7 Reação de HDN	7
Figura 8 Reação de HDA	8
Figura 9 Reação de HDO	8
Figura 10 Reação de cracking.....	8
Figura 11 Sistema Refinador da Galp (10)	13
Figura 12 Esquema representativo da unidade de HC	14
Figura 13 Modos de funcionamento do Petro-Sim™.....	20
Figura 14 Esquema das 3 etapas da calibração do modelo (15)	21
Figura 15 Configuração do modelo processual da unidade HC	25
Figura 16 Esquema do separador calibration input do workbook construído	27
Figura 17 Impacto da variação da densidade da carga nos rendimentos em nafta, queroseno e gasóleo	35
Figura 18 Impacto da variação da densidade da carga nas densidades da nafta, queroseno e gasóleo	35
Figura 19 Impacto do teor em enxofre do VGO nos rendimentos em nafta, queroseno e gasóleo	36
Figura 20 Impacto do teor em azoto do VGO nos rendimentos em nafta, queroseno e gasóleo	37
Figura 21 Impacto do MABP do VGO nos rendimentos em nafta, queroseno e gasóleo	37
Figura 22 Impacto da variação do caudal de VGO nos rendimentos em nafta, queroseno e gasóleo	38
Figura 23 Diagrama geral de processo da Refinaria de Sines ^[9]	2
Figura 24 Configuração da unidade no modelo de simulação do Hydrocracker	5
Figura 25 Configuração 2 da unidade no modelo de simulação do Hydrocracker.....	5
Figura 26 Configuração 3 da unidade no modelo de simulação do Hydrocracker.....	6

Índice de tabelas

Tabela 1 Catalisadores bifuncionais e o respetivo potencial para cada reação (2).....	9
Tabela 2 Exemplo da caracterização por número de Bromo	22
Tabela 3 Exemplo da caracterização por número de Bromo	23
Tabela 4 Rendimentos reais e obtidos após calibração nas duas versões para o dia 04/10/2022.....	29
Tabela 5 Rendimentos reais e obtidos após calibração nas duas versões para o dia 11/10/2022.....	29
Tabela 6 Rendimentos reais e obtidos após calibração nas duas versões para o dia 18/10/2022.....	29
Tabela 7 Comparação entre os rendimentos de design e previstos com a calibração de design na versão 7.1.....	30
Tabela 8 Comparação entre as propriedades dos destilados de design e as previstas pelo modelo na versão 7.1	31
Tabela 9 Comparação entre os rendimentos de design e previstos com a calibração de design na versão 7.3.....	32
Tabela 10 Comparação entre as propriedades de design e as previstas pelo modelo na versão 7.3	32
Tabela 12 vetores e deltas selecionados para a construção da estrutura vetorial	38
Tabela 13 Comparação entre os rendimentos de design e previstos com o modelo linear ...	39
Tabela 14 Comparação entre as propriedades de design e as previstas pelo modelo linear	40
Tabela 15 Composição da carga considerada na proposta do novo catalisador.....	3
Tabela 16 Conversão e Rendimentos dos produtos considerados na proposta do novo catalisador.....	4

Índice de acrónimos

BPD Barris por dia

Ca Fração aromática (Ca)

CAT Temperatura media do catalisador

CLG Chevron Lummus Global

Cn Fração nafténica

CN Número de Carbono

Cp Fração parafínica

FCC Fluid Catalytic Cracker

FG Fuel Gas

HC *Hydrocracker*

HC Hidrocraqueamento

HDM Hdodesmetalização

HDN Hidrodesnitritificação

HDO Hidrodesoxigenação

HDS Hidrodessulfuração

I.C. Índice de Cetano

I.O. Índice de Octano

KBC *KBC Advanced Technologies*

Kbpd *Thousand Barrels of Oil Per Day*

LPU *Linear Programming Utility*

MHC *Mild Hydrocracker*

MRL Modelo de Representação Linear

PP *Platforming*

PS PetroSim™

RAT Resíduo atmosférico

RV Resíduo de Vácuo

UCO *Unconverted oil*

VGO *Vacuum Gasoil*

WABT *Weight average boiling point*

1. Introdução

A competitividade dos mercados é um fator que está em crescimento constante, assim é de enorme importância a utilização de ferramentas que permitam otimizar ao máximo os ganhos das empresas. No caso particular da Galp, uma empresa na indústria petrolífera, onde a matéria-prima (o crude) pode apresentar características variadas, a criação de modelos de simulação exatos que permitam a previsão dos rendimentos e das propriedades dos produtos tem um papel crucial na otimização dos processos de refinação e na margem do processo de refinação.

A unidade de *Hydrocracker* da refinaria de Sines tem como principal função produzir, a partir de *vacuum gas oil* (VGO), destilados médios – querosene e gasóleo. Sendo os destilados médios um dos produtos mais valiosos produzidos na refinaria, é de enorme importância a existência de um modelo de simulação rigoroso para esta unidade, que permita prever o rendimento e as propriedades destes produtos.

O presente trabalho foi realizado no âmbito da Dissertação de Mestrado em Engenharia em Recursos Energéticos.

O trabalho centrou-se na construção de um modelo de simulação rigoroso para a unidade de *Hydrocracker* da refinaria de Sines, antecedido de um estudo aprofundado sobre a finalidade e funcionamento desta unidade, com uma pequena introdução à indústria da refinação de petróleo.

Após a construção do modelo de simulação, foi feita a construção de uma estrutura vetorial, de modo a linearizar a informação complexa dos modelos, para que possa ser introduzida no Modelo de Programação Linear da Galp, que é a ferramenta que permite otimizar a margem de refinação. É crucial garantir que os resultados do modelo de simulação são adaptados a uma estrutura vetorial que forneça informação exata no programa linear, uma vez que é este que seleciona os crudes a processar, define o processamento mensal e a médio prazo e assegura a maximização da margem de refinação.

Após esta introdução, que se encontra no Capítulo 1, é apresentado no Capítulo 2 um breve enquadramento sobre a refinação de petróleo e os seus processos. Neste capítulo apresenta-se um pequeno resumo do que é a unidade de *hydrocracker*, referindo os seus principais objetivos, as características e funcionamento deste tipo de unidade. No capítulo 3 apresenta-se a metodologia para a elaboração deste trabalho, descreve-se o caso de estudo - refinaria de Sines da Galp - e apresenta-se as propriedades de alimentação e dos produtos e as variáveis operatórias mais importantes da unidade de *hydrocracker* da refinaria de Sines. O Capítulo 4 descreve como foi construído o Modelo de Simulação, apresentando os principais resultados e conclusões. No capítulo 5 apresenta-se uma Análise de Sensibilidade realizada ao modelo construído, estudando o impacto que as principais variáveis do processo têm na unidade. Neste capítulo apresenta-se também a parte final do trabalho que consistiu na construção de uma estrutura vetorial, contendo informação do modelo de simulação. A construção da estrutura vetorial tem o objetivo alimentar o Modelo de Programação Linear da Galp. Por fim, no último capítulo são apresentadas as conclusões finais do trabalho.

2. Enquadramento sobre a refinação de petróleo e os seus processos

2.1. Refinação

A refinação de petróleo é uma das mais importantes e desafiadoras indústrias existentes. O petróleo bruto é composto por diversos tipos de hidrocarbonetos. A refinação do petróleo é um processo que tira partido dos diferentes pesos, volatilidades e temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos para os separar, dando origem a produtos intermédios e finais. (1), (2)

Na Figura 1 sistematiza-se a separação típica de uma coluna de destilação.



Figura 1 - O processo de destilação (1)

Os estágios de refinação podem ser, normalmente, divididos em quatro:

- Separação física dos vários tipos de hidrocarbonetos através da destilação (figura 1);
- Purificação de produtos intermédios em unidades de pré-tratamento;
- Processamento químico das frações de menor valor em produtos mais leves;
- Tratamento e mistura de produtos intermédios por remoção de elementos e compostos indesejáveis para integração em produtos finais.

O ponto de partida do processo de refinação do petróleo é a destilação atmosférica. As frações obtidas na destilação sofrem diversos tratamentos até aos produtos finais serem obtidos.

As refinarias podem geralmente ser divididas em duas categorias principais, as refinarias simples de *hydroskimming*, que executam principalmente o processo de destilação, e as refinarias complexas, que desenvolvem duas funções adicionais: conversão das frações de hidrocarbonetos produzidas no

processo de destilação do crude noutros produtos e o tratamento de produtos intermédios para se obterem produtos de maior valor. (1), (3)

A configuração das refinarias complexas é orientada para a maximização, quer da produção de gasolina (*cracking* catalítico), quer de produtos destilados médios (*hydrocracking*). Além disso, estas refinarias utilizam várias capacidades secundárias de processamento para a beneficiação dos resíduos de vácuo. (1)

As refinarias configuradas para possuírem uma grande capacidade de conversão e dessulfuração conseguem obter rendimentos mais elevados nos produtos refinados de maior valor, já que processam crudes mais pesados e com maior acidez do que as refinarias com capacidade inferior de conversão e dessulfuração. A complexidade de uma refinaria refere-se, portanto, à respetiva capacidade de processar matéria-prima, como crudes mais pesados e com maior teor de enxofre, em produtos com valor acrescentado. (1)

2.2. **Hydrocracker**

A unidade de *Hydrocracker* (HC) é utilizada para converter, através do uso de catalisadores e de hidrogénio, *vacuum gas oil* (VGO) proveniente das destilações de vácuo ou de importação. A unidade converte este produto menos nobre (VGO) em produtos mais valiosos e com boas características. Destes produtos destacam-se os destilados médios (querosene e gasóleo) - querosene/jet fuel altos pontos de inflamação¹ e gasóleo com um alto índice de cetano (I.C)². O produto mais pesado denominado *unconverted oil* (UCO) é rico em hidrogénio e usado como carga a unidade de *Fluid Catalytic Cracker* (FCC). (4), (5)

Na Figura 2 apresenta-se a representação esquemática de um hydrocracker.

¹ Ponto de inflamação: Temperatura mínima à qual um produto petrolífero tem de ser aquecido para que os vapores emitidos se inflamem, em presença duma chama e sob condições normalizada. (3)

² (I.C) indica a qualidade de ignição de um combustível. Quanto mais elevado, mais rápida é a ignição. É tanto mais alto quanto mais alto for o teor em hidrocarbonetos parafínicos e mais baixo o de hidrocarbonetos aromáticos. Os hidrocarbonetos normalmente usados como referência são o alfa metil naftaleno: I.C =0 e o N-hexadecano: I.C =100. (3)

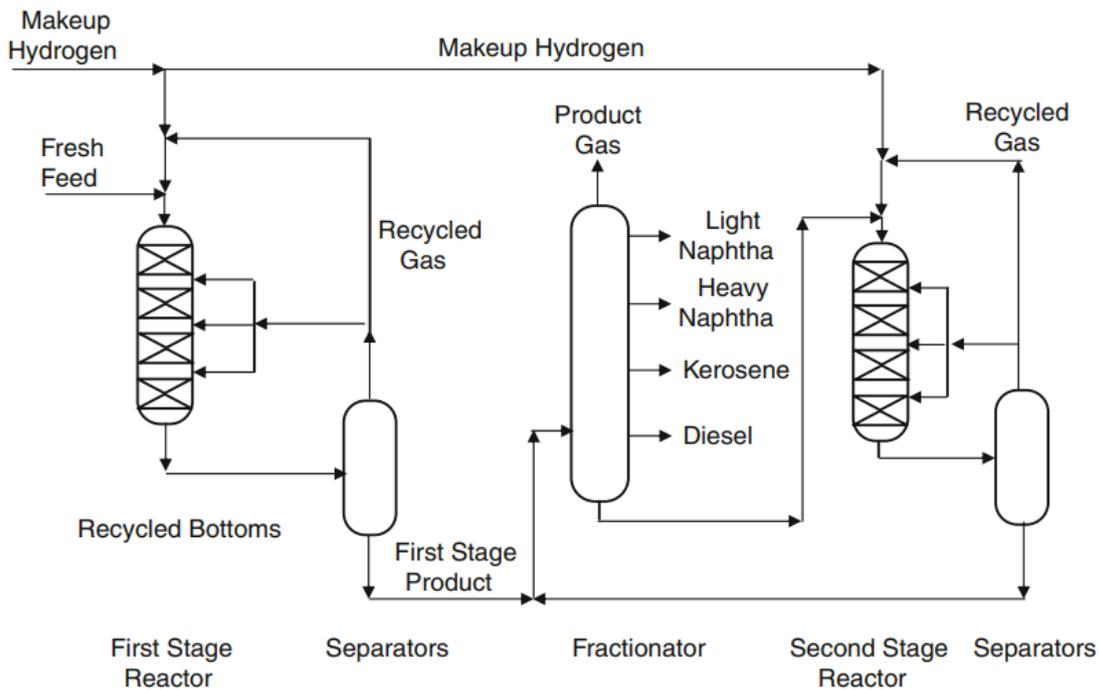


Figura 2 Esquema do hydrocracker

A conversão na unidade é feita, basicamente, através de um processo catalítico em que as moléculas maiores de hidrocarbonetos são partidas em moléculas menores e saturadas com hidrogénio. Neste processo são eliminados enxofre e azoto. Outros produtos secundários são gás do petróleo liquefeito (LPG) e naftas (leve e pesada).

2.2.1. Reações químicas do HC

O principal objetivo desta unidade é a produção de destilados médios. O Gasóleo (Diesel) um derivado do crude, composto por átomos de carbono, hidrogénio e, em baixas concentrações, por átomos de enxofre e azoto. Este é um produto pouco inflamável, medianamente tóxico, pouco volátil, límpido, isento de material em suspensão e com um odor forte e característico. É a fração de hidrocarbonetos que destila, tipicamente, na gama de 220 e 370°C, enquanto o querosene destila a temperaturas mais baixas, 160 a 220°C. (4), (6)

O gasóleo e o querosene são formados por hidrocarbonetos, que podem ser classificados de acordo com o tipo de ligação C-C que estabelecem. Os grupos com maior importância são as parafinas, os naftenos e os aromáticos. A composição típica do gasóleo é $C_{12}H_{23}$, podendo ir de $C_{10}H_{20}$ a $C_{15}H_{28}$. (4), (6)

Na figura 3 estão representadas as classes típicas de moléculas presentes nos hidrocarbonetos.

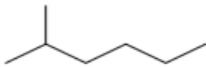
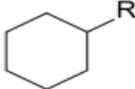
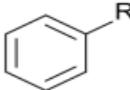
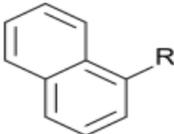
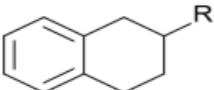
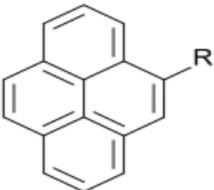
Classe	Exemplo
N-Parafinas	
Iso-Parafinas	
Olefinas (Mono)	
Naftenos	
Aromáticos (Mono)	
Aromáticos (Di)	
Aromáticos/Naftenos	
Aromáticos (Poli)	

Figura 3 Classes típicas de moléculas presentes nos hidrocarbonetos (4) (6)

A produção de gasóleo é conseguida nos reatores, onde se dão mudanças na estrutura molecular dos compostos parafínicos e aromáticos existentes na carga.

Alguns contaminantes da carga têm de ser removidos, para isso existe uma zona de hidrotratamento que são os primeiros três leitos do reator de 1^o estágio. Nesta zona as reações primárias a acontecer são HDM, HDS e HDN e a saturação de olefinas e aromáticos. Todas estas reações são exotérmicas.

A seguir estão as principais reações que ocorrem na unidade de HC, bem como uma breve descrição.

2.2.1.1. Hidrodesmetalização (HDM)

Esta reação é responsável pela remoção de metais que são agentes de desativação dos catalisadores.

