



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Modelos de Otimização na Produção de Óleo Diesel:
Uma Aplicação Industrial**

Autora: Ana Clelia Ferreira

Orientadora: Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Fevereiro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F413m Ferreira, Ana Clelia
Modelos de otimização na produção de óleo diesel:
uma aplicação industrial / Ana Clelia Ferreira. --
Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo- Refinarias. 2. Metodos de produção. 3.
Otimização. 4. Combustíveis diesel. 5. Hierarquia. I.
Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Optimization models for diesel production: an industrial application

Palavras-chave em Inglês: Petroleum refinery, Production methods, Optimization,
Diesel fuels, Hierarchy

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: César Benedito Batistella, Reginaldo Guirardello, Joelmir
Augusto Costa Dias, Eduardo Coselli Vasco de Toledo

Data da defesa: 27/02/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

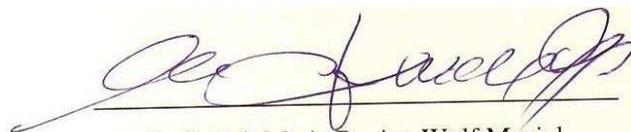
Comissão Julgadora – Tese de Doutorado

Candidato: Ana Clelia Ferreira

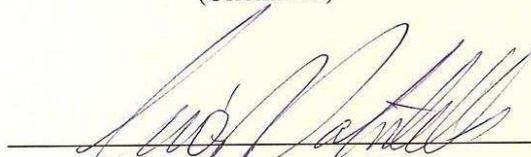
Data da defesa: 27 de fevereiro de 2008

Título da Tese: Modelos de Otimização na Produção de Óleo Diesel: Uma Aplicação Industrial

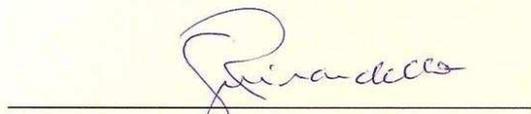
Tese de Doutorado defendida por Ana Clelia Ferreira e aprovada em 27 de fevereiro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



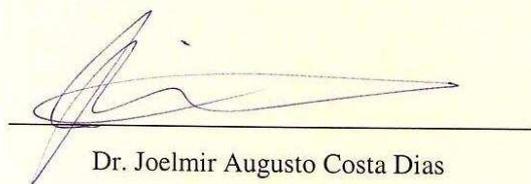
Prof.^a. Dr.^a. Maria Regina Wolf Maciel
(Orientador)



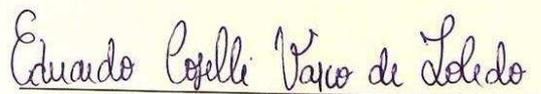
Prof. Dr. César Benedito Batistella



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

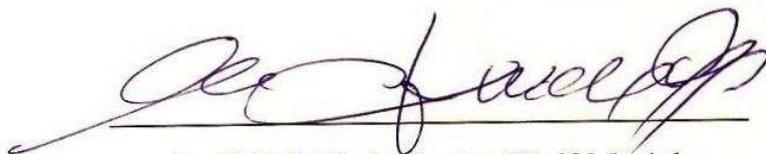


Dr. Joelmir Augusto Costa Dias



Prof. Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo

Este exemplar corresponde à versão final da tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, written over a horizontal line. The signature is cursive and appears to read 'Prof. Dr. Maria Regina Wolf Maciel'.

Prof.^a. Dr.^a. Maria Regina Wolf Maciel

(Orientador)

Dedico este trabalho:

à minha mãe, Maria, que ainda acha lindo tudo o que eu faço, passadas várias décadas...

ao meu pai, Anníbal, cuja vida foi dedicada a proporcionar aos filhos oportunidades que ele não teve...

ao Victor, meu filho e confidente, que entendeu minhas escolhas e me fez um montão de cafuné...

aos doutores da casa, Jorge, José Armínio, Maria José, Edinho e André, em cujo exemplo me inspirei para completar esta tarefa insana...

à Conceição, amiga e cunhada, pelo grande apoio em casa...

aos instrutores da Academia TatWong, que conseguiram a improvável transformação desta (quase cinquentona) senhora em campeã paulista de Kung Fu...

Agradecimentos

Propor, construir e melhorar os sistemas de *blending* foi a minha principal atividade profissional durante 15 anos, até o final de 2005, na Refinaria de Paulínia. Nessa época tive que fazer uma escolha entre duas atividades igualmente prazerosas: orientar os destinos de frações de hidrocarbonetos ou orientar os destinos profissionais dos talentosos engenheiros químicos ingressados na Gerência de Otimização. Com a concordância do Joelmir Dias em continuar a linha de trabalhos proposta para o *blending*, tive a necessária tranquilidade para desenvolver a coordenação da equipe de análise de processos e automação dessa Gerência. Agradeço muito especialmente a ele pela disponibilidade, mas também pela dedicação e competência, que contribuíram para os expressivos resultados do grupo, e pelo seu incentivo para que eu concluísse a tese.

Agradeço o apoio dos gerentes e coordenadores da Refinaria de Paulínia, especialmente a Marisa Matsuda, Cláudio Pimentel, Francisco Cerqueira Neto, Magno Schiavolin, Fábio Marques, Moacir Taparo e Paulo Rangel, cuja compreensão foi imprescindível para que eu pudesse me dedicar integralmente ao doutorado nos últimos meses.

Um agradecimento especial à Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, minha diletta orientadora, pela acolhida e pela paciência.

Agradeço ainda...

...ao Prof. Dr. Rubens Maciel, pelo apoio ao longo de todo o programa de doutorado e por não ter permitido que eu desistisse.

...aos demais engenheiros e técnicos do grupo de *blending* da REPLAN: Eduardo Abbud, Marcelo Tito, Vinícius Andrade, Wilson Mendes e Luis Paolucci, pelo contagiante entusiasmo, subsídios e co-autoria em idéias, ilustrações e resultados apresentados nesta tese.

...ao Leonardo Fregolente, à Claudete Henriques e aos técnicos do Laboratório da REPLAN, cujos apoios, em momentos distintos, foram fundamentais para os bons resultados do experimento de mistura para predição da curva de destilação ASTM D86.

...ao Hélio de Paula e ao Luiz Gonzaga de Medeiros, pela escola de otimização que criaram na PETROBRAS. Esta tese é fruto dela.

...ao Itamar Machado, Benevides Lima Filho e Mário Jorge Lima, pela confiança e apoio ao meu trabalho na automação e otimização do diesel.

...ao Professor Renato Spandri, pelas oportunidades de reflexão, pelas revisões e pela poética contribuição sobre o processo de craqueamento catalítico.

...ao meu cientista favorito, engenheiro Cláudio Coelho, pelas longas e instrutivas conversas.

...ao engenheiro Fábio Marques, pela contribuição à análise do ganho de qualidade através dos hidrotreatamentos, aplicação de técnicas de planejamento experimental.

...ao engenheiro Marcelo Alves, pela contribuição no estudo do coeficiente volumétrico dos HDTs.

...à engenheira Dra. Neyde Alexandra Marques, pela cessão da figura do processo de coqueamento retardado.

...aos colegas Alberto Falcone, André Bellote, Dr. Antônio Zanin, Fábio Borges, Fábio Marcelo Brogna, José Fernando Ziliotti, Dr. Marcel Joly, Marcelo Munsignatti, Dr. Marcus Vinicius Magalhães, Prof. Dr. Nilo Índio do Brasil, Paulo Lovo e Vinícius Perez, pelas prestimosas revisões e contribuições.

...à preciosa colaboração e suporte de algumas pessoas da equipe da REPLAN. Em ordem alfabética: Adilson, Alexandre, Azambuja, Célio, Clayton, Corina, Coselli, Dalbó, Dirce, Douglas, Edilson, Enoch, Eric, Franco, Henrique Buboli, Juliani, Khalil, Luiz Fernando, Magalhães, Manuel, Maurício, Menossi, Moulin, Muniz, Passarelli, Patrícia, Priscila, Renata, Roberto, Rodrigues, Secco, Sílvio, Wallace e Xavier.

...aos professores que aceitaram analisar a minha tese, como membros da banca ou suplentes: Dr. César B. Batistella, Dr. Reginaldo Guirardello, Dr. Joelmir A. C. Dias, Dr. Eduardo C. V. de Toledo, Dra. Caliane B. B. Costa, Dr. Antonio Carlos Bannwart.

A Deus, agradeço e peço que me ajude a lembrar, em todos os dias do tempo que me resta, que há sempre muito mais o que se ignora do que o que se sabe.

...Bom é passarmos algumas vezes por aflições e contrariedades, porque frequentemente fazem o homem refletir, lembrando-lhe que vive no desterro e, portanto, não deve pôr sua esperança em coisa alguma do mundo.

Bom é encontrarmos às vezes contradições, e que de nós façam conceito mau ou pouco favorável, ainda quando nossas obras e intenções sejam boas. Isto ordinariamente nos conduz à humildade e nos preserva da vanglória.

Porque, então, mais depressa recorreremos ao testemunho interior de Deus, quando de fora somos vilipendiados e desacreditados pelos homens...

(Padre Tomás de Kempis, 1380-1471)

Resumo

O presente trabalho foi desenvolvido integrando dois conceitos tradicionais de pesquisa operacional e engenharia química, respectivamente: a otimização da cadeia logística e a otimização global de processos. O objeto de estudo é a Refinaria de Paulínia, REPLAN, da PETROBRAS, a qual participa do complexo de abastecimento de petróleo e derivados do País. Existem dois trens de produção na Refinaria; os dois têm unidades de destilação atmosférica e a vácuo, craqueamento catalítico, coqueamento retardado e hidrotratamento de diesel, onde cada unidade de processo é uma planta química completa. Cerca de 170 tanques, 3,2 milhões de m³, 48 produtos finais e 12000 alinhamentos são alguns números que ressaltam a complexidade do sistema logístico interno, para transferências, misturas e estocagem de petróleo, insumos químicos, produtos intermediários e finais.

As decisões de produção da REPLAN constituem o nível local de uma estrutura hierárquica de decisões corporativa, de abrangência nacional. O nível local é subdividido tradicionalmente em planejamento mensal, programação de produção, detalhamento operacional e controle da produção. O presente trabalho propõe uma modificação na hierarquia de decisões de produção da REPLAN, acrescentando um nível entre as atividades de programação de produção e detalhamento operacional, para otimizar a produção de dois tipos de óleo diesel com horizonte de alguns dias.

Etapa crucial da otimização global, o modelo matemático do sistema é descrito detalhadamente. Ele inclui as possibilidades e restrições físicas das transferências, os balanços de quantidades e qualidades, as transformações através dos hidrotratamentos e as competições por frações e correntes intermediárias. Foram desenvolvidos novos modelos empíricos de mistura para predição de duas propriedades do diesel: curva de destilação e número de cetano. O modelo geral foi implementado em MS Excel e GAMS e resolvido com o algoritmo CONOPT. Um aumento na produção média e uma redução de estoques de diesel na Refinaria, medidos no período de fevereiro a outubro de 2007, comparativamente a 2006, estão associados ao uso diário da ferramenta.

Palavras-Chaves: Refinaria de petróleo, Métodos de produção, Otimização, Óleo diesel, Hierarquia de decisões.

Abstract

This work has been developed integrating two traditional concepts of operational research and chemical engineering, respectively: supply chain optimization and global process optimization. The focus of the study is the PETROBRAS' Paulínia Refinery, REPLAN, which integrates the downstream petroleum and derivatives complex of Brazil. There are two production trains in the Refinery; they both have atmospheric and vacuum distillation, fluid catalytic cracking, delayed coker, and diesel hydrotreating units, whereof each process unit is a complete chemical plant. Around 170 tanks, 3.2 million m³, 48 final products and 12000 lineups are some figures that highlight the off-site local complex, for transfer, blending and storage of crude, chemicals, intermediate and final products.

The production decisions at REPLAN are the local level of a corporate countrywide decision hierarchy. The local level is again divided into sublevels, traditionally: month planning, daily scheduling, operation detailing and production control. This work proposes a change in the production decision hierarchy of REPLAN, adding a level between scheduling and operation detailing, with the purpose of providing an optimization tool for the production of two specifications of diesel oil along a few days horizon.

Crucial step for global optimization, the system mathematical model is described in details. This includes the lineups possibilities and physical constraints, volume and property balances, property behavior through the hydrotreating units and the competition for swing-cuts and intermediate streams. It was developed new empirical blending models to predict two of the diesel properties: distillation curve and cetane number. The whole set of equations was implemented using MS Excel and GAMS, and solved with CONOPT algorithm. An increase in the average diesel production and a reduction in the diesel inventory, measured from February to October 2007, compared to 2006, are related to the daily use of the software.

Keywords: Petroleum refinery, Production methods, Optimization, Diesel fuels, Hierarchy

Sumário

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xix
Significados dos Acrônimos e Outros Termos	xxi
Nomenclatura	xxv
Sufixos e Subscritos	xxix
1 Introdução	1
1.1 A importância do Lucro para Sustentar Tecnologias Limpas	1
1.2 Como Conseguir Lucro com Restrições Ambientais	6
1.3 Objetivo do Trabalho	12
2 Esquema de Refino e Diesel da REPLAN	15
2.1 Esquema de Refino	19
2.1.1 Destilações	23
2.1.2 Craqueamentos Catalíticos	26
2.1.3 Coqueamentos Retardados	30
2.1.4 Hidrotratamentos	35
2.1.5 Complexidade Logística	38
2.2 O Óleo Diesel	41
2.2.1 Propriedades de Interesse	44
2.2.2 Competidores	50
2.3 Conclusão do Capítulo	53
3 Hierarquia de Decisões	55
3.1 Níveis Hierárquicos Locais	60
3.1.1 Estrutura Inicial	60

3.1.2	Planejamento de Produção	61
3.1.3	Programação da Produção	63
3.1.4	Evolução do Controle Supervisório	66
3.1.5	Identificação de Oportunidades	69
3.1.6	Detalhamento Operacional Automático	72
3.2	Otimização de <i>Blending</i>	72
3.3	Comunicação entre os Níveis	74
3.4	Conclusão do Capítulo	76
4	Formulação do <i>Blending</i>	79
4.1	Formulação Geral	79
4.1.1	Blending Volumétrico	79
4.1.2	Blending em Linha	82
4.2	Propriedades e Composições	83
4.2.1	Conjuntos Independentes	86
4.3	Regras de Mistura	93
4.3.1	Massa Específica	93
4.3.2	Teor de Enxofre	95
4.3.3	Índices de Mistura	96
4.4	Curva de Destilação	98
4.4.1	Método do Ponto de Ebulição Verdadeiro	99
4.4.2	Método Direto Linear por Partes	106
4.5	Estimativa do Número de Cetano	112
4.6	Método Direto Linear por Partes Modificado – MDM	129
4.7	Conclusão do Capítulo	134
5	Modelo Operacional	135

5.1	Competidores e Variáveis de Processos	135
5.1.1	Destilação Atmosférica e a Vácuo	138
5.1.2	Craqueamento Catalítico	143
5.1.3	Coqueamento Retardado	149
5.2	Processo de Hidrotratamento – HDT	152
5.2.1	Coeficiente Volumétrico	152
5.2.2	Sensibilidade do Hidrotratamento a Variações de Carga.....	154
5.2.3	Ganhos de Qualidade pelo Uso do Óleo Vegetal	159
5.3	Modelo Operacional do <i>Blending</i>	159
5.4	Variáveis e Restrições	176
5.5	Conclusão do Capítulo	180
6	Otimizador Diário para Produção de Óleo Diesel.....	183
6.1	O Método de Otimização.....	184
6.2	Funções Objetivos	187
6.3	Decisões de Modelagem.....	189
6.4	Ferramentas	191
6.5	Resultados do Otimizador Multibatelada	195
6.5.1	Teor de Enxofre Previsto versus Realizado	195
6.5.2	Estabilidade e Previsibilidade do Estoque.....	195
6.5.3	Lucro Adicional Mensal.....	197
6.5.4	Sensibilidade à Variações de Qualidade do Diesel Pesado.....	199
6.6	Conclusão do Capítulo	201
7	Conclusões.....	203
7.1	A Hierarquia	203
7.2	Os Modelos.....	203

7.3	O Otimizador Diário.....	204
7.4	Perspectivas e Sugestões	205
	Referências	207

Lista de Figuras

Figura 1.1 Curva de Aprendizado da Produção de Etanol no Brasil (COPERSUCAR <i>apud</i> QUEIROZ, 2006)	2
Figura 1.2 Evolução do Teor de Enxofre no Óleo Diesel Brasileiro (ANP, 2006).....	4
Figura 1.3 Exemplo de Ganho de Margem de Através do Processo de Refino. Adaptada de SULLIVAN, 1990, <i>apud</i> MIRANDA (2001).....	7
Figura 1.4 Representação Esquemática das Possibilidades de Mistura.....	9
Figura 2.1 Desenho da Área da REPLAN (REPLAN, 2004).....	16
Figura 2.2 Folheto com Detalhes da REPLAN (REPLAN, 2004)	17
Figura 2.3 Esquema Típico de uma Refinaria. Adaptado de MENDEZ <i>et al.</i> (2007)	20
Figura 2.4 Esquema de Refino da REPLAN. Adaptado de CHAN (2007).....	20
Figura 2.5 Exemplo de Agregação de Valor através das Unidades de Processo.....	21
Figura 2.6 Exemplo de Esquema da Destilação Atmosférica e a Vácuo	23
Figura 2.7 Fluxograma Simplificado de uma Torre Atmosférica (PINHEIRO, 1996)	24
Figura 2.8 Processos de Reação do FCC.....	27
Figura 2.9 Fluxo Simplificado de Processo do FCC	29
Figura 2.10 Correntes dos Craqueamentos Catalíticos.....	30
Figura 2.11 Seção de Conversão e Fracionamento de uma Unidade de Coqueamento Retardado.....	32
Figura 2.12 Fundo da Torre Combinada	33
Figura 2.13 Influência da Carga nos Rendimentos e Qualidade do Coque.....	35
Figura 2.14 Fluxograma Simplificado de uma Unidade de HDT (DELUCA <i>et al.</i> , 2006)..	38
Figura 2.15 Fluxos Ativos em um Dia (600) na REPLAN	39
Figura 2.16 Estrutura do 2 Etil Hexano Nitrato (LAURO, 2006)	42
Figura 2.17 Diferença entre Biodiesel e o Processo do H-BIO (QUEIROZ, 2006).....	44

Figura 3.1 Hierarquia de Decisões Tradicional (TRIERWEILER & FARENZENA, 2007)	56
Figura 3.2 Automação Integrada da Produção (MIRANDA, 2001)	59
Figura 3.3 Hierarquia de Decisões Inicial	62
Figura 3.4 Programações Normal e Otimizada (SMANIA, 2002)	65
Figura 3.5 Hierarquia com a Evolução do Controle Supervisório	67
Figura 3.6 Hierarquia com Ramo <i>Off-line</i>	70
Figura 3.7 Integração do SCHEDULER na REPLAN	73
Figura 3.8 Hierarquia com o Nível de Otimização de Misturas	74
Figura 4.1 Evaporados de Cada Componente em Várias Temperaturas	100
Figura 4.2 Curvas ASTM D86 de 11 Componentes	102
Figura 4.3 Curvas ASTM D86 Invertidas de 11 Componentes	103
Figura 4.4 Curvas PEV de 11 Componentes	103
Figura 4.5 Curvas PEV Invertidas de 11 Componentes	104
Figura 4.6 Planejamento Fatorial Fracionário de $2^{(11-7)}+3=19$ Experimentos	104
Figura 4.7 Curvas PEV de 19 Produtos de Misturas	105
Figura 4.8 Curvas ASTM D86 - Método MPEV	105
Figura 4.9 Equivalência entre os Limites de Temperatura e Recuperados	107
Figura 4.10 Os Quatro Parâmetros do Método MDLPP	108
Figura 4.11 Curvas ASTM D86 – Método MDLPP	109
Figura 4.12 Curvas ASTM D86 de Amostras Centrais Replicadas	109
Figura 4.13 Resultados Experimentais e dos Métodos MPEV, MDLPP a 245°C	110
Figura 4.14 Resultados Experimentais e dos Métodos MPEV, MDLPP a 310°C	110
Figura 4.15 Resultados Experimentais e dos Métodos MPEV, MDLPP a 360°C	111
Figura 4.16 Resultados Experimentais e dos Métodos MPEV, MDLPP a 370°C	111

Figura 4.17 Comparação dos Valores Experimentais com os Métodos MDLPP e MPEV	112
Figura 4.18 Exemplo de Folga no Número de Cetano	114
Figura 4.19 Melhor Ajuste com a Equação NCC_1 sem Restrições.....	115
Figura 4.20 Ajuste de NCC_1 sem Restrições	116
Figura 4.21 Melhor Ajuste com a Equação NCC_1 com Restrições	117
Figura 4.22 Ajuste de NCC_1 com Restrições.....	118
Figura 4.23 Melhor Ajuste com a Equação NCC_2 sem Restrições	119
Figura 4.24 Ajuste de NCC_2 sem Restrições	119
Figura 4.25 Melhor Ajuste com a Equação NCC_2 com Restrições.....	120
Figura 4.26 Ajuste de NCC_2 com Restrições	120
Figura 4.27 Melhor Ajuste com as Equações $NCC_{3,k}$ sem Restrições	122
Figura 4.28 Melhor Ajuste com as Equações $NCC_{3,k}$ com Restrições.....	123
Figura 4.29 Ajuste de $NCC_{3,k}$ sem Restrições.....	123
Figura 4.30 Ajuste de $NCC_{3,k}$ com Restrições	124
Figura 4.31 Ajuste Conservativo para $NCC_{3,k}$ com Restrições	128
Figura 4.32 Ajuste Conservativo	128
Figura 4.33 Comparação dos Valores Experimentais com o Método MLDPP.....	131
Figura 4.34 Comparação dos Valores Experimentais com o Método MLDPP Corrigido .	132
Figura 4.35 Desempenho da Curva MDLPP de T_{05} a T_{90}	132
Figura 4.36 Comparação do MDM com Valores Experimentais de T_{05} a T_{90}	133
Figura 4.37 Exemplo de Curva de Destilação Predita com MPEV, MDLPP e MDM.....	133
Figura 5.1 Entradas e Saídas de uma Torre Atmosférica	136
Figura 5.2 Variação da Vazão de NP com a Razão de Refluxo	142

Figura 5.3 Variação da Vazão de NP com o T_5	142
Figura 5.4 Curvas de Destilação ASTM D86 da Nafta Leve para Diferentes Razões de Refluxo	143
Figura 5.5 Exemplo de Sensibilidade dos Rendimentos à Severidade do FCC	145
Figura 5.6 Entradas e Saídas da Fracionadora Principal do FCC.....	146
Figura 5.7 Hierarquia de Decisões para o FCC	148
Figura 5.8 Expansão Volumétrica dos Hidrotratamentos.....	154
Figura 5.9 Perda de Massa Específica através dos Hidrotratamentos	155
Figura 5.10 Remoção de Enxofre através dos Hidrotratamentos	156
Figura 5.11 Ganho de Índice de Cetano através dos Hidrotratamentos	157
Figura 5.12 Correlação entre Número de Cetano e Ponto de Anilina	158
Figura 5.13 Unidade de Processos Típica, Segundo MORO (2000).....	160
Figura 5.14 Correntes do Óleo Diesel da REPLAN – Cargas do Hidrotratamento	161
Figura 5.15 Correntes do Óleo Diesel da REPLAN - Metropolitano e Interior.....	162
Figura 6.1 Funções-Objetivos do Programa Diário de Otimização do Óleo Diesel.....	190
Figura 6.2 Seqüência de Solução do Otimizador Diário	194
Figura 6.3 Comparação do Teor de Enxofre Previsto e Realizado	196
Figura 6.4 Variação do Estoque de Diesel Pesado antes da Implementação do Programa	198
Figura 6.5 Variação do Estoque de Diesel Pesado após a Implementação do Programa...	198
Figura 6.6 Lucro Mensal e Acumulado de Fevereiro a Outubro de 2007 (Escala Fictícia)	199
Figura 6.7 Sensibilidade às Variações de Qualidade do Diesel Pesado	201

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Modos de Operação da Unidade DEST1 da REPLAN	26
Tabela 2.2 Modos de Operação da Unidade DEST2 da REPLAN	26
Tabela 2.3 Modos de Operação do FCC1 da REPLAN	30
Tabela 2.4 Modos de Operação do FCC2 da REPLAN	30
Tabela 2.5 Tipos, Características e Aplicações do Coque Verde de Petróleo.....	34
Tabela 2.6 Reações dos Hidrotratamentos (SILVA, 1995, <i>apud</i> DELUCA <i>et al.</i> , 2006)....	37
Tabela 2.7 Especificações do Óleo Diesel (ANP, 2006).....	45
Tabela 2.8 Patamares de Qualidade dos Componentes em Relação ao Óleo Diesel.....	51
Tabela 2.9 Exemplo de Custos de Cinco Componentes do Óleo Diesel.....	52
Tabela 2.10 Diferença entre o Melhor e o Pior Resultado	52
Tabela 3.1 Níveis da Hierarquia de Decisões Inicial.....	62
Tabela 3.2 Níveis Adicionados com a Evolução do Controle Supervisório	67
Tabela 3.3 Níveis do Ramo <i>Off-line</i>	70
Tabela 4.1 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{m_{fp,c}, \rho_{ci}\}$	87
Tabela 4.2 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{m_{fp,ca}, V_{fp,ci}, \rho_{ci}\}$	88
Tabela 4.3 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{m_{fp,ca}, V_{fp}, \rho_{ci}, v_{fp,ci}\}$	89
Tabela 4.4 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{V_{fp}, \rho_{ci}, v_{fp,ci}, C_{fp,ca}\}$	90
Tabela 4.5 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{V_{fp}, \rho_{ci}, C_{fp,c}\}$	90
Tabela 4.6 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{V_{fp}, v_{fp,ci}, C_{fp,c}\}$	91
Tabela 4.7 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{m_{fp}, \rho_{ci}, w_{fp,c}\}$	91
Tabela 4.8 Parâmetros Ajustados para NCC_1 sem Restrições	116
Tabela 4.9 Estatísticas de NCC_1 (sem Restrições)	116

Tabela 4.10 Parâmetros Ajustados para NCC_1 com Restrições.....	117
Tabela 4.11 Estatísticas de NCC_1 (com Restrições).....	118
Tabela 4.12 Parâmetros Ajustados para NCC_2 sem Restrições.....	118
Tabela 4.13 Estatísticas de NCC_2 (sem Restrições).....	119
Tabela 4.14 Parâmetros Ajustados para NCC_2 com Restrições	120
Tabela 4.15 Estatísticas de NCC_2 (com Restrições).....	121
Tabela 4.16 Parâmetros Ajustados para $NCC_{3,k}$ sem Restrições.....	122
Tabela 4.17 Estatísticas de $NCC_{3,k}$ (sem Restrições).....	122
Tabela 4.18 Parâmetros Ajustados para $NCC_{3,k}$ com Restrições	122
Tabela 4.19 Estatísticas de $NCC_{3,k}$ (com Restrições).....	123
Tabela 4.20 Validações de NCC_2	125
Tabela 4.21 Validações de $NCC_{3,k}$	125
Tabela 4.22 Validações de NCC_2 e $NCC_{3,k}$ no Caso Restrito	126
Tabela 4.23 Ajuste Conservativo	129
Tabela 5.1 Equações de Mistura.....	164
Tabela 6.1 Equações e Variáveis do GAMS	193
Tabela 6.2 Equações e Variáveis do GAMS	196
Tabela 6.3 Especificações Críticas do Estudo do Diesel Pesado	200

Significados dos Acrônimos e Outros Termos

Termo	Observação	Significado em Português
AMPL	®	Linguagem para modelagem de programação matemática
AspenTech	®	Empresa fornecedora de <i>software</i> para indústrias petroquímicas
Bbl	<i>Barrel</i> (inglês)	Barril, unidade de volume
<i>Blend</i>	(inglês)	Sistema de mistura
<i>Blender</i>	(inglês)	Unidades de negócios que utilizam intensivamente os sistemas de mistura
<i>Blending</i>	(inglês)	Operação de mistura
<i>Blendstock</i>	(inglês)	Componente de mistura
<i>Blowdown</i>	(inglês)	Efluentes predominantemente aquosos do tambor de coque
BSC	<i>Balanced scorecard</i> (inglês)	Painel balanceado de controle
C ₁ , C ₂ , C _n	(símbolo químico)	Cadeias cabônicas com "n" átomos de carbono
Ca	(símbolo químico)	Cálcio
CAP	(derivado de petróleo)	Cimento asfáltico de petróleo
CMV		Controle multivariável
CO	(símbolo químico)	Monóxido de carbono
CO ₂	(símbolo químico)	Dióxido de carbono
CONOPT	®	Algoritmo para otimização de problemas não lineares
Cru		Petróleo
DEA	<i>Diethanolamine</i> (inglês)	Dietanolamina
DEST	(planta química)	Unidade de destilação
DHDT	(derivado intermediário de petróleo)	Diesel hidrotratado
DL	(derivado intermediário de petróleo)	Diesel leve
DP	(derivado intermediário de petróleo)	Diesel pesado
EWO	<i>Enterprise-wide optimization</i> (inglês)	Otimização global da empresa (GROSSMANN, 2005)
FCC	<i>Fluid catalytic cracking</i> (inglês)	Craqueamento catalítico, unidade de processo
Fe	(símbolo químico)	Ferro
FNQ		Fundação Nacional da Qualidade

FRAC	(planta química)	Fracionadora de naftas
<i>Fuel</i>	(inglês)	Combustível
GAMS	<i>General Algebraic Modeling System</i> (inglês)	Sistema geral de modelagem algébrica - <i>software</i>
GLNA	(derivado de petróleo)	Gasolina
GLP	(derivado de petróleo)	Gás liquefeito de petróleo
GO	(derivado intermediário de petróleo)	Gasóleos produzidos pela destilação a vácuo
GOL	(derivado intermediário de petróleo)	Gasóleo leve produzido pela destilação a vácuo
GOP	(derivado intermediário de petróleo)	Gasóleo pesado produzido pela destilação a vácuo
GRG	<i>Generalized reduced gradient</i>	Método de otimização baseado no gradiente reduzido generalizado
H ₂ S	(símbolo químico)	Gás sulfídrico
H-BIO	(processo)	Processo patenteado pela PETROBRAS, hidrotreamento do óleo vegetal para produção de óleo diesel
HBIO	(derivado intermediário)	Produto do processo H-BIO
HCC	<i>Hydrocatalytic cracking</i> (inglês)	Hidrocraqueamento catalítico, unidade de processo
HDA	<i>Hydrodearomatization</i> (inglês)	Reação de desaromatização
HDM	<i>Hydrodemetalization</i> (inglês)	Reação de desmetalização
HDN	<i>Hydrodenitration</i> (inglês)	Reação de hidrodessnitrogenação
HDO	<i>Hydrodeoxygenation</i> (inglês)	Reação de desoxigenação
HDS	<i>Hydrodesulphurization</i> (inglês)	Reação de hidrodessulfurização
HDT	<i>Hydrotreating</i> (inglês)	Hidrotreamento, unidade de processo
HDW	<i>Hydrodewaxing</i> (inglês)	Reação de hidrodessparafinação
<i>Header</i>	(inglês)	Tubulação para onde convergem os componentes da mistura. Inclui o misturador estático.
HGI	<i>Hardgrove grindability index</i> (inglês)	Medida da dureza do coque
HIDW	<i>Hydroisodewaxing</i> (inglês)	Reação de hidroisodesparafinação
HO	<i>Hydrogenation of Olefins</i> (inglês)	Reação de hidrogenação de olefinas
Honeywell	®	Empresa fornecedora de sistemas digitais e <i>software</i> para indústria petroquímica
HYSYS	®	Simulador de processos da AspenTech
IFP	<i>Institute Français du Pétrole</i>	Instituto francês do petróleo

KBC	®	Empresa de consultoria em desempenho de refinarias
LP	<i>Linear programming</i> (inglês)	Programação linear
MDLPP	(algoritmo)	Método direto linear por partes
MILP	<i>Mixed integer linear programming</i> (inglês)	Programação misto-inteira linear
MINLP	<i>Mixed integer nonlinear programming</i> (inglês)	Programação misto-inteira não linear
MIP	<i>Mixed integer programming</i> (inglês)	Programação misto-inteira
MLD	(conjunto de equipamentos)	Mistura em linha de diesel
MPEV	(algoritmo)	Método do ponto de ebulição verdadeiro
N ₂ O	(símbolo químico)	Óxido nitroso
Na	(símbolo químico)	Sódio
NH ₃	(símbolo químico)	Amônia
Ni	(símbolo químico)	Níquel
NL	(derivado intermediário de petróleo)	Nafta leve
NLP	<i>Nonlinear programming</i> (inglês)	Programação não linear
NO _x	(símbolo químico)	Óxidos de nitrogênio
NP	(derivado intermediário de petróleo)	Nafta pesada
NPTQ	(derivado de petróleo)	Nafta petroquímica
<i>Off-line</i>	(inglês)	Refere-se ao que influencia indiretamente a produção
<i>Off-site</i>	(inglês)	Instalações de uma refinaria que interligam as unidades de processo
OC	(derivado de petróleo)	Óleo combustível
OLR	(derivado intermediário de petróleo)	Óleo leve de reciclo
<i>On-line</i>	(inglês)	Em linha. Refere-se ao que influencia diretamente a produção
<i>On-site</i>	(inglês)	Conjunto das unidades de processo
OSISOFT	®	Empresa fornecedora de <i>software</i> para indústrias petroquímicas
PETROBRAS		Petróleo Brasileiro S.A.
PetroSIM	®	Simulador de processos da KBC
PEV	(propriedade)	Ponto de ebulição verdadeiro
PFE	(propriedade)	Ponto final de ebulição

PI	®	Programa de aquisição de dados de tempo real, da OSISOFT
PIE	(propriedade)	Ponto inicial de ebulição
<i>Plan</i>	(inglês)	Plano de produção
<i>Planner</i>	(inglês)	Planejador de produção
<i>Planning</i>	(inglês)	Planejamento de produção
CLP	(equipamento)	Controlador lógico programável
PNQ		Prêmio Nacional da Qualidade
<i>Pool</i>	(inglês)	Conjunto estabelecido para uma determinada finalidade
Q	(derivado de petróleo)	Querosene
QAV	(derivado de petróleo)	Querosene de aviação
QCOMB	(derivado intermediário de petróleo)	Querosene utilizado na formulação do óleo combustível
QINT	(derivado intermediário de petróleo)	Querosene que participa na formulação do óleo diesel
QTRANSF	(derivado intermediário de petróleo)	Querosene utilizado para separar óleo diesel e gasolina em polidutos
<i>Quench</i>	(inglês)	Sistema de resfriamento por injeção de uma corrente com temperatura mais baixa
RARO	(derivado de petróleo)	Resíduo aromático
RAT	(derivado intermediário de petróleo)	Resíduo atmosférico
RATCRAQ	(derivado intermediário de petróleo)	Resíduo atmosférico para craqueamento
<i>Renewable</i>	(inglês)	Renovável
REPLAN		Refinaria de Paulínia, unidade da PETROBRAS
<i>Riser</i>	(inglês)	Tubulação vertical onde, em fluxo ascendente, ocorrem as reações de craqueamento catalítico
RTO	<i>Real-time optimization</i> (inglês)	Otimização em tempo real
RV	(derivado intermediário de petróleo)	Resíduo de vácuo
<i>Schedule</i>	(inglês)	Programa de produção
<i>Scheduler</i>	(inglês)	Programador de produção
<i>Scheduling</i>	(inglês)	Programação de produção
SDCD	(equipamento)	Sistema digital de controle distribuído.
<i>Shot coke</i>	(derivado de petróleo, inglês)	Coque de fácil desagregação
Si	(símbolo químico)	Silício

SIGMAFINE	®	Aplicativo para reconciliação de dados de refinarias, fornecido pela OSISOFT
<i>Solver</i>	(inglês)	Algoritmo de otimização, nome genérico
Solver	®	Algoritmo de otimização não linear da Microsoft
SO _x	(símbolo químico)	Óxidos de enxofre
Statistica	®	Programa de estatística da StatSoft
TQ	(equipamento)	Tanque de produto ou petróleo
UCR	(planta química)	Unidade de coqueamento retardado
UDAV	(planta química)	Unidade de destilação atmosférica e a vácuo
UniSim	®	Simulador de processos da Honeywell
V	(símbolo químico)	Vanádio
VCM	<i>Volatile combustible matter</i> (inglês)	Matéria volátil combustível

Nomenclatura

Símbolo	Tipo	Descrição
A	variável contínua	Ponto de anilina
a1, a2, a3, ...	variável contínua	Parâmetros das regras de mistura
Abi	variável contínua	Índice do ponto de anilina
ac	índice	Aditivo componente de produto final
b1,b2, b3, ...	variável contínua	Parâmetros das regras de mistura
bi	variável contínua	Índices de mistura
bp	índice	Produto de blend para carga de tratamento
c	índice	Componente de produto final (aditivo ou produto intermediário)
C	variável contínua	Razão entre a massa ou vazão mássica do componente e o volume total ou vazão volumétrica total do <i>blending</i>
dest	índice	Unidades de destilação
E	variável contínua	Ponto de entupimento
Ebi	variável contínua	Índice do ponto de entupimento
EV	variável contínua	Evaporados
f	escalar	Função objetivo do problema de otimização
F	variável contínua	Ponto de fulgor
Fbi	variável contínua	Índice do ponto de fulgor
fc	variável contínua	Fator de correção

fcc	índice	Unidades de craqueamento catalítico
fp	índice	Produto final
g	vetor ng- dimensional	Restrições de desigualdade do problema de otimização
h	vetor nh- dimensional	Restrições de igualdade do problema de otimização
hdt	índice	Unidades de hidrotratamento
i	índice	Uso genérico ou origem das movimentações
ic	índice	Produto intermediário componente de produto final
IC	variável contínua	Índice de cetano
inst	índice	Conjunto de instáveis cargas de cada hidrotratamento
j	índice	Uso genérico ou destino das movimentações
k	variável discreta	Período
L	variável contínua	Lucro
m	variável contínua	Massa
n	índice	Dimensão das variáveis x do problema de otimização
NC	variável contínua	Número de cetano
NCC	variável contínua	Número de cetano calculado
NCM	variável contínua	Número de cetano melhorado por aditivos
ng	índice	Dimensão das restrições de desigualdade do problema de otimização
nh	índice	Dimensão das restrições de igualdade do problema de otimização
ny	índice	Dimensão das variáveis “y” do problema de otimização
o	índice	Ponto de operação
p	índice	Propriedade de interesse
pac	índice	Propriedade de interesse, do aditivo componente de produto final
pbp	índice	Propriedade de interesse, do produto de blend para carga de tratamento
pc	índice	Propriedade de interesse, do componente (aditivo ou produto intermediário) de produto final
pfp	índice	Propriedade de interesse, do produto final
pic	índice	Propriedade de interesse, do produto intermediário componente de produto final
pres	variável contínua	Pressão
ptac	índice	Propriedade de interesse, do aditivo componente de carga de tratamento

ptc	índice	Propriedade de interesse, do componente (aditivo ou produto intermediário) de carga de tratamento
ptic	índice	Propriedade de interesse, do produto intermediário componente de carga de tratamento
ptp	índice	Propriedade de interesse, do produto de blend para carga de tratamento
px	índice	Critério da composição de interesse
pxac	índice	Critério de composição de interesse do aditivo componente de produto final
pxbp	índice	Critério de composição de interesse, do produtos de blend para carga de tratamento
pxc	índice	Critério de composição de interesse, do componente (aditivo ou produto intermediário) de produto final
pxfp	índice	Critério de composição de interesse, do produto final
pxic	índice	Critério de composição de interesse, do produto intermediário componente de produto final
pxtac	índice	Critério de composição de interesse do aditivo componente de carga de tratamento
pxtc	índice	Critério de composição de interesse, do componente (aditivo ou produto intermediário) de carga de tratamento
pxtic	índice	Critério de composição de interesse, do produto intermediário componente de carga de tratamento
pxtp	índice	Critério de composição de interesse, do produto de blend para carga de tratamento
Q	variável contínua	Qualidade (valor da propriedade ou composição)
q	variável contínua	Vazão volumétrica corrigida para condições padrões de temperatura e pressão
r	índice	Regras de mistura para propriedades
RC	variável contínua	Recuperados
rm	equações	Regras de mistura ou inferências
RR	variável contínua	Razão de reciclo
rt	equações	Regras de transformação de propriedades através de um processo
rx	índice	Regras de mistura para composições
S	variável contínua	Teor de enxofre, razão entre massa de enxofre e volume do componente ou produto final
t	variável contínua	Tempo
T	variável contínua	Temperatura
tac	índice	Aditivo componente de carga de tratamento

tc	índice	Componente de carga de tratamento (aditivo ou produto intermediário)
tic	índice	Produto intermediário componente de carga de tratamento
tp	índice	Produto de tratamento
tq	índice	Tanques
ucr	índice	Unidades de coqueamento retardado
V	variável contínua	Volume corrigido para condições padrões de temperatura e pressão
v	variável contínua	Razão entre o volume ou vazão volumétrica do componente e o volume ou vazão total do produto
vc	variável contínua	Coefficiente volumétrico
W	variável contínua	Vazão mássica
w	variável contínua	Razão entre a massa ou vazão mássica do componente e a massa ou vazão mássica total do produto
X	variável contínua	Diferenças entre duas temperaturas na curva de destilação ASTM D86
x	vetor n - variável contínuas	Nome genérico das variáveis contínuas do problema de otimização
xx	índice	Elemento ou posição da composição de interesse
xxac	índice	Elemento ou posição da composição de interesse do aditivo componente de produto final
xxbp	índice	Elemento ou posição da composição de interesse, do produto de blend para carga de tratamento
xxc	índice	Elemento ou posição da composição de interesse, do componente (aditivo ou produto intermediário) de produto final
xxfp	índice	Elemento ou posição da composição de interesse, do produto final
xxic	índice	Elemento ou posição da composição de interesse, do produto intermediário componente de produto final
xxtac	índice	Elemento ou posição da composição de interesse do aditivo componente de carga de tratamento
xxtc	índice	Elemento ou posição da composição de interesse, do componente (aditivo ou produto intermediário) de carga de tratamento
xxtic	índice	Elemento ou posição da composição de interesse, do produto intermediário componente de carga de tratamento

xxtp	índice	Elemento ou posição da composição de interesse, do produto de blend para carga de tratamento
Y	variável contínua	Diferenças entre duas temperaturas na curva do Ponto de ebulição verdadeiro
y	vetor ny - variável discretas	Nome genérico das variáveis discretas do problema de otimização
z	vetor de variáveis contínuas	Nome genérico das variáveis de transformação do problema de otimização
μ	variável contínua	Viscosidade cinemática a 40°C
μ_{bi}	variável contínua	Índice de viscosidade
ρ	variável contínua	Massa específica, razão entre a massa ou vazão mássica do componente e o volume ou vazão volumétrica do próprio componente
Γ	variável contínua	Custo

Sufixos e Subscritos

Símbolo	Descrição
cp	Competidor
DEST	Conjunto das unidades de destilação
DEST1	Unidade de destilação “1”
DEST2	Unidade de destilação “2”
DHDT	Diesel hidrotratado
DHDTL	Diesel hidrotratado leve
DHDTP	Diesel hidrotratado pesado
DIE	Diesel ou óleo diesel
DIEE	Diesel externo
DIEI	Diesel interior
DIEM	Diesel metropolitano
DL	Diesel leve
DP	Diesel pesado
eq	Equipamento
FCC	Conjunto das unidades de craqueamento catalítico
FCC1	Unidade de craqueamento catalítico “1”
FCC2	Unidade de craqueamento catalítico “2”
fe	Carga
GASO	Gasolina
GO	Gasóleo de destilação
GOLCQ	Gasóleo leve de coque

GOMCQ	Gasóleo médio de coque
HDT	Conjunto das unidades de hidrotratamento
HDT1	Unidade de hidrotratamento “1”
HDT2	Unidade de hidrotratamento “2”
INST	Correntes instáveis para hidrotratamento
M	Melhorador de cetano
max	Máximo
md	Mistura direta
min	Mínimo
MLD1	<i>Header</i> de mistura para óleo diesel interior
MLD2	<i>Header</i> de mistura para óleo diesel metropolitano
mt	Mistura
NL	Nafta leve
NLCQ	Nafta leve de coque
NP	Nafta pesada
NPCQ	Nafta pesada de coque
NPTQ	Nafta petroquímica
OLR	Óleo leve de reciclo
OV	Óleo vegetal
pr	Produção
QAV	Querosene de aviação
QUERO	Querosene
st	Estocado
TQ	Conjunto de tanques
TQDHDT	Tanques de diesel hidrotratado
TQDIEE	Tanques de diesel externo
TQDIEI	Tanques de óleo diesel interior
TQDIEM	Tanques de óleo diesel metropolitano
TQDP	Tanques de diesel pesado
TQNP	Tanques de nafta pesada
TQQ1	Tanques de querosene para óleo diesel interior
TQQ2	Tanques de querosene para óleo diesel metropolitano
tr	Transferência
UCR	Conjuntos das unidades de coqueamento retardado
UCR1	Unidade de coqueamento retardado “1”
UCR2	Unidade de coqueamento retardado “2”
us	Usuário
vd	Venda

Capítulo 1

1 Introdução

1.1 A importância do Lucro para Sustentar Tecnologias Limpas

A contextualização planetária de temas em desenvolvimento é importante para se classificar e priorizar os projetos em pauta. Aumenta o discernimento do processo de busca de soluções de problemas e facilita a definição das rotas de investigação.

Dessa forma, o desenvolvimento de um tema específico como a otimização de produção de combustíveis pode ser justificado a partir de pressupostos globais não hecatômicos, tais como a crescente demanda mundial de energia, a necessidade de redução de emissão dos gases de efeito estufa, o aumento da organização dos grupos sociais e a continuidade do atual modelo econômico. O fio dos parágrafos a seguir desenha o contexto do tema desta tese.

A indústria do petróleo é estratégica, como base do transporte e outras atividades essenciais de qualquer país. Como resultado desta posição, está no centro do panorama macro-econômico e geopolítico internacional e a maioria dos governos mantém controle cuidadoso sobre a evolução da indústria ou mesmo gerencia diretamente as operações em seus respectivos países (MANZANO, 2005).

O conhecimento dos impactos ambientais da queima de combustíveis fósseis pressiona a redução e remediação da utilização do petróleo para produção de combustíveis industriais e automotivos (SACHS, 2007), o que ameaça fortemente as margens de refino. Por outro lado, o biocombustível tem ainda questões a resolver: o balanço de carbono não é tão favorável como se previa se forem consideradas as emissões de N_2O pela decomposição do nitrogênio presente no solo e nos fertilizantes (ANP, 2002c); as pesquisas sobre

variedades agrícolas, fontes animais e adensamento energético, bem como o desenvolvimento da infra-estrutura logística ainda estão em curso, além dos questionamentos sobre a competição da agricultura energética com a agricultura alimentar, entre outros, conforme MELLO *et al.* (2007).

Combustível de fontes renováveis é um item vital nas discussões e explorações mundiais (MYERS, 2007). Como a sustentação financeira é fundamental, os incentivos a uma nova rota tem sido um recurso governamental muito utilizado. Embora seja um dos atuais “patinhos feios” ambientais da matriz energética mundial, o petróleo ainda continuará desempenhando um papel importante nos combustíveis nas próximas décadas, subsidiando os desenvolvimentos de fontes renováveis.

No Brasil, uma taxa na gasolina subsidia o programa pró-álcool, lançado em 1975. A Figura 1.1 apresenta a redução do custo de produção com o consumo acumulado do etanol no Brasil desde a infância tecnológica até a viabilidade econômica, também chamada de “curva de aprendizado”. Mais recentemente, foi definida a adoção de biodiesel no óleo diesel de petróleo, na proporção de 2% e 5%, bem como o processamento de matéria vegetal em refinarias de petróleo, como o processo H-BIO (PETROBRAS, 2008), que foi desenvolvido para inserir o processamento de matéria-prima renovável no esquema de refino de petróleo e permitir a utilização das instalações já existentes.

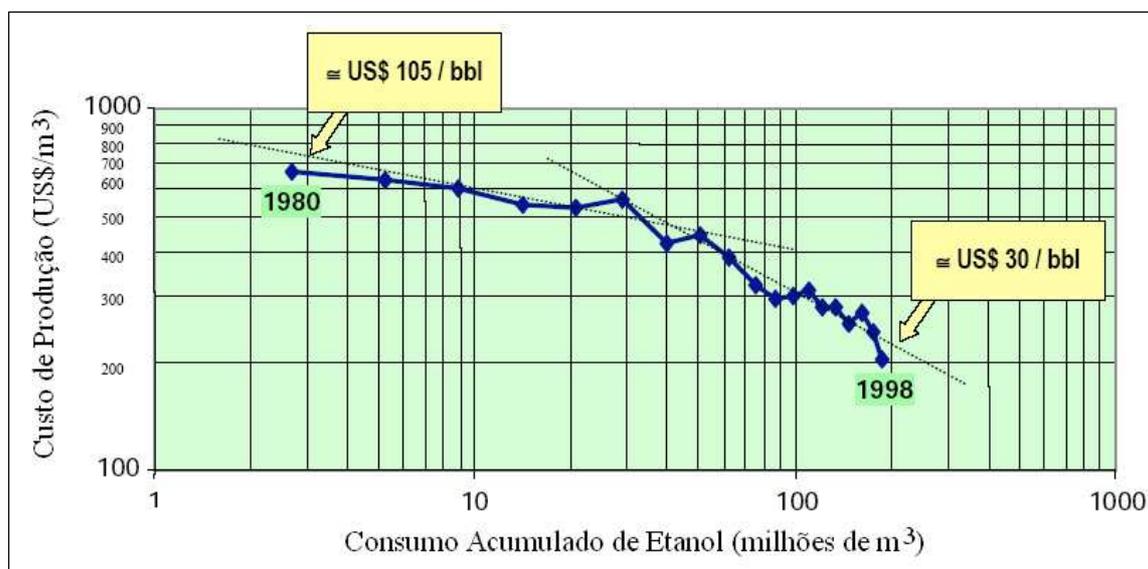


Figura 1.1 Curva de Aprendizado da Produção de Etanol no Brasil (COPERSUCAR *apud* QUEIROZ, 2006)

A adoção de políticas responsáveis do ponto de vista sócio-ambiental é imprescindível para empresas que têm pretensão de sobrevivência em longo prazo. SHAH (2005) antecipa os futuros desafios das indústrias de processos e menciona que eles incluirão a avaliação, comunicação e melhoria dos impactos sociais e ambientais bem como a antecipação e as respostas a requisitos regulatórios e compensatórios.

Ao contrário do pensamento comum, o petróleo não deve acabar. A participação dele na matriz energética irá se reduzir porque o grande volume de investimento necessário à produção de combustíveis para um mercado muito exigente (TAVARES, 2005) bem como as contrapartidas ambientais viabilizará o investimento em outras fontes de energia.

Enquanto isto, as empresas integradas de energia planejam a adaptação do negócio combustível de petróleo, tendo em vista que os novos desenvolvimentos, por exemplo, a indústria automobilística, se volta definitivamente para soluções “limpas”, como hidrogênio ou energia elétrica, deixando a redução da emissão de poluentes para o fornecedor da energia. As rotas para os combustíveis automotivos incluem mistura de gasolina com etanol (KARUPPIAH *et al.*, 2008), etanol hidratado, processamento de biomassa em refinarias de petróleo, biodiesel (B100) de diversas origens, misturas de biodiesel com óleo diesel de petróleo nas companhias de distribuição e a mistura no tanque do automóvel *Flex Fuel*. A experiência brasileira nestas rotas é apresentada em QUEIROZ (2006).

Quanto às rotas de introdução de biocombustíveis, segundo ANP (2002c), a história recente nos recomenda que não se deve perseguir a adoção de um programa único com características de gigantismo e farta distribuição de subsídios que, em médio prazo, escapam ao controle dos agentes econômicos e, principalmente, dos órgãos de governo. Há diversas alternativas de interesse, adequadas às diferentes regiões do País. A soma das economias obtidas com a implantação de diversas opções constituirá, portanto, um quadro de auto-suficiência e de segurança no abastecimento associada às melhorias ambientais e ao desenvolvimento regional.

Nessa trajetória, enquanto os combustíveis fósseis ainda predominam na solução de transporte mundial, é fundamental a busca de produtos de melhor qualidade, com processos produtivos de maior eficiência energética, onde se busca a redução das emissões. Por exemplo, ZHANG & HUA (2007) mencionam que a efetiva integração de energia numa refinaria pode causar grande impacto na economia e na produção mais limpa.

Neste sentido, são necessários investimentos adicionais para cuidar das emissões de CO₂ e consumo de energia *in-house* adicionais (SZKLO & SCHAEFFER, 2007) que as refinarias têm ou terão com a entrada em operação das próprias unidades de processo para melhoria da qualidade ambiental dos combustíveis. Podem-se tomar como exemplo as plantas de hidrotratamento construídas nas refinarias brasileiras para fazer face à evolução da especificação do teor de enxofre (Figura 1.2).

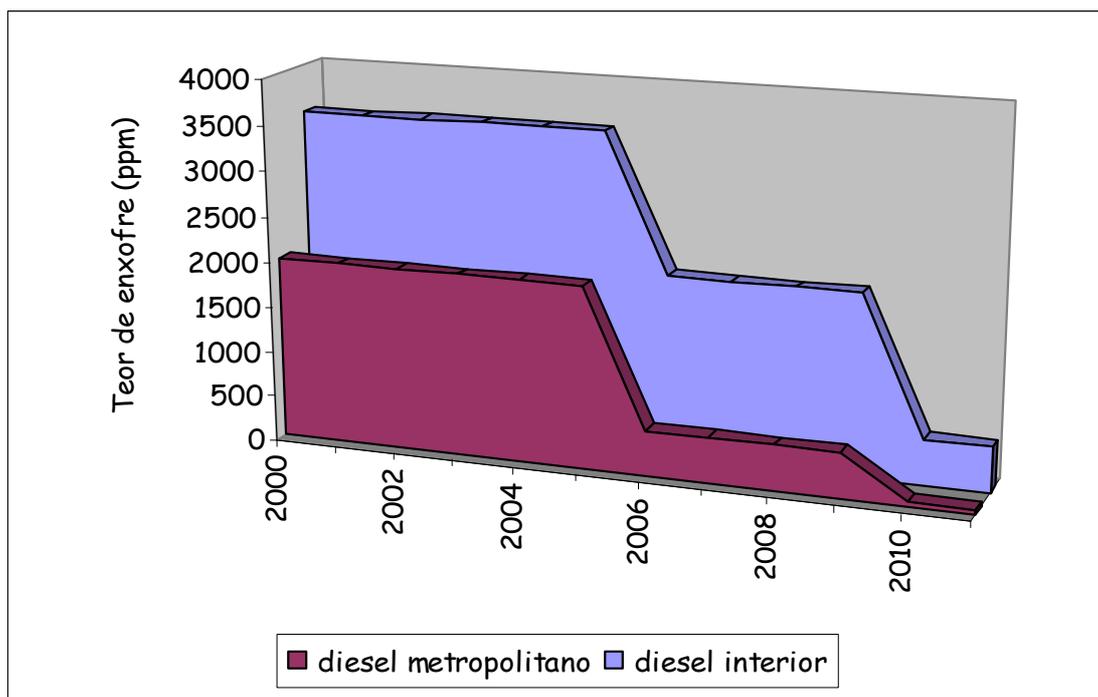


Figura 1.2 Evolução do Teor de Enxofre no Óleo Diesel Brasileiro (ANP, 2006)

As decisões de investimento são as mais impactantes para garantir a sustentabilidade da empresa no longo prazo. A visão deve ser, portanto, objeto de cuidadosos estudos estratégicos e o direcionamento das pesquisas e desenvolvimento tecnológico tem importância crescente.