Na Figura 4 está o exemplo de molécula com metais associados.

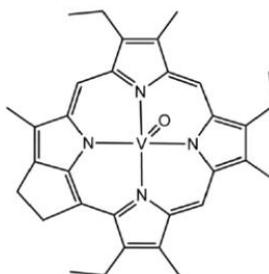


Figura 4 Reação de hidrodesmetalização

2.2.1.2. Saturação de Olefinas

As olefinas são compostos insaturados muito reativos, com estrutura semelhante às parafinas, mas que tem uma (mono) ou mais ligações duplas. Estas não ocorrem naturalmente no crude, são formadas durante o *cracking* na ausência de H_2 ou podem ser compostos intermediários das reações de HC/HT. Como têm uma alta reatividade com o ambiente típico de um reator de HC (elevada pressão parcial de hidrogênio), são saturadas antes de saírem do efluente do reator. (4)

A saturação de olefinas traduz-se, essencialmente, pela quebra das ligações duplas na presença de H_2 , sendo representada esquematicamente na Figura 5. É uma das reações mais rápidas que ocorrem no reator.



Figura 5 Reação de saturação de olefinas

2.2.1.3. Hidrodessulfurização (HDS)

O enxofre converte-se em H_2S , na presença de hidrogênio, o que pode ser um veneno para alguns catalisadores e/ou pode influenciar a durabilidade dos equipamentos, logo é de extrema importância remover a quase totalidade de enxofre presente na carga. (4)

Esta reações tem como objetivo a remoção do enxofre na presença de H_2 . Este enxofre está concentrado nas frações mais pesada e para ser removido é convertido em H_2S . Este gás sulfídrico é removido do efluente do reator, o que dá origem a produtos quase isentos em H_2S .

Na Figura 6 está representada a reação de hidrodessulfurização.

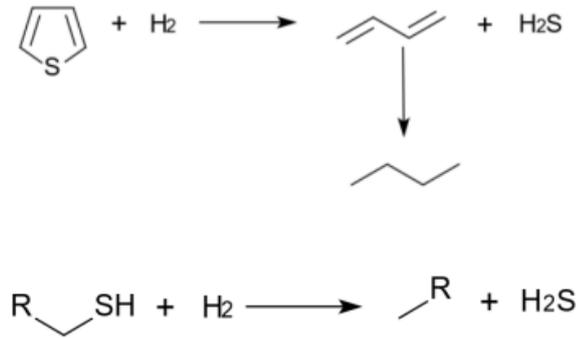


Figura 6 Reação de HDS

2.2.1.4. Hidrodesnitificação (HDN)

O azoto converte-se em amoníaco, na presença de hidrogénio, o que diminui a atividade do catalisador de *cracking*, logo é de evitar em excesso. Tem algum interesse quando se pretende reduzir a atividade catalítica. Este azoto pode também ser prejudicial para o ambiente na queima de combustível e para alguns equipamentos. Tal como o enxofre, o azoto existe naturalmente no crude e encontra-se nas frações mais pesadas. Esta reação remove azoto dos compostos e forma hidrocarbonetos e NH_3 , como representado na Figura 7.

Esta reação, em comparação com a reação de HDS, necessita de mais H_2 e liberta mais calor, pois para retirar o azoto de um composto é necessário a saturação prévia do mesmo. (4)

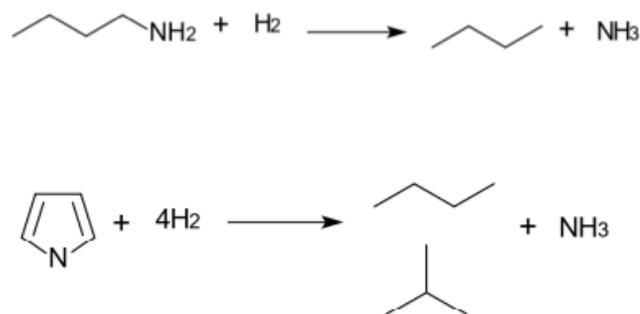


Figura 7 Reação de HDN

2.2.1.5. Saturação de aromáticos

Os compostos aromáticos são altamente insaturados, logo na unidade são geralmente saturados, formando naftenos, como se representa na Figura 8. Esta saturação dá-se através da quebra das ligações duplas na presença de H_2 . (4)

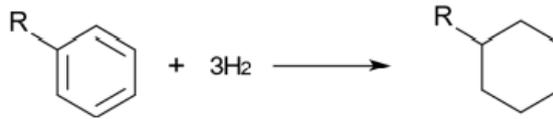


Figura 8 Reação de HDA

2.2.1.6. Hidrodesoxigenação (HDO)

O oxigênio, ao existir na carga, converte-se em H₂O, sendo a reação apresentada esquematicamente na Figura 9. (4)

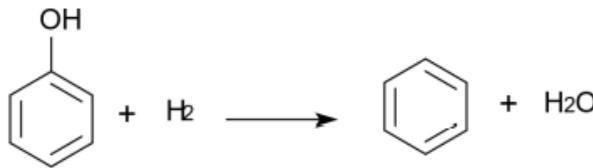


Figura 9 Reação de HDO

2.2.1.7. Craqueamento (Cracking)

Nos últimos três leitos do reator de 1º estágio dá-se o *cracking* catalítico, dando origem a gasóleo já sem impurezas. Este *cracking* é descrito como a quebra das moléculas na presença de H₂. (4) Na Figura 10 está representado a reação.

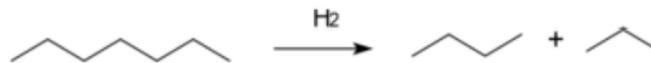


Figura 10 Reação de cracking

Nestas unidades de cracking são utilizados catalisadores. Este material tem como principal função de acelerar a reação química. Os componentes existentes na carga podem levar a uma diminuição da capacidade do catalisador de promover as reações pretendidas.

Os catalisadores presentes na unidade de *hydrocracking* é bifuncional, ou seja, contém dois centros ativos, um metálico e outro ácido. O centro metálico promove a hidrogenação que garante, como referido anteriormente, a remoção de impurezas tais como enxofre, nitrogénio e metais. O centro ácido promove a isomerização e o craqueamento. (2)

A razão entre a função de craqueamento e de hidrogenação pode ser ajustada para otimizar a atividade e seletividade, ou seja, se se desejar uma produção em destilados médios significa que a razão metal/ácido é elevada. Contrariamente quando a razão é menor produz-se mais gasolina. Para manipular e ajustar é necessário ter em conta o catalisador utilizado e a respetiva eficácia nos processos de craqueamento e hidrogenação. (2)

Na tabela 1 encontram-se diferentes catalisadores bifuncionais e o seu potencial par cada reação.

Tabela 1 Catalisadores bifuncionais e o respetivo potencial para cada reação (2)

Hidrogenação	Co/Mi +	Ni/Mo ++	Ni/W +++	Pt(Pd) ++++
Craqueamento	Al ₂ O ₃ +	Al ₂ O ₃ -Hal ++	SiO ₃ -Al ₂ O ₃ +++	Zeólito ++++

Ao longo do tempo o catalisador sofre *foulling*, este processo é gradual e consiste na deposição de compostos de carbono (coque). Isto leva a desativação do catalisador, contudo pode ser revertido através da combustão do coque com ar. Por outro lado, há a deposição de metais (Pb, Fe, As, P, Na, Ca) e compostos organometálicos provenientes da carga que impedem o acesso aos centros ativos. Contrariamente a deposição de coque não é possível inverter esta situação.

Normalmente, o catalisador perde a sua atividade e terá de ser trocado em ciclos de dois anos.

2.2.2. Conversão e rendimentos

A conversão bruta de uma unidade é a percentagem de carga que foi convertida (todos os produtos exceto o UCO) e pode ser calculada através da Eq. (1):

$$\text{Conversão bruta} = \frac{\text{Carga-UCO}}{\text{Carga}} \times 100 \quad (1)$$

Nesta fórmula carga e UCO representam os caudais das respetivas correntes.

Já o rendimento de um produto pode ser definido como a percentagem desse produto, relativamente a carga e pode ser calculado através da Eq. (2):

$$\text{Rendimento } i = \frac{\text{Produto } i}{\text{Carga}} \times 100 \quad (1)$$

Sendo produto e carga os caudais das respetivas correntes.

Seletividade é a percentagem de produto desejado, tendo em conta a carga que foi convertida. Pode ser calculada através da Eq. (3):

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Produto } i}{\text{Carga-UCO}} \times 100 \quad (3)$$

2.3. Modelos utilizados para modelar o hydrocracker

Devido a competitividade e dinamismo do mercado é de enorme importância a implementação de modelos para se atingir um desempenho ótimo. Os modelos de simulação desempenham um papel fundamental na compreensão e análise de sistemas complexos como a indústria de refinação. Eles oferecem uma representação simplificada e computacionalmente viável, permitindo a investigação de fenómenos e processos que seriam difíceis ou impossíveis de serem estudados diretamente na realidade. O estudo dos processos de refinação utilizando modelos permite um aumento considerável economicamente, uma vez que permite analisar melhorias no design e na operação da refinaria.

Estes modelos são utilizados para criar refinarias, melhorar o funcionamento de refinarias já existentes, tomar decisões em relação a compra de crudes e otimizar o planejamento da produção da refinaria.

Além dos modelos de simulação, outros tipos de modelos também são amplamente utilizados. O modelo cinético tem sido amplamente explorados para simular o comportamento do reator do *hydrocracker*. Um dos modelos estudados é o modelo cinético heterogêneo considerando as reações químicas, transferências de massa e de calor, para prever a conversão de hidrocarbonetos e a formação de produtos desejados e indesejados. Para a criação deste modelo foi utilizado a técnica de agrupamento discreto, de forma a reduzir a complexidade computacional e simplificar os modelos matemáticos por trás do reator do HC. Esta técnica envolve a agregação de diferentes espécies químicas em categorias com propriedades físico-químicas semelhante. Assim, em vez de modelar cada espécie individualmente, elas são combinadas em agrupamentos que representam medias das propriedades dessas espécies dentro do grupo, o que permite uma representação mais compacta do sistema de reação do HC e, assim, facilita a análise e otimização do mesmo. No entanto, esta técnica leva a uma perda de informação sobre o comportamento das espécies individualmente. Logo é necessário um cuidado na escolha adequada dos agrupamentos. (7)

Um do principal software utilizado para criação de modelos de simulação é o Aspen HYSIS, desenvolvido pela AspenTech. (8)

O Aspen HYSIS permite a construção de modelos detalhados e precisos de unidades de HC, levando em consideração os reatores, separadores, trocadores de calor, correntes de alimentação e produtos, bem como os catalisadores e os parâmetros operacionais específicos do processo. Com essa modelagem detalhada, é possível simular e prever o comportamento da unidade em diferentes condições operatórias, fornecendo informações valiosas para otimização e tomada de decisões. O software Aspen HYSIS possui uma ampla biblioteca de componentes químicos e modelos termodinâmicos para representar com precisão a composição e as propriedades das correntes de alimentação e produtos. Além disso, ele também oferece a capacidade de incorporar modelos cinéticos personalizados para descrever as reações químicas específicas do *hydrocracking*. Uma das vantagens do uso do Aspen HYSIS é a sua interface amigável e intuitiva, que facilita a construção e manipulação dos modelos. Ele também oferece recursos avançados, como a otimização de processos, permitindo a busca automática das melhores condições operacionais para maximizar a eficiência e a rentabilidade da unidade de *hydrocracking*. (9)

Além disso, o Aspen HYSIS possui capacidades de análise e visualização de dados, permitindo a interpretação e a apresentação dos resultados de forma clara e compreensível. Essas capacidades auxiliam na compreensão do comportamento da unidade, na identificação de gargalos e oportunidades de melhoria, e na validação dos modelos com dados reais de operação.

Outro dos principais softwares utilizados é o Petro-SIM™, desenvolvido pela KBC. Este software desenvolve modelos não lineares detalhados e representativos da refinaria e é utilizado para processos de *upstream*, *midstream*, *downstream* e processos petroquímicos. (10)

A tecnologia do Petro-SIM™ é uma ferramenta preditiva e analítica eficaz que fornece maneiras fáceis e eficientes de configurar a simulação através das opções de configuração existentes. (11)

O Petro-SIM™ é o primeiro simulador de processo que permite executar um modelo estacionário em diferentes pontos no tempo usando vários conjuntos de dados de entrada dependentes do tempo. Desta forma podem ocorrer processos de verificação de desvios dentro de uma única simulação. (10)

Existem muitos trabalhos feitos com a utilização deste software como ferramenta para uma simulação dinâmica e controle avançado, que desempenham um papel essencial na operação eficiente e segura de uma unidade de HC. Por meio da simulação dinâmica, é possível modelar o comportamento transiente da unidade, considerando perturbações na alimentação, mudanças repentinas de carga e outras condições não estacionárias. Ao integrar o Petro-SIM™ com algoritmos de controle avançado, é possível desenvolver estratégias de controle para otimizar o desempenho da unidade. Essas estratégias podem abranger desde o controle de temperatura, pressão até o controle do sistema de alimentação. Assim, o uso do Petro-SIM™ permite simular e analisar diferentes cenários operacionais, avaliar o impacto de mudanças nas condições de processo e identificar melhorias para maximizar a conversão, minimizar a formação de subprodutos e garantir a eficiência geral da unidade. (6)

O Petro-SIM™ fornece ainda uma extensa integração com o Microsoft Excel, que facilita a transferência de dados (workbook). Esta funcionalidade permite configurar dados de entrada para uma simulação à medida que se verifica o conjunto de resultados da mesma o que permite comparar os diferentes casos. A necessidade de detetar e avaliar informações nas empresas está a aumentar consideravelmente, devido a leis, padrões e diretrizes mais restritas, mas também pelo facto de as empresas quererem ter acesso a informações que potenciem e aumentem a eficiência. O Microsoft Excel é frequentemente usado para o efeito devido à simplicidade na recolha e análise de dados e processamento dos mesmos. (11)

A integração do Microsoft Excel surge então criando uma integração rápida e fácil.

Este software permite, ainda, a criação de modelos de simulação em tempo real. Isto permite o monitoramento contínuo da unidade, possibilitando a deteção rápida de desvios e implementação de ações corretivas para garantir uma operação estável e eficiente. A combinação de modelos de simulação em tempo real e o software Petro-SIM™ oferece uma abordagem robusta para a otimização da operação do HC, contribuindo para a maximização do desempenho do processo. Estes modelos em tempo real podem ser parametrizados e desenvolvidos de modo a serem utilizados para prever o comportamento do processo numa digital twin, transmitindo os valores para uma dashboard. Assim o modelo virtual acompanha e reflete a dinâmica da unidade em tempo real, levando a uma simulação mais precisa. Para isso é necessário ter os parâmetros necessários para o modelo em tempo real. (12)

3. Caso de estudo - Refinaria de Sines

A refinaria de Sines é uma refinaria complexa, do tipo *hydrocracking*. Esta refinaria iniciou o seu processamento em 1978 e tem atualmente uma capacidade de destilação de aproximadamente 220 kbpd. (13) É também uma das maiores refinarias da Península Ibérica, tendo uma localização privilegiada tanto para aprovisionamento do crude, como para a exportação de produtos, já que se encontra estrategicamente colocada perto do Porto de Sines, na mais movimentada rota mundial de petroleiros.

A refinaria compreende 34 unidades processuais divididas pelas seguintes instalações: fabricação I, fabricação II, fabricação III, fábrica de utilidades, central de cogeração, entre outras unidades.