No negócio petróleo, os investimentos devem se equilibrar entre o atendimento a demandas ambientais e a necessidade de aumento de margem. Por exemplo, BOSCO (2007) menciona o plano de negócios da PETROBRAS 2008-2012, que prevê investimentos em unidades de fundo de barril e adaptações metalúrgicas para processar petróleos de menor custo, aumentando a margem de refino, apesar do maior custo de processamento. Segundo AZEVEDO (2005), dos investimentos para melhorar a qualidade

ambiental dos produtos da REPLAN, destacaram-se as duas unidades de hidrotreatamento construídas em 1998 e 2004, com capacidade de processar, cada uma, 5 mil m³ de carga por dia, ambas adaptadas para processar correntes de petróleos com alto teor de nitrogênio e características naftênicas.

Não é suficiente, porém, a visão de longo prazo. A integração de todos os horizontes decisórios deve balizar o traçado das rotas, garantir a consecução das estratégias demarcadas e criar conhecimento para ajustes e reformulações consistentes nos planos de negócios. Além disso, a adoção de um modelo de gestão fundamentado nos critérios de excelência, norteados por indicadores de desempenho, contituem um pré-requisito fundamental para o sucesso do desdobramento e realização das estratégias.

MOREIRA (2003) mostra o caso bem sucedido da REPLAN na adoção de um modelo de gestão integrada, avaliado por indicadores segundo as perspectivas do *Balanced Scorecard* – BSC: financeira, mercado, sociedade, saúde, meio-ambiente, segurança, produtividade, investimento e aprendizado. O Prêmio Nacional da Qualidade de 2007, concedido ao conjunto das unidades do Abastecimento da PETROBRAS, o que inclui a REPLAN, simultâneo aos expressivos resultados da Companhia, confirmam a consistência do caminho da excelência.

Relacionada à perspectiva financeira do BSC, a Otimização Global da Empresa – EWO, descrita em GROSSMANN (2005), é uma nova área que se situa na interface entre engenharia química e pesquisa operacional, que se tornou o maior objetivo nas indústrias de petróleo devido às pressões crescentes para manutenção da competitividade no mercado global. Sob o termo EWO, reúnem-se os conceitos tradicionais de Otimização da Cadeia Logística e Otimização Global de Processos. Seus maiores desafios são a integração e coordenação da tomada de decisões através dos vários locais e funções da companhia e através dos vários níveis de decisão, estratégico, tático e operacional.

Relações complexas de suprimento e fontes não confiáveis de fornecimento de matéria-prima, por um lado, e as sempre crescentes expectativas do cliente, por outro lado, acumulam enorme pressão nas cadeias de suprimento para operar eficientemente e maximizar a lucratividade (KOO *et al.*, 2006). Por isto, um dos maiores desafios da EWO é a otimização integrada da produção, conforme exemplo apresentado em NEIRO (2003).

1.2 Como Conseguir Lucro com Restrições Ambientais

Para garantir os retornos dos investimentos, é necessário garantir: a integração da cadeia logística, a disponibilidade e integridade dos equipamentos, a confiabilidade humana e dos sistemas de controle e informação, entre outros. REDDY *et al.* (2004) menciona que, diante de uma realidade muito competitiva, operacionalmente complexa e de baixas margens, os refinadores investem em tecnologias avançadas de tomada de decisão para responderem rapidamente a problemas e oportunidades com alto nível de confiança.

Técnicas de otimização são utilizadas para nortear as decisões de negócio nos vários horizontes de planejamento. Segundo EDGAR & HIMMELBLAU (2001), formular o problema é talvez a etapa crucial em otimização, o que envolve a identificação e a organização em forma matemática de dois elementos essenciais: a função objetivo e o modelo de processos. Denomina-se função objetivo o critério de desempenho, por exemplo, o lucro da empresa, ou custo, ou volume de produtos ou consumo de energia. Denomina-se modelo de processos o conjunto dos fenômenos que interrelacionam as variáveis, dos limites físicos, dos desejos, das possibilidades, das alternativas e das obrigações legais ou normativas.

O objetivo principal de uma refinaria de petróleo é converter uma gama de crus (petróleos) em produtos finais de grande valor agregado, tais como gasolina, querosene de aviação e óleo diesel. A mistura e programação de curto prazo são aspectos críticos neste processo grande e complexo (MENDEZ *et al.*, 2006).

A Figura 1.3 mostra um exemplo de ganho de margem através dos processos de uma refinaria. A linha “1”, na coluna “Cru”, mostra a perda de valor do petróleo no sistema de transporte e armazenagem, por degradação de qualidade devido à mistura de petróleos mais nobres com petróleos menos nobres.

Em seguida, na coluna “Produtos Intermediários”, o ganho de margem está associado à transformação do petróleo em produtos de maior valor, através dos processos de destilação, conversão e tratamento. Cada maneira de produzir gera produtos em quantidades e qualidades distintas, portanto, com diferentes margens, exemplificadas pelas linhas “2” e “3”, o que se atribui (MIRANDA, 2001) à diferença entre a utilização de Instrumentação Básica (linha “2”) e a utilização de programas de controle avançado e otimização (linha “3”). Porém, a transformação através dos processos depende não só das

variáveis operacionais das plantas, mas também das variáveis logísticas de tancagem dos produtos intermediários e alocação e mistura de cargas dos processos. KELLY (2006) menciona o ganho escondido sob a definição ótima das variáveis logísticas, ou seja, variáveis de quantidades e detalhes lógicos do problema de otimização.

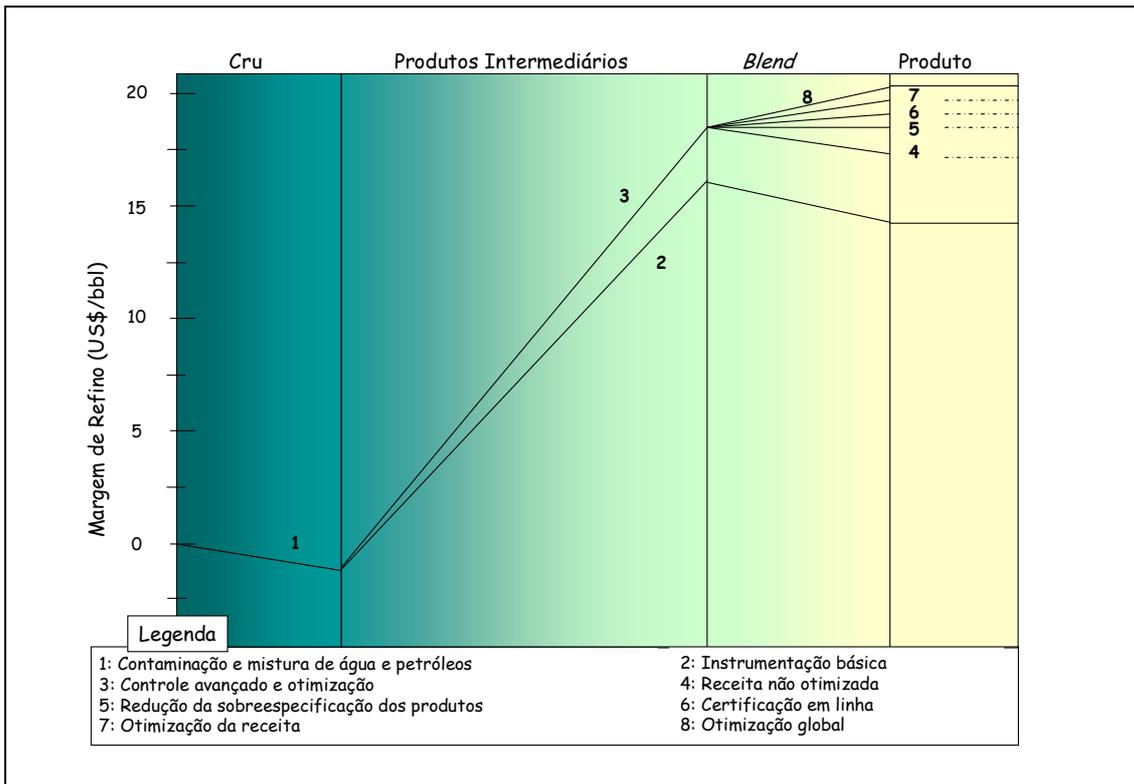


Figura 1.3 Exemplo de Ganho de Margem de Através do Processo de Refino. Adaptada de SULLIVAN, 1990, *apud* MIRANDA (2001)

Na terceira coluna, “*Blend*”, o valor dos produtos intermediários pode sofrer bastante impacto, positivo ou negativo, conforme são combinadas as diferentes correntes intermediárias para se compor o produto final. O objetivo, nesta fase, é fazer os produtos com a qualidade requerida, utilizando-se os componentes mais baratos e, dentro dos limites de flexibilidade dos mercados, produzir quantidade maior de produtos mais nobres, atingindo-se a otimização global (linha “8”).

Resumidamente, a margem de refino pode ser ampliada através da aquisição de matérias-primas de custo mais baixo, agregação de valor aos produtos, redução do custo operacional de processo e logística e melhoria da eficiência de entrega.

A qualidade e custo do petróleo são os itens mais relevantes para a otimização do refino. Demanda, porém, o uso de programas otimizadores de médio prazo e abrangência corporativa, já que a aquisição do petróleo tem que ser feita com a devida antecedência e há significativa interferência entre alocação de petróleo, alocação de mercados e os eventos programados e não programados nas unidades do sistema.

Para melhoria de eficiência de entrega ao cliente, devem ser cuidados: o nível de serviço requerido pelo cliente, o nível global de estoques e a previsibilidade de produção. No curto prazo, a única ação de escopo da refinaria nesta área é equilibrar estoques intermediários e finais, a qual tenta encontrar uma solução de compromisso entre segregar diferentes componentes para misturá-los de forma lucrativa (mais produtos intermediários) ou privilegiar a destinação das correntes ao tanque final (mais produtos finais), o que acomodaria maior severidade ou frequência de eventos operacionais sem que falte produto ao cliente.

Na linha de trabalhos para aumento do valor agregado dos produtos, podem-se considerar algumas vertentes principais: definições dos modos de operação dos processos, gestão adequada dos produtos intermediários para se ter as quantidades e qualidades corretas dos componentes na hora adequada e a combinação e destinação ótimas dos mesmos.

À parte as grandes parcelas de custo fixo e custos de paradas de manutenção, os custos dependentes dos modos de operação são normalmente considerados juntamente com o processo produtivo, para a busca da forma mais rentável de produção. No exemplo da Figura 1.3, as linhas “3” e “8” representam os valores ótimos obtidos para máxima agregação de valor aos produtos da refinaria, considerados também os programas para redução de custos.

Os sistemas de mistura são importantes peças da otimização do processo produtivo. Observando a diferença de valor entre as linhas “4” e “8”, na mesma Figura 1.3, pode-se notar que uma melhoria de processo pode ser completamente anulada por uma

degradação de valor no uso do produto intermediário produzido. O mau uso de um componente nobre ou a falta de espaço de armazenagem são dois exemplos comuns.

Outro esclarecimento importante é que, via de regra, os componentes não se enquadram, isoladamente, nas especificações do produto final, necessitando de uma formulação viável e sem sobras que possam exceder a capacidade de armazenagem dos tanques de produtos intermediários.

O esquema de otimização mais comum dos sistemas de mistura prevê a determinação da formulação que tenha menor desperdício, considerando-se os produtos intermediários que já estão em tanque. Dotar estes sistemas de sofisticados programas de controle que podem prever o comportamento da mistura e que fazem a correção de qualidade através de analisadores em linha, como em HARRIS *et al.* (2003), tem tornado viável o atendimento simultâneo a tantas restrições simultâneas e a escolha da receita mais lucrativa.

A Figura 1.4 apresenta as principais restrições e considerações que devem ser feitas na solução de um problema de mistura ou *blending*.

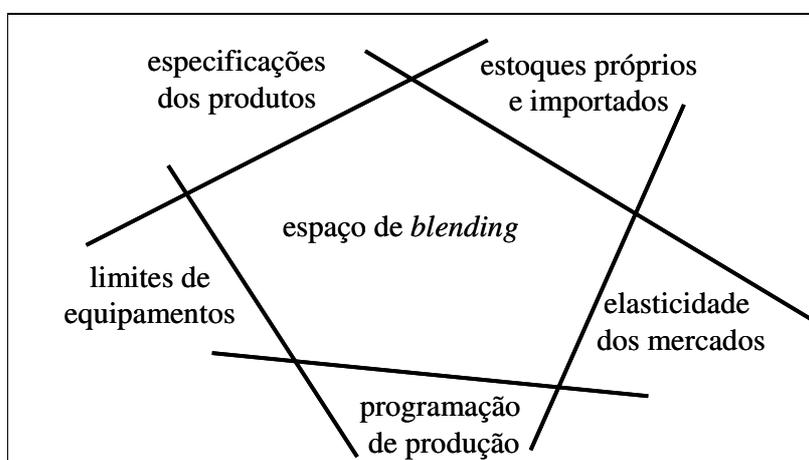


Figura 1.4 Representação Esquemática das Possibilidades de Mistura

Os esforços de otimização consistem em buscar a melhor solução de um subsistema sem perder a visão do conjunto. Na indústria do refino, é unânime a adoção de vários níveis de decisão, o que estrutura o conjunto em subsistemas dispostos hierarquicamente. Isto se deve ao fato de que o sistema é grande, complexo, tem atividades

com dinâmicas completamente diferentes e o nível de certeza dos pressupostos varia muito entre os subsistemas.

A adoção de estratégias muito abrangentes e especializadas nos sistemas de *blending* genéricos, como propostas em GLISMANN & GÜNTER (2001), podem não funcionar tão bem em sistemas de misturas de refinarias. Perfezer todos os níveis hierárquicos sem considerar a integração com as unidades de processo pode causar a perda de aderência e, conseqüentemente, de lucro.

Na literatura, as estruturas hierárquicas mais comuns para o refino de petróleo preconizam de três a cinco níveis locais, como em MORO (2000) e MAGALHÃES (2004), cujas descrições fazem correspondência com os seguintes quatro níveis: planejamento de produção, rodado mensalmente, que responde quais modos de operação das unidades de processo serão usados para transformar o petróleo alocado em produtos contratados pelos clientes; a programação de produção, segundo nível, define diariamente a seqüência de todos os eventos com horizonte semanal; o terceiro nível detalha a programação para cada unidade de processo, sistema de transferência, mistura e estocagem e utilidades; o quarto nível engloba todas as decisões que são tomadas durante a produção, ou seja, com horizonte de segundos a horas.

A nomenclatura utilizada varia conforme o autor, mas as estruturas efetivamente implantadas seguem as necessidades percebidas pelas refinarias considerando as questões de abrangência dos modelos, grau de incerteza das informações e horizonte de planejamento.

Para nortear o funcionamento dos sistemas de mistura, há decisões tomadas em vários níveis de decisão, corporativos e locais. No nível estratégico, pode-se definir pela construção de um novo sistema ou aumentar o nível tecnológico do sistema existente. As variáveis críticas que predominarão no mês, como propriedades e disponibilidades médias de componentes são conseqüências das decisões de matéria-prima e mercados definidas pelo modelo de otimização corporativo. Localmente, pode ser necessária a reorientação das variáveis operacionais dos processos para permitir o atendimento a alguma especificação cuja previsão não foi precisa no nível da programação de produção. Os destinos dos produtos intermediários em relação aos tratamentos disponíveis são às vezes definidos pela programação de produção segundo a ótica do momento; uma reprogramação poderia ser

necessária após conhecidos os valores reais das propriedades. Como último exemplo, um consumo excessivo de componentes pelo sistema de *blending* poderia gerar a necessidade de uma reprogramação completa da refinaria, inclusive o sequenciamento do petróleo processado.

A solução do nível de programação de produção é a mais complexa do ponto de vista de quantidade de decisões a serem tomadas, pois define a seqüência de eventos de todas as unidades de processo e o sistema de transferência e estocagem. Em refinarias onde a dinâmica da programação for pequena, este nível poderia perfeitamente produzir uma solução bem detalhada, contemplando todas as ordens de produção, tratamento, transferência e mistura, como em PINTO *et al.* (2000). Porém, em refinarias complexas do ponto de vista da logística, o detalhamento excessivo pode tornar impraticável a interação de um único agente humano com um *software* de otimização ou simulação para se chegar a uma solução satisfatória a tempo.

Muitos refinadores desenvolvem ferramentas próprias para a programação de produção, comumente baseadas em simulação (MAGALHÃES *et al.*, 1998). De acordo com MORO & PINTO (2004), trabalhos científicos para a programação de produção têm se concentrado em modelos de otimização e métodos de solução para subsistemas de refinarias, devido principalmente à complexidade da atividade, que é traduzida em problemas combinatoriais de larga escala, e limitações na tecnologia computacional.

Soluções de otimização globais para a programação de produção foram desenvolvidas, porém, aplicadas em refinarias simples ou com modelos simplificados. Por exemplo, ZHANG & HUA (2000) integraram o modelo geral de programação com os modelos rigorosos das unidades de processo de uma refinaria que tem apenas cinco processos, cinco misturadores e dois divisores de fluxo. CASAS-LIZA & PINTO (2005) e JIA & IERAPETRITOU (2004) aplicaram otimização misto-inteira linear (MILP) para resolver a programação da produção de plantas de lubrificantes e parafinas; no primeiro caso, não há estimativas de propriedades das correntes; no segundo, as propriedades são modeladas linearmente. FLOUDAS & LIN (2004) trataram a otimização de programação de processos contínuos e batelada, porém, as receitas dos produtos são conhecidas *a priori*. O estudo de caso apresentado em MORO & PINTO (2004) consiste numa refinaria com poucos modos de operação e logística interna simples, da mesma forma que o complexo

petroquímico utilizado por SCHULZ *et al.* (2005). GÖTHER-LUNDGREN *et al.* (2002) otimizam com MILP uma planta química com poucos processos e muitos modos de operação; o blend, porém é tratado à parte. JIA & IERAPETRITOU (2004) e MAGALHÃES (2004) utilizaram métodos de decomposição segundo o critério funcional fornecedor-cliente. WU & IERAPETRITOU (2003) avaliaram vários métodos de decomposição para a programação ótima da produção em plantas químicas, mas o fluxograma de processo é, de longe, bem mais simplificado que os de uma refinaria. SMANIA (2002) e SIMÃO *et al.* (2007) aplicaram técnicas de otimização ao mesmo protótipo de refinaria, contendo apenas uma unidade de destilação, sendo que o primeiro utilizou técnicas misto-inteiras e o último utilizou algoritmos genéticos.

1.3 Objetivo do Trabalho

A Refinaria de Paulínia – REPLAN é um grande produtor e *blender* de óleo diesel, abastecendo em torno de 25% do mercado brasileiro. O sistema de abastecimento do estado de São Paulo, ao qual a Refinaria pertence, é bastante complexo pelo grande nível de integração entre as unidades, tornando críticos os tempos de planejamento e adaptação a demandas externas. Internamente, as possibilidades de combinações de correntes dos dois trens de processo e componentes estocados conferem bastante complexidade ao sistema produtivo.

As especificações dos combustíveis estão cada vez mais rigorosas, em atendimento aos clamores ambiental e tecnológico. As duas especificações de óleo diesel produzidas na REPLAN atendem a várias especificações relacionadas com a volatilidade, fluidez, composição e combustão, entre outras, com diferenças básicas no teor de enxofre e temperatura de destilação T_{85} : o óleo diesel interior tem teor de enxofre máximo de 2000 ppm e T_{85} máximo de 370°C, e o óleo diesel metropolitano tem teor de enxofre máximo de 500 ppm e T_{85} máximo de 360°C. Na REPLAN, estes dois tipos de óleo diesel compartilham componentes, exigindo uma gestão de estoque intermediária eficiente.

Os dois tipos de óleo diesel da REPLAN são compostos, basicamente, por 6 tipos de componentes: óleo diesel externo, recebido de oleoduto; diesel hidrotratado; nafta pesada, querosene, diesel leve e diesel pesado destilados. Entretanto, uma análise dos fluxos à montante dos sistemas de transferência revela que os cinco componentes internos se

desdobram em 16 correntes intermediárias: as cargas dos hidrotreatamentos, compostas por duas correntes de óleo leve de reciclo de craqueamento catalítico, óleo vegetal e seis correntes de coqueamento retardado (gasóleos médios, gasóleos leves e naftas pesadas); nos destilados, uma mistura de naftas pesadas de destilação e outras seis correntes de destilados médios (querosene, diesel leve e diesel pesado).

Existem muitas combinações possíveis para a produção deste combustível na REPLAN, desde o controle de qualidade de cada componente nas unidades de destilação, craqueamento catalítico e coqueamento retardado, passando pela composição da carga de cada unidade de hidrotreatamento, até a mistura final de cada tipo de óleo diesel.

As três tentativas de implantação de ferramentas abrangentes para simulação da produção desde FERREIRA *et al.* (1990) não tiveram sucesso por causa da incompatibilidade entre os tempos de resolução e a dinâmica dos eventos geradores de reprogramação, entre outras questões específicas. Para ilustrar a dinâmica da programação de produção, em média de três a quatro vezes por semana, novos eventos exigem revisão da programação após o final do horário de trabalho administrativo. A revisão do elenco inicialmente planejado para o mês também é significativa, tendo ultrapassado 50% em alguns meses de 2006.

As decisões de curto prazo deste sistema produtivo consistem num desafio de integração dos mundos do processo e da logística, separados por equipes, culturas, técnicas e ferramentas distintas. De acordo com GROSSMANN (2005), a integração entre RTO e os níveis de planejamento e programação de produção receberam virtualmente nenhuma atenção na literatura.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o estudo da hierarquia de decisões com foco na programação de curto prazo e o desenvolvimento de uma ferramenta de otimização para uso diário na REPLAN, que integrasse variáveis de logística e processo visando obter o máximo lucro com a produção simultânea dos dois tipos de óleo diesel, de forma sensata, eficiente e flexível.

E como objetivos específicos, foram escolhidos: a explicitação das variáveis que representam as competições dos produtos finais pelas frações de hidrocarbonetos; o gerenciamento de cargas dos dois hidrotreatamentos; a orientação de toda a produção de óleo diesel por mistura, informando ao sistema de tempo real descrito em HARRIS *et al.*

(2003) as receitas ideais e os limites de estoques bem como toda a produção de óleo diesel especial; a modelagem do *blending* em linha e em tanque, incluindo as regras de mistura; a modelagem das mudanças de qualidade devido à introdução de unidades de hidrotratamento e a apresentação das funções-objetivos de otimização de mistura.

O trabalho é apresentado ao longo dos Capítulos 2 a 6.

O Capítulo 2 apresenta o contexto do problema, com a descrição do sistema produtivo e do contexto regional da Refinaria de Paulínia, uma breve introdução ao combustível óleo diesel, as principais propriedades de interesse e as especificações atuais.

O objetivo do estudo sobre hierarquia de decisões para refinarias de petróleo, apresentado no Capítulo 3, foi garantir a visão de conjunto quando for se tratar da otimização do subconjunto envolvido na produção do óleo diesel. Aí estão o histórico e descrição da hierarquia de decisões de produção da REPLAN bem como a justificativa para a adição de um subnível de otimização entre os níveis de programação de produção e detalhamento operacional.

O modelo de otimização é desenvolvido ao longo dos Capítulos 4 e 5. No Capítulo 4 são desenvolvidos os modelos de mistura e no Capítulo 5 são apresentados os modelos operacionais, primeiramente dos processos químicos, como subsídio para definições de integração entre níveis e escolha das variáveis representantes da competição entre o óleo diesel e outros produtos. Em seguida, ainda no Capítulo 5, é apresentado o modelo operacional do sistema completo de *blending* de óleo diesel, representando as correntes de processos, pontos de mistura, competidores, pontos de acúmulo, divisores de fluxos, tratamentos, mercados e todas as possibilidades de transferência.

O Capítulo 6 define o problema de otimização, apresenta as escolhas de ambiente, ferramentas e algoritmos, descreve a seqüência geral adotada para a solução do modelo do Capítulo 5 e apresenta os resultados da implementação do otimizador diário.

O Capítulo 7 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

2 Esquema de Refino e Diesel da REPLAN

A Refinaria de Paulínia - REPLAN - possui a maior capacidade de refino entre as instaladas no Brasil. Integra um complexo regional de transporte e refino na área de São Paulo, que engloba três outras refinarias e várias bases intermediárias e terminais de petróleo e derivados (FERREIRA *et al.*, 1990).

Inaugurada em 1972, é responsável por cerca de 20% do petróleo refinado no país. Das suas unidades saem os produtos que abastecem o interior de São Paulo, Triângulo Mineiro e região Centro-Oeste. Óleo diesel, gasolina automotiva e óleo combustível puxam a produção, refletindo a vocação da empresa de atender a população em algumas de suas necessidades básicas (REPLAN, 2002).

Conforme publicado em BOSCO (2007), a REPLAN tem capacidade referencial de 365 mil barris de petróleo por dia, tendo processado 341 mil barris por dia, em média, no ano de 2006, para produção de GLP, nafta petroquímica, gasolina, querosene de aviação, óleo diesel, asfaltos, coque, óleo combustível, enxofre e Solventes. Iniciou o seu processo de modernização com visão 2011, para ampliação da capacidade em 5 mil m³/dia, melhoria na qualidade de combustíveis e melhorias ambientais diversas voltadas à recuperação de energia e reaproveitamento do vapor, reuso de água e redução de emissões. Haverá também a redução da necessidade de importação de enxofre no Brasil, com o aumento da retirada deste elemento dos combustíveis.

A Figura 2.1 mostra a área da REPLAN, com a posição de cada planta de processos, utilidades e outras instalações. A Figura 2.2 mostra o texto descritivo das áreas.

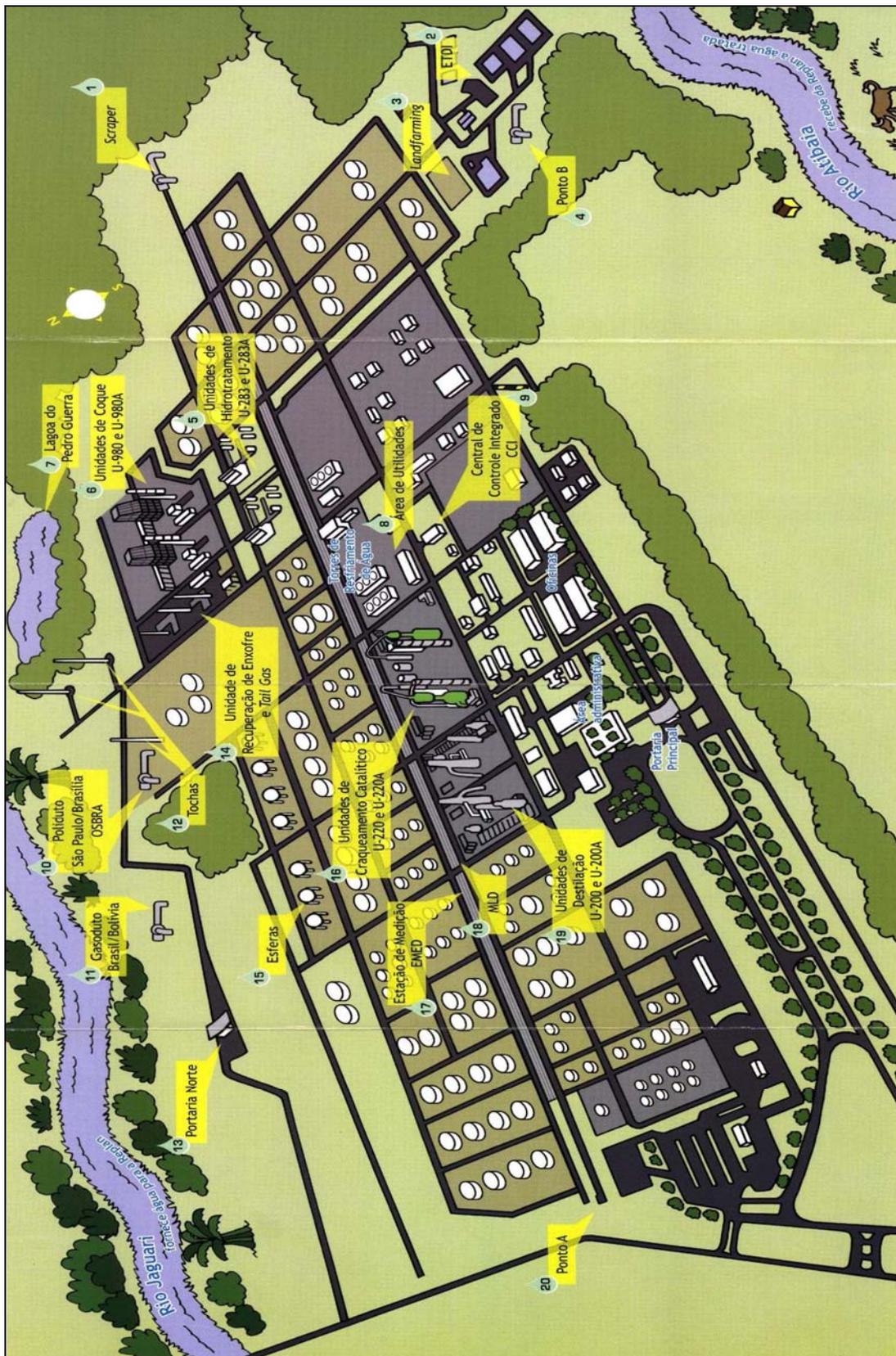


Figura 2.1 Desenho da Área da REPLAN (REPLAN, 2004)



Figura 2.2 Folheto com Detalhes da REPLAN (REPLAN, 2004)

A REPLAN tem uma vocação inequívoca para produção de óleo diesel, diferentemente do foco mais comum, como em JIA & IERAPETRITOU (2004), que é a produção de gasolina. A Refinaria se enquadra em um dos perfis previstos por TAVARES (2005), que propôs critérios, estratégias e rotas tecnológicas para a expansão do parque de refino brasileiro sob a ótica de segurança energética - redução da vulnerabilidade em relação a derivados importados - e maximização da rentabilidade.

Na evolução do parque de refino proposta, TAVARES (2005) adota uma classificação geral dos perfis para novas refinarias quanto a sua vocação principal: (1) vocação para combustíveis, otimizada para óleo diesel; (2) vocação para combustíveis, otimizada para gasolina e (3) vocação para insumos petroquímicos e combustíveis, otimizada para propeno.

As rotas tecnológicas propostas para o perfil (1) são principalmente o coqueamento retardado – UCR – e o hidrocraqueamento catalítico - HCC. A REPLAN inaugurou uma UCR em 1998, a segunda em 2004 e tem perspectiva de construir uma terceira UCR.

Hoje, ela produz cerca de 800 000 m³ de óleo diesel interior e 100 000 m³ de óleo diesel metropolitano por mês. Este volume, além de aproximadamente 100 000 m³ mensais de óleo diesel externo, compõem o *pool* dos sistemas de mistura da Refinaria, que atendem a 25% do mercado brasileiro de óleo diesel, abastecendo o interior do estado de São Paulo, região Centro-Oeste do Brasil, parte da região Norte e ainda parte dos estados do Paraná, Minas Gerais e Bahia. O óleo diesel corresponde a mais de 50% do volume de produtos da Refinaria, justificando um estudo aprofundado, de forma a aperfeiçoar sua produção.

O seu conjunto de instalações de produção compreende várias unidades de processo e tratamento, sendo cada uma delas uma planta química completa, interligadas por um sistema de transferências internas e externas, mistura e estocagem de derivados, matérias-primas e produtos químicos, totalizando cerca de 170 tanques e esferas, 3,2 milhões de m³, 48 produtos, 12 000 alinhamentos. Adicionalmente, ela possui sistemas de tratamentos de gases, de água, despejos, recuperação de enxofre e os sistemas de geração de utilidades, tais como vapor e energia elétrica.

Várias unidades de processo produzem correntes que participam da composição do óleo diesel, as quais podem ser hidrotratadas em duas unidades de hidrotratamento - HDT. As duas destilações atmosféricas contribuem com as correntes do diesel pesado, diesel leve, querosene e nafta pesada; as duas unidades de craqueamento catalítico contribuem com o óleo leve de reciclo; as duas unidades de coqueamento retardado contribuem com os gasóleos médios, gasóleos leves e naftas pesadas. Em torno de 30 000 m³ diários de componentes e também o óleo vegetal competem por cerca de 11 000 m³/d de capacidade de hidrotratamento.

Cerca de 50 tipos de petróleo participaram de forma significativa da composição da carga da REPLAN em 2006. A adaptação da programação à constante mudança da composição do petróleo é um exercício diário, já que a produção do combustível é restrita por 11 limites principais de propriedades em cada especificação: ponto de fulgor mínimo, temperatura de destilação mínima e máxima relativa à recuperação de 50% (T_{50}) da amostra, temperatura de destilação máxima relativa à recuperação de 85% (T_{85}) da amostra, massa específica mínima e máxima, viscosidade mínima e máxima, ponto de entupimento máximo, teor de enxofre máximo e número de cetano mínimo.

No cenário de forte demanda e altos preços do óleo diesel, a alocação apropriada de correntes nas unidades de HDT pode redundar num grande lucro adicional para a Refinaria, devido a:

- escolha de correntes de valor mais baixo para incorporação aos dois tipos de óleo diesel;
- aumento do volume de produção de óleo diesel através de incorporação de correntes ao HDT que iriam para outro produto, como óleo combustível ou carga de craqueamento catalítico;
- aumento do volume de produção de óleo diesel através da incorporação de correntes *in natura* ao diesel hidrotratado para composição dos produtos finais;
- divisão ótima dos componentes nas cargas dos HDTs, adequados às campanhas específicas para as duas especificações de óleo diesel.

2.1 Esquema de Refino

Numa refinaria típica, mostrada na Figura 2.3, o petróleo, que é uma mistura de hidrocarbonetos, é fracionado em misturas mais refinadas que vão desde as compostas por hidrocarbonetos leves (gases, gasolinas), passando pelas misturas compostas por hidrocarbonetos de cadeias de carbono intermediárias (querosene, diesel), até as de hidrocarbonetos de cadeias longas (gasóleo, óleo combustível e asfalto).

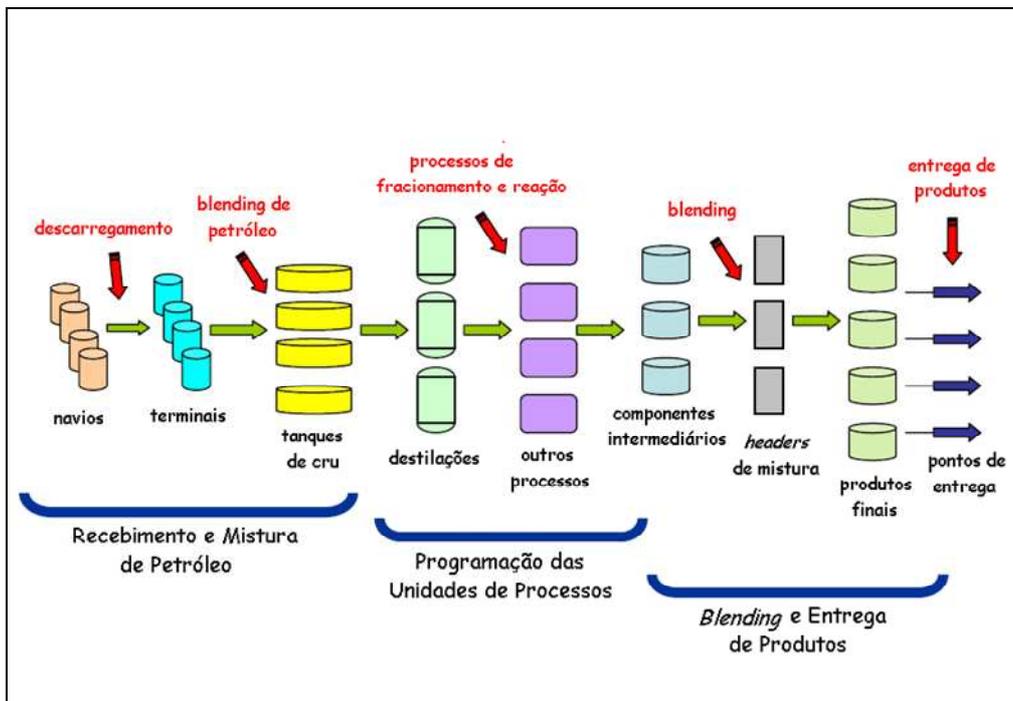


Figura 2.3 Esquema Típico de uma Refinaria. Adaptado de MENDEZ *et al.* (2007)

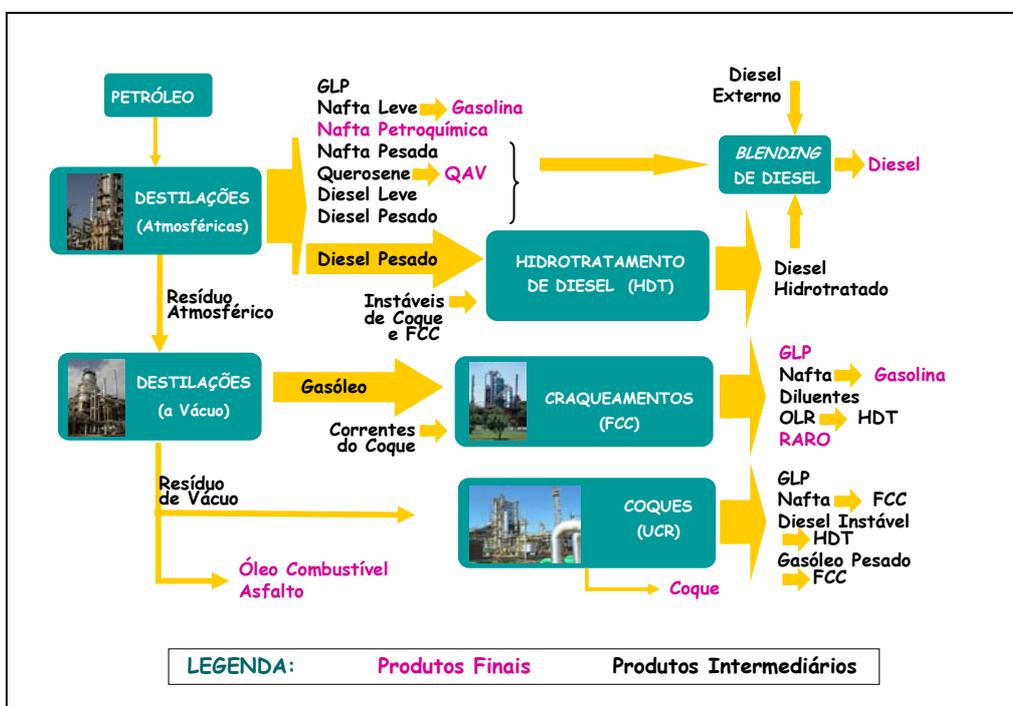


Figura 2.4 Esquema de Refino da REPLAN. Adaptado de CHAN (2007)

O encadeamento das várias unidades de processo dentro de uma refinaria é o que se denomina de “esquema de refino”, conforme definido em ABADIE, 2002, *apud* TAVARES (2005). No esquema de refino da REPLAN, mostrado na Figura 2.4, constam duas unidades de destilação, duas de craqueamento catalítico, duas de coqueamento retardado e duas de hidrotratamento de instáveis.

TAVARES (2005) apresenta o histórico das escolhas tecnológicas do refino no Brasil e no mundo e explica que nem todos os derivados podem ser produzidos com qualidade, direta e economicamente de qualquer tipo de petróleo assim como não existe uma técnica única de refino adaptável a qualquer tipo de óleo bruto. A “arte” de compatibilizar as características dos vários petróleos que devam ser processados numa dada refinaria com a necessidade de suprir-se de derivados em quantidade e qualidade a região de influência dessa indústria faz com que surjam arranjos de várias unidades de processamento para que esta compatibilização seja feita da forma mais racional e econômica possível.

Nesse sentido, a Figura 2.5 mostra um exemplo simplificado de agregação de valor dos hidrocarbonetos ao longo de sua passagem pelas unidades de processo, para petróleos pesados e leves.

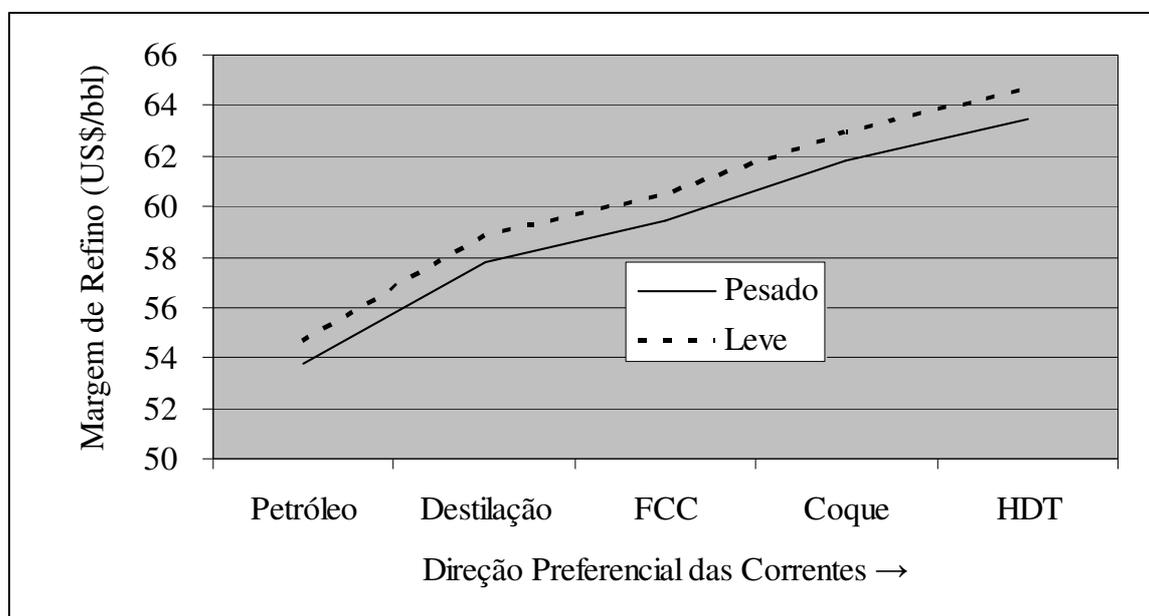


Figura 2.5 Exemplo de Agregação de Valor através das Unidades de Processo

Nos primeiros tempos da indústria do petróleo, o refino era uma operação de destilação, cujo objetivo era, simplesmente, produzir os dois únicos produtos então conhecidos: o querosene para iluminação e o óleo combustível. Poucos anos após a descoberta do petróleo, começou-se a aperfeiçoar o processo de destilação e a obter outros produtos, como, por exemplo, a gasolina. É importante notar que, desde seus primeiros usos, o petróleo estava voltado para facilitar a vida das pessoas e alavancar o desenvolvimento sócio-econômico dos países. Daí por diante, foram introduzidas múltiplas e profundas inovações, transformando as primitivas destilarias em modernas unidades industriais automatizadas e produzindo ampla linha de combustíveis e derivados de utilização industrial (ANP, 2002a).

Atualmente, derivados de petróleo de cadeias leves e intermediárias são produzidos por destilação a pressões próximas da atmosférica. Os derivados de cadeias mais pesadas são produzidos por destilação a vácuo.

No capítulo sobre a evolução tecnológica do refino, TAVARES (2005) apresenta o craqueamento catalítico como uma maneira consagrada de produção de olefinas, gasolina e destilados a partir de gasóleo. Menciona que o processo surgiu um pouco antes da Segunda Guerra Mundial, tomando um grande impulso com este conflito, em face da necessidade dos Aliados em suprir de gasolina e material petroquímico as suas tropas, e se firmou devido ao rendimento, qualidade e baixos custos de produção da gasolina. Ele tem sido a principal unidade de conversão das refinarias, em função de melhorias contínuas em seu projeto mecânico e nos catalisadores empregados.

Sobre o coqueamento retardado, TAVARES (2005) menciona que é um processo que surgiu logo após a Segunda Guerra Mundial e tinha inicialmente por objetivo craquear resíduos para aumentar o volume de cargas de craqueamento catalítico. O coque gerado era considerado um subproduto e era vendido a preço de carvão mineral. Com a evolução da indústria do alumínio, o coque do tipo agulha mostrou-se um excelente material para a produção dos eletrodos, bem como para uso na siderurgia, na obtenção de aços especiais. Atualmente, a possibilidade de transformar frações residuais em leves e médias conferiu ao processo uma grande importância em face principalmente de sua rentabilidade e flexibilidade operacional.

O hidrotratamento é um dos princípios modernos da tecnologia de refino, conforme YEN, 1998, *apud* TAVARES (2005), e é baseado na adição de hidrogênio com o objetivo de saturar olefinas, saturar e romper anéis aromáticos e ainda remover heteroátomos e metais. Os investimentos em unidades de hidrotratamento para melhoria da qualidade dos combustíveis foram definidos na PETROBRAS, entre outros objetivos, para reduzir o teor de enxofre (BOSCO, 2007).

2.1.1 Destilações

O petróleo é composto por milhões de tipos de hidrocarbonetos. Baseado nos pontos de ebulição verdadeiros, PEV, os petróleos podem ser separados em diversas frações obtidas por operação das destilações atmosférica e a vácuo (GUPTA & ZHANG, 2006). O processo de destilação é o mais básico no refino de petróleo. Pode ser feito em diferentes níveis de pressão, diretamente com o petróleo ou com correntes obtidas em fracionamentos prévios.

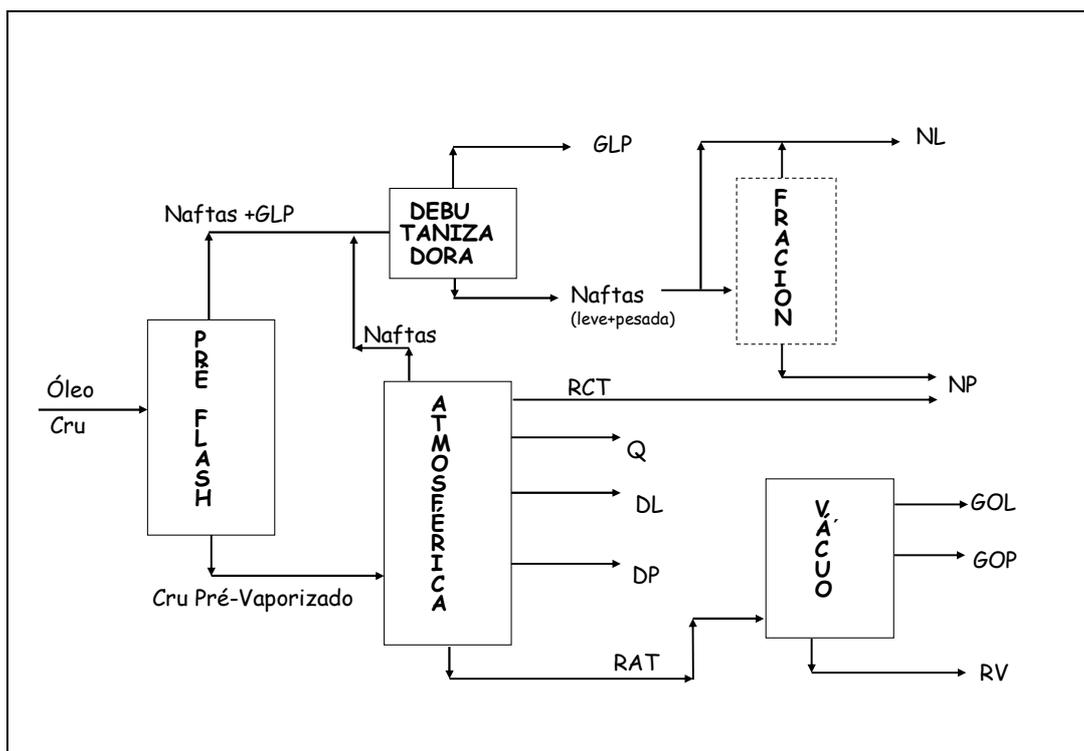


Figura 2.6 Exemplo de Esquema da Destilação Atmosférica e a Vácuo

O objetivo é a obtenção das frações básicas do petróleo, as quais podem alimentar os demais processos, são elas: gás combustível (GC), gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta leve (NL), nafta pesada (NP), querosene (Q), diesel leve (DL), diesel pesado (DP), resíduo atmosférico (RAT), gasóleo leve de vácuo (GOL), gasóleo pesado de vácuo (GOP) e resíduo de vácuo (RV).

A Figura 2.6 mostra o esquema simplificado de uma planta contendo processos de destilação de pré-fracionamento (“*Pre-flash*”), destilação atmosférica e destilação a vácuo. Um dos processos básicos de uma unidade de destilação é a torre atmosférica, cujo fluxograma simplificado está mostrado na Figura 2.7.

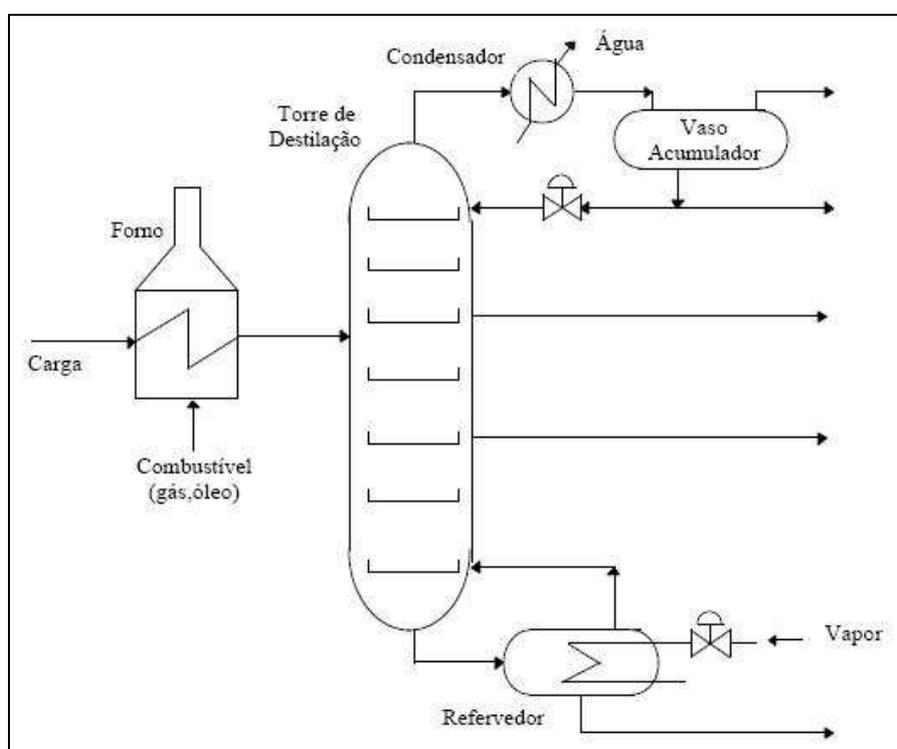


Figura 2.7 Fluxograma Simplificado de uma Torre Atmosférica (PINHEIRO, 1996)

Neste processo, segundo PINHEIRO (1996), o fracionamento ocorre quando a carga aquecida adentra a torre. Os produtos mais voláteis (de maior pressão de vapor ou mais leves) vão se acumulando nos pratos superiores (topo) e os produtos menos voláteis (de menor pressão de vapor ou mais pesados) nos pratos inferiores (fundo). O vapor que sai pelo topo da torre é resfriado em um condensador a água. Após o resfriamento, parte do

vapor se condensa e vai para o vaso acumulador, onde é acumulado o líquido que foi condensado. Ao sair do vaso condensador, parte do líquido vai para a próxima etapa do processamento e parte retorna à torre através do refluxo de topo. O vapor que não se condensou sai pelo topo do vaso e vai para a outra etapa do processamento. O líquido que se acumula no fundo da torre vai para o refulvedor (aquecedor), o qual é um vaso aquecido, onde ocorre a vaporização do líquido em seu interior. Uma parte do produto vaporizado retorna à torre e parte do líquido é enviado a outro estágio do processamento.

Para uma planta de destilação, podem ser estabelecidos diversos conjuntos de variáveis operacionais, chamados “condicionamentos”, levando-se as correntes a determinadas faixas de quantidade e/ou qualidade, a partir dos objetivos de produção referentes a cada uma delas. Como exemplo de objetivo de produção, a corrente de querosene pode ser produzida buscando-se diferentes especificações: o querosene de aviação (QAV), o querosene para interface de oleodutos (QTRANSF), o querosene para produção de óleo diesel (QINT) e o querosene diluente de óleo combustível (QCOMB).

Os diversos modos de operação de um processo de destilação correspondem às combinações:

- do condicionamento ótimo planejado segundo um objetivo de otimização;
- dos diversos destinos das correntes intermediárias, internamente ou na saída da planta.

Chama-se campanha o período em que a unidade processou uma carga sem variações significativas sustentadas, no mesmo modo de operação. Se o processo é alimentado por mais de um tanque de petróleo simultaneamente, a troca de qualquer deles ou a variação das proporções é considerada um troca de campanha.

A Tabela 2.1 e a Tabela 2.2 mostram exemplos de modos de operação praticados, respectivamente, pelas unidades DEST1 e DEST2 da REPLAN. A coluna de nafta leve (NL) indica o destino final da corrente, gasolina (GLNA) ou nafta petroquímica (NPTQ); a coluna NL DEBUT1 indica a origem da nafta que alimenta a debutanizadora “1”; a nafta pesada (NP) pode ser retirada na fracionadora (FRAC) ou no fundo da debutanizadora “1” (DEBUT1); o refluxo circulante de topo (RCT) pode ser retirado ou não; o querosene (Q) tem os vários destinos já mencionados; o óleo diesel pode ser direcionado para o óleo diesel interior (DIEI) ou para o óleo diesel metropolitano (DIEM); os resíduos podem ser

direcionados para carga de craqueamento (RATCRAQ), para cimento asfáltico de petróleo (CAP), para óleo combustível (OC) e para carga de coqueamento retardado (UCR).

Tabela 2.1 Modos de Operação da Unidade DEST1 da REPLAN

Modo	NL	NL DEBUT1	NP	RCT	Q	DIE	RAT/RV
1	GLNA	NL TQ ou NL FRAC	DEBUT1	SIM	QINT	DIEI	CAP
2	GLNA	NL TQ ou NL FRAC	DEBUT1	SIM	QINT	DIEI	RATCRAQ
3	GLNA	NL TQ ou NL FRAC	DEBUT1	SIM	QCOMB	DIEI	OC/UCR
4	NPTQ	NL TQ ou NL FRAC	DEBUT1	SIM	QINT	DIEI	OC/UCR
5	GLNA	NL TQ ou NL FRAC	DEBUT1	SIM	QINT	DIEI	OC/UCR
6	GLNA	NL TQ ou NL FRAC	FRAC	NÃO	QINT	DIEI	OC/UCR
7	NPTQ	NL TQ ou NL FRAC	FRAC	NÃO	QINT	DIEI	OC/UCR
8	NPTQ	NL TQ ou NL FRAC	FRAC	NÃO	QINT	DIEM	OC/UCR
9	GLNA	NL TQ ou NL FRAC	DEBUT1	SIM	QINT	DIEM	OC/UCR
10	NPTQ	NL TQ ou NL FRAC	DEBUT1	SIM	QINT	DIEM	OC/UCR

Tabela 2.2 Modos de Operação da Unidade DEST2 da REPLAN

Modo	NL	NL DEBUT2	NP	RCT	Q	DIE	RAT/RV
1	GLNA	NL TQ ou NL FRAC	FRAC	NÃO	QTRANSF	DIEI	OC/UCR
2	GLNA	NL TQ ou NL FRAC	FRAC	NÃO	QAV	DIEI	OC/UCR
3	NPTQ	NL TQ	FRAC	NÃO	QAV	DIEI	OC/UCR
4	NPTQ	NL FRAC	FRAC	NÃO	QAV	DIEI	OC/UCR
5	GLNA	NL TQ	DEBUT2	SIM	QINT	DIEI	OC/UCR
6	GLNA	NL TQ ou NL FRAC	FRAC	NÃO	QAV	DIEM	OC/UCR
7	NPTQ	NL TQ ou NL FRAC	FRAC	NÃO	QAV	DIEM	OC/UCR

2.1.2 Craqueamentos Catalíticos

Em refino de petróleo, FCC significa craqueamento catalítico em leito fluido (do inglês *fluid catalytic cracking*) e é um dos processos mais importantes em refinarias (VASCONCELOS *et al.*, 2005). As plantas de FCC são produtoras de gás de cozinha ou gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta craqueada para gasolina e resíduo aromático (RARO), além de diluentes de óleo combustível e correntes que compoem o óleo diesel após serem hidrotratadas, como o óleo leve de reciclo (OLR) e a nafta pesada craqueada.