Nestas unidades estão incluídas uma destilação atmosférica e duas destilações de vácuo – responsáveis pela separação física inicial do petróleo bruto nas suas frações de gases, nafta, petróleo, gasóleo, resíduo atmosférico, *vacuum gas oil* e resíduo de vácuo – que são complementadas por duas unidades de dessulfuração de gasóleo (HD e HG). Na unidade platforming (PP), melhora-se o índice de octano da gasolina com produção simultânea de hidrogénio. Como suporte e complemento de todas estas unidades principais de produção, existem na refinaria de Sines diversas unidades de fracionamento, de merox³ e de tratamento de gases, bem como unidades de tratamento para remoção de enxofre, que permitem assegurar a minimização dos impactes ambientais e que os produtos cumprem as especificações exigidas pelos mercados a que se destinam. A refinaria de Sines possui também unidades de conversão – como a unidade de *fluid catalytic cracking* (FCC), a unidade de *hydrocracking* (HC) e a unidade *mild hydrocracker* (MHC) onde são produzidos produtos mais leves e “limpos”. O FCC é complementado pela unidade de dessulfuração de gasolina (HT). Existe, também, uma central de geração, está em funcionamento desde outubro de 2009 e tem como objetivo produzir vapor e energia elétrica para a refinaria e para a rede elétrica. (14)

No Anexo I é possível consultar o diagrama geral simplificado da Refinaria de Sines.

Na Figura 11 está representado, de forma simplificada, o sistema refinador da Galp. Figura 11 Sistema Refinador da Galp.

³ O composto de enxofre predominante nos produtos da refinaria que normalmente têm um cheiro desagradável são chamados de mercaptano. Este composto é corrosivo e perturba a estabilidade do combustível. Para remover este mercaptano é feito uma oxidação, sendo este processo chamado de merox.

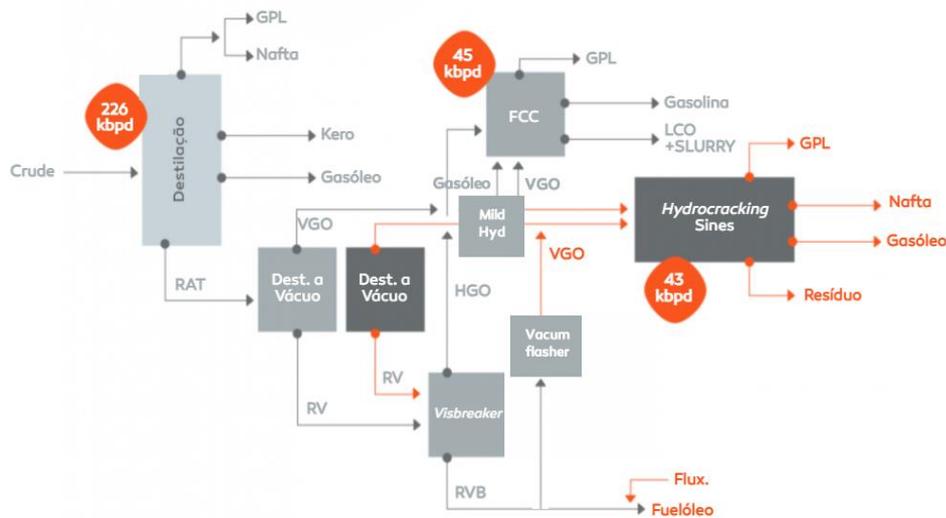


Figura 11 Sistema Refinador da Galp (13)

Em janeiro de 2013 iniciou-se o funcionamento de uma unidade de hydrocracker da refinaria.

A unidade de hydrocracker presente na refinaria de Sines utiliza a tecnologia patenteada pela Chevron Lummus Global (CLG), chamada Isocracking. A unidade de HC que pertence à Fábrica III. Este processo de isocracking tem capacidade de processar 43 000 barris por dia (BPD). O processo de *hydrocracking* ocorre em dois estágios de reação para uma maior flexibilidade operacional, mantendo uma alta conversão em produtos destilados médios (o rendimento em destilados médios é cerca de 70%).

O primeiro estágio o reator está carregado com catalisador que promove reações de hidrotratamento, que tem como principais objetivos:

- Proteger o catalisador dos leitos seguintes;
- Melhorar as propriedades dos produtos (odor, cor, estabilidade, etc.);
- Cumprir os regulamentos ambientais.

As reações de hidrotratamento removem os heteroátomos (especialmente enxofre e azoto) e adicionam hidrogénio às ligações duplas e anéis aromáticos. (4), (15) Dá-se também cracking nos últimos leitos.

No hidrotratamento fazem parte as seguintes reações (detalhadas no capítulo 2.2.1), todas exotérmicas:

- Hidrodessulfurização (HDS)
- Hidrodesnitrificação (HDN)
- Hidrodeoxigenação (HDO)

- Hidrodesmetalização (HDM)

Nesta etapa de hidrotratamento é utilizado o termo severidade que descreve o nível de remoção de heteroátomos na unidade, ou seja, a taxa de dessulfurização e desnitrificação. (4)

O segundo estágio está carregado com catalisador que promove reações de cracking. Este estágio é mais seletivo em destilados médios, opera a uma temperatura inferior e recebe uma carga mais “limpa”. O processo dá-se a uma pressão de 170 bar e uma temperatura média de 400-420°C no 1º estágio e 370-390°C no 2º estágio. (4)

Na zona de cracking as frações mais pesadas são partidas em produtos mais leves, na presença de hidrogénio. O cracking está dividido em duas etapas: hidrogenação e cracking catalítico. A primeira etapa é exotérmica, e a última endotérmica. Como o calor necessário para o cracking é menor que o libertado na hidrogenação, o processo de cracking é, no geral, exotérmico. (4)

A unidade de HC é dividida em sete secções que são a secção de compressão de hidrogénio de make-up, secção de reação/separação, secção de fracionamento, secção de recuperação de leves (light ends), secção de tratamento com amina, secção de tratamento de LPG e a secção de regeneração de amina.

Na Figura 12 está representada a unidade de HC com as diferentes secções descritas neste capítulo.

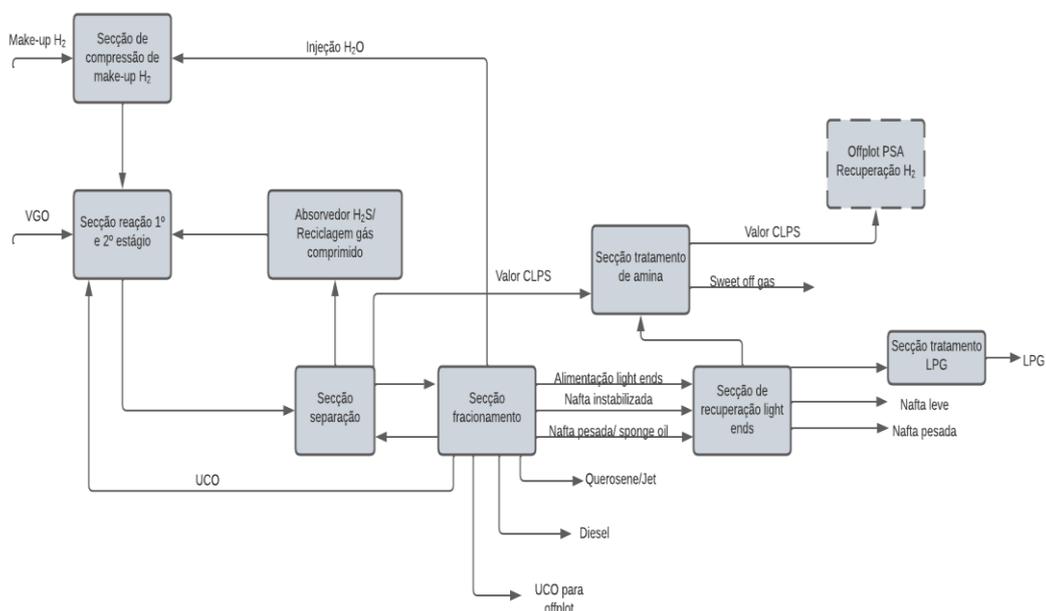


Figura 12 Esquema representativo da unidade de HC

- Secção de compressão de hidrogénio de make-up

Nesta secção o hidrogénio make-up proveniente da unidade de produção de hidrogénio é comprimido e combinado com hidrogénio de reciclo da secção de reação/separação,

originando o gás de alimentação que é adicionado à carga para compensar os consumos e manter a pressão da reação. (4)

- Secção de fracionamento

Nesta secção o objetivo é a separação dos produtos de reação em Fuel Gas, LPG, nafta leve e pesada, Querosene, Gasóleo e UCO. O UCO é reciclado como carga ao reator de 2º estágio. O fuel gas, LPG e as naftas são enviados para a secção de recuperação de *light ends*. (4) (5) (6)

Existe um *reboiler* no fracionador que pode ser com vapor ou com troca de calor com os produtos. Neste há um arrefecimento no topo para os componentes mais pesado descenderem na fracionadora e aquece os produtos mais pesados para evaporar os produtos leves ainda contidos neste, assim os gases sobem na coluna de fracionamento.

- Secção de recuperação de *light ends*

Esta secção concebida para receber o produto de topo da fracionadora, a nafta leve não estabilizada e a nafta pesada, e assim, produzir fuel gas, LPG, nafta leve e nafta pesada estabilizadas. (4)

- Secção de tratamento com amina

O objetivo desta secção é fornecer uma circulação de amina pobre – amina sem H₂S e CO₂ – para o hydrocracker. Esta amina pobre absorve o H₂S das correntes e vai para a secção de regeneração de amina. (4)

- Secção de tratamento de LPG

A secção de tratamento de LPG tem como finalidade tratar o LPG de modo a satisfazer as especificações estabelecidas, garantindo um nível de enxofre e H₂S adequado. (4)

- Secção de regeneração de amina

Esta secção foi projetada para regenerar as correntes de amina rica – amina com H₂S - provenientes do HC. (4)

- Secção de reação/separação

Como dito anteriormente, a secção de reação contém dois estágios de reação num circuito de alta pressão, as reações de HC e hidrotratamento ocorrem a alta temperatura e pressão, sempre na presença de hidrogénio, a elevada pressão parcial do mesmo é necessária para promover as reações de HC e para impedir a formação de coque. A carga é aquecida no sistema de aquecimento, constituído por permutadores onde ocorre troca de calor carga/efluente e fornos que aquecem esta carga até à temperatura de entrada desejada. Este aquecimento é feito através de uma troca de calor entre a carga fria proveniente dos tanques de amostragem com produtos quentes que saem do reator (permutadores de calor). (4)

A carga após ser misturada com gás e enviada para os reatores (HC-R-01 e HC-R-02). O reator de 1º estágio tem seis leitos, com diferentes catalisadores, e o reator de 2º estágio tem quatro leitos preenchidos com o mesmo tipo de catalisador. No reator de 1º estágio a carga sofre um HT onde são removidos o enxofre e o azoto e é parcialmente convertida em destilados médios e produtos mais leves, através de uma redução no teor de hidrocarbonetos aromáticos. Neste estágio o teor de azoto deve ser baixo (<1 ppm) para evitar a desativação prematura do catalisador de 2º estágio. A carga não convertida (UCO) é reciclada ao reator de 2º estágio, onde é *crackeada* em produtos mais leves. Os produtos de *cracking* de ambos os estágios são depois recuperados na secção de fracionamento. A conversão do VGO no 1º estágio é de cerca de 45 vol%. (4), (16)

As reações de HC são bastante exotérmicas, por isso há a necessidade de arrefecer ambos os reatores através da entrada de hidrogénio entre cada leito.

Nos subcapítulos seguintes detalham-se os produtos de entrada e os produtos de saída (representados na Figura 12), as variáveis de operação e os catalisadores utilizados.

3.1. Produtos de entrada

A carga da unidade é VGO pode ser produzida nas unidades de vácuo da refinaria de Sines ou pode ser proveniente de importação. O valor de projeto de carga à unidade é de 6280 m³/dia. (4)

3.2. Produtos de saída

Como produtos principais temos Nafta leve e pesada, Querosene, Gasóleo e unconverted oil (UCO).

3.3. Variáveis de operação

Neste capítulo encontram-se descritas as variáveis de operação mais importantes e a sua influência na unidade. Estas são o caudal e propriedades da carga, severidade da conversão e a pressão parcial do hidrogénio. (4)

o Caudal da carga

O caudal da carga tem um efeito na conversão da unidade e na temperatura média do catalisador (CAT).

Para manter a conversão da unidade com um aumento do caudal da carga, a temperatura de reação terá de aumentar para compensar o aumento do caudal.^[14] Um aumento no CAT leva a uma diminuição da vida do catalisador.

o Propriedades da carga

As propriedades da carga têm um efeito significativo nos seguintes parâmetros:

- Tempo de vida do catalisador;
- CAT;
- Consumo de hidrogénio;
- Rendimentos e propriedades dos produtos;
- Performance do reator.

- Curva de destilação e azoto/metais

Com o aumento dos pontos de ebulição da carga, os níveis de azoto e de metais aumentam. O azoto é um veneno para o catalisador logo, para manter a conversão, é necessário um aumento no CAT. Os metais, especialmente níquel e vanádio, destroem a atividade do catalisador. Assim, um aumento dos pontos de ebulição da carga leva a uma diminuição na vida do catalisador. (4)

- Enxofre

Cargas com alto teor em enxofre podem levar a um aumento em H₂S, o que aumenta a corrosão do reator e outros equipamentos da unidade. Assim as cargas têm de ser mantidas dentro do limite referido pelo licenciador da unidade.

- Pressão parcial do hidrogénio

O hidrogénio é essencial na unidade de HC. Para promover as reações de *hydrocracking* e hidrotratamento, por isso é importante manter a pressão parcial do hidrogénio e a temperatura dentro dos limites preferenciais para a reação ocorrer. (4)

A pressão parcial do hidrogénio tem um papel importante na atividade do catalisador. Um aumento nesta pressão leva a uma supressão de formação de coque no catalisador e mantém os produtos com níveis mais baixos de azoto. Assim, a pressão parcial do hidrogénio deve ser mantida no limite máximo para maximizar a vida do ciclo.

Para além disto, um aumento na pressão parcial do hidrogénio leva também a um aumento na conversão de moléculas aromáticas para moléculas nafténicas, o que aumenta o número de cetano do gasóleo.

A unidade foi projetada para ter uma pressão parcial do hidrogénio de 138 bar nos reatores dos dois estágios. Como é difícil calcular está pressão parcial, usa-se a pressão do hidrogénio a entrada do reator e a média da pressão parcial é aproximadamente 10% inferior. (4)

3.4. Catalisador

Existem três tipos de catalisadores para o novo ciclo do HC, propostos pelo fornecedor do novo catalisador, que irá fornecer o catalisador que vai ser utilizado no próximo ciclo do HC que teve início em março de 2023:

- Catalisadores de pré-tratamento

O principal objetivo para a instalação deste tipo de catalisadores é a remoção de azoto que, como dito anteriormente, tem um efeito negativo na atividade dos catalisadores de *cracking*. Este catalisador é proposto ser usado nos primeiros leitos (1-4) do 1º estágio para promover a reação de HDN e no leito 5 como pré-tratamento antes do catalisador de *cracking*.

- Catalisadores de *Cracking*

Estes catalisadores fazem parte da nova tecnologia que mostra uma extraordinária seletividade para destilados médios.

No 1º estágio, a combinação de um catalisador de pré-tratamento e do catalisador de *cracking* leva a um balanço entre atividade e seletividade. Este catalisador de *cracking* leva também a um rendimento baixo de gás e nafta, enquanto melhora os as propriedades de frio do diesel.

No 2º estágio, todos os leitos têm o mesmo catalisador de *cracking* para maximizar os rendimentos em destilados, a uma temperatura moderada.

- Catalisador de pós-tratamento

Este catalisador é usado especialmente para hidrotratamento de nafta. É usado no último leito do 1º estágio, após reação de *cracking*.

Antes do catalisador de pré-tratamento do 1º estágio, são instalados leitos guarda para proteger o catalisador de metais. Existem 6 tipos de leitos guarda com diferentes porosidades e materiais. Alguns destes leitos guarda têm capacidade para fazer as reações de HDS e HDM.

3.5. Conversão

Para uma dada carga com um dado caudal, a conversão no 1º estágio é maior com o aumento do CAT. Tendo a unidade de HC de Sines dois estágios, se a conversão no 1º estágio diminuir, o 2º estágio terá de converter uma carga superior para manter os rendimentos dos produtos desejados. (4), (16)

A conversão no 1º estágio é influenciada pelo:

- Tempo de vida do catalisador – Normalmente é desejado que o catalisador seja regenerado ou trocado nos dois estágios ao mesmo tempo. Para isso, o tempo de vida do catalisador de um estágio pode ser trocada pelo tempo de vida do catalisador do outro estágio. Por exemplo, se a conversão do 1º estágio diminuir e, conseqüentemente, a do 2º estágio aumentar, a vida do catalisador do 1º estágio vai ser superior e a do 2º estágio vai diminuir. Diminuir a conversão no 1º estágio tem um impacto duplo na vida do catalisador de 2º estágio pois a conversão terá de ser superior e o azoto na carga irá aumentar.

A unidade foi projetada para ter uma conversão de 45m% no 1º reator. (4)

4. Metodologia

4.1. Recolha e tratamento dos dados de base

Para a elaboração deste trabalho foi necessário conhecer a composição da carga, a composição dos produtos e os parâmetros operatórios.

A composição da carga, a composição dos destilados médios: querosene e gasóleo e os parâmetros operatórios foram fornecidos pelo fornecedor do catalisador, tendo sido diretamente usados como input do modelo.

Para a composição dos produtos que não foram fornecidos foram usados dados aproximados. Estes dados foram calculados a partir de dias reais do ciclo anterior do *Hydrocracker*, com o histórico do ciclo foram selecionados dias que tivessem composições da carga e dos destilados médios semelhantes aos da proposta. Estes dias foram utilizados para calcular valores aproximados para a composição dos produtos não fornecidos.

4.2. Modelação da unidade de *hydrocracking*

Para fazer a modelação da unidade de *Hydrocracking* da Galp usou-se o simulador de processos da KBC (KBC Advanced Technologies), o Petro-SIM™, na versão 7.3 e na versão 7.1. Para o caso do HC o modelo de simulação é construído recorrendo à extensão HCR-SIM presente no Petro-SIM™.

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

O modelo de simulação é primeiramente calibrado. Este processo permite que o desempenho da unidade processual simulada possa refletir o desempenho real da unidade. Depois de calibrado o modelo pode ser usado no modo de previsão. Os dados fornecidos para calibração serão:

- Composição da carga;
- Composição dos produtos;
- Parâmetros operatórios

Do modo de calibração saem diversos fatores de calibração do modelo que são desde parâmetros cinéticos das reações químicas e fatores de desativação do catalisador, entre outros, para minimizar a diferença entre o cálculo do desempenho da unidade feito pela simulação e os valores reais dados inicialmente.

Como nem em todos os dias de dados é possível um ajuste perfeito dos fatores de calibração aos dados reais, este processo de calibração é, normalmente, feito para vários dias de dados distintos e desta forma irá obter-se vários conjuntos de fatores de calibração de entre os quais se irá escolher o que melhor representa o desempenho real da unidade. Para selecionar os fatores de calibração que melhor representam a unidade, o modelo é usado em modo de previsão. Determinam-se os resultados previstos pelo modelo de simulação utilizado cada consumo de parâmetros de calibração obtidos.

Para fazer esta escolha é usado o modo previsão. O input dos dados será:

- Composição da carga;
- Parâmetros operatórios;
- Fatores de calibração (obtidos no modo de calibração)

A partir destes dados o modelo de simulação será capaz de prever o resultado para as correntes de produto.

O processo de calibração pode ser feito a partir de dois métodos diferentes:

- Método 1: calibrar para efluente do reator
- Método 2: calibrar para produtos

4.2.1. Método 1: calibrar para efluente do reator

Através da composição dos produtos, dada como input, é sintetizado o efluente do reator (no fracionamento não existem reações químicas, apenas separação dos produtos e o modelo de simulação faz um *black-blend* que é a junção de todos os produtos para criar uma corrente). Esta corrente é chamada de corrente de calibração.

Através da composição da carga, dada como input, é sintetizada a carga que entra no reator (VGO).

No modo de calibração o reator gera fatores de calibração (*fatores designados por a na reação cinética 7*) de modo que o efluente sintetizado por *back-blend* (corrente de calibração) corresponda ao efluente intermédio (efluente entre o primeiro reator e o segundo).

4.2.2. Método 2: calibrar para produtos

Este método é uma nova funcionalidade da versão 7.3 do Petro-Sim™, a mais recente versão do software.

O método 2 difere do método 1 uma vez que neste método o modelo não vai tentar corresponder a corrente de calibração ao efluente intermédio, mas sim ao efluente que sai do segundo reator.

Na Figura 13 está ilustrada o funcionamento dos dois modos de simulação, de uma forma muito simples:



Figura 13 Modos de funcionamento do Petro-Sim™

O âmbito desta tese é calibrar o modelo de simulação para o novo ciclo do HC que teve início em março 2023. Vão ser usadas as composições da carga e dos produtos, os rendimentos e os parâmetros

operatórios fornecidos pela mesma. No ciclo anterior o catalisador usado era proveniente de outro fornecedor e o desempenho esperado para o novo ciclo apresenta diferenças relevantes nos rendimentos e densidade dos destilados.

Para fazer a calibração do modelo de simulação da unidade é necessário que sejam recolhidas amostras da carga e dos produtos da unidade. Em início de ciclo há uma desativação mais rápida do catalisador e a estabilização da taxa de desativação ocorre após, aproximadamente, três meses arranque da unidade. Assim, é expectável que os dados para calibração do modelo sejam obtidos a partir de maio 2023. Neste trabalho, será feita uma calibração utilizando os dados de design que permite ter uma calibração inicial da unidade e uma representação no programa linear até estar desenvolvida uma calibração com dados reais.

A calibração do modelo pode ser efetuada em 3 diferentes fases representadas na Figura 14.

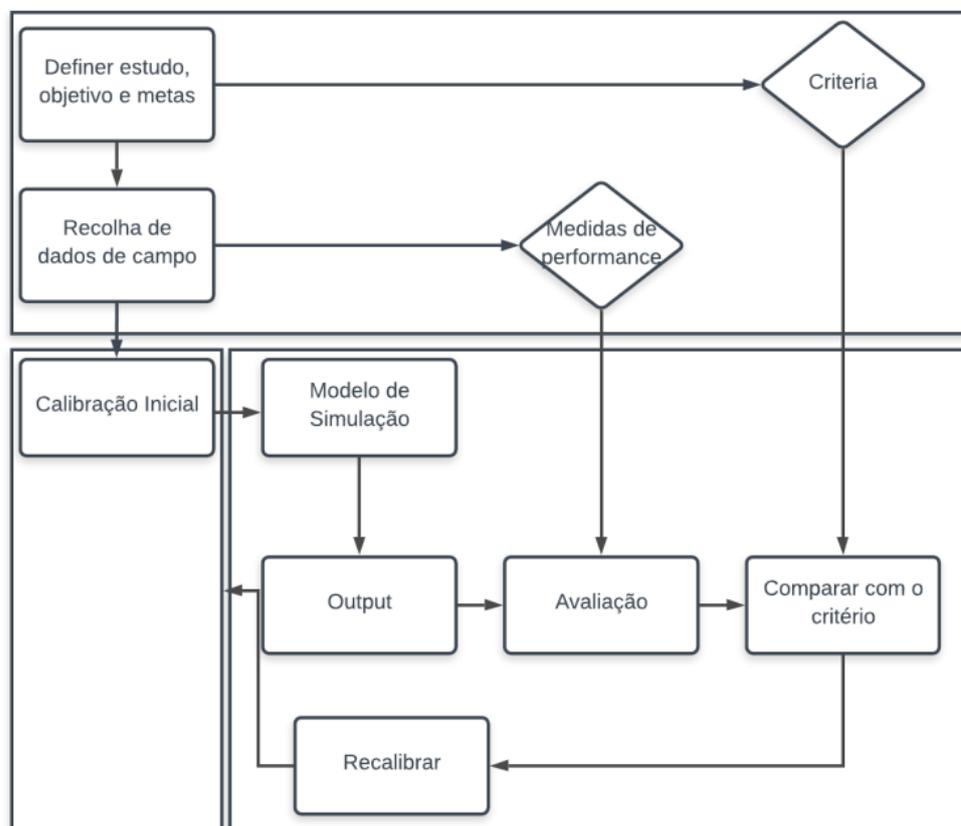


Figura 14 Esquema das 3 etapas da calibração do modelo (17)

4.3. Caraterização da carga

A composição de um crude é extremamente complexa e como tal, é praticamente impossível identificar e quantificar todas as espécies presentes. Assim, para modelar estas misturas, o software Petro-SIM™ utiliza o conceito de componentes hipotéticos (pseudo-componentes), que são utilizados para representar as espécies desconhecidas. Os pseudo-componentes representam todo o material que entra em ebulição dentro de um intervalo de temperatura específico, e as suas propriedades estão

estabelecidas. Como as propriedades de uma mistura derivam das propriedades físicas de cada um dos seus componentes, para modelar uma corrente, o software Petro-SIM™ caracteriza-a como uma mistura de componentes e pseudo-componentes de modo que as propriedades físicas da corrente modelada coincidam com os *inputs* (10), (18).

No modelo reacional HCR-SIM, o método como as correntes são caracterizadas é alterado. O modelo converte os pseudo-componentes, anteriormente referidos, numa distribuição por número de carbono no qual a soma de todos componentes com um número de carbono específico garante uma corrente com o mesmo caudal e propriedades da alimentação providenciada.^[1] Cada número de carbono é caracterizado relativamente ao seu teor de:

- Enxofre
- Azoto
- Fração aromática (Ca)
- Fração parafínica (Cp)
- Fração nafténica (Cn)
- Ligações olefínicas
- Níquel e vanádio
- CCR

A sequência de caracterização da carga pode ser dividida em quatro passos:

1. Determinar as concentrações, definidas anteriormente, para cada pseudo-componente;
2. Determinar a distribuição de carbono para cada pseudo-componente e atribuir as concentrações determinadas;
3. Somar todos os números de carbono para recalcular a concentração total na corrente;

Na Tabela 2 é possível ver alguns exemplos de como é feita a caracterização por número de carbono das concentrações das rações aromáticas, parafínicas e nafténicas.

Tabela 2 Exemplo da caracterização por número de Bromo

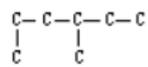
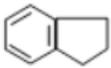
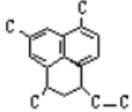
Composto	Número de Carbono	Ca	Cn	Cp	Total
	7	$\frac{0}{7} = 0.0$	$\frac{0}{7} = 0.0$	$\frac{7}{7} = 1.0$	1.0
	8	$\frac{6}{8} = 0.75$	$\frac{0}{8} = 0.0$	$\frac{2}{8} = 0.25$	1.0
	9	$\frac{6}{9} = 0.667$	$\frac{3}{9} = 0.333$	$\frac{0}{9} = 0.0$	1.0

Tabela 2 Exemplo da caracterização por número de Bromo

Composto	Número de Carbono	Ca	Cn	Cp	Total
	18	$\frac{10}{18} = 0.556$	$\frac{3}{18} = 0.167$	$\frac{5}{18} = 0.277$	1.0

Uma correta modelação da qualidade da alimentação no seu teor em aromáticos, parafinas e naftenos é importante para os cálculos cinéticos executados pelo modelo HCR-SIM. Para este efeito, a KBC utiliza um método baseado no fator de Watson descrito na Eq. (4):

$$K_w = \frac{MABP^{1/3}}{SG} \quad (4)$$

K_w = fator de Watson

MABP (Mean Average Boiling Point) = $(T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}) / 5$, em que T_x representa um ponto na curva de destilação

SG = Densidade relativa a 15 °C

A KBC proporciona duas opções para a utilização do método:

- “Usar a densidade da carga e o fator K”
- “Usar a densidade da carga, o fator K e a viscosidade”

Estas duas opções divergem apenas no facto de na primeira opção o modelo executar uma estimativa do valor da viscosidade da alimentação. Uma vez que não temos dados de viscosidade desta corrente na proposta do fornecedor, a opção escolhida para o modelo de simulação foi a primeira.

Para caracterizar a carga e os produtos é necessário fornecer ao modelo as suas curvas de destilação.

Os resultados de um teste de destilação são normalmente apresentados sob a forma de curva de destilação em que se representa a temperatura de ebulição em função da percentagem destilada, em peso ou volume. Para os testes standardizados, que serão apresentados de seguida, medem-se as temperaturas de ebulição entre o ponto inicial (IBP) e o ponto final (FBP), definindo o intervalo de destilação, e onde os pontos intermédios geralmente correspondem às percentagens destiladas de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 %. A IBP é definida como a temperatura a qual a primeira gota de condensado é recolhida e a FBP como a maior temperatura observada quando quase toda amostra se encontra destilada (> 95% volume). (3), (19)

As destilações TBP das amostras de VGO e dos efluentes dos reatores são analisados pelo método ASTM D7169. Trata-se de uma destilação simulada que permite determinar a distribuição de TBP

através de cromatografia gasosa a elevada temperatura, com um valor máximo de 720°C. Os produtos acabados, como as naftas, o querosene e o diesel são analisados pelo método ASTM D7345. (3), (19)

4.4. Modelação das reações

As diferentes reações que existem nos reatores do *Hydrocracker* (capítulo 2.2.1) vão ser modeladas através de uma função cinética, conhecida como a equação de Arrhenius, descrita na Eq. (5):

$$\Delta c = (A_o) \left(e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \frac{1}{LHSV} \quad (5)$$

Em que:

A_o = constante

T = temperatura (Kelvin)

R = Constante dos gases perfeitos = 8,314 J/mol*K

E_a = Energia de ativação (J/mol)

$$LHSV = \text{Velocidade espacial} = \frac{\text{m}^3 \text{ de carga por hora}}{\text{m}^3 \text{ de catalisador (em todos os reatores)}}$$

(6)

Δc = concentração final – concentração inicial

Concentração inicial:

Concentração

final:

- Enxofre

- Enxofre

- Azoto

- Azoto

- Ca

- Ca

- Cn

-Cn

- C=C (ligações olefínicas)

- C=C

Esta equação será usada para cada característica da carga e para cada número de carbono. O Δc será calculado e a concentração final será ajustada até que seja semelhante à concentração do produto real, a qual é determinada a partir de dados reais. Para isso o modelo irá calcular e ajustar o fator a, da Eq. (7), equação modificada de Arrhenius:

$$\Delta c = (a)(A_o) \left(e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) (ppH_2)^n (c) f(CN) f(Kw) \frac{1}{LHSV} \quad (7)$$

Em que:

ppH₂ = pressão parcial do hidrogénio

c = concentração

CN = número de carbono

O parâmetro a será ajustado para cada reação até que o modelo obtenha as concentrações de saída.

5. Modelação da unidade de *Hydrocracking*

O modelo de simulação a unidade HC foi construído no software Petro-SIM™ e foi utilizada a versão mais recente deste *software*, a versão 7.3. Este modelo possui a seguinte configuração:

- Secção reacional (*Hydrocracker*)
- Secção de separação de gases leves (*Ligh Ends Splitter*)
- Secção de separação de LPG (*Splitter LPG*)
- Fracionamento de produtos (HC-V03-2)

Na Figura 15 está representado a configuração do modelo processual da unidade de *hydrocracking* no software Petro-SIM™.