Os gasóleos produzidos nas torres de destilação a vácuo são misturas de hidrocarbonetos mais longos e pesados que os do óleo diesel. Assim, o gasóleo é um produto que poderia ser usado apenas como parte de óleos combustíveis.

As refinarias, em geral, incluem unidades com reatores químicos, unidades em que hidrocarbonetos de cadeias longas são convertidos, quebrados (*crack*) em hidrocarbonetos de cadeias menores. Normalmente, a quebra das cadeias consome energia, o que significa que as unidades de conversão incluem fornos para aquecimento e pirólise da mistura. Quando a quebra das cadeias é facilitada pelo uso de catalisadores, o craqueamento se diz catalítico.

Além do gasóleo da destilação a vácuo, outros gasóleos e naftas podem ser candidatos ao craqueamento catalítico. No caso da REPLAN, gasóleos e naftas oriundas das unidades de coqueamento retardado se distribuem entre as duas plantas de FCC.

Bombeada para o FCC, a carga é pré-aquecida em uma bateria de trocadores de calor e sofre um aquecimento final em forno, como mostra a Figura 2.8.

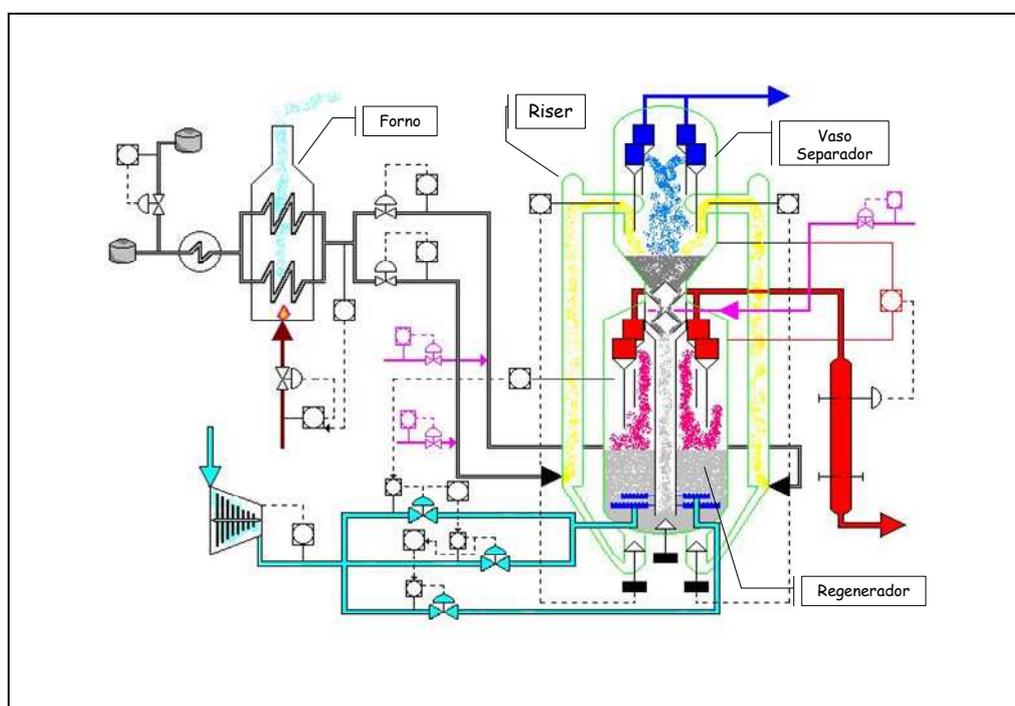


Figura 2.8 Processos de Reação do FCC

O gasóleo parcialmente vaporizado é encaminhado para a base de um grande tubulão, onde encontra um pó de fina granulometria (como a de um talco), o catalisador, à temperatura de cerca de 700°C. Esse nível térmico é suficiente para promover uma brusca vaporização do gasóleo, que sobe pelo tubulão, arrastando o catalisador. O tempo de residência de dois a três segundos é suficiente para ocorrer quebra das cadeias carbônicas

do gásóleo, que é convertido em hidrocarbonetos leves (gás combustível, GLP e naftas), intermediários (óleo leve) e pesados (coque).

A mistura de craqueados e catalisador, saindo do tubulão-reator (*riser*), alcança um grande vaso separador. Nesse vaso, por efeito de redução de velocidade, o catalisador é decantado para o fundo e os craqueados seguem para um sistema de torres de destilação para fracionamento.

Ao longo do *riser*, ocorre também a formação de um material altamente rico em carbono, que se deposita sobre as partículas do catalisador, desativando-o por bloqueio físico dos poros: é o chamado coque de FCC. Essa é a razão de o catalisador que segue para o fundo do vaso divisor estar escuro, cheio de depósito rico em carbono e desativado quimicamente.

O catalisador flui por gravidade para um segundo grande vaso. Esse vaso possui grades ou anéis de distribuição de quantidade de ar que é injetada na grande massa de catalisador. O ar serve para deixar o pó em estado de suspensão (fluidização) e promove a queima do coque, aquecendo o catalisador até os 700°C. O vaso onde ocorre a queima do coque é mais conhecido como regenerador do FCC, uma vez que a atividade catalítica do catalisador é restaurada.

No regenerador, um grande inventário de catalisador é mantido fluidizado e em estado de queima/restauração da atividade catalítica. Desse inventário, cerca de 10% é circulado a cada minuto para o *riser*, provendo às reações de craqueamento a energia necessária para a quebra das cadeias.

O FCC é um sistema de equilíbrio: equilíbrio térmico porque a energia consumida nas reações de craqueamento no *riser* é produzida no regenerador, fechando-se o balanço pela produção de coque; equilíbrio mecânico porque as pressões devem ser tais que o catalisador circule do regenerador para o *riser*, deste para o vaso separador e deste para o regenerador, sem reversão de fluxo; equilíbrio econômico porque converte frações de menor valor comercial (gasóleos e naftas instáveis) em produtos de alto valor, como o GLP e a gasolina.

Na Figura 2.9, é mostrado um esquema possível do fluxo de processo de uma planta de craqueamento catalítico, o qual possui, além do conjunto reator-regenerador, a representação da área fria, com os processos de fracionamento principal, retificações

laterais, compressão de gases, adsorção de C₃ e extração de C₂, destilações auxiliares (debutanizadora e depropanizadora) e tratamentos dos produtos.

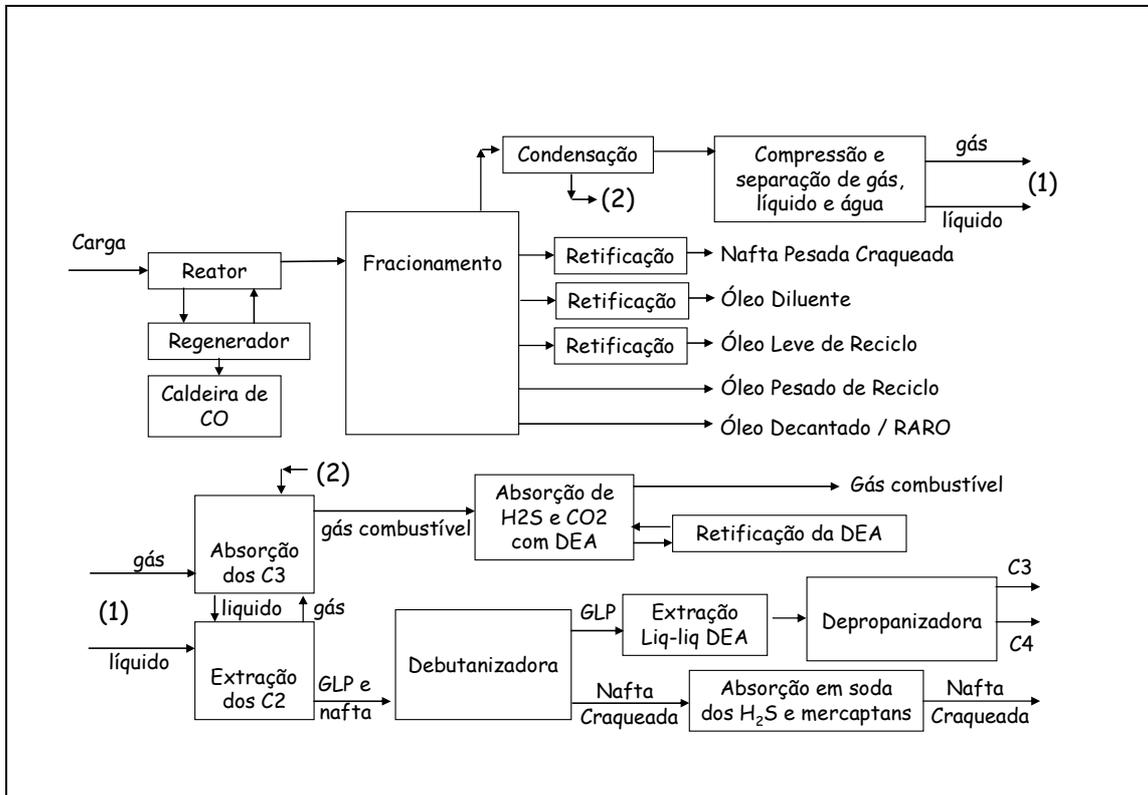


Figura 2.9 Fluxo Simplificado de Processo do FCC

Algumas retiradas apresentadas na Figura 2.9, como a nafta craqueada pesada, o óleo diluente e o óleo pesado de reciclo, são possibilidades de correntes de saída da fracionadora, além das retiradas típicas de nafta craqueada, óleo leve de reciclo e óleo decantado. As faixas aproximadas de hidrocarbonetos destas correntes estão mostradas na Figura 2.10.

Quanto aos modos de operação dos craqueamentos catalíticos da REPLAN, a Tabela 2.3 mostra exemplos do FCC1, onde os modos se definem em torno da carga dos dois risers, e a Tabela 2.4 mostra exemplos do FCC2, onde os modos se definem em torno da opção de retirada das correntes de nafta craqueada pesada (NCP) e óleo diluente leve (ODL).

Tabela 2.3 Modos de Operação do FCC1 da REPLAN

Modo	RISER1	RISER2
1	Gasóleo	Gasóleo + Nafta externa
2	Gasóleo	Nafta externa (alta severidade)
3	Gasóleo	Reciclo de nafta (alta severidade)

Tabela 2.4 Modos de Operação do FCC2 da REPLAN

Modo	NCP	ODL
1	NÃO	NÃO
2	SIM	NÃO
3	NÃO	SIM
4	SIM	SIM

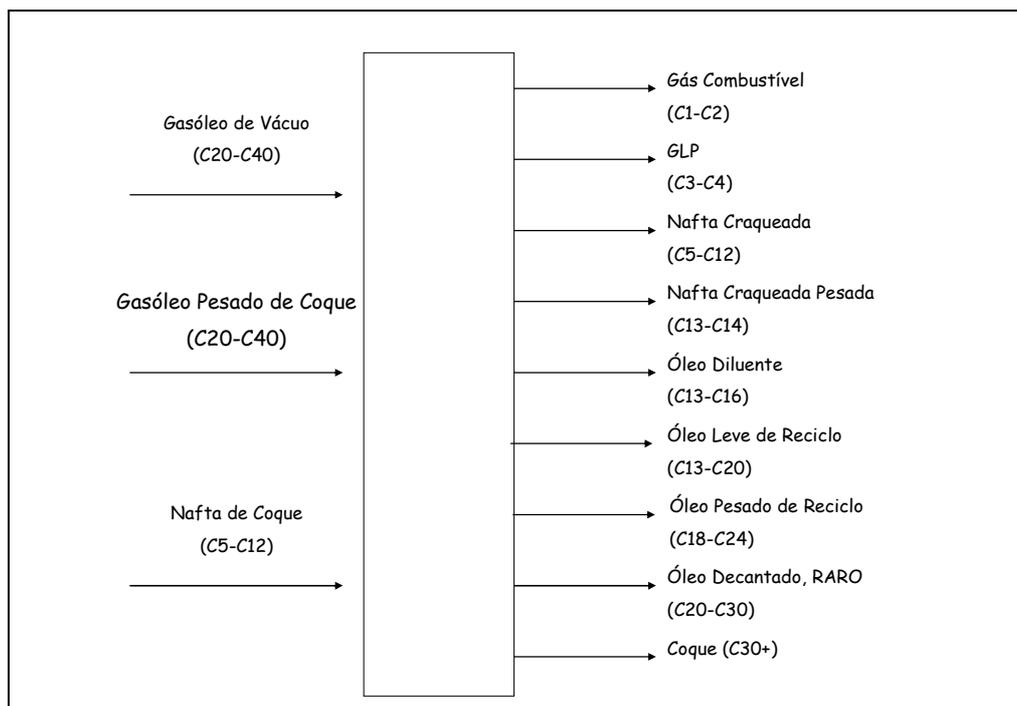


Figura 2.10 Correntes dos Craqueamentos Catalíticos

2.1.3 Coqueamentos Retardados

O processo de coqueamento retardado permite a conversão de frações residuais em coque verde de petróleo (chamado coque verde, CVP ou simplesmente coque), GLP,

correntes instáveis na faixa do óleo diesel, que demandam hidrotratamento, e cargas leves e pesadas para o craqueamento catalítico. De outra forma, o resíduo de vácuo seria direcionado à produção de óleo combustível, o qual tem preço baixo e restrições ambientais ao seu uso. Além disto, em cenários de falta de diluentes ou excesso de resíduo, componentes potencialmente nobres podem ser desviados para a diluição do óleo combustível para acerto das especificações.

A construção das plantas de coqueamento retardado no Brasil foi definida diante da necessidade de aumento das margens de refino, num contexto de grande oferta de petróleos pesados e entrada do gás natural na matriz energética brasileira, em substituição parcial ao óleo combustível.

O processo de coqueamento retardado é fruto de uma evolução do processo de craqueamento térmico e é uma tecnologia consagrada mundialmente. Em relação aos antigos processos de craqueamento térmico de gasóleo, ele utiliza simultaneamente pressão e aquecimento para craqueamento, separa os processos de craqueamento e coqueamento e utiliza dois ou mais reatores para simular um processo contínuo a partir de um processo individual em batelada de cada reator. Duas grandes dificuldades no processo são: a grande necessidade de tratamento dos produtos instáveis e a trabalhosa operação de descoqueamento - remoção do coque sólido dos reatores. Estas dificuldades estimulam a busca de revoluções tecnológicas para o aproveitamento do fundo de barril.

A Figura 2.11 mostra os principais sistemas de uma planta de coqueamento retardado, porém, com apenas um forno. Normalmente, dois fornos operam em paralelo para que seja possível, entre outras vantagens, o descoqueamento de um deles com o outro em operação, o que ocorre com frequência aproximada de uma vez a cada ano. Mesmo que a planta seja projetada para que as reações de coqueamento se dêem no reator, o processo também ocorre, porém em menor monta, nos passes dos fornos.

Na unidade de coqueamento retardado, a carga fresca é aquecida numa bateria de pré-aquecimento e normalmente alimenta a fracionadora, chamada também de torre combinada, pois o seu fundo tem também o serviço de troca térmica e vaso de mistura. A fracionadora produz então a carga combinada, que é enviada aos fornos de coqueamento, onde atinge a temperatura de craqueamento térmico (próximo de 500°C), e daí é bombeada ao tambor ou reator de coque que estiver na fase de enchimento.

As reações de coqueamento se dão no reator, através da condensação, a precipitação de asfaltenos e a polimerização de aromáticos, quando a razão entre carbono e hidrogênio se torna suficientemente alta. O reator é alimentado pelo fundo enquanto o nível de coque sobe. Os vapores das reações sobem pelos espaços livres e retornam à fracionadora após serem resfriados por uma corrente líquida (*quench*), que pode ser uma corrente da fracionadora, fase oleosa dos resíduos internos ou resíduos externos à UCR. Enquanto o reator é alimentado, a massa de coque é formada por uma camada sólida de fundo, uma camada de líquidos emulsionados e uma camada de topo de espuma.

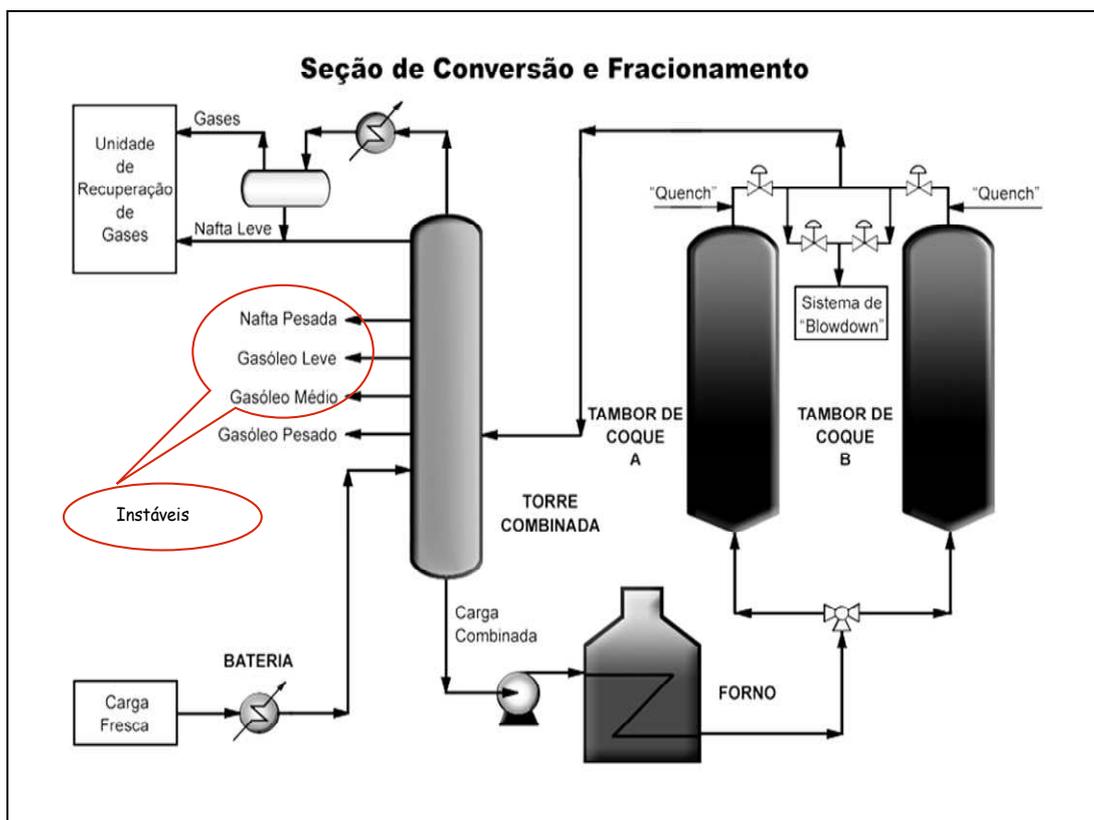


Figura 2.11 Seção de Conversão e Fracionamento de uma Unidade de Coqueamento Retardado

As correntes líquidas e gasosas produzidas na fracionadora principal estão também mostradas na Figura 2.11. Destas, a nafta pesada, o gasóleo leve e o gasóleo médio podem ser destinados ao hidrotreatamento de óleo diesel. A nafta leve e o gasóleo pesado podem ser destinados à carga do craqueamento catalítico.

O reciclo é a fração mais pesada dos processos de mistura e fracionamento desta torre e se junta à carga fresca para formar a carga combinada (Figura 2.12). O reciclo é, portanto, uma fração mais refratária à formação de coque do que a carga fresca.

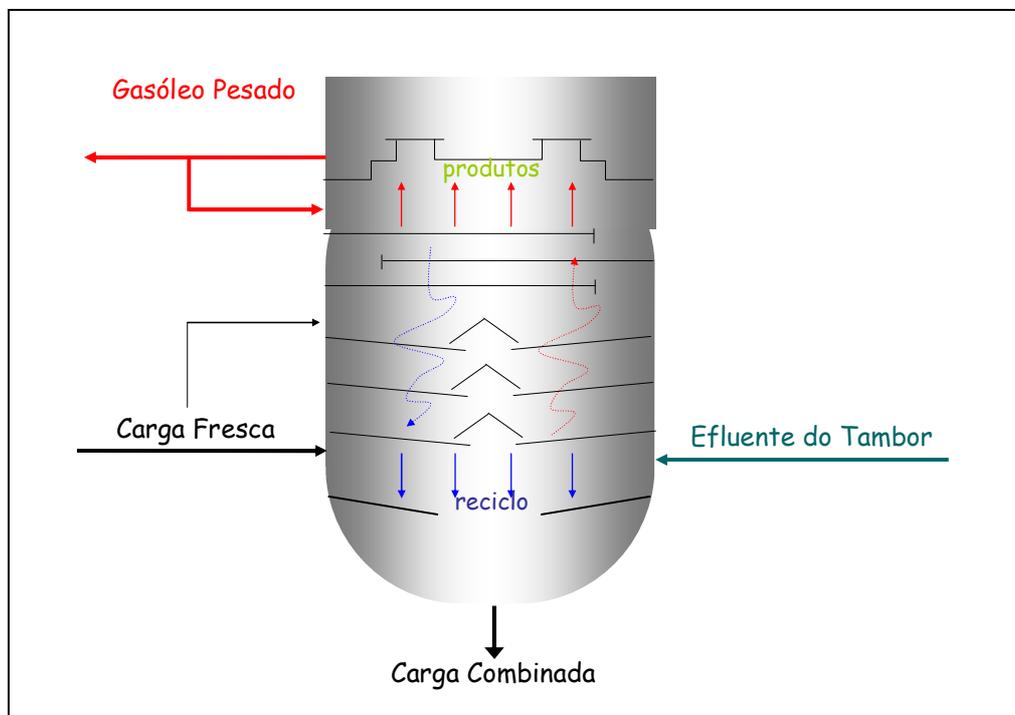


Figura 2.12 Fundo da Torre Combinada

Entre as propriedades de interesse do coque verde, as mais críticas para definição da aplicação são o HGI, o VCM, o teor de enxofre, e os teores de metais V, Ni, Si, Fe, Ca, Na. O HGI (*hardgrove grindability index*) é uma medida da dureza do coque. O VCM é o teor de matéria volátil combustível (*volatile combustible matter*) que traduz a quantidade de moléculas pesadas que não se transformaram em coque mas ficam aderidas ao mesmo.

O coque verde depositado no tambor corresponde, em média, a 25% da carga fresca. Os tipos de coque verde de petróleo e suas aplicações são apresentados na Tabela 2.5.

A obtenção de um tipo específico de coque depende principalmente da composição da carga do reator, da seguinte maneira:

- *shot coke*: cargas ricas em asfaltenos, com altos teores de enxofre e teores de metais (resíduo de vácuo ou resíduo asfáltico);

- esponja grau combustível: médio teor de asfaltenos, teor de enxofre e teor de metais (resíduo de vácuo);
- esponja grau anodo: baixo teor de asfaltenos, teor de resinas, teor de enxofre e teor de metais (resíduo de vácuo);
- agulha: carga rica em aromáticos, com baixo teor de asfaltenos, teor de resinas e teor de metais (óleo decantado).

Tabela 2.5 Tipos, Características e Aplicações do Coque Verde de Petróleo

Tipo	Característica	Aplicação
<i>Shot coke</i>	Forma esférica, alto teor de metais e enxofre	Queima
Esponja grau combustível	Alto teor de voláteis e HGI	Queima
Esponja grau anodo	Baixo teor de voláteis e baixo HGI	Anodo para indústria de alumínio
Agulha	Material anisotrópico	Eletrodo para indústria de aço

O enchimento do tambor dura em torno de um dia. Mais um dia é gasto nas outras fases do ciclo: purga com vapor para fracionadora, vapor para *blowdown*, resfriamento com água, drenagem, abertura, descoqueamento, fechamento, purga, teste de estanqueidade, aquecimento e troca. O VCM e HGI finais do coque verde são também influenciados:

- na fase de enchimento, pela temperatura de topo do reator, pressão e razão de reciclo;
- nas demais fases, pelos tempos envolvidos e outras variáveis operacionais.

A Figura 2.13 resume a influência da composição da carga do reator no rendimento, qualidade e contaminantes do coque.

Como exemplos de modos de operação, cada uma das UCR da REPLAN pode operar para produção de coque grau anodo ou produção de coque grau combustível.

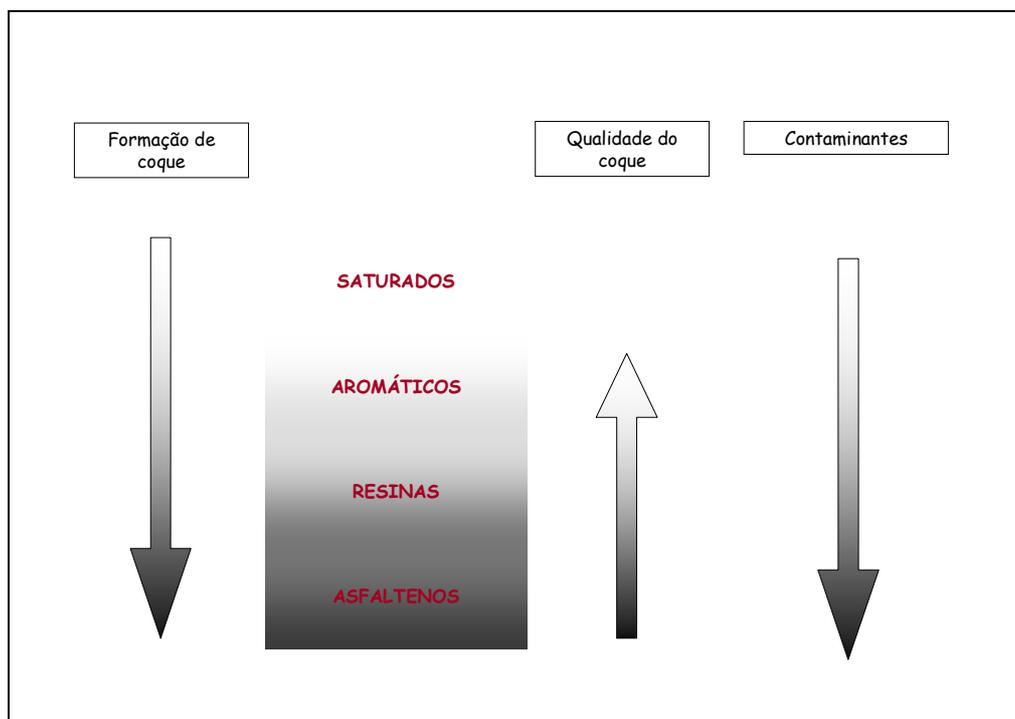


Figura 2.13 Influência da Carga nos Rendimentos e Qualidade do Coque

2.1.4 Hidrotratamentos

Converter petróleo em produtos de maior valor agregado envolve vários processos como a destilação, craqueamento catalítico, coqueamento retardado e hidrotratamento, entre outros processos. Cada processo por si só é bastante complexo no que tange o estabelecimento de modelos matemáticos e a determinação dos pontos ótimos de operação (GUPTA & ZHANG, 2006).

Os processos de hidrotratamento (HDT) fazem parte das tecnologias de hidrorrefino, as quais abrangem também os processos de Hidroconversão (HCC). O HDT tem como finalidade purificar a carga, reduzindo a concentração de compostos indesejados sem alterar significativamente a curva de destilação da carga; os HCC tem como objetivo produzir frações mais leves do que a carga processada (DELUCA *et al.*, 2006).

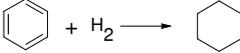
Detalhando um pouco mais, o principal objetivo do processo de HDT é promover a remoção de enxofre e nitrogênio através da hidrogenação catalítica e aumentar a

estabilidade através da hidrogenação dos compostos insaturados das correntes de entrada. No caso dos HDT de diesel, a carga é composta de hidrocarbonetos da faixa de destilação próxima ao óleo diesel, tal que o efluente da unidade possa ser misturado com outras correntes e atender às especificações do óleo diesel.