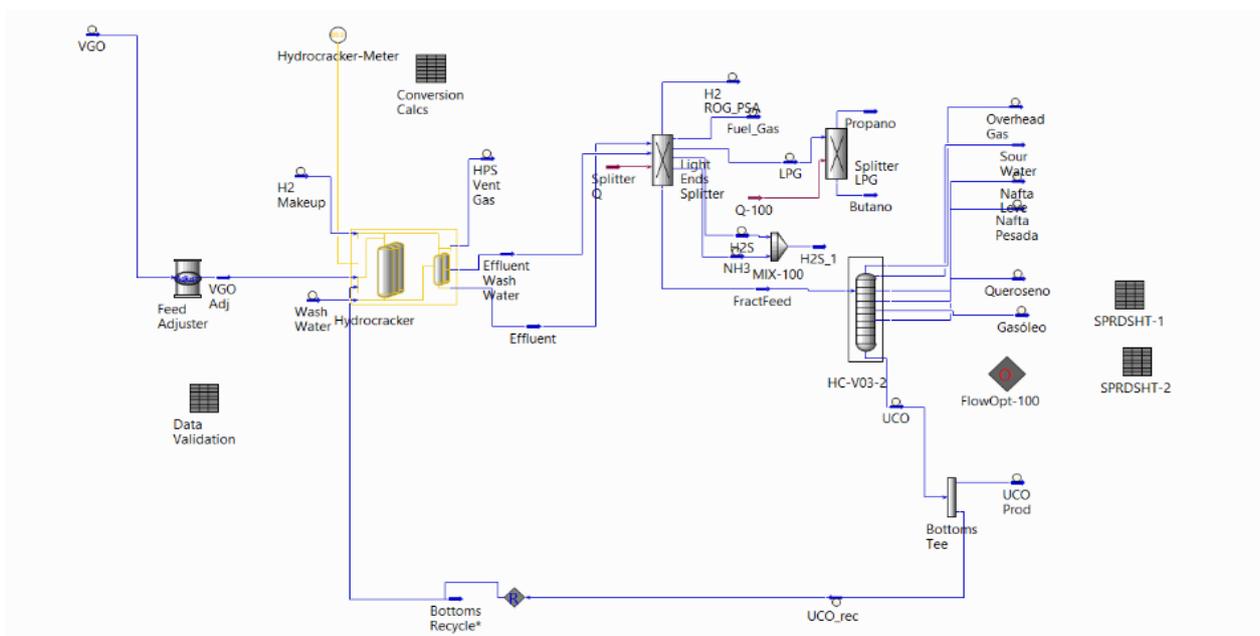


Figura 15 Configuração do modelo processual da unidade HC

A configuração do reator escolhida foi a *Isocracker with 1 HPS*.

A corrente de alimentação (VGO) e dos produtos têm de ser definidas, para isso são dadas as composições (densidades, curvas de destilação, enxofre e azoto para as naftas, querosene, gasóleo e UCO), pressões, temperaturas e caudais.

Para os caudais é utilizado o balanço reconciliado fornecido pela refinaria de Sines. Como a recolha de dados: composições e os caudais, não está automatizada para ser feita em tempo real, o modelo

do Hydrocracker não pode ser chamado de digital twin (representação virtual de um elemento ou sistema físico do mundo real que é atualizada continuamente).

De igual modo, terão de ser introduzidos os dados operatórios da unidade tais como, temperatura dos 2 reatores, quantidade de catalisador em cada reação, caudal de reciclo de hidrogénio e pressão dos reatores, entre outros.

Só após a introdução de todos os dados operatórios e composição das correntes é que se pode fazer a calibração do modelo.

5.1. Composição dos dados do *Input*

O novo ciclo do HC, que teve início em março de 2023, tinha como principais objetivos:

- Alcançar um tempo de 48 meses;
- Alcançar uma conversão de 99% durante o ciclo todo, enquanto maximiza os destilados;
- Alcançar um ponto de turvação do diesel de -9°C ;

A composição da carga de VGO pode ser encontrada no Anexo II e os rendimentos expectáveis podem ser encontrados no Anexo III.

Para os produtos, a proposta do novo catalisador tinha os rendimentos e as densidades dos destilados médios. Como não havia mais dados disponíveis, as curvas de destilação dos produtos e as densidades dos restantes produtos foram aproximados de dias de operação que tivessem pontos de ebulição inicial e final semelhantes ao da proposta e semelhantemente cargas com propriedades semelhantes à da proposta.

De modo a simplificar a introdução dos vários conjuntos de dados e a posterior avaliação dos resultados obtidos utilizou-se a aplicação *workbook* disponível no PetroSIM™, que fornece uma interface em excel que permite a importação e exportação de, e para PetroSIM™ permitindo ao utilizador introduzir os dados necessários e obter os resultados calculados pelo modelo no mesmo ficheiro. Depois de construído o *workbook* e de introduzido os dados de design no separador *calibration input*, ao calibrar obtém-se os respetivos fatores de calibração, bem como as propriedades e rendimentos calculados pelo modelo no separador *calibration results*.

Na Figura 16 está o esquema do separador *calibration input* do *workbook* construído através do PetroSIM™. Como se pode observar foram adicionadas as curvas TPB, teor de azoto e teor de enxofre.

	A	B	C	H	I	K	L	M	N	O	P	
1	Calibration Input				Import		Case Number ->	1	2	3	4	5
2	Run				Copy		Run Cases (0)					
3	<input type="checkbox"/> Run Data Rec				Clear		Case Title ->	21/03/2023	28/03/2023			
4	Spot Load Results				Validate		Is Base ->	Base	Base	Base	Base	Base
5												
6												
25	Synthesis Template											
26	VGO											
27	StreamVariables											
28	Distillation Type						TBP Wt	TBP Wt				
29	Distillation 1%				C		262.50	266.0				
30	Distillation 5%				C		328.500	333.5				
31	Distillation 10%				C		353.5	358.5				
32	Distillation 20%				C		380.00	386.0				
33	Distillation 30%				C		400.00	405.0				
34	Distillation 50%				C		431.00	435.0				
35	Distillation 70%				C		465.500	470.5				
36	Distillation 80%				C		489.0	493.5				
37	Distillation 90%				C		520.0	523.5				
38	Distillation 95%				C		544.0	546.0				
39	Distillation 99%				C		602.5	600.5				
40	Liq. Mass Density (Std. Cond) (Dry)				SG @Std. Cond.		0.9	0.918				
41	Bromine Number											
42	Conradson carbon content				wt %							
43	Nickel content				ppmwt							
44	Nitrogen content				wt %		0.2	0.18				
45	Sulfur content				wt %		0.29	0.74				
46	Vanadium content				ppmwt							
47	Cloud point				C							
48	Freeze point				C							
49	Pour point				C							
50	Very difficult sulfur content				wt %							
51	Viscosity (Kinematic)_50 C				cSt							
52	Viscosity (Kinematic)_100 C				cSt							
53	Arsenic content				ppmwt							
54	Silica content				ppmwt							
55	Asphaltenes content				wt %							
56	Mean average boiling point				C							
57	Pressure				bar_g		162.8	163.8				
58	Temperature				C		362.5	356.9				
	Calibration Input				Validation Result	Calibration Result	Predict Input	Predict Result	Opt Input	Opt Summary	Charts-1	Charts-Combined Feed

Figura 16 Esquema do separador calibration input do workbook construído

5.2. Calibração do modelo

Após a introdução de todos os dados da operação e a composição das correntes, procede-se à calibração do modelo. Para fazer esta calibração foram utilizados os dois métodos de calibração e foram utilizados os dados de design provenientes da proposta do novo catalisador.

A primeira etapa da calibração consiste na validação dos dados, onde o simulador verifica que todos os dados estão conforme e que tem toda a informação necessária para proceder a síntese das correntes indicadas e à calibração da unidade. (10) Esta validação começa com o reconciliar do balanço de massas, corrigindo os desvios existentes no balanço de massa, sendo possível escolher que propriedades se quer reconciliar (conteúdo em hidrogénio, enxofre, azoto). Para isso há um ajuste aos caudais das várias correntes do sistema. Os balanços disponibilizados pela refinaria de Sines já são reconciliados, contudo podem ainda apresentar alguns desvios.

Após os dados terem sido validados, tem então início a calibração. Neste passo, o simulador irá utilizar os dados introduzidos nas correntes de saída e nas condições operatórias, fornecidas pelo utilizador, e calcular fatores de calibração que permitam obter correntes produzidas com características o mais próximas possível aos dados de design fornecidos.

Após esta fase de calibração, o Petro-SIM™ permite afinar a calibração através da funcionalidade de Autotune fazendo um ajuste detalhado a determinadas propriedades mais importantes para este tipo de unidade.

5.3. Modo de previsão

Após a calibração estar completa, o software Petro-SIM™ apresenta outro modo de funcionamento, o modo de previsão.

Neste modo, os dados de entrada para o modelo serão os dados da calibração obtidos no modo de calibração (fatores de calibração), as correntes de entrada (VGO e H2 makeup) e as variáveis operatórias, a partir dos quais serão calculadas as correntes de saída.

Normalmente, no modo anterior, são realizadas várias calibrações com o objetivo de escolher aquela que melhor prevê os resultados de todos os outros dias. Para este trabalho, como foram usados os dados de calibração de design fornecidos, foi feita apenas uma calibração. Assim correu-se em modo previsão os dados de design, de modo a analisar os resultados obtidos em comparação com dados fornecidos.

Esta etapa foi realizada em duas fases:

1. Foi feita uma previsão na versão 7.1, utilizando os fatores de calibração obtidos também nesta versão com o método de calibração 1.
2. Na segunda fase, a previsão foi feita na versão 7.3 com os fatores de calibração obtidos nesta mesma versão, mas com o método de calibração 2.

O *convergence target* selecionado para convergência do modelo de simulação foi “*R1 Nitrogen; Overall Conversion*” uma vez que esta opção permite ao modelo obter melhores previsões para a conversão total.

5.4. Resultados

5.4.1. Verificação do método 2 de calibração

Como foi referido anteriormente, o método 2 de calibração: calibrar para produtos é uma nova funcionalidade da nova versão do Petro-SIM™, a versão 7.3. Assim, numa primeira fase, este método de calibração teve de ser validado.

Para ser feita a validação do método foram usados dados relativos a três dias de operação de outubro de 2022 que já haviam sido calibrados na versão 7.1 com o método 1. Estes dias foram novamente calibrados na versão 7.3 com o método 2 e os resultados obtidos foram comparados com os que já existiam. Na tabela 3, 4 e 5 estão presentes os rendimentos reais e os que resultaram da calibração com os dois métodos para os três dias calibrados.

Tabela 3 Rendimentos reais e obtidos após calibração nas duas versões para o dia 04/10/2022

Rendimentos 11/10/2022			
Produto	Rendimento Reais (%m)	Rendimentos calibração 7.1 (%m)	Rendimentos calibração 7.3 (%m)
Nafta Leve	8.58%	8.64%	9.04%
Nafta Pesada	9.87%	9.84%	9.87%
Querosene	27.95%	27.91%	27.95%
Gasóleo	34.56%	34.42%	34.56%
UCO	16.24%	16.47%	16.24%

Tabela 4 Rendimentos reais e obtidos após calibração nas duas versões para o dia 11/10/2022

Rendimentos 04/10/2022			
Produto	Rendimento Reais (%m)	Rendimentos calibração 7.1 (%m)	Rendimentos calibração 7.3 (%m)
Nafta Leve	6.88%	6.99%	7.39%
Nafta Pesada	14.19%	14.17%	14.18%
Querosene	29.11%	29.07%	29.11%
Gasóleo	35.03%	34.89%	35.03%
UCO	11.94%	12.15%	11.96%

Tabela 5 Rendimentos reais e obtidos após calibração nas duas versões para o dia 18/10/2022

Rendimentos 18/10/2022			
Produto	Rendimento Reais (%m)	Rendimentos calibração 7.1 (%m)	Rendimentos calibração 7.3 (%m)
Nafta Leve	7.40%	7.60%	7.70%
Nafta Pesada	12.72%	12.70%	12.66%
Querosene	22.90%	22.85%	22.88%
Gasóleo	42.90%	42.80%	42.90%
UCO	11.66%	11.86%	11.78%

Após analisar os resultados obtidos com o novo método de calibração e compará-los com os rendimentos reais e com os obtidos com o método de calibração antigo, conclui-se que o novo método conduz a previsões idênticas às observadas com a anterior versão e com boa aderência à realidade. Este procedimento permitiu avaliar a robustez do novo método. Com a versão validada passou-se para a fase de calibrar com os dados de design fornecidos pelo novo catalisador.

5.4.2.Método 1 de calibração

A calibração do HC foi, em uma primeira fase, feita com o método 1 de calibração: calibrar para efluente do reator e na versão 7.1 do software Petro-SIM™, uma vez que é o método utilizado pela Galp na versão 7.1. Contudo os resultados obtidos não foram satisfatórios na versão 7.3 o que contrasta com a boa previsão dos resultados obtida com o método de calibração 2, apresentada no próximo capítulo.

Nesta nova versão e com este método de calibração não foi possível utilizar a funcionalidade de *Autotune* uma vez que o modelo não conseguia convergir com esta opção. Assim, não foi possível ajustar determinadas propriedades como a curva do efluente sintetizada (gerada através dos dados fornecidos) e a gerada pelo modelo. Note-se que não existia a curva de destilação do efluente do reator como dado de entrada do modelo, sendo esta uma possível razão de não ser possível ajustar as curvas.

Os rendimentos de design, os rendimentos obtidos com o modelo calibrado e o desvio da previsão relativamente aos dados de design podem ser observados na tabela 6. Estes resultados revelam que os valores previstos pelo modelo calibrado na versão 7.1 e utilizando o método de calibração 1 não apresentam uma boa aderência aos valores de design, tendo desvios muito consideráveis. A previsão do rendimento de naftas está muito acima da realidade (cerca de 7%_m) e a previsão do rendimento em gasóleo muito abaixo da realidade (13%_m).

Tabela 6 Comparação entre os rendimentos de design e previstos com a calibração de design na versão 7.1

Rendimentos			
Produto	Rendimento Design (% _m)	Rendimento Previsto (% _m)	Real- Previsto
FG	0.24%	1.43%	-1.19%
LPG	2.76%	1.72%	1.04%
Nafta Leve	5.46%	12.14%	-6.68%
Nafta Pesada	10.92%	17.99%	-7.07%
Querosene	20.44%	18.59%	1.85%
Gasóleo	58.62%	45.98%	12.64%
UCO	0.90%	1.78%	-0.88%

Relativamente à previsão das densidades relativas, apenas temos densidades de design do querosene e do gasóleo. O maior desvio verificou-se na densidade relativa prevista para o querosene com um desvio absoluto de 0.0140 relativamente ao valor de design, o que em termos relativos corresponde a um desvio de 1.7%. Quanto ao gasóleo teve um desvio absoluto de 0.0035 relativamente ao valor de design, o que corresponde a um desvio de 0.4%. Estes valores apresentam uma boa aderência aos dados de design.

Na tabela 7 estão os valores obtidos para as propriedades do querosene e do gasóleo.

Tabela 7 Comparação entre as propriedades dos destilados de design e as previstas pelo modelo na versão 7.1

Produto	Propriedades dos destilados			
	Propriedade	Valor experimental	Valor previsto	Real- Previsto
Querosene	Densidade relativa	0.7879	0.8019	-0.0140
Querosene	Ponto de inflamação (°C)	>38	27.1	-
Querosene	Ponto de fumo (mm)	>25	65	-
Gasóleo	Densidade relativa	0.8368	0.8403	-0.0035
Gasóleo	Ponto de inflamação (°C)	>90	87.7	-
Gasóleo	Ponto de turvação (°C)	<-9	-8.9	-
Gasóleo	IBP	-	198.7	-
Gasóleo	T05	-	249.4	-
Gasóleo	T10	-	258.8	-
Gasóleo	T20	-	269.3	-
Gasóleo	T30	-	279.6	-
Gasóleo	T50	-	300.9	-
Gasóleo	T70	-	324.9	-
Gasóleo	T80	-	342.9	-
Gasóleo	T90	-	375.1	-
Gasóleo	T95	<360	396.5	-
Gasóleo	FBP	-	437.5	-

As propriedades dos destilados previstos pelo modelo, com exceção das densidades, não apresentam uma boa aderência aos dados de design.

5.4.3. Método 2 de calibração

Sendo este um novo método adicionado na versão 7.3 do PetroSim, na segunda fase foi feita a calibração utilizando este método. Os resultados obtidos nos rendimentos dos produtos foram mais satisfatórios do que os obtidos anteriormente, uma vez que o tempo de calibração diminuiu significativamente e já foi possível utilizar a funcionalidade de *Autotune* e ajustar as propriedades sintetizadas e as geradas.

Os rendimentos de design, os rendimentos obtidos com o modelo calibrado e o desvio da previsão relativamente aos dados de design podem ser observados na tabela 8. Estes resultados revelam que os valores previstos pelo modelo calibrado na versão 7.3 e com o método de calibração 2 apresentam uma boa aderência aos valores de design.

Tabela 8 Comparação entre os rendimentos de design e previstos com a calibração de design na versão 7.3

Rendimentos			
Produto	Rendimento Design (%m)	Rendimento Previsto (%m)	Real- Previsto
FG	0.24%	0.43%	0.19%
LPG	2.76%	1.78%	0.98%
Nafta Leve	5.46%	4.65%	-0.81%
Nafta Pesada	10.92%	12.12%	1.20%
Querosene	20.44%	20.08%	-0.36%
Gasóleo	58.62%	59.29%	0.67%
UCO	0.90%	1.27%	0.38%

Relativamente à previsão das densidades relativas, apenas temos densidades de design do querosene e do gasóleo. Podemos ver que o modelo prevê as densidades com um desvio mínimo em relação as densidades de design. O final da curva de destilação do gasóleo apresenta valores inferiores ao máximo especificado na proposta, o que indica também uma boa aderência da calibração.

Na tabela 9 estão os valores obtidos para as propriedades do querosene e do gasóleo.

Tabela 9 Comparação entre as propriedades de design e as previstas pelo modelo na versão 7.3

Produto	Propriedade	Valor experimental	Valor previsto	Experimental - Previsto
Querosene	Densidade relativa	0.7879	0.7860	0.0019
Querosene	Ponto de inflamação (°C)	>38	44	-
Querosene	Ponto de fumo (mm)	>25	48	-
Gasóleo	Densidade relativa	0.8368	0.8336	0.0032
Gasóleo	Ponto de inflamação (°C)	>90	107	-
Gasóleo	Ponto de turvação (°C)	<-9	-9	-

Produto	Propriedade	Valor experimental	Valor previsto	Experimental - Previsto
Gasóleo	IBP	-	239.4	-
Gasóleo	T05	-	251.0	-
Gasóleo	T10	-	257.5	-
Gasóleo	T20	-	266.0	-
Gasóleo	T30	-	274.7	-
Gasóleo	T50	-	296.8	-
Gasóleo	T70	-	315.1	-
Gasóleo	T80	-	329.6	-
Gasóleo	T90	-	351.9	-
Gasóleo	T95	<360	359.7	-
Gasóleo	FBP	-	368.4	-

6. Análise do Impacto de cada uma das variáveis

A etapa seguinte à calibração do modelo de simulação do HC é a escolha de vetores e construção da estrutura vetorial (modelo linear) que será representada no modelo de programação linear da Galp. A construção do modelo linear terá como objetivo a avaliação do impacto que um conjunto de variáveis têm sobre diferentes propriedades. Este impacto é expresso sobre a forma de vetores, definidos por um conjunto de valores base e variações (deltas) com intervalos definidos sobre os valores base. A base definida é representativa dos dados médios da unidade.

Para ser efetuada esta escolha é feito um estudo das variáveis (propriedades da carga e condições operatórias) que têm impacto nos rendimentos e propriedades dos produtos na unidade do *Hydrocracker*. Estas variáveis são todas introduzidas no Petro-SIM™ na ferramenta LPU (*Linear Programming Utility*), que depois permite gerar os impactos dos deltas de cada vetor nas diferentes propriedades de cada produto da unidade processual.

Os dados gerados são depois exportados para um ficheiro que alimentará o modelo de programação linear. Este ficheiro é contruído pelo *software* Petro-SIM™.

6.1. Análise de sensibilidade

De modo a fazer a escolha de que vetores têm mais impacto nos rendimentos e propriedades dos produtos, realizou-se uma análise de sensibilidade aos parâmetros mais importantes da carga, da unidade e das condições operatórias. Assim, os parâmetros analisados foram:

- Densidade, enxofre, azoto e *mean average boiling point* (MABP) da carga
- Caudal de alimentação
- TBP dos produtos Nafta Pesada, Querosene, Gasóleo e UCO

Utilizou-se o modelo calibrado para previsão dos resultados, sendo efetuadas variações nas propriedades mencionadas anteriormente - vetores da estrutura vetorial - (uma variável de cada vez) de forma a avaliar a sua linearidade nos intervalos definidos.

6.1.1. Variação da densidade da carga

Na Figura 17 apresenta-se a variação dos rendimentos em Nafta total (Nafta Leve + Nafta Pesada), Querosene e Gasóleo em função da variação da densidade da carga. Verifica-se que existe uma troca quase direta de nafta por gasóleo com a variação na densidade, isto é, o aumento desta variável em 0.1 provoca um aumento no rendimento em gasóleo em cerca de 10%*m* e uma diminuição do rendimento em nafta em 10%*m*. O rendimento em queroseno não é praticamente influenciado com a variação da densidade da carga, uma vez que o aumento de 0.1 na densidade gera uma diminuição de 2%*m* no rendimento do querosene.

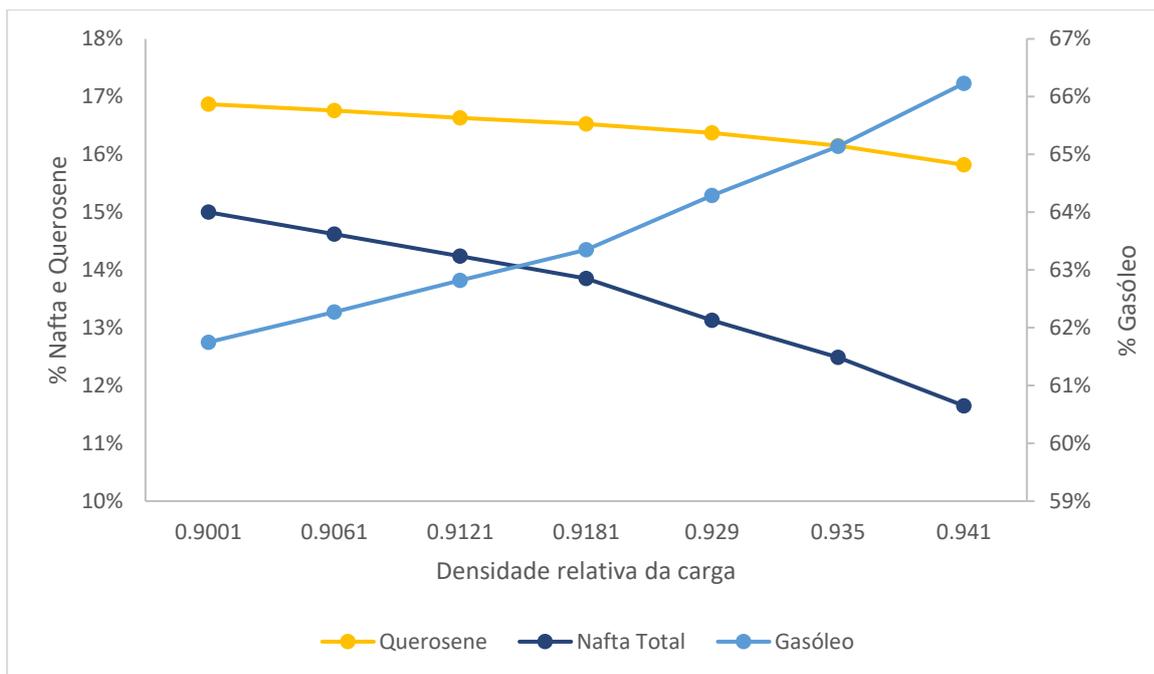


Figura 17 Impacto da variação da densidade da carga nos rendimentos em nafta, querosene e gásóleo

Verifica-se na Figura 18 que a densidade dos produtos varia de forma linear com a densidade da carga. Um aumento de 0.01 na densidade da carga leva a um aumento de +0.006 na densidade da nafta pesada e na densidade do querosene, um aumento de +0.04 na densidade do gásóleo e um aumento de +0.02 na densidade do UCO.

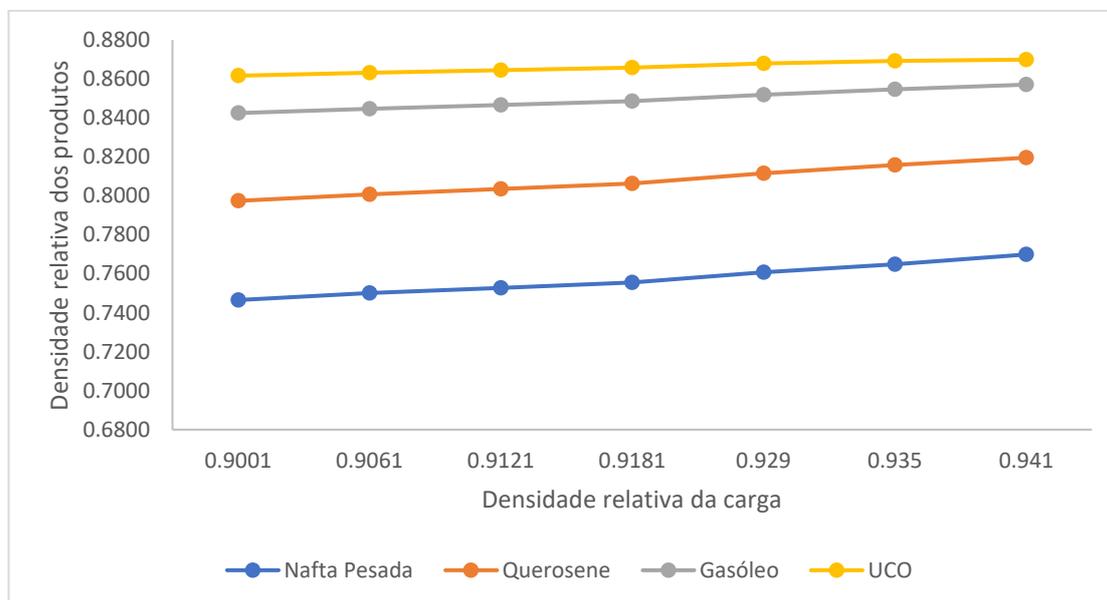


Figura 18 Impacto da variação da densidade da carga nas densidades da nafta, querosene e gásóleo

6.1.2. Variação no teor de enxofre da carga

Através da Figura 19 é possível verificar que o aumento do enxofre na carga provoca uma diminuição do rendimento em nafta, querosene e gásóleo. Este fenómeno é provocado pelo aumento do rendimento em H₂S.

Um aumento de +1%*m* no enxofre da carga leva a uma diminuição de -0.5%*m* no rendimento de nafta total e querosene e uma diminuição de -0.7%*m* no rendimento do gasóleo.

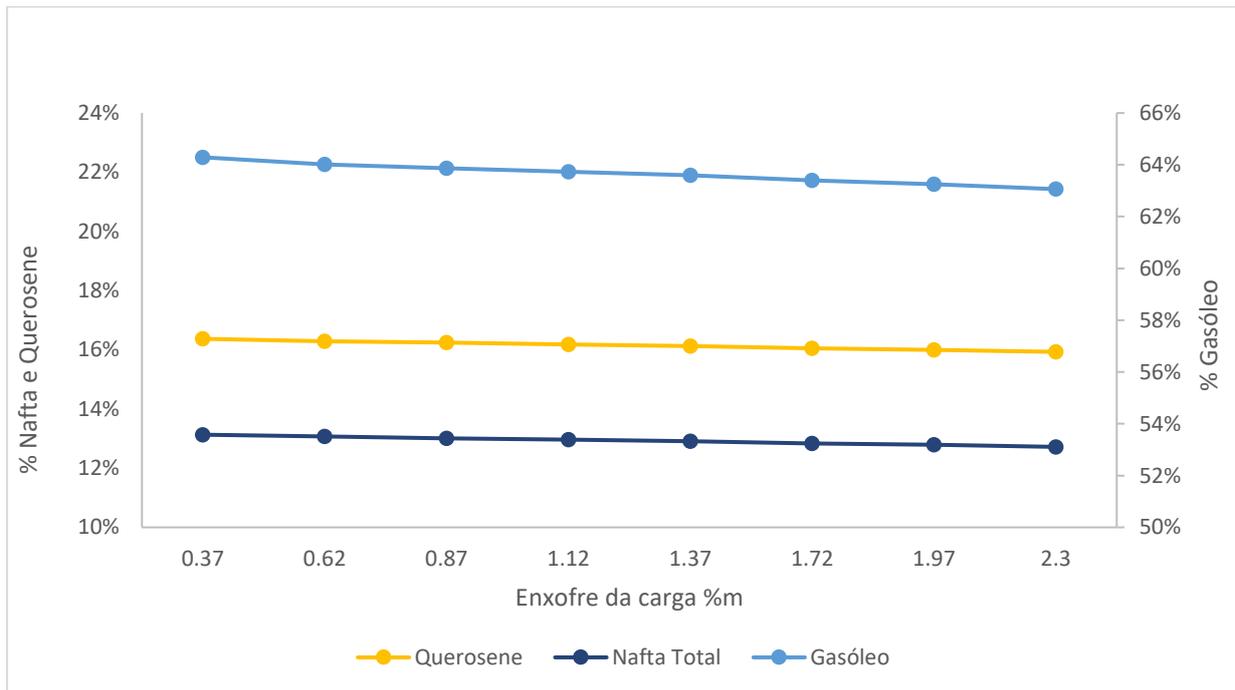


Figura 19 Impacto do teor em enxofre do VGO nos rendimentos em nafta, queroseno e gasóleo

6.1.3. Variação no teor de azoto da carga

Na Figura 20 está representada a variação de rendimentos em nafta total, queroseno e gasóleo com a variação do teor em azoto na carga. A alteração desta propriedade tem um impacto quase nulo nos rendimentos dos três produtos. Um aumento de +0.1 de azoto na carga corresponde a uma diminuição de -0.4%*m* de rendimentos de nafta e querosene e uma diminuição de -0.5%*m* no rendimento do gasóleo.