Vários processos atendem ao nome genérico de HDT. Em cada um deles, predominam alguns tipos de reações, que recebem um nome específico em função do heteroátomo ou composto que se deseja remover, conforme Tabela 2.6. Porém, no escopo deste trabalho, a denominação HDT se refere exclusivamente aos processos cujos esquemas simplificados correspondem ao mostrado na Figura 2.14, relativos à tecnologia das unidades de HDT de propriedade da PETROBRAS, desenvolvida com apoio do IFP (*Institute Français du Pétrole*), a partir de um programa específico para o desenvolvimento de unidades de HDT adaptadas a diversos tipos de petróleo, especialmente aqueles produzidos nas bacias brasileiras, que possuem alto teor de nitrogênio e características naftênicas (AZEVEDO, 2005).

Na Figura 2.14, a seção de reação é composta pelo aquecimento da carga feito através de uma bateria de trocadores de calor e através de um forno. É usual a instalação de um forno de carga para complementar a quantidade de energia necessária para a reação, além deste ser necessário para a partida da unidade. Tendo em vista a natureza exotérmica das reações de hidrotratamento, para o controle da temperatura de reação é utilizado um sistema de resfriamento (*quench*) através da injeção intermediária de hidrogênio a uma temperatura mais baixa ao longo do reator, entre os dois leitos catalíticos. Na saída do reator o produto é resfriado, sendo que parte de sua energia pode ser utilizada no aquecimento da carga, e o resfriamento final do processo é obtido através de trocadores com água de resfriamento ou ar. Antes que o produto na saída do reator atinja temperaturas inferiores a 120°C é feita a injeção de água com objetivo de evitar depósito e corrosão pela presença de bissulfeto de amônia formado pela combinação do H₂S e NH₃ que são gerados no processo (ARAÚJO, 2006, *apud* DELUCA *et al.*, 2006).

Tabela 2.6 Reações dos Hidrotratamentos (SILVA, 1995, *apud* DELUCA *et al.*, 2006)

Finalidade	Reação Desejada
Hidrodessulfurização	$R - SH + H_2 \rightarrow R - H + H_2S$
Saturação de olefinas	$R1 - CH = CH - R2 + H_2 \rightarrow R1 - CH_2 - CH_2 - R2$
Hidrodesnitrogenação	$R - NH_2 + H_2 \rightarrow R - H + NH_3$
Hidrodesoxigenação	$R - OH + H_2 \rightarrow R - H + H_2O$
Hidrodesaromatização	
Hidrodemetalização	Composto organometálico + $H_2 \rightarrow$ Hidrocarboneto + Sulfeto metálico
Hidrodesparafinação	Craqueamento seletivo de parafinas lineares
Hidroisodesparafinação	Isomerização de parafinas lineares \rightarrow ramificadas

Em seguida, o produto passa por um ou mais vasos, nos quais o hidrogênio que foi adicionado em excesso é retornado ao processo (gás de reciclo), é retirada a água ácida e os hidrocarbonetos são enviados à seção de estabilização. Devido à formação de H_2S no reator, uma parte deste produto tende a se acumular no gás de reciclo, sendo que esta contaminação inibe as reações de hidrogenação (diminuição da pressão parcial de hidrogênio) e, portanto, deve ser feita uma purga constante deste gás. O gás de purga é enviado a uma seção de tratamento com aminas para remoção do H_2S e posterior recuperação do enxofre. Na seção de estabilização são separados os produtos leves formados pelo craqueamento de uma pequena fração da carga, H_2S residual e o produto hidrotratado, ajustado em termos de ponto de fulgor, corrosividade e umidade (DELUCA *et al.*, 2006).

Há necessidade de estabelecimento de orientações de curto prazo para os hidrotratamentos, tendo em vista a variabilidade dos preços, dos mercados e das matérias-primas (GUPTA & ZHANG, 2006). Estas orientações consistem principalmente na

definição de cargas e campanhas das unidades. Podemos citar três modos de operação para cada uma das unidades de HDT da REPLAN: produção de óleo diesel para compor o *pool* de óleo diesel interior, o *pool* de óleo diesel metropolitano ou produção direta de óleo diesel metropolitano.

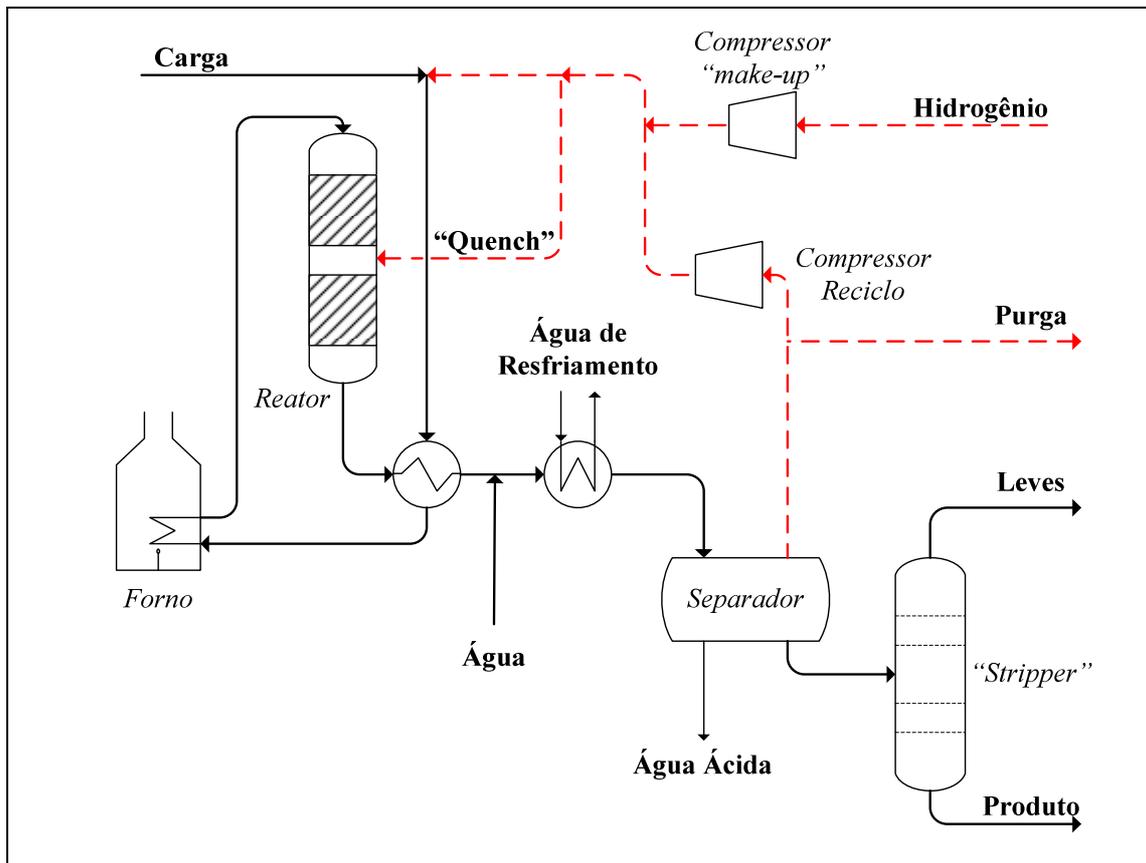


Figura 2.14 Fluxograma Simplificado de uma Unidade de HDT (DELUCA *et al.*, 2006)

2.1.5 Complexidade Logística

De acordo com TAVARES (2005), o indicador de complexidade de refinarias mais utilizado é o Índice de Nelson, que atribui a cada processo de refino um valor de complexidade, calculado pela razão entre o custo por barril de carga da unidade de processo e o custo por barril de carga de destilação atmosférica. Ele também atribui um peso para cada unidade de processo, calculado pela razão entre a carga da mesma e a carga das destilações atmosféricas. A soma das complexidades de cada unidade de processos ponderadas pelos pesos calculados representa a complexidade da refinaria.

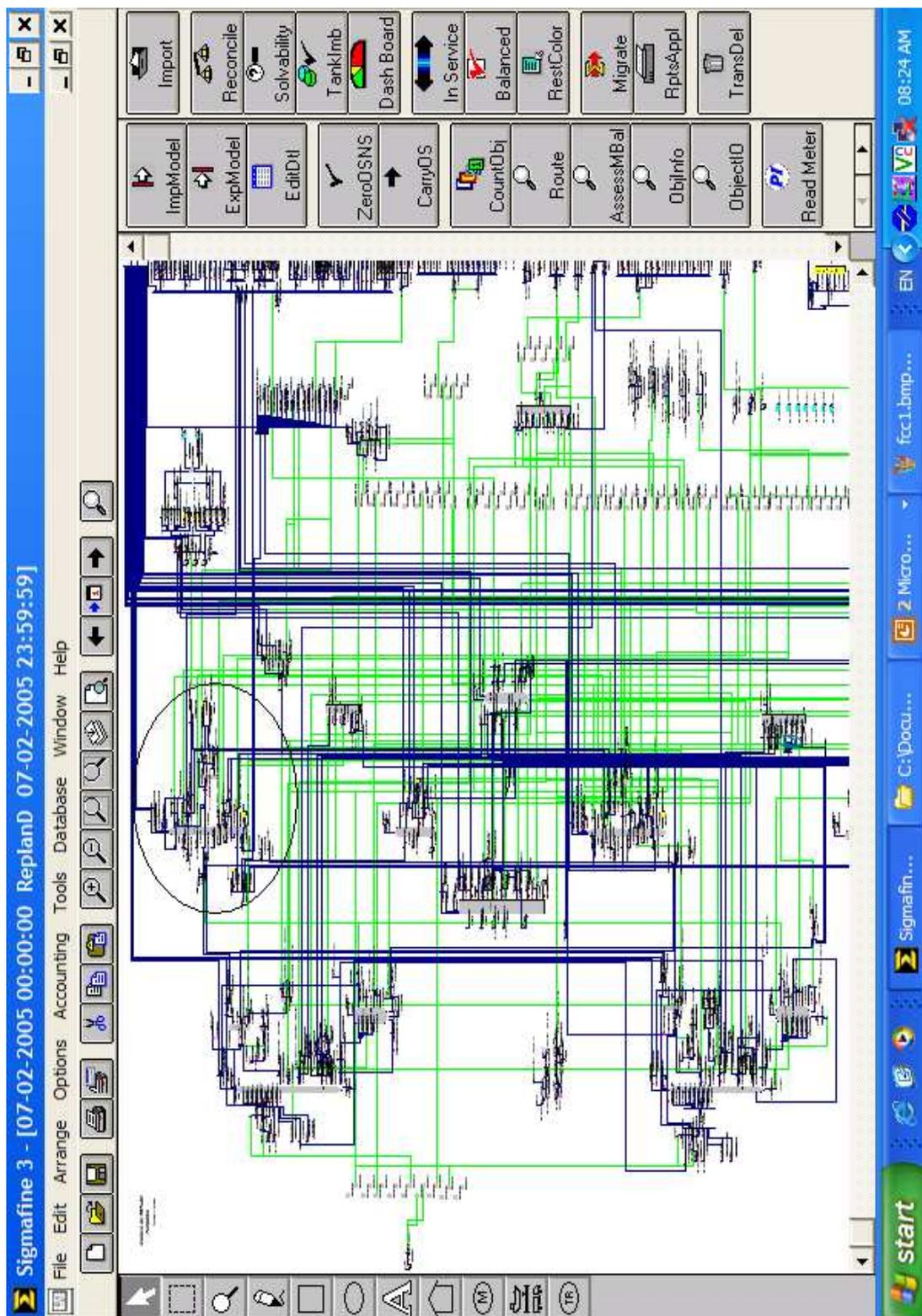


Figura 2.15 Fluxos Ativos em um Dia (600) na REPLAN

Porém, para a Otimização Global da Empresa, ou EWO, descrita em GROSSMANN (2005), a complexidade da logística interna e externa também é bastante relevante. Neste sentido, a REPLAN é uma refinaria bastante complexa se comparada com outros casos da literatura. Pesam nesta avaliação a diversidade de petróleos processados, a abrangência e volume de mercado, a importação de componentes para *blending*, a forte integração com um complexo regional, o expressivo número de modos de operação, as duplicidades de suas unidades básicas de processo e o grande número de alinhamentos ou possibilidades de transferência interna e externa.

As flexibilidades para alocação de petróleos, resíduos e correntes intermediárias bem como a possibilidade de amortecer os excessos e faltas de produtos intermediários através de estocagem em tanques e esferas podem fazer mais diferença na rentabilidade que a aplicação isolada de sofisticados programas de controle de cada unidade de processo. Como exemplo, a possibilidade de desacoplamento de curtíssimo prazo entre os modos de operação e as demandas dos clientes significaria então um maior afastamento das linhas “4” e “8” da Figura 1.3, que mostra o ganho de margem pela otimização da cadeia logística interna de uma refinaria.

Um modelo de reconciliação de dados de uma refinaria pode fornecer medidas para o grau de complexidade logística. Em um programa como o SIGMAFINE, da OSISOFT, mencionado por CORDÃO (2005) e ROTAVA & CAMPOS (2007), fluxos relevantes dos processos e entre processos têm que ser mapeados para possibilitar o balanço de massa global da refinaria. Estas interligações, no programa SIGMAFINE, podem ser representadas por linhas fixas ou por transações, sendo que o número de diferentes combinações origem-destino anotadas durante um longo período, pode dar uma boa idéia da flexibilidade praticada pela refinaria.

A Figura 2.15 mostra uma tela geral do modelo da REPLAN no SIGMAFINE, para dar uma idéia da quantidade de fluxos ativos num único dia. A área dentro do círculo representa os medidores de entrada e saída de uma das unidades de craqueamento catalítico. As linhas verdes são as transferências temporárias (transações) entre unidades de processo ou entre tanques e/ou esferas para processos e vice-versa. As linhas azuis representam as linhas ou transferências fixas. Os números estimados para a REPLAN são: 600 conjuntos de origens-destinos num dia, de um total de 1200 combinações praticadas no ano. O

número de possibilidades total foi estimado em 12000, ou seja, 10% das possibilidades de alinhamentos são utilizadas nas operações habituais.

Para esta complexidade contribui a quantidade de equipamentos e a flexibilidade de interconexão. Na REPLAN, além dos tanques e alinhamentos, há sete interligações com oleodutos, um gasoduto, sete linhas de entrega local e quatorze plataformas de carregamento.

Dos 170 tanques da Refinaria, 30 participam do sistema de produção de óleo diesel, armazenando produtos intermediários, aditivos ou produtos finais. Deste sistema também participam cerca de 20 correntes de 8 unidades de processo, 2 linhas de entrega local, 200 alinhamentos, dois sistemas de mistura, MLD1 e MLD2, respectivamente, para o óleo diesel interior e o óleo diesel metropolitano.

2.2 O Óleo Diesel

Ao desenvolver o motor de combustão interna com queima a pressão constante, em 1897, Rudolf Diesel, o célebre inventor francês, considerou inicialmente dois combustíveis: carvão pulverizado e óleo de amendoim. No curso de suas pesquisas, acabou por adotar uma fração de destilados de petróleo, que atualmente recebe seu nome (ANP, 2002c).

Os motores a diesel têm rendimento térmico maior que os a gasolina: de 35 a 45%, do motor a diesel, contra 28% do motor a gasolina. O motor a diesel participa de muitas aplicações: automóveis, transporte rodoviário de carga e passageiros, transporte ferroviário, transporte marítimo, máquinas agrícolas, geração de energia elétrica (alternativa, de emergência ou em locais não atendidos pelo sistema de distribuição).

No Brasil, o óleo diesel é o derivado de petróleo mais consumido (ANP, 2002c) com ênfase no uso rodoviário, urbano e interurbano, e o uso agrícola.

Por outro lado, o perfil de produção das refinarias brasileiras, ou seja, as faixas de rendimento dos vários derivados de petróleo, assim como a capacidade de processamento das mesmas, limitam a produção interna de óleo diesel. A diferença entre o grande consumo e a produção limitada é coberta por importações do produto.

Não apenas esta diferença estimula os esforços dos refinadores na otimização do óleo diesel: a diferença entre 10% e 20% do seu preço em relação ao da gasolina (mercado internacional e valor de realização local) e as acentuadas modificações nas especificações do produto desde a virada do século XXI exigem uma grande atenção às decisões nos vários horizontes, desde os investimentos de longo prazo até o controle de formulação na linha de produção.

A necessidade de redução de importações após os choques do petróleo das décadas de 1970 e 1980 forçou o Brasil a adotar uma faixa mais ampla de hidrocarbonetos e especificações menos restritivas ao óleo diesel. Em todos os aspectos, os movimentos atuais se contrapõem às tendências daquela época, seja pelo melhor conhecimento e comprometimento com as questões ambientais, ou pela piora da qualidade da troposfera (PINOTI, 2007) nas grandes urbes, ou pelo aumento das ofertas tecnológicas e exigências do consumidor, ou pelo momento econômico favorável, ou ainda pela auto-suficiência em relação à produção de petróleo. Isto aponta para uma tendência inexorável de melhoria de qualidade do combustível, através do aprimoramento de suas especificações.

Dentre os aperfeiçoamentos alcançados pelas especificações brasileiras do óleo diesel nos últimos anos, destaca-se o aumento do número de cetano de 40 para 42, a expressiva redução do teor de enxofre e a modificação da massa específica máxima para 865 Kg/m³ (óleo diesel metropolitano), motivadas por questões de saúde e meio-ambiente. Também se destacou a fixação do ponto de fulgor mínimo em 38 °C, motivada pela segurança no manuseio do produto.

Para enquadramento do número de cetano em novos patamares, a produção de óleo diesel da REPLAN passou a utilizar um sistema de dosagem de aditivo melhorador de número de cetano. Foi escolhido o 2 Etil Hexano Nitrato (2EHN), de acordo com a Figura 2.16, o qual promove melhora na ignição do combustível pela sua rápida decomposição sob temperaturas típicas dos motores. Isso gera radicais livres que aceleram a oxidação do combustível e inicia a combustão.

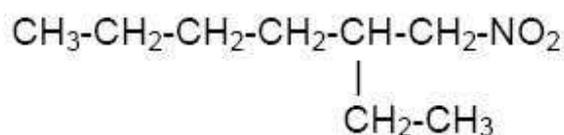


Figura 2.16 Estrutura do 2 Etil Hexano Nitrato (LAURO, 2006)

Os aprimoramentos de especificação previstos para o óleo diesel significarão uma redução direta na quantidade de óleo diesel refinada no País, em consequência da retirada de correntes que eram incorporadas ao combustível, mas limitavam a sua qualidade. O resultado é um aumento no custo de produção tendo em vista o grande número de novas unidades de processo necessárias e o grande aumento de preços observado com o aquecimento da economia global a partir de 2006.

O óleo diesel é composto por longas cadeias de hidrocarbonetos saturados. Alguns ésteres de óleos vegetais apresentam características muito próximas às do óleo diesel se submetidos a um processo de transesterificação. Neste processo, o óleo vegetal (éster) reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, formando um éster (éster monoalquilado de ácidos graxos de cadeia longa) a que se chama de biodiesel. Soja, canola (colza), babaçu e dendê são algumas oleaginosas com elevado potencial de aproveitamento. Já se comprovou a viabilidade de adoção de misturas de até 5% de biodiesel, sem que qualquer modificação nos veículos seja necessária. Ao contrário, a adição de biodiesel ao óleo diesel de petróleo melhora a lubricidade, o número de cetano, reduzindo o teor de enxofre e elevando o ponto de fulgor (ANP, 2002c).

MYERS (2007) recomenda que se observe a viscosidade e o ponto de névoa das misturas do óleo diesel com o biodiesel. No Brasil, ANP (2006) estabelece que tanto o óleo diesel antes da mistura quanto o produto final da mistura devem atender às especificações. Porém, como a qualidade do biodiesel que será adicionado não é conhecida *a priori*, o efeito da adição não é considerado no planejamento.

O processo H-BIO, por outro lado, utiliza o óleo vegetal como matéria-prima para processamento nas unidades de HDT, juntamente com outras correntes de petróleo instáveis ou com alto teor de enxofre. A saída principal dos hidrotreatamentos, o diesel hidrotreatado (DHDT), é um dos componentes do *pool* do óleo diesel. Os hidrocarbonetos derivados do processamento de óleo vegetal no HDT são, principalmente, as normais parafinas C₁₇ e C₁₈, o que será doravante chamado de HBIO, por extensão. No Item 2.2.2, a Tabela 2.8 apresenta a influência do HBIO nas propriedades do óleo diesel.

Veja na Figura 2.17 as diferenças entre o Biodiesel e o processo H-BIO.

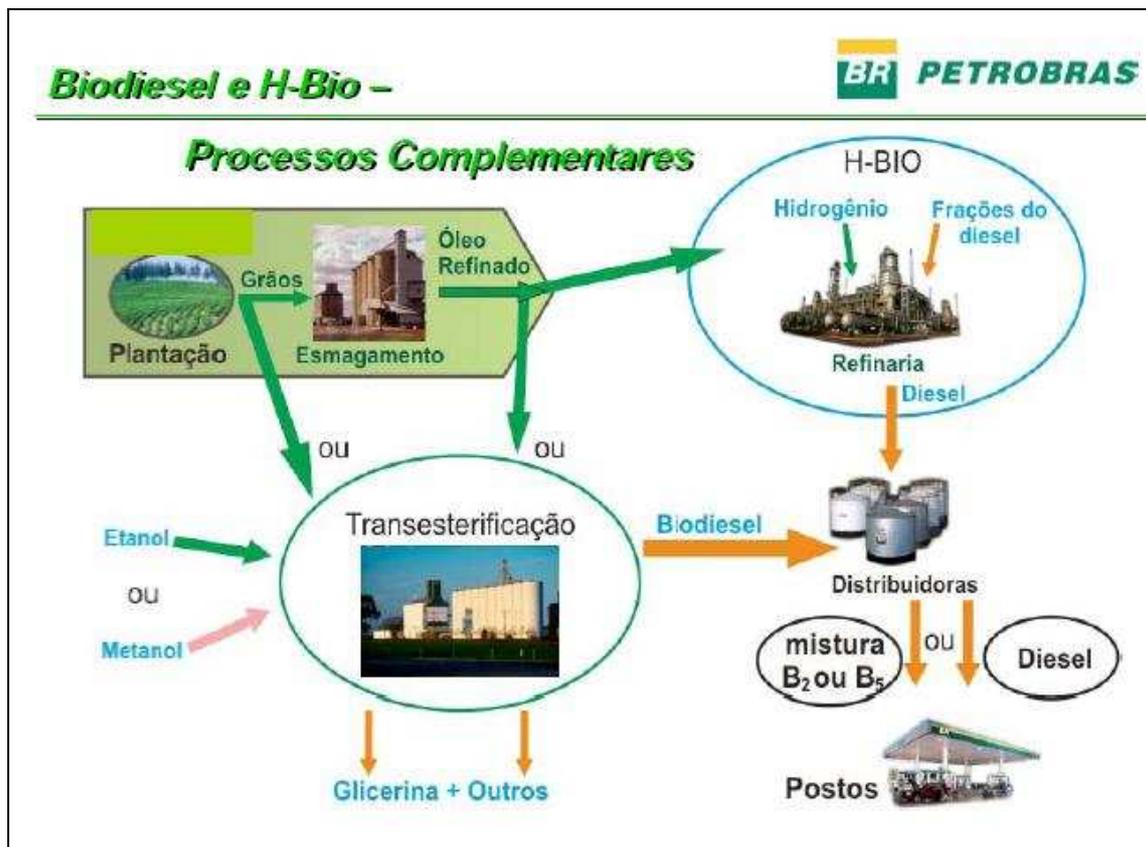


Figura 2.17 Diferença entre Biodiesel e o Processo do H-BIO (QUEIROZ, 2006)

2.2.1 Propriedades de Interesse

Conforme ANP (2002b), no Brasil, a revisão periódica das especificações dos combustíveis é feita pela ANP, Agência Nacional do petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Esta revisão objetiva regular a qualidade dos combustíveis de forma evolutiva e contínua, interagindo com os diversos segmentos do setor e atendendo aos anseios da sociedade quanto à adequação ao uso, à realidade brasileira, à sustentabilidade do desenvolvimento energético, à proteção do meio ambiente e aos direitos do consumidor. Os agentes principais são os governamentais (Ministério do Trabalho – MT, Ministério do Meio Ambiente - MMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, IBAMA, entre outros) e os não-governamentais, incluindo-se aí os agentes econômicos: produtores, importadores, formuladores, distribuidores e revendedores, assim como os diferentes grupos de interesse, por exemplo, a indústria automobilística e de aviação.

ANP (2002b) menciona ainda as preocupações com as barreiras tecnológicas da cadeia produtiva, com os prazos de adaptação necessários para a adequação das unidades produtoras às novas especificações e com a evolução tecnológica dos diferentes usos. Cita o interesse da indústria automobilística na melhoria da qualidade da combustão nos motores, para obtenção de aumento da eficiência, redução do consumo e redução de emissões dos veículos.

As especificações são os limites ou recomendações com respeito às propriedades mais relevantes do combustível. A Tabela 2.7 mostra os limites das propriedades do óleo diesel interior e óleo diesel metropolitano, relacionadas aos critérios de volatilidade, Fluidez, composição e combustão. As demais propriedades são cuidadas diretamente nas unidades de processo da Refinaria, ou seja, não têm influência nas decisões de formulação (proporções da mistura).

Tabela 2.7 Especificações do Óleo Diesel (ANP, 2006)

Características		Diesel Interior		Diesel Metropolitano	
		min	max	min	max
Volatilidade	Ponto de Fulgor (°C)	38		38	
	Destilação - 50% Recuperados (°C)	245	310	245	310
	Destilação - 85% Recuperados (°C)		370		360
	Massa Específica a 20°C (Kg/m ³)	820	880	820	865
Fluidez	Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	2,5	5,5	2,5	5,5
	Ponto de Entupimento - dez a mar (°C)		12		12
	Ponto de Entupimento - abr e set (°C)		7		7
	Ponto de Entupimento - mai a ago (°C)		3		3
	Ponto de Entupimento - out e nov (°C)		9		9
Composição	Teor de Enxofre Total (ppm)		2000		500
Combustão	Número de Cetano	42		42	
Outros: Estabilidade, Aspecto, Cor, Teor de Água e Sedimentos, Corrosão, Lubricidade					

2.2.1.1 Ponto de Fulgor, F:

O ponto de fulgor é a temperatura mínima na qual o vapor emanante do óleo sofrerá ignição momentânea ou explosão na presença de uma chama (MORO, 2000). É uma propriedade relacionada somente ao manuseio seguro do combustível. Ela não exerce influência direta sobre o desempenho da combustão.

Para determinação desta temperatura, o produto é aquecido progressivamente num recipiente munido de um termômetro e de uma chaminé, sobre a qual é disposta uma chama. Uma deflagração é observada à temperatura do ponto de fulgor, que pode ter uma diferença de 1°C a 2°C entre ensaios repetidos.

Uma regra rápida para se ter uma idéia do ponto de fulgor a partir da curva de destilação é reduzir 100°C no ponto inicial de ebulição (GUIBET & MARTIN, 1987).

2.2.1.2 Curva de Destilação, 50% e 85% Recuperado (T_{50} e T_{85}):

A curva de destilação, juntamente com o ponto de fulgor, é um conjunto de características que mostram a volatilidade do combustível. A curva é formada pelas temperaturas e os respectivos percentuais recuperados de amostra. Estão relacionados ao comportamento do motor, mas principalmente às emissões de poluentes pelos veículos automotores.

A curva de destilação pode ser obtida experimentalmente por diferentes métodos: 1) ponto de ebulição verdadeiro (PEV), destilação em batelada com um grande número de pratos teóricos, indicados para melhor caracterizar o petróleo e seus derivados; 2) Método ASTM D86: destilação em batelada, sem refluxo, utilizada como especificação de derivados de petróleo e como parâmetro de controle de processo; 3) Método ASTM D2887: destilação simulada por cromatografia gasosa, a qual tem melhor reprodutibilidade dos três métodos, porém está limitada a amostras com ponto inicial de ebulição com pelo menos 100°F (API, 1992).

As especificações brasileiras atuais prevêem valores mínimos e máximos para o T_{50} e valores máximos para o T_{85} e indicam o ensaio ASTM D86 para a certificação dos produtos. A notação T_{RC} corresponde à temperatura do ensaio relativa ao percentual recuperado RC. O T_0 chama-se ponto inicial de ebulição ou PIE; o T_{100} chama-se ponto

final de ebulição, ou PFE. Na REPLAN, 13 pontos são medidos normalmente para compor a curva de destilação: PIE, T₅, T₁₀, T₂₀, T₃₀, T₄₀, T₅₀, T₆₀, T₇₀, T₈₀, T₈₅, T₉₀, PFE.