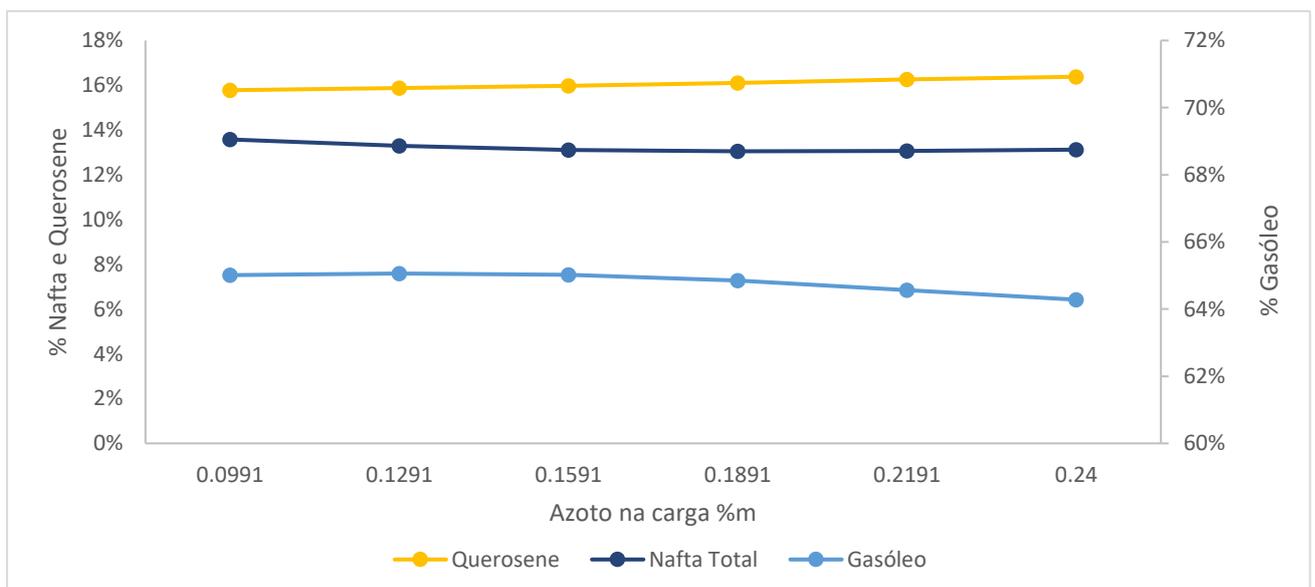


Figura 20 Impacto do teor em azoto do VGO nos rendimentos em nafta, queroseno e gasóleo

6.1.4. Variação no MABP da carga

O MABP é uma propriedade com bastante influência nos rendimentos em nafta e gasóleo. Na Figura 21 está representada a variação dos rendimentos de nafta total, querosene e gasóleo com a variação do MABP do VGO. A alteração desta propriedade causa uma diminuição significativa nos rendimentos do gasóleo e um aumento nos rendimentos de nafta e querosene. Um aumento de +10°C no MABP da carga resulta em um aumento de +0.6%_m no rendimento da nafta, um aumento de +0.1%_m no rendimento do querosene e uma diminuição de -0.8%_m no rendimento do gasóleo.

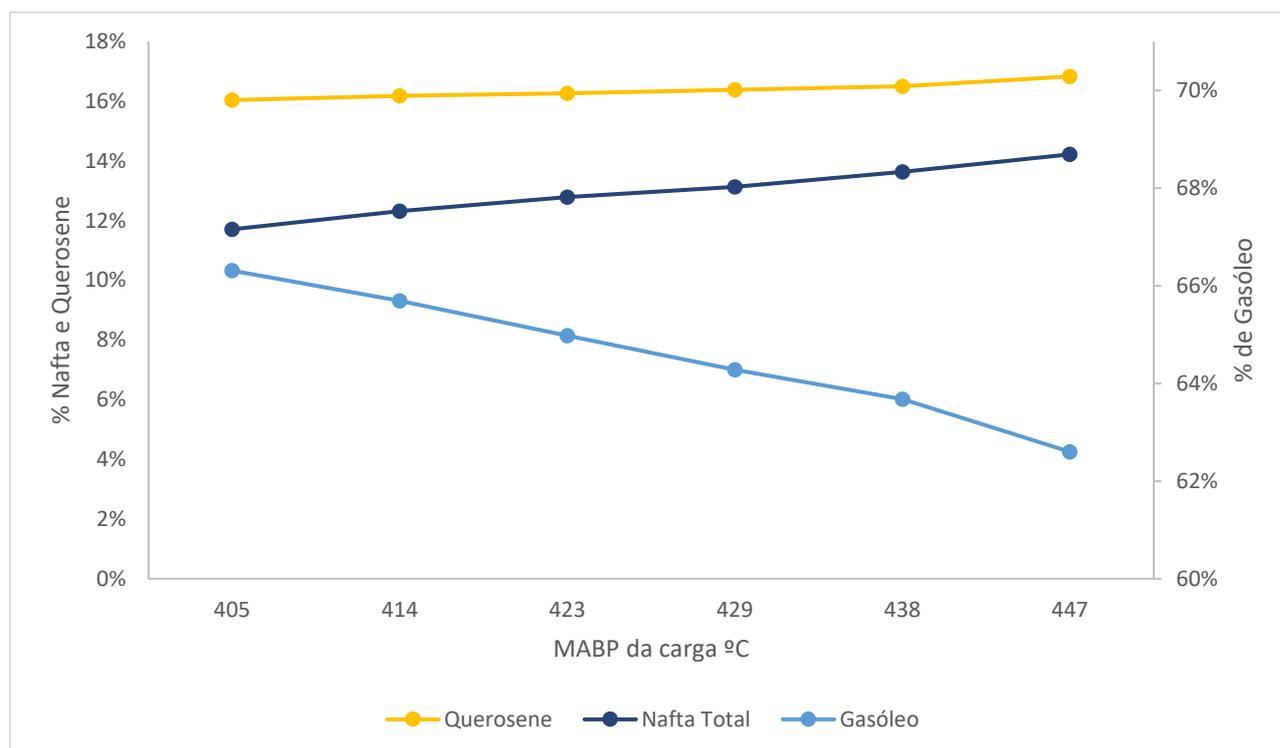


Figura 21 Impacto do MABP do VGO nos rendimentos em nafta, queroseno e gasóleo

6.1.5. Variação no caudal de alimentação

O caudal de carga tem um impacto quase nulo nos rendimentos dos produtos. Na Figura 22 está representada a variação dos rendimentos nafta total, querosene e gasóleo com a variação do caudal de alimentação.

Um aumento de +15 t/h no caudal de alimentação leva a uma diminuição de -0.01%_m no rendimento de nafta, um aumento de +0.03%_m no rendimento do querosene e uma diminuição de -0.06%_m no rendimento do gasóleo.

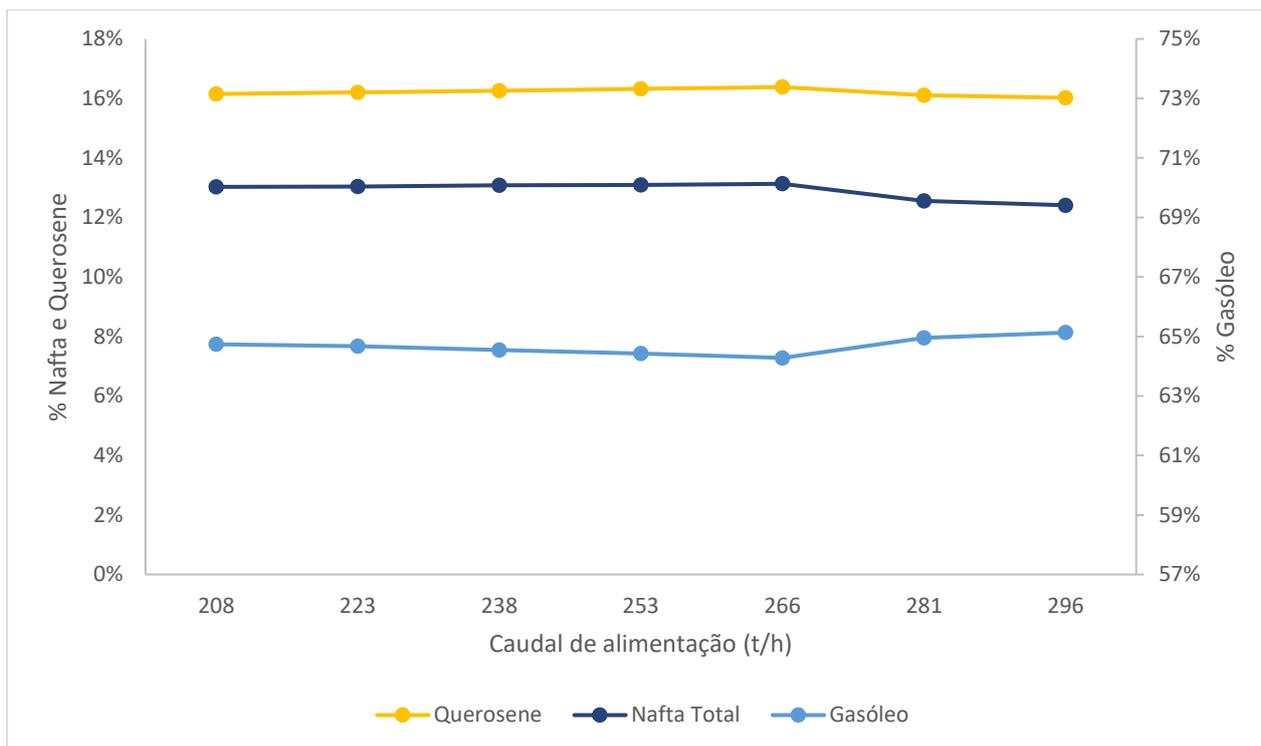


Figura 22 Impacto da variação do caudal de VGO nos rendimentos em nafta, queroseno e gásóleo

6.2. Estrutura Vetorial

Após ter sido feita a análise de sensibilidade, os vetores selecionados para a construção da estrutura vetorial são: a densidade, o enxofre, o azoto e o MABP da carga.

Os valores da base serão então os valores do fornecer do novo catalisador e os respetivos deltas foram escolhidos com base no histórico das propriedades escolhidas. Os valores da base e respetivos deltas encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 10 vetores e deltas selecionados para a construção da estrutura vetorial

Estrutura Vetorial			
Vetor	Valor base	Delta inferior	Delta superior
Densidade	0.929	-0.014	+0
Enxofre	0.37	-0	+1.03
Azoto	0.24	-0.1	+0
MABP	429	-15	+0

Com o intuito de avaliar o impacto dos deltas de cada vetor nos rendimentos e propriedades dos diferentes produtos da unidade, as variáveis definidas na tabela 9 foram utilizadas na ferramenta LPU (*Linear Programming Utility*) presente no ficheiro Petro-SIM™.

De forma a avaliar o posterior resultado da estrutura vetorial no Modelo PL, foi construído em excel um

modelo de representação linear (MRL), em que foram colocados os dados que se pretendem gerar e foram calculados os rendimentos e propriedades das diferentes correntes.

Este cálculo baseia-se na seguinte equação, para cada propriedade e rendimentos de um determinado produto y do HC:

$$Propriedade\ Produto_y = Base\ Disc_{y,conv_x} + \sum_{Vetores\ Base_i} \left[\left(\frac{Caratetística\ carga_i - Vetor\ Base_i}{\Delta_{Vetor_i}} \right) \times \frac{1}{\Delta_{Vetor_i}} \times \Delta_{Impacto_i} \right] \quad (8)$$

Em que:

Base disc_{y, conv x} – o valor da propriedade para uma determinada conversão;

Característica carga_i – para um vector i, o valor real da característica;

Vetor base_i – valor base do vector i;

Delta vector_i – diferença absoluta entre o *up delta* e o *down delta* (amplitude do vector);

Delta impacto_{i, y} – impacto calculado pelo PS do aumento ou diminuição do delta escolhido para um dado

Vetor i, na propriedade/ produto y que estamos a determinar

Os rendimentos de design, os rendimentos obtidos com o modelo de representação linear e o desvio da previsão relativamente aos dados de design podem ser observados na tabela 11.

Tabela 11 Comparação entre os rendimentos de design e previstos com o modelo linear

Rendimentos			
Produto	Rendimento Design (%m)	Rendimento MRL (%m)	Real- Previsto
FG	0.24%	0.43%	0.19%
LPG	2.76%	1.78%	0.98%
Nafta Leve	5.46%	4.65%	-0.81%
Nafta Pesada	10.92%	12.12%	1.20%
Querosene	20.44%	20.08%	-0.36%
Gasóleo	58.62%	59.29%	0.67%
UCO	0.90%	1.27%	0.38%

Na tabela 12 estão os valores obtidos para a densidade relativa do querosene e do gásóleo.

Tabela 12 Comparação entre as propriedades de design e as previstas pelo modelo linear

Densidade			
Produto	Valor experimental	Valor previsto	Real- Previsto
Querosene	0.7879	0.7860	0.0019
Gasóleo	0.8368	0.8336	0.0032

Uma vez que o modelo linear foi criado tendo como base os valores dados pelo fornecedor do novo catalisador e com a calibração obtida na versão 7.3, os valores obtidos pelo modelo linear serão iguais ao do PetroSim™.

Com a análise de sensibilidades efetuada e após verificação da resposta linear do modelo de simulação nos intervalos estudados é possível garantir uma boa aderência das previsões do modelo linear às previsões do modelo de simulação, assegurando-se, assim, a exatidão da informação transmitida ao plano.

7. Conclusões e perspectivas futuras

O trabalho desenvolvido no âmbito desta tese de mestrado teve como objetivos a calibração do modelo de simulação da unidade de *Hydrocracker* da Galp, na nova versão 7.3 do programa Petro-SIM™, que utiliza um novo método de calibração, e a construção de uma estrutura vetorial para alimentar dados da simulação ao Modelo de Programação Linear da Galp. Esta calibração do modelo de simulação foi efetuada com os dados de projeto do catalisador fornecidos para o novo ciclo de operação que teve início em Março de 2023. Realça-se no entanto que o trabalho desenvolvido no âmbito desta tese, na componente de modelação, foi realizado antes da referida data.

Assim, foi calibrado o modelo de simulação do *Hydrocracker* da refinaria de Sines com os dados de design e foi contruído uma estrutura vetorial para a unidade, para fornecer informação vinda do modelo de simulação ao modelo de programação linear que permite otimizar a margem de refinação. Para desenvolver a estrutura vetorial foi efetuada uma análise de sensibilidade ao modelo de simulação.

Verificou-se a nova versão 7.3 do Petro-SIM™ e do novo método de calibração, constatou-se que este apresentava resultados bastante próximos a realidade e com um tempo de calibração muito inferior ao método de calibração utilizado anteriormente, sendo assim uma grande melhoria face ao atualmente utilizado pela Galp. A validação da nova versão do *software* foi efetuada com dados de operação de outubro 2022, que já tinham sido utilizados para simulações na versão 7.1 do Petro-SIM™ com o modelo calibrado para o anterior ciclo de operação que decorreu entre 2020 e janeiro de 2023. Compararam-se os resultados das simulações com a calibração do ciclo anterior nas duas versões do *software* tendo-se obtido valores semelhantes para os rendimentos e propriedades dos produtos. Esta metodologia permitiu validar a nova versão do *software*.

Após a validação, foi feita a calibração do modelo de simulação com os dados de projeto fornecidos pelo novo catalisador, fornecedor do catalisador que será utilizado no novo ciclo de operação da unidade de *Hydrocracker*. Verifica-se que o modelo de simulação calibrado apresenta resultados bastante próximos dos dados de design. Esta calibração é uma aproximação inicial que permitirá efetuar previsões do desempenho da unidade enquanto não for possível desenvolver a calibração do modelo de simulação com dados reais.

Para fazer a calibração do modelo de simulação foi utilizado, para caraterizar a carga, o método que usa a densidade da carga e o fator K de Watson. Seria interessante avaliar os resultados do modelo de simulação ao ser utilizado o outro método de caraterização de carga que usa a densidade da carga, o fator K e a viscosidade. Para a realização deste trabalho não se encontravam disponíveis dados de viscosidade para a carga, logo não foi possível estudar o método que utiliza a viscosidade. No entanto, é de salientar que a calibração do modelo de simulação desenvolvida para o ciclo de operação anterior foi desenvolvida com o método que carateriza a carga à unidade a partir da densidade e fator K e permitiu obter previsões de desempenho com boa aderência à realidade ao longo de todo o ciclo (abril 2020 a janeiro de 2023).

Na segunda parte do trabalho foi desenvolvida uma estrutura vetorial para a unidade simulada. Esta estrutura vetorial permite a implementação dos dados de desempenho da unidade processual, determinados pelo modelo de simulação, no modelo de programação linear da Galp.

Ao analisar os resultados é possível concluir que o modelo de simulação linearizado com a estrutura vetorial permite apresentar bastante bons resultados em termos de previsão de rendimentos e propriedades dos produtos.

A análise de sensibilidades foi feita de modo a fazer a escolha dos vetores que têm mais impacto nos rendimentos e propriedades dos produtos, assim foram utilizados os parâmetros mais importantes da carga, da unidade e das condições operatórias. Foram, também, efetuadas variações nas propriedades mencionadas anteriormente - de forma a avaliar a sua linearidade nos intervalos definidos. Esta análise permitiu estudar a influência que cada propriedade da carga tem nos resultados do modelo linear permite concluir que este apresenta boa aderência aos resultados do modelo de simulação na gama de propriedades de carga estudadas. A gama de variação das propriedades da carga estudada cobre a gama de variação observada para as propriedades reais da carga o que garante que a previsão linear será representativa do modelo de simulação numa gama abrangente de cargas.

A calibração do modelo de simulação será utilizada pela empresa par acompanhamento do funcionamento da unidade e previsão de rendimentos e propriedades dos produtos, utilizando dados reais.

Concluindo, a calibração desenvolvida será de grande utilidade para a empresa, assim como o modelo de representação linear, podendo vir a sofrer possíveis melhoramentos com os dados reais de operação da unidade.

Por fim, salienta-se a experiência ganha, no âmbito desta tese de mestrado desenvolvida em ambiente industrial, em simulação de processos pelo contato com simulações de unidades industriais complexas.

Referências

1. Galp. Fundamentos de refinação. [Online] 2023. <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/os-nossos-negocios/refinacao-e-distribuicao/aprovisionamento-refinacao-e-logistica/fundamentos-de-refinacao>.
2. M. Fahim, T. Al-Sahhaf, A. Elkilani. *Fundamentals of petroleum refining*. 1st ed, vol 111, no. 479, 2010.
3. Meyers, Robert A. *Handbook of petroleum refining processes, third edition*. s.l. : McGraw-Hill Handbooks.
4. Global, Chevron Lummus. Process Manual Chevron Isocracking unit Galp Refinery Sines, Portugal. 2007. pp. Documentos Galp Energia - Process manual chevron isocracking unit galp refinery Sines, Portugal.
5. KBC. Hydroprocessing Technology Manual. [Online] 2022. <https://kbchelp.kbc-trust.com/hxx-sim/V7.3/content/hxx-sim>.
6. Marianito, Andreia. Modelos Preditivos de desempenho da unidade de Hydrocracking. *Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal*. 2015.
7. Servia, Alberto Silva. Enhancement of a hydrocracking pretreatment kinetic model. *Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal*. 2009.
8. Haydary, Juma. *Chemical Process Design and Simulation, Aspen Plus and Aspen HYSYS Applications*.
9. *Modeling and simulation of reaction and fractionation systems for the industrial residue hydrotreating process*. Yalin Wang, Dandan Shang, Jiazhou Sun. School of Automation, Central South University, No. 932 of South Lushan Road, Changsha 410083, China : s.n., 2020.
10. KBC. Process Simulation. [Online] 2019. <https://www.kbc.global/software/process-simulation-software/>.
11. —. Process Simulation Petro-SIM 's Core Capabilities Industry-Specific Process . [Online] 2019. https://www.kbc.global/uploads/files/services/KBC_Petro-SIM.pdf.
12. Bona, Filipa Isabel dos Santos Flora Alves. Simulação processual da unidade Hydrocracker e Fluid Catalytic Cracker com resultados em Ambiente de Business Intelligence. *Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal*. 2019.
13. Galp. 40 anos refinaria de Sines. [Online] 2018. <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/a-galp/feiras-e-eventos/40-anos-refinaria-de-sines>.
14. Modelos, Desenvolvimento da Refinação e. PPT Processos Refinação da Refinaria de Sines. 2021.
15. Olsen, Tim. *An Oil refinery walk-through* . s.l. : Chemical Engineering Progress (CEP), 2014.

16. Peter Kokayeff, Steven Zink, and Pamela Roxas. *Hydrotreating in Petroleum Processing*. s.l. : Springer International Publishing Switzerland, 2015.
17. Hellinga, B. R. Requirements for the calibration of traffic simulation models. Proceedings, Annu. Conf. - Can. Soc. Civ. Eng., vol. 4 B, pp. 211–222, 1998.
18. GALP. *Nota Técnica Calibração do modelo de simulação e construção da representação delta base da unidade Hydrocracker da refinaria de Sines*. 2020.
19. G. Speight, James. *Handbook of Petroleum Product Analysis Vol. 160, 1st Ed.* s.l. : Wiley-Interscience, 2002.
20. Fahim, Mohamed A. e Taher A. Al-Sahhaf, Amal Elkilani. *Fundamentals of Petroleum Refining, 1st Ed.* . s.l. : Elsevier, 2010.
21. Torres, Teresa. Simulação de Unidades de Reforming Catalítico e criação de vectores para alimentar o Modelo de Programação Linear da Galp Energia. *Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal*. 2015.
22. Naveen Bhutani, Ajay K. Ray, and G. P. Rangaiah. Modeling, Simulation, and Multi-objective Optimization of an Industrial Hydrocracking Unit. s.l. : American Chemical Society, 2006.
23. Leonardo de Pádua Agripa Sales, Francisco Murilo Tavares de Luna e Bruno de Athayde Prata. An integrated optimization and simulation model for refinery planning including external loads and product evaluation. s.l. : Brazilian Journal of Chemical Engineering , 2018.
24. Hua Zhou, Jianziang Lu, Zhikai Cao, Jia Shi, Ming Pan, Wei Li, Qingyin Jiang. Modeling and optimization of an industrial hydrocracking unit to improve the yield of diesel or kerosene. *Elsevier*. 2011.
25. *Nota técnica calibração e construção do delta-base da unidade Hydrocracker da Refinaria de Sines*. 2018.
26. Jorge Ancheyta, Sergio Sánchez, Miguel A. Rodríguez. *Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review, Catalysis Today*. Volume 109, Issues 1–4, Pages 76-92, 2005.
27. Kılıç, D., Bahadır Kara, İ., Rakıcı Önder, E., Reyhan Dinçer, A., Dönmez Yavuz, G., Özsağiroğlu, E., Tüpraş. Optimization study in hydrocracker unit using simulation model. [Online] 2020. <https://www.hydrocarbonprocessing.com/magazine/2020/january-2020/process-optimization/optimization-study-in-hydrocracker-unit-using-simulation-model>.
28. Davood Faraji, Samyar Zabihi, Sepehr Sadighi, Sepehr Sadighi e Sepehr Sadighi. *Computational Fluid Dynamic Modeling and Simulation of Hydrocracking of Vacuum Gas Oil in a Fixed-Bed Reactor*. 2020.
29. Bona, Filipa Isabel dos Santos Flora Alves. *Simulação processual da unidade Hydrocracker e Fluid Catalytic Cracker com resultados em Ambiente de Business Intelligence, tese de mestrado, faculdade de ciências e tecnologia*. 2019.

30. Sargent, R. G. *Advanced Tutorials: Verification and Validation of Simulation Models*. Proc. 2011 Winter Simul. Conf., pp. 183–198, 2011.
31. Parques, ZILS Global. *Refinaria de Sines*. p. 22, 2015.
32. Moghadassi, I. H. Alhajri and A. R. *Hydrocracker Reactor Catalyst Activity Model Using Artificial Neural Network*. Lect. Notes Eng. Comput. Sci., vol. 2187, no. 2, pp. 674–677, 2010.

Anexos

Anexo I – Diagrama geral do processo da Refinaria de Sines

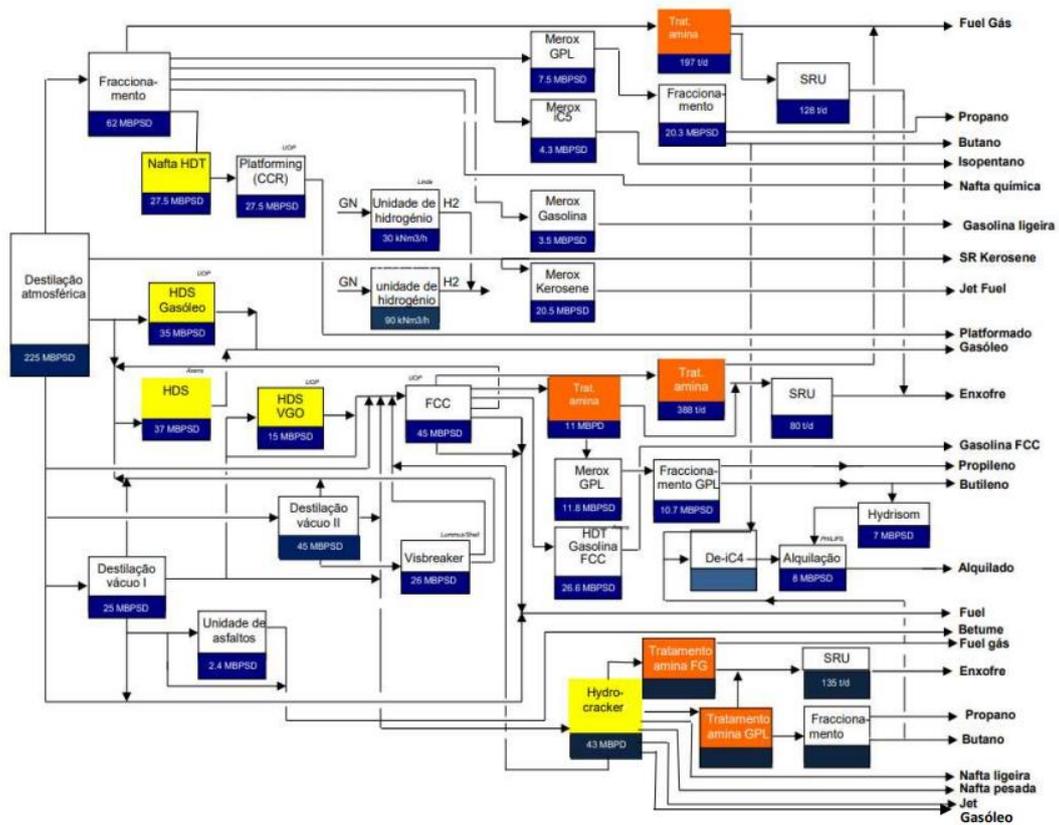


Figura 23 Diagrama geral de processo da Refinaria de Sines [9]

Anexo II – Composição da carga considerada na proposta do novo catalisador

Tabela 13 Composição da carga considerada na proposta do novo catalisador

D1160, vol%		
IBP	°C	248.4
T05	°C	300.8
T10	°C	330.0
T20	°C	366.6
T30	°C	398.1
T40	°C	420.2
T50	°C	439.4
T60	°C	461.2
T70	°C	485.0
T80	°C	513.0
T90	°C	542.0
T95	°C	564.0
FBP	°C	594.0
<370°C material na carga	wt%	23
Densidade @15°C	kg/l	929.9
Enxofre	wt%	0.37
Azoto	wt ppm	2,352
Vanádio + Níquel	wt ppm	0.45
CCR	wt%	0.45
Aromáticos		
M-ono-	wt%	20.56
Di	wt%	14.96
Tri-	wt%	10.52

Anexo III – Conversão e Rendimentos dos produtos considerados na proposta do novo catalisador

Tabela 14 Conversão e Rendimentos dos produtos considerados na proposta do novo catalisador

	SOR	EOR
	wt%	wt%
Carga	100	100
H2	2.54	2.42
Total	102.54	104.42
H2S	0.39	0.39
NH3	0.29	0.29
C1	0.11	0.14
C2	0.14	0.18
C3	0.55	0.63
iC4	1.43	2.13
nC4	0.85	0.89
Nata leve – C5 – 85 ° C TBP	5.60	5.97
Nata pesada – 85 – 145 °C TBP	11.20	11.45
Querosene – 145 – 220 °C TBP	20.96	20.64
Gasóleo – 220 – 370 °C TBP	60.11	58.81
UCO – 370+ °C TBP	0.92	0.92
Total	102.54	102.42
Destilados médios – 145 – 370 °C TBP	81.1	79.4
Conversão	99.08	99.08

Anexo IV – Configuração da unidade no modelo de simulação do Hydrocracker

HCR-SIM Configuration

Reactor Configuration

Isocracker with 1 HPS

Feed

Number of Feeds: 1

Build Total Feed:

Liquid Quench/Extra Feed (if present)

R2/R3 Ext. Liq. Feed
 External Liq. Quench
 Internal Liq. Quench

R1	HPS Liquid
R3	HPS Liquid

HPS

H2 Rich Feed Location	Flash Drums
HPS S1: Treat Gas to R1 (after que	2

Cancel (Page 1 of 2) Next >

Figura 24 Configuração da unidade no modelo de simulação do Hydrocracker

HCR-SIM Configuration

Beds

R1	6
R3	4

Product Configuration

Naphthas	2
Distillates	2
Bottom is Recycled	<input checked="" type="checkbox"/>

Secondary Fractionation

Extra Frac Feeds: 0

Include overhead gas splitter

Secondary Gas Feeds	0
Overhead Gas Products	2
Overhead LPG Products	1

Liq Quench/Recycle Basis

Volume Mass

Flow and Composition Basis

Volume Mass Molar

Unit Set: RefineryMetric

Configure for Maximum Data Rec:
 Use Net Yields:

Cancel < Previous (Page 2 of 2) Build Case

Figura 25 Configuração 2 da unidade no modelo de simulação do Hydrocracker

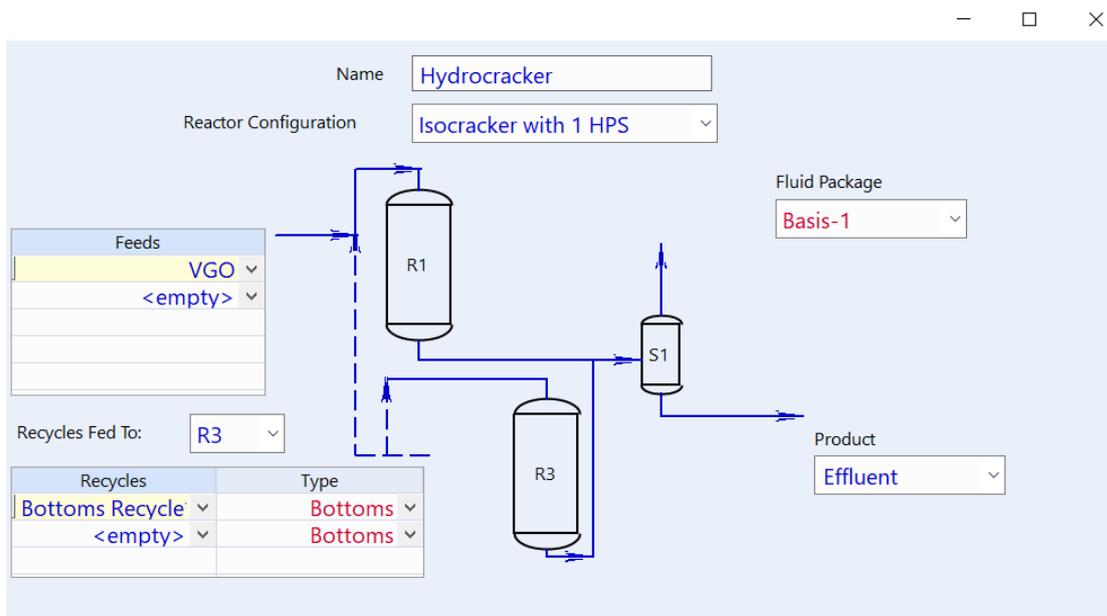


Figura 26 Configuração 3 da unidade no modelo de simulação do Hydrocracker