O motor a diesel tem uma boa tolerância às modificações na curva de destilação, desde que se mantenham na faixa das frações médias do petróleo, ou seja, até 440°C. O aumento do PFE do patamar em torno de 370°C para o patamar em torno de 440°C causa inequívoco aumento de emissão de fumaça e hidrocarbonetos não queimados por causa da maior dificuldade de se dispersarem adequadamente as frações pesadas na câmara de combustão (GUIBET & MARTIN, 1987).

O controle do T₈₅ nos processos, além de limitar diretamente o conteúdo de frações pesadas, limita também outras propriedades especificadas, tais como o resíduo de carbono e a cor.

2.2.1.3 Massa Específica, ρ

A massa específica é associada com o Poder Calorífico do combustível no motor diesel (volumétrico), ou seja, causa um aumento da energia introduzida em cada ciclo, fazendo aumentar a potência do motor.

Porém, um aumento de fumaça no escapamento está relacionado ao aumento da massa específica. Na prática, então, a especificação de massa específica corresponde a um compromisso entre potência e emissões.

2.2.1.4 Viscosidade, μ

É uma especificação relacionada com a temperatura necessária para obter a atomização adequada na câmara de combustão. Uma atomização não adequada pode causar perda de potência e aumento dos poluentes emitidos.

As formulações mais usuais do óleo diesel na Refinaria atendem aos dois limites de viscosidade, inferior e superior; raramente ela é uma propriedade crítica. Há que se observar, porém, o resultado da mistura (externa) final, que tem crescente participação do biodiesel.

2.2.1.5 Ponto de Entupimento, E

O ponto de entupimento, num processo gradual de resfriamento do combustível, significa a temperatura onde os cristais formados pela deposição de parafinas têm tamanho suficiente para entupir um filtro padrão.

O ponto de entupimento está relacionado ao ponto de névoa, que é a temperatura onde se observam os primeiros cristais formados. O ponto de névoa é sempre uma temperatura maior que o ponto de entupimento do mesmo produto.

Esta especificação é muito crítica em períodos frios. No Brasil, é mais crítica nas zonas tropicais de altitude ou nas regiões Sul e Sudeste, nos curtos períodos de frentes frias antárticas observadas durante o outono e o inverno.

O ponto de névoa é muito dependente do petróleo processado e aumenta com o grau de parafinidade do mesmo. O ponto de entupimento pode ser reduzido com adição de aditivos chamados de depressantes, moléculas que com formato alongado e com “cílios” que atrapalham a deposição das parafinas em camadas organizadas, retardando o crescimento do cristal.

2.2.1.6 Teor de Enxofre, S

A maior parte do enxofre presente no óleo diesel acaba na atmosfera em forma de SO₂ (AZEVEDO, 2005), que é responsável pela chuva ácida e por prejuízos à saúde humana em grandes concentrações urbanas (MIRANDA, 2001). A presença do enxofre deve ser controlada por causar poluição atmosférica e pelos potenciais danos nos motores (MORO, 2000). Deve ser considerado também o efeito nocivo (“envenenamento”) nos catalisadores dos escapamentos.

Apenas a lubricidade é prejudicada em combustíveis com teor de enxofre muito baixo, devendo, neste caso ser utilizado o aditivo adequado para corrigir esta propriedade.

Uma expressiva parte dos novos investimentos da REPLAN (BOSCO, 2007) se refere a unidades para remoção do enxofre dos combustíveis, unidades de hidrotreatamento de diesel e nafta.

2.2.1.7 Número de Cetano, NC

Segundo MORO (2000), o número de cetano indica a capacidade de uma mistura de ar e combustível entrar em ignição espontânea (ou auto-ignição) quando submetida à compressão. É usado somente para o óleo diesel sendo esta propriedade diretamente relacionada com o desempenho do motor de ciclo diesel. Deve ser alto o suficiente para permitir boa qualidade de ignição e operação suave do motor.

Nesse ciclo, a auto-ignição se dá após um período de tempo – atraso – decorrido da injeção, de acordo com o número de cetano do combustível e sob um regime de compressão específico. O combustível, pulverizado na câmara, começa a queimar pela envoltória vaporizada de cada gotícula. Com o aumento da temperatura, os compostos sofrerão craqueamento térmico e vaporização, reduzindo gradativamente o tamanho da gotícula. Subproduto do craqueamento térmico, a gotícula original se reduz a partículas de coque que, na continuidade da queima, se converterão em monóxido e dióxido carbono. Se o número de cetano estiver abaixo do previsto no projeto, mais partículas de carbono ficarão sem a combustão completa, aumentando a emissão de material particulado para a atmosfera (GUIBET & MARTIN, 1987).

As novas gerações de motores a diesel requerem pressões de injeção maiores e foram projetados para um combustível com número de cetano mais alto. Além de redução de emissões, o desenvolvimento nestes novos patamares de especificação objetiva o aumento das possibilidades de ajustes das curvas de torque e potência e de regulação entre emissões e consumo. Os motores modernos também conseguem simular um número de cetano mais alto, através de pequenas injeções adicionais, buscando manter a temperatura mais elevada até o início do próximo ciclo e conseqüentemente iniciar a combustão mais cedo. Em qualquer caso, a potência máxima do motor é obtida com o número de cetano utilizado como requisito no projeto deste motor: perde-se potência tanto com número de cetano mais alto quanto com número de cetano mais baixo (GUIBET & MARTIN, 1987). O ensaio de número de cetano é um dos métodos de avaliação da aptidão para a auto-ignição. Neste método, o comportamento do combustível é comparado com o comportamento de uma mistura binária entre o n-cetano (n-hexadecano), cujo número de cetano é 100, e o α -metil-naftaleno, cujo número de cetano é 0. O valor do número de cetano do combustível é o valor da proporção de n-cetano da mistura binária equivalente.

Conforme GUIBET & MARTIN (1987), a aptidão para a auto-ignição tem relação com as estruturas e tamanhos das moléculas dos hidrocarbonetos. Assim, o número de cetano das parafinas aumenta com o tamanho da cadeia principal, mas diminui com o número e complexidade das ramificações. As olefinas apresentam números de cetano inferiores às parafinas correspondentes. As estruturas cíclicas têm números de cetano ainda menores. Os aromáticos têm comportamentos de auto-ignição bem medíocres, atenuados conforme as cadeias laterais aumentem.

O aumento do número de cetano do combustível pode então ser alcançado com adição de frações convenientes de hidrocarbonetos. Alternativamente, podem ser adicionados produtos oxidantes (LAURO, 2006), como nitratos e peróxidos, que intervenham nas etapas elementares de oxidação que precedem a queima. Os peróxidos orgânicos, alternativa ao já mencionado 2 Etil Hexano Nitrato, são mais caros e utilizados apenas em países onde existam restrições quanto ao teor de nitrogênio nos combustíveis.

2.2.2 *Competidores*

Os combustíveis vendidos no Brasil devem atender às especificações da ANP. Sendo estes produtos uma mistura complexa de hidrocarbonetos e considerando os preços e mercados diferentes de cada um, há que se separar, converter e destinar as frações de forma conveniente aos objetivos da otimização.

Por exemplo, as frações mais leves da nafta pesada (NP), componente do óleo diesel, podem ser destinadas também à gasolina, que tem valor mais baixo. Dentro do limite de estocagem interna e absorção do mercado, a decisão de produção deve privilegiar o produto que valorize mais as frações disputadas, neste caso, o óleo diesel.

A Tabela 2.8 mostra o afastamento (qualitativo) das propriedades dos componentes do óleo diesel da REPLAN em relação às especificações médias do produto e a favorabilidade desse afastamento nas situações mais típicas da REPLAN, ou seja, o quanto que o afastamento ajuda a aumentar a rentabilidade da produção do combustível através do equilíbrio entre quantidades e qualidades dos componentes.

Exemplificando o uso da Tabela 2.8, no caso do ponto de fulgor da nafta pesada, a tabela mostra que o valor da propriedade no componente está muito abaixo do limite desta

mesma propriedade no combustível. Mostra também, através do símbolo de favorabilidade, que este afastamento é um fator de preocupação para o enquadramento e otimização do produto.

Tabela 2.8 Patamares de Qualidade dos Componentes em Relação ao Óleo Diesel

		Propriedades										
		Ponto de Fulgor	Destilação				PFE	Massa Específica	Viscosidade	Ponto de Entupimento	Teor de Enxofre	Número de Cetano
			PIE	T10%	T50%	T90%						
Componentes da Produção	Nafta Pesada	☹	☹	☹	☹	☺	☺	☹	☹	☺	☺	☹
	Querosene	☺	☺	☹	☹	☺	☺	☹	☹	☺	☺	☹
	Diesel Externo	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺
	Diesel Leve	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺
	Diesel Pesado	☺	☺	☺	☹	☹	☹	☺	☹	☹	☹	☺
Instáveis Hidrotratados	Óleo Leve	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☹	☺	☺	☺	☹
	Nafta Pesada	☹	☺	☹	☹	☺	☺	☹	☹	☺	☺	☹
	Gasóleo Leve	☺	☺	☺	☹	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☺
	Gasóleo Médio	☺	☺	☺	☹	☹	☹	☹	☹	☺	☺	☺
	HBIO	☺	☺	☺	☺	☺	☺	☹	☺	☹	☺	☺

Código de Cores	
Amarelo	muito abaixo
Laranja	abaixo
Verde claro	equivalente
Verde médio	acima
Verde escuro	muito acima

Favorabilidade	
☺	favorável
☺	dentro das especificações
☹	impacto a ser verificado

Isto significa que, numa situação onde o ponto de fulgor seja uma propriedade crítica, a incorporação de frações mais leves na nafta pesada significa a redução da quantidade máxima do componente que poderá ser adicionada ao óleo diesel. Por outro lado, a incorporação de frações mais leves fará aumentar o volume de componente disponível. Este é um problema de equilíbrio entre oferta e demanda de componentes, onde a qualidade é um fator muito relevante.

Em geral, o equilíbrio entre quantidades e qualidades das misturas dos componentes pode ser obtido com infinitas formulações, ou “espaço de *blending*”. A melhor solução será obtida com a aplicação de critérios econômicos nos métodos de otimização.

Na REPLAN, além da competição por componentes entre as duas especificações do óleo diesel, os seguintes produtos finais e intermediários competem com este combustível por frações de hidrocarbonetos: gasolina, nafta petroquímica, gasóleo, óleo combustível e querosene (várias especificações).

A seguir, é apresentado um exemplo motivador para investimento na otimização de misturas. Considerando uma mistura de cinco componentes, mostrados na Tabela 2.9, e respectivos custos (coerentes com valores praticados durante o ano de 2006), foi solicitado a um programa de otimização que respondesse a melhor e a pior formulação do ponto de vista do critério econômico. O resultado é apresentado na Tabela 2.10, que aponta R\$ 0,02 de diferença em cada litro de combustível.

Tabela 2.9 Exemplo de Custos de Cinco Componentes do Óleo Diesel

Componente	Custo (R\$/l)
Nafta pesada	0,74
Querosene	0,99
Diesel leve	0,88
Diesel pesado	0,76
Diesel hidrotratado	0,69

Tabela 2.10 Diferença entre o Melhor e o Pior Resultado

	Pior Mistura	Melhor Mistura
Nafta Pesada (%)	14	14,2
Querosene (%)	17,5	10,5
Diesel Leve (%)	35	35
Diesel Pesado (%)	17,4	19,3
Diesel Hidrotratado (%)	16,3	21
Lucro (R\$/litro)	0,12	0,14

2.3 Conclusão do Capítulo

Neste Capítulo é descrita a Refinaria de Paulínia e seu ambiente de processos e negócios. Seu perfil é classificado para produção de combustíveis otimizada para óleo diesel, conforme critérios de TAVARES (2005).

São apresentadas as características e contextos que a tornam complexa se comparada com outros casos da literatura: diversidade de petróleos processados, abrangência e volume de mercado, importação de componentes para *blending*, forte integração com um complexo regional, expressivo número de modos de operação, duplicidades de suas unidades básicas de processo e grande número de alinhamentos ou possibilidades de transferência interna e externa.

São apresentados os processos que produzem, tratam e misturam componentes do óleo diesel e quais os itens que marcam o interesse de inclusão da modelagem dos hidrotratamentos no problema de otimização de *blending*.

Foi apresentado o combustível óleo diesel, suas diferenças de valor em relação à gasolina e outros competidores, suas propriedades que interessam à otimização e as especificações brasileiras para o produto.

São mostrados os patamares de qualidade dos componentes do óleo diesel e a favorabilidade de cada um em relação às várias propriedades especificadas. É apresentado, finalmente um exemplo motivador para a otimização do óleo diesel, que aponta uma diferença de custo de R\$ 0,02 por litro entre o melhor e o pior resultado.

Capítulo 3

3 Hierarquia de Decisões

GROSSMANN (2005) organiza os níveis de decisão numa empresa segundo as visões estratégica, tática e operacional e deixa claro que a coordenação entre as três visões e a integração de decisões de vários horizontes são imprescindíveis para se chegar ao EWO, conceito que reúne conceitos tradicionais de Otimização da Cadeia Logística e Otimização Global de Processos, caminho seguro para uma empresa manter a competitividade no mercado mundial.

TRIERWEILER & FARENZENA (2007) classifica as indústrias de processos químicos em: contínuas, multi-propósito e em batelada e apresenta a hierarquia de decisões tradicional das indústrias químicas de processos contínuos (Figura 3.1). Para estas indústrias, entre elas as refinarias, são mencionados os propósitos da integração: a otimização global de processos, tendo em vista a variação de carga (apresentada como distúrbio); a eficiência energética e a redução do impacto ambiental. Por outro lado, ainda segundo esta publicação, outros tipos de indústria química, as plantas multipropósito, ainda que operem continuamente, têm diferentes modos de operação ou campanhas, com preocupações a respeito da regulação de estoques e otimização da cadeia logística.

A classificação *a priori* das refinarias como indústrias de processos exclusivamente contínuos pode causar distorções nos focos dos desenvolvimentos e escolhas de tecnologias para otimização e controle. Em TRIERWEILER & FARENZENA (2007), é desconsiderado o fato de que a integração dos processos é (fisicamente) feita por um sistema de transferência, estocagem e misturas, de natureza híbrida contínuo-batelada.

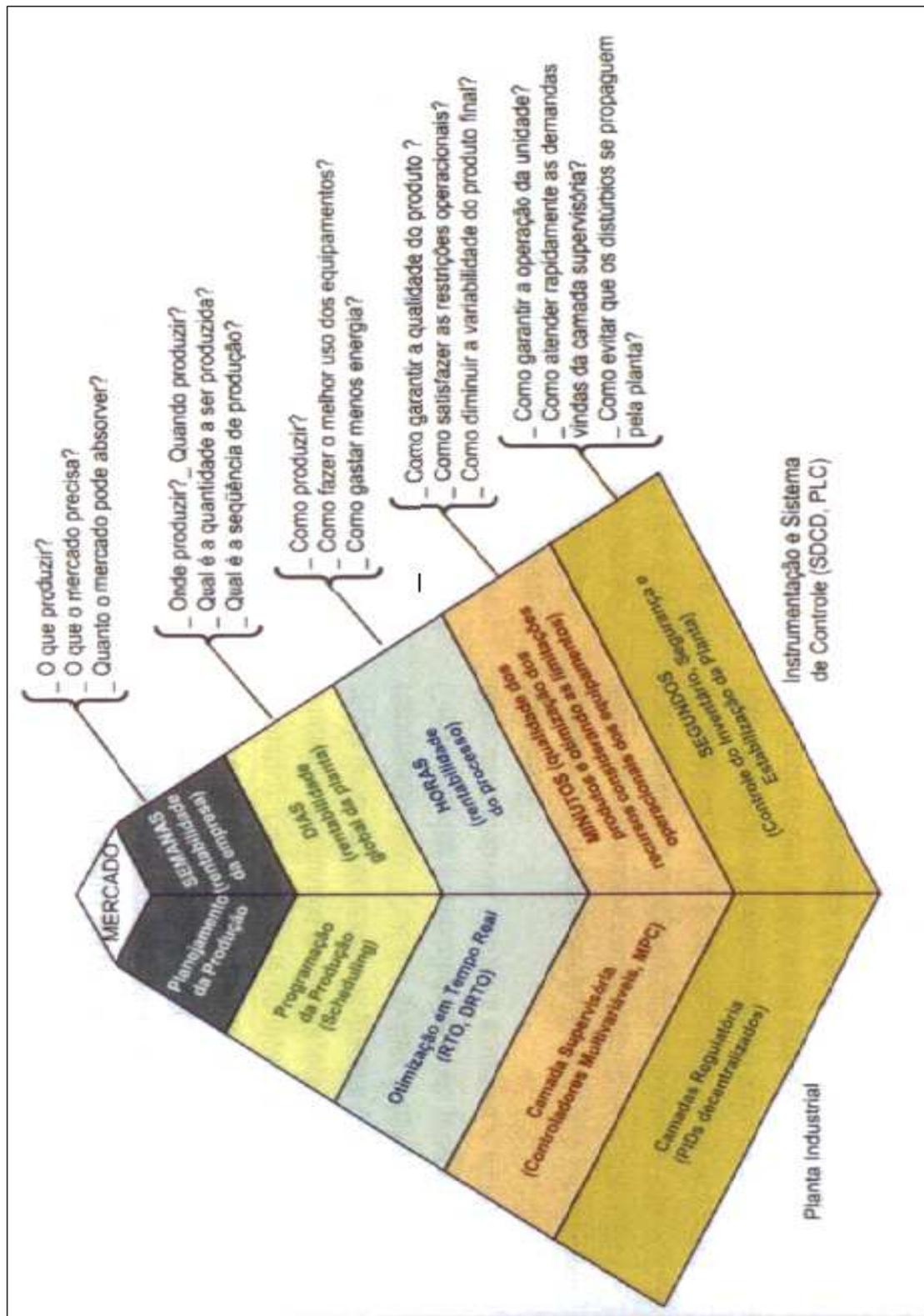


Figura 3.1 Hierarquia de Decisões Tradicional (TRIERWEILER & FARENZENA, 2007)

A análise sob o ponto de vista da otimização da cadeia logística torna-se cada vez mais importante se consideradas as crescentes flexibilidades operacionais das refinarias, onde várias unidades de processo com vários modos de operação podem produzir correntes para o mesmo produto, ainda que os produtos sejam razoavelmente fixos, com respeito às especificações que regem sua certificação para venda. Mesmo em refinarias simples do ponto de vista de logística interna, se for ali implantada uma sistemática de identificação de oportunidades de otimização com a visão de EWO, outros modos de operação das unidades de processo, não previstos inicialmente na época da sua construção, podem ser economicamente vantajosos para a refinaria.

Um dos maiores desafios da implantação de EWO é a camada de programação de produção, cujas atividades permaneceram praticamente inalteradas nos últimos anos, comparativamente à área de controle e otimização de processos. MORO (2000) lança uma luz no cerne da questão: “A ausência de ferramentas computacionais adequadas no nível de programação de produção gera um impacto severo no desempenho dessa hierarquia, pois, em primeiro lugar, não é possível obter uma desagregação consistente da informação gerada pelo planejamento. Assim os objetivos de produção de curto prazo não são consistentes com os de médio prazo. Por outro lado, não é possível traduzir adequadamente os objetivos de produção de curto prazo em condições operacionais para as unidades de processamento”.

É na camada de programação de produção que a seqüência dos eventos do processo produtivo é definida, devendo integrar os eventos das instalações de processos químicos com os eventos das instalações de logística relativas aos recebimentos, misturas e entregas. Porém, do ponto de vista tecnológico, esta camada é o elo fraco da corrente de decisões de produção, tornando a interligação entre o planejamento de curto prazo e a otimização do processo uma atividade cheia de incertezas e ineficiente (MORO, 2000).

As decisões de produção são cuidadas nos desdobramentos tático e operacional das estratégias de negócios. O desdobramento tático cuida dos objetivos corporativos num horizonte anual, define investimentos, recursos e mercados. O desdobramento operacional abrange desde o planejamento de operações do sistema, onde se estabelecem objetivos de produção de longo prazo e alocação dos recursos disponíveis, até o controle de cada unidade de processo de cada unidade fabril ou refinaria, no caso.

No desdobramento operacional há processos decisórios a que se chamam *off-line*, por exemplo, os estudos e definições de modos de produção preferenciais e restrições no processamento, utilidades e logística. Por outro lado, há os processos decisórios centrais de produção, dispostos em camadas hierárquicas, sendo cada uma delas realizadas em ciclos de planejamento, detalhamento, controle e avaliação, compondo o que se chamam decisões diretas de produção ou *on-line*. A organização da hierarquia deve levar em conta o horizonte de tempo da decisão, a abrangência, o grau de detalhamento, os tempos de resposta e a relevância das incertezas.

Métodos de tomadas de decisão de produção globais e regionais, com e sem ajuda de modelos matemáticos, orientam os níveis locais das unidades de negócio dos segmentos *upstream* e *downstream* das empresas integradas de petróleo. De acordo com MAGALHÃES (2004), os níveis hierárquicos estabelecidos para tomada de decisões de produção no segmento do refino podem ser: planejamento corporativo, programação de produção corporativa, planejamento local, programação de produção local, otimização de misturas e supervisão de transferências, otimização em tempo real e controle de processos.

A proposta do presente trabalho, com relação à definição de um modelo de hierarquia de decisões consiste em se estabelecer:

- o nível de detalhamento, ou seja, quantos e quais níveis serão necessários;
- os requisitos de funcionamento de cada nível;
- quais tecnologias são aplicáveis;
- as diretrizes para comunicação entre os níveis e
- a sistemática de revisão (melhoria contínua) do próprio modelo.

A análise continuada resultará, para cada caso, a cada tempo, num modelo diferente, segundo as peculiaridades, história, equipes, potenciais e possibilidades locais, direcionados por objetivos globais da empresa.

Este formato de trabalho foi esculpido durante o estudo de caso de estabelecimento da hierarquia de decisões da REPLAN, com sua alta complexidade logística interna e externa, a partir de análises da sistemática de trabalho e análise do potencial e desempenho do sistema produtivo através de uso de modelos matemáticos. Partindo-se dos níveis locais, fixos, do modelo hierárquico mencionado em MAGALHÃES (2004), ou seja, planejamento

local, programação de produção local, otimização de misturas e supervisão de transferências, otimização em tempo real e controle de processos, foram adicionadas as seguintes observações:

- adição de um subnível ao de programação de produção relativo à otimização do óleo diesel, correspondente a parte da otimização da planta, nível mencionado por MIRANDA (2001), na “Arquitetura Integrada da Produção” mostrada na Figura 3.2;
- desdobramento da hierarquia da logística interna;
- revelação da importância da estruturação dos processos laterais à tomada de decisão de produção e sua integração com os processos decisórios centrais.

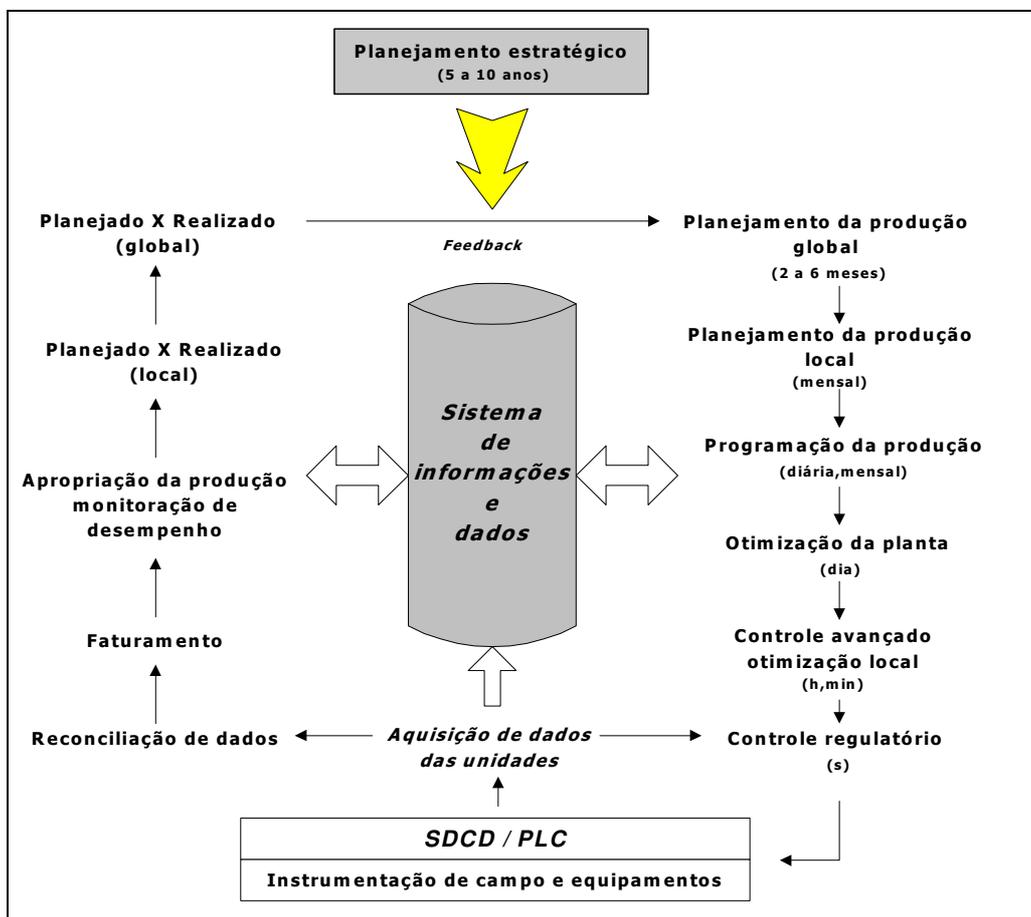


Figura 3.2 Automação Integrada da Produção (MIRANDA, 2001)

Concluiu-se ainda que o modelo de decisões de produção deve ter formato maleável, devendo ser reeducado através de análise crítica, revisão e refinamento, por um

sistema de gestão. Desta forma, evita-se a grande estatística de abandonos de ferramentas, a otimização local em detrimento da global; a adoção de modelos com grau de detalhamento incompatível com a sensibilidade requerida ou com a precisão das medições, falta de robustez em relação a mudanças ou exigências inviáveis de manutenção. Nesta sistemática, mesmo os abandonos constituem um rico material para aprendizado ou correções de rumo.

Para se chegar na proposta de adição de sub-níveis e integração dos processos, a metodologia utilizada foi a identificação e tratamento das necessidades e possibilidades através: (1) de entrevistas com os executantes e análise dos processo de trabalho, (2) do levantamento e quantificação de oportunidades de melhoria na rentabilidade, (3) do desenvolvimento e configurações de ferramentas, (4) das avaliações de conjunturas, estratégias e mercados.

3.1 Níveis Hierárquicos Locais

3.1.1 *Estrutura Inicial*

Com referência a épocas anteriores à década de 1990, as decisões nas refinarias podiam ser adequadamente representadas através de apenas quatro níveis locais básicos (Figura 3.3), os quais ainda são praticados: planejamento de produção (“01”), que recebe orientações do planejamento corporativo (“PA”); programação de produção (“02”), que recebe orientações do planejamento local e da logística externa (“LE”); detalhamento operacional (“03”) e supervisão e controle de processos (“04”). Estes dois últimos são representados individualmente para a transferência e estocagem ou logística interna, “03LI” e “04LI”, e agrupados para as unidades de processo e utilidades, como “03PQ” e “04PQ”. A Tabela 3.1 mostra esses níveis iniciais, seus objetivos, horizonte de decisão e a frequência de execução.

Com o início da era da Automação Integrada da Produção (MIRANDA, 2001), a troca dos sistemas pneumáticos por sistemas digitais do tipo SDCD permitiu a aquisição de dados automática (“11”). A instalação do PI (“*Plant Information*”, programa de aquisição de dados de tempo real, da OSISOFT), mostrado pela caixa “13” da Figura 3.3, possibilitou o armazenamento e a organização das informações de processos com vistas a ampliar a capacidade de análise e utilização das novas ferramentas em desenvolvimento.

Do lado da transferência e estocagem, a instalação de sistemas de telemetria de tanques, sistemas digitais do tipo CLP e sistemas de supervisão (“12”), permitiram a aquisição automática dos dados de estocagem. A organização destes dados, importantes para a contabilização de dados da empresa, foi feita corporativamente, através de um banco de dados relacional (“14”), mais apropriado para o mundo combinatório da logística interna da refinaria.

3.1.2 Planejamento de Produção

No contexto do desenvolvimento de ferramentas de apoio à decisão, foi iniciado na PETROBRAS, em 1976, o projeto “Modelos Individuais de Refinarias”, que se destinava ao planejamento de produção de quatro refinarias do sistema, incluindo a REPLAN (PESOP, 1976, *apud* FERREIRA *et al.*, 1990), com utilização de programação linear. Mesmo com desdobramentos e aperfeiçoamentos posteriores, estes modelos não foram muito utilizados, principalmente devido a: quantidade de informações que o usuário necessitava inserir manualmente no modelo, tempo de resposta elevado por causa dos recursos computacionais da época e deficiências de integração dos modelos com a estrutura de decisão vigente.

Após a consolidação dos sistemas digitais de controle e aquisição de dados, na década de 1990, a utilização de ferramentas computacionais baseadas em programação linear para resolver o problema de planejamento de produção tornou-se muito comum na indústria do petróleo. Apesar das limitações inerentes a essa tecnologia, o problema é considerado resolvido, pois as incertezas nos dados (demandas, preços, desempenho das unidades de processo) desestimulam o desenvolvimento de tecnologias mais sofisticadas (MORO, 2000).

A ferramenta atualmente utilizada na PETROBRAS, o PIMS, fornecida pela empresa Aspentech, incorpora diversas melhorias tais como a recursão, a modelagem do problema em vários períodos e a abrangência de múltiplas refinarias. Funciona num ambiente computacional mais integrado e amigável, diferente do que era disponível nas décadas anteriores.

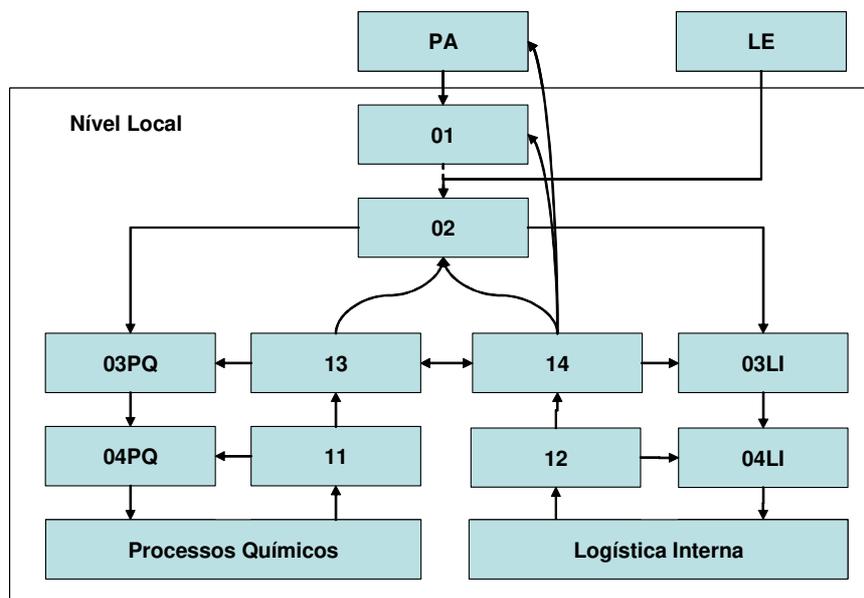


Figura 3.3 Hierarquia de Decisões Inicial

Tabela 3.1 Níveis da Hierarquia de Decisões Inicial

Nível	Horizonte	Freqüência	Objetivo
PA	2 meses	Mensal	Planejamento de abastecimento. Modelo linear multi-refinarias.
LE	dias	Diário	Logística externa. Replanejamento de mercados e matérias primas.
01	1 mês	Mensal	Planejamento da refinaria. PIMS. Modelo linear com recursão para as propriedades.
02	dias	Diário	Programação de produção.
03PQ	Dias	Diário	Detalhamento operacional das várias unidades de processos.
03LI	Dias	Diário	Detalhamento operacional do sistema de logística interna.
04PQ	Seg a min	Segundos	Supervisão e controle das unidades de processos.
04LI	Seg a dias	Seg a dias	Supervisão e controle do sistema de logística interna.
11	Horas	Segundo	Aquisição de dados de processos.
12	Dias	Seg a minuto	Aquisição de dados de transferência e estocagem.
13	Anos	Seg, evento	Banco de dados de processos - PI - Plant Information
14	Anos	Hora, evento	Banco de dados de estocagem, movimentações e qualidade

Com o aumento da capacidade computacional, da robustez, facilidade de uso e melhoria dos modelos das unidades de processo no PIMS, há possibilidade de representação dos inúmeros modos de operação da refinaria e dos sistemas de mistura, de tal forma a tornar o planejado mais realista, tendo-se em conta que o plano mensal, por não representar todas as restrições, é sempre otimista.

O horizonte típico de planejamento é de um mês, com replanejamento mensal. O PIMS é incumbido de verificar a viabilidade e detalhar os compromissos definidos pelos modelos de planejamento corporativos a partir dos petróleos alocados e de achar quais são os desafios (restrições) e os melhores modos de operação das unidades de processo. De acordo com MAGALHÃES (2004), as entradas do programa são basicamente a alocação e o mercado; as saídas são: utilização média da capacidade das unidades, níveis de produção, níveis de estoque, modos de operação e parâmetros-chaves de operação.

3.1.3 Programação da Produção

A forma de atender aos compromissos do dia-a-dia com o petróleo que será efetivamente alocado à refinaria é uma resposta da atividade de programação de produção. As respostas do plano mensal são variáveis médias e modos de operação. O detalhamento, ou seja, a garantia de consistência dos objetivos de produção de curto prazo com os de médio prazo, ainda é uma lacuna tecnológica na hierarquia de decisões.

Uma definição precisa e os aspectos gerais relacionados à atividade de programação de produção são feitos por JOLY (1999). Ele menciona que o *scheduling* trata da parte central dos processos de uma refinaria, pois consiste de uma atividade complexa que engloba a coleção, a coordenação e a interpretação de um grande volume de dados, uma estratégia financeira e por fim, a solução de problemas combinatórios difíceis. Normalmente o *scheduling* promove a interação entre estes elementos em um processo iterativo, o qual é repetido sempre que uma nova informação torna-se disponível, de forma que o *scheduling* também deve ser visto como uma atividade integradora.

Em contraste com o planejamento de produção, ainda não estão disponíveis ferramentas comerciais de programação de produção que utilizem programação matemática. Consequentemente, muitos refinadores desenvolveram sua própria ferramenta, que normalmente são específicas ao problema e muitas vezes baseadas em simuladores

(MORO & PINTO, 2004).

A PETROBRAS desenvolveu o SIPP (MAGALHÃES *et al.*, 1998), Sistema Integrado de Programação de Produção, baseado em simulação, cujo objetivo é garantir a viabilidade de uma solução apresentada pelo nível de planejamento. Tendo em vista que as restrições operacionais não estão presentes no modelo de programação linear, o *software* visa implementar uma solução com diferença mínima em relação à solução no nível superior (PINTO *et al.*, 2000).

A solução do problema de programação em refinarias com grande complexidade logística, mesmo com ajuda da simulação, toma bastante tempo, tendo em vista a quantidade de decisões a serem tomadas durante o processo de solução, pois define a seqüência de eventos de todas as unidades de processo e o sistema de transferência e estocagem. Além disto, as interações regionais podem requerer constantes reprogramações ao longo do dia. Segundo JOLY (1999), o *scheduling* é uma atividade que demanda muito tempo por parte do *scheduler*, uma vez que existe a necessidade de muito empenho para a obtenção das várias informações requeridas para a obtenção de resultados de qualidade.

Na REPLAN, três tentativas de implantação de sistemas de programação de produção fracassaram. O primeiro sistema, SIAPPO (FERREIRA *et al.*, 1989), embora conceitualmente atual, foi muito precoce em relação aos sistemas automatizados que garantiriam a menor operosidade (aquisição de dados). O segundo sistema, SCHEDULER, desenvolvido a partir do programa ProSked, da Aspentech, foi um sistema de simulação bastante completo, chegando à predição de todas as propriedades críticas de cada tanque da Refinaria em qualquer tempo simulado e à passagens de ordens de transferência para o *software* de gerenciamento do sistema de transferência e estocagem (*off-sites*). O terceiro sistema, SISCHEDX, fornecido pela Chemtech, contemplou apenas a programação de petróleo e os rendimentos das unidades, porém, devido a problemas de desenvolvimento e manutenção, foi descontinuado.

O SCHEDULER, um simulador orientado a objeto e baseado em regras, foi um exemplo de como o grau de detalhamento pode impactar o tempo de se chegar a uma boa solução. Por outro lado, a modelagem completa das propriedades e dos sistemas de *blending* numa refinaria de logística complexa tem muita responsabilidade pelo lucro,

conforme comprovado pelos resultados do presente trabalho. Estamos diante de um paradoxo de difícil solução e de grande atrativo econômico.

Segundo SMANIA (2002) a programação de produção mal elaborada tem reflexo direto no estoque de produtos intermediários e finais. Com uma programação consistente e otimizada é possível minimizar e reduzir a variação dos estoques como apresentado na Figura 3.4.

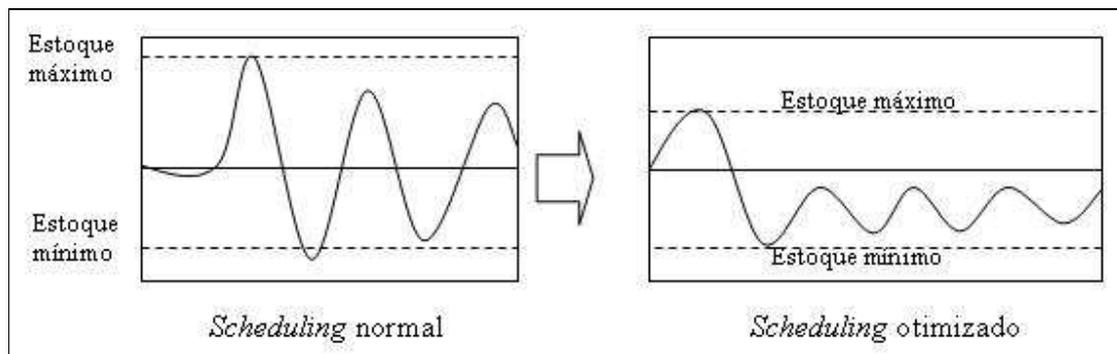


Figura 3.4 Programações Normal e Otimizada (SMANIA, 2002)

O desenvolvimento de ferramentas, concentrado na utilização de programação matemática, necessita de várias simplificações para resolver problemas reais, por exemplo, estoques agregados, adição de regras heurísticas e redução do escopo, isto é, a aplicação a subsistemas (MORO, 2000).

Porém, em refinarias onde a dinâmica da programação é pequena, tanto a adoção de uma solução por ferramentas matemáticas como em MORO & PINTO (2004) ou a adoção de uma ferramenta de simulação como o SIPP, poderá resultar numa programação de produção completa.

Em refinaria mais complexas, várias trajetórias podem ser adotadas até que uma solução integrada e de uso prático garanta uma produção otimizada nos vários níveis. Antes de uma solução ideal que proporcionará o máximo lucro daqui a muitos anos, deve-se escolher a estratégia de implantação de um conjunto de soluções que garanta sustentação financeira ao longo dos anos, com a melhor taxa de retorno do investimento.

Na REPLAN, num horizonte previsível, uma das formas viáveis é a implantação de um *software* de simulação para programação de produção (SIPP) e sua integração a um modelo de otimização da planta, iniciando pelo otimizador diário do óleo diesel, implantando-se gradativamente outros subsistemas.

O passo seguinte deverá ser a aproximação do planejamento de produção com a programação do dia-a-dia, resolvendo o modelo de planejamento em múltiplos períodos, agregados ou detalhados segundo o nível de certeza dos pressupostos. Os primeiros dias correspondentes aos “insumos disponíveis” poderiam ter um tratamento multiperíodo com representação de tempo variável. Os “insumos negociados” seriam planejados com volumes agregados correspondentes a um intervalo fixo de, digamos, uma semana. Finalmente, o último período cuidaria de cumprir os compromissos do mês, com os insumos “previstos”.

3.1.4 *Evolução do Controle Supervisório*

A Figura 3.5 apresenta várias ferramentas de auxílio à decisão, inseridas na década de 90, quando, viabilizados pelas revoluções dos sistemas digitais, o refino mundial investiu nos controles multivariáveis baseados em inferências de processos e nos sistema de otimização em tempo real, ou RTO, a partir do final da década. Nessa figura, os programas de RTO (“04PQA”) orientam, como se fossem um engenheiro virtual, os controladores multivariáveis (“04PQB”), que orientam por sua vez, como se fossem um operador virtual, os controles regulatórios (“04PQC”) da unidade.

Na Figura 3.5, os quadros claros são os níveis já apresentados na Figura 3.3, Hierarquia de Decisões Inicial. A Tabela 3.2 mostra os novos níveis, seus objetivos, horizonte de decisão e a frequência de execução.

No lado da logística interna, prosperaram os controles de qualidade de misturas baseados em analisadores em linha, como em HARRIS *et al.* (2003). Além desses, foram instalados sistemas de auxílio à decisão operacional, que ofereciam facilidades de planejamento e monitoração de transferências internas e externas de produtos e petróleo, visando a garantir tanto os aspectos de segurança quanto os aspectos de otimização da formulação dos combustíveis e outros derivados, por exemplo, o sistema descrito em MIRANDA (2001).

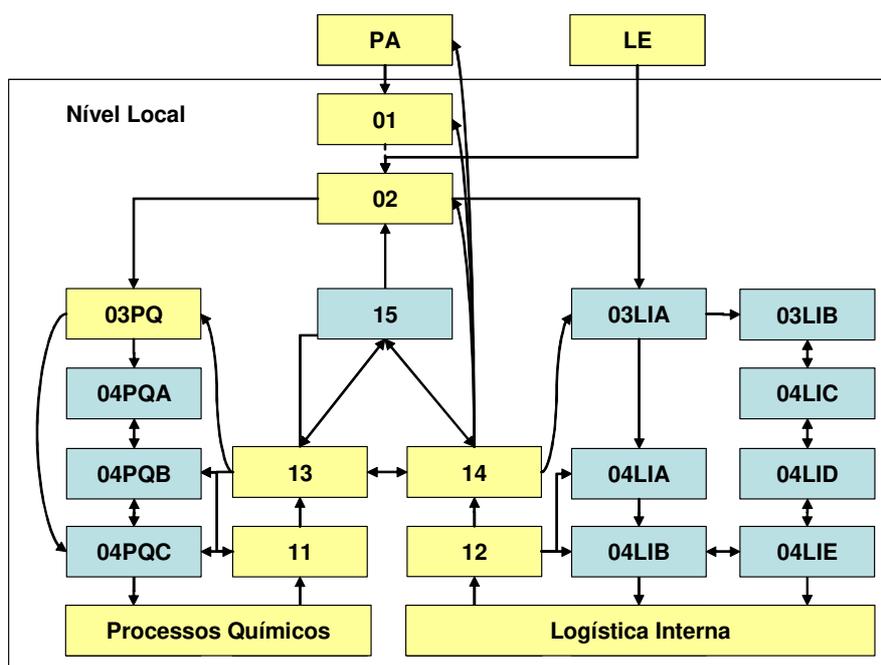


Figura 3.5 Hierarquia com a Evolução do Controle Supervisório

Tabela 3.2 Níveis Adicionados com a Evolução do Controle Supervisório

Nível	Horizonte	Frequência	Objetivo
04PQA	Meia Hora	Minuto	Otimizador de processos
04PQB	Minutos	Minuto	Controle multivariável de processos
04PQC	Minuto	Segundos	Supervisão e controle regulatório de processos
15	Dia	Diário	Reconciliação de dados - Sigmafine
03LIA	Dia	Diário	Detalhamento operacional exceto blending
04LIA	Segundos a Dias	Segundos a dias	Supervisão e controle das ordens de movimentações
04LIB	Segundos a Dias	Segundos a dias	Supervisão e controle do sistema de logística interna
03LIB	Dia	Diário	Instrução operacional para o blending de diesel
04LIC	Batelada (horas)	Meia hora	Otimização não linear do diesel produzido em linha
04LID	Meia hora	Minuto	Controle de qualidade em linha com uso de analisadores
04LIE	Minutos	Segundos	Controle regulatório do sistema de blending de diesel

O ramo da logística interna foi, então, separado em dois: quanto às transferências, o detalhamento operacional (“03LIA”) orienta o sistema de supervisão das movimentações (“04LIA”), que passa as ordens de transferência para o sistema de execuções dos alinhamentos (“04LIB”); quanto às misturas, o detalhamento de *blending* (“03LIB”) orienta um otimizador de mistura não-linear (“04LIC”), que passa as receitas ideais para o controlador de qualidade multivariável baseado em analisadores em linha (“04LID”), que, por sua vez, orienta o sistema de controle de vazões e volumes do *blending* (“04LIE”).

Os *softwares* de reconciliação de dados também ganharam espaço (“15”). Na PETROBRAS, o programa SIGMAFINE, da OSISOFT, foi adquirido para atender as atividades principais de contabilização diária da produção, reconciliação de teste de desempenho das unidades de processo, priorização de manutenção de medidores de vazão e cálculo de índices diários e mensais de desempenho das refinarias.

Na REPLAN, para as unidades de processo, o detalhamento das ordens de produção é feito manualmente. De posse das instruções passadas por arquivo texto, o operador aplica as diretrizes através de um sistema digital de controle, dotado de algumas ferramentas de controle multivariável e otimização em tempo real.

As ordens de transferência e de mistura são detalhadas e otimizadas num sistema de automação e carregadas no sistema de controle do parque de transferência e estocagem. Onde há válvulas de comando remoto, o procedimento é automatizado, com execução das seqüências e verificação dos alinhamentos. O sistema de otimização em tempo real do *blending* de óleo diesel mistura produtos intermediários de várias unidades de processo, contando com analisadores em linha e *software* de controle de qualidade multivariável e otimização, que direcionam a formulação do combustível para obtenção do máximo lucro no horizonte de produção de um tanque de produto final.

Os analisadores em linha e as análises de laboratório são utilizados para controle de qualidade dos produtos. De acordo com PINHEIRO (1996), uma deficiência do controle de qualidade por análise de laboratório é que o operador só efetua a correção após o resultado da análise estar disponível. Neste ínterim, muito produto já terá sido produzido fora da condição desejada. O cálculo inferencial, ou sensor virtual, é uma correlação de uma propriedade em função de variáveis escolhidas, que são continuamente medidas no

processo de produção e podem ser alternativas ao uso dos analisadores em linha. Devem sempre ser verificadas as questões de robustez, precisão e tempo da informação.

3.1.5 Identificação de Oportunidades

As grandes corporações têm normalmente diretrizes centralizadas para implementação de ferramentas de integração e otimização de processos. O Refino da PETROBRAS, além disso, tem os grupos locais, os quais detalham os projetos definidos e participam de sua implantação.

A engenharia dos processos produtivos numa refinaria tem uma gama variada de atividades, além da mencionada, abrangendo desde o suporte operacional imediato até os estudos para ampliação da unidade, passando pela identificação de oportunidades de lucro com projetos de grandes e pequenos investimentos, o que leva a um profundo conhecimento do negócio.

Se, por um lado, é vantajoso padronizar corporativamente as ferramentas, com vistas a economia de escala e aumento da sinergia entre as equipes, por outro lado a possibilidade de definir uma trajetória específica local para as soluções é importantíssima para se manter o foco no negócio e garantir a lucratividade.

A análise deve ser sempre “do problema para a ferramenta” e não ao contrário. As unidades têm instalações, matérias-primas e mercados completamente diferentes, o que torna exclusiva a avaliação da aplicabilidade local das boas práticas de otimização.

Ao inserir o ramo de análise de processos (*off-line*) na hierarquia de decisões locais, representado pelas caixas à esquerda na Figura 3.6, a intenção é padronizar o processo de análise e suas interferências com o ramo direto (ou *on-line*). A Tabela 3.3 mostra os objetivos principais de cada nível inserido.

“Dado que há um substancial incentivo econômico para aumentar a integração e grandes barreiras para implementação de soluções, como pode uma empresa avançar degraus para melhorar a situação?” Esta pergunta foi feita por SHOBRY & WHITE (2002), no contexto de ferramentas integradas, dispostas hierarquicamente, para otimização de refinarias. A seguir é apresentado um resumo das recomendações apresentadas por eles, que não são revolucionárias, mas podem ser decisivas:

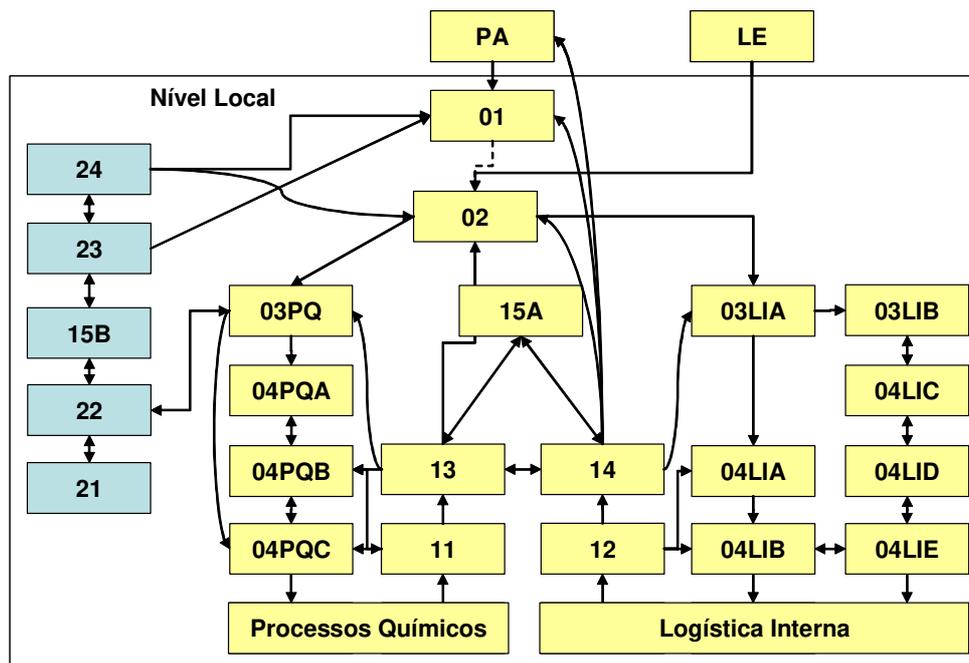


Figura 3.6 Hierarquia com Ramo *Off-line*

Tabela 3.3 Níveis do Ramo *Off-line*

Nível	Horizonte	Frequência	Objetivo
21	Offline	Semanal	Reuniões multidisciplinares para identificação de oportunidades
22	Offline	Agenda	Testes de corrida de cada unidade nos vários modos de operação e combinações de carga
23	Offline	Agenda	Sintonia dos modelos rigorosos das unidades de processos.
24	Offline	Diário	Modelo offline de toda a Refinaria que reúne os modelos individuais.
15A	Dia	Diário	Reconciliação de dados
15B	Evento	Agenda	Reconciliação de dados em períodos variáveis, abrangendo os testes de corrida

- Avaliar realisticamente a situação, sistemas e organização e estimar os potenciais benefícios de melhorias de processos. Para iniciar as mudanças, esta avaliação tem que ser amplamente aceita pelos formadores de opinião da empresa;
- Definir as melhores práticas que contribuem para a visão final do negócio. Lembrar que

muitas “boas práticas” são genéricas e, portanto, subótimas para uma situação específica;

- Identificar os degraus necessários para se atingir a visão. Definir metas simples e mensuráveis. Subprocessos podem ser integrados ao longo do caminho;
- Reconhecer barreiras organizacionais e individuais. Ferramentas e tecnologia não são suficientes. Os patrocinadores dos programas devem ter influência significativa nos grupos afetados;
- Publicar auditorias regulares dos benefícios atingidos. Isto é necessário para sustentação de longo prazo no processo de mudanças.

Com esta motivação, foi introduzida no Refino da PETROBRAS uma sistemática para identificação de oportunidades nas unidades de processo, sintonia do modelo de planejamento mensal e orientação da programação de produção. Esta sistemática (Projeto *Alliance*), juntamente com os simuladores de processos, os simuladores de refinaria e os rastreadores de lucro, foram adquiridos da empresa KBC.

Estas atividades constam no ramo *off-line* da Figura 3.6, cujos objetivos, horizontes e frequência de execução estão apresentados na Tabela 3.3. Cada área de processo tem uma reunião semanal para identificação de oportunidades (“21”). São feitos testes de corrida regulares (“22”) para sintonia dos modelos (“23”) nos vários modos de operação e combinações de cargas. Modelos globais das refinarias integram os modelos individuais dos processos (“24”).

Constam ainda desta sistemática as reuniões técnicas semanais e as reuniões mensais gerenciais, para discussão dos resultados. As boas práticas são disseminadas corporativamente através de reuniões dos especialistas.

Os trabalhos e metodologias de desenvolvimento do grupo de *blending* da Refinaria foram agregados à sistemática do Projeto *Alliance*, contribuindo para atingir patamares mais elevados de lucratividade e reforçando a integração entre os processos através dos desafios representados pela otimização global.

O modelo de planejamento mensal PIMS (“01”) foi revisto para considerar vários modos de operação dos processos e sistemas de *blending*. O Sigmafine (“15”) foi

desdobrado em um sistema voltado à contabilização da produção (“15A”) e outro para reconciliação de períodos variáveis, segundo a campanha ou o teste de corrida de interesse (“15B”).

Algumas atividades do ramo *off-line* não foram representadas para manter o esquema simplificado, por exemplo, as análises de laboratório, quando utilizadas para verificação da qualidade dos produtos ou para garantir a aderência dos analisadores em linha.

Destaque-se, neste item, que o ramo *off-line*, análise e identificação de oportunidades, e sua sistemática de funcionamento formam um ciclo de PDCL (*Plan* – planeje; *Do* – faça; *Check* – verifique; e *Learn* - aprenda), conforme explicado em SILVA (2007), o qual concretiza o seu aprendizado (*Learn*) na própria representação hierárquica, constituindo-se num ciclo virtuoso.

3.1.6 Detalhamento Operacional Automático

Com o desenvolvimento do SCHEDULER na REPLAN, obteve-se um modelo de simulação para a programação de produção (“02”) detalhado. Isto possibilitou a integração com o sistema de transferência e estocagem, representada pelo quadro inserido na Figura 3.7 (“02A”), através da criação e envio automático de ordens ao sistema de supervisão de transferências (“04LIA”).

Esse módulo cuidou das agregações e desagregações temporais, de produtos e de campanhas, automatizando parcialmente o detalhamento operacional da logística interna da Refinaria. Este sistema funcionou até que a ferramenta da Aspentech fosse descontinuada.

3.2 Otimização de *Blending*

Em 2003, foi identificada e validada na REPLAN a oportunidade de inserção de mais um subnível na programação de produção, detalhando e otimizando o complexo sistema de *blending* de óleo diesel. Esta necessidade foi constatada após verificação de que o sistema de mistura em linha existente não conseguiria produzir a nova especificação de óleo diesel metropolitano com uma vazão razoável, tomando muito tempo do sistema e restringindo o volume total da outra especificação do combustível, o óleo diesel interior.

A ferramenta desenvolvida para auxiliar as atividades deste nível está descrita nos próximos capítulos e cumpre parcialmente a definição de otimização da planta desenhada por MIRANDA (2001), entre os níveis da programação de produção e o nível do controle avançado e otimização local, apresentados na Figura 3.2.

Adicionalmente, o programa desenvolvido consegue dar subsídios para a identificação de oportunidades de processo e logística, através de estudos de cenários. Este tipo de uso constitui um novo nível hierárquico no ramo *off-line*, representado pela caixa “20” na Figura 3.8.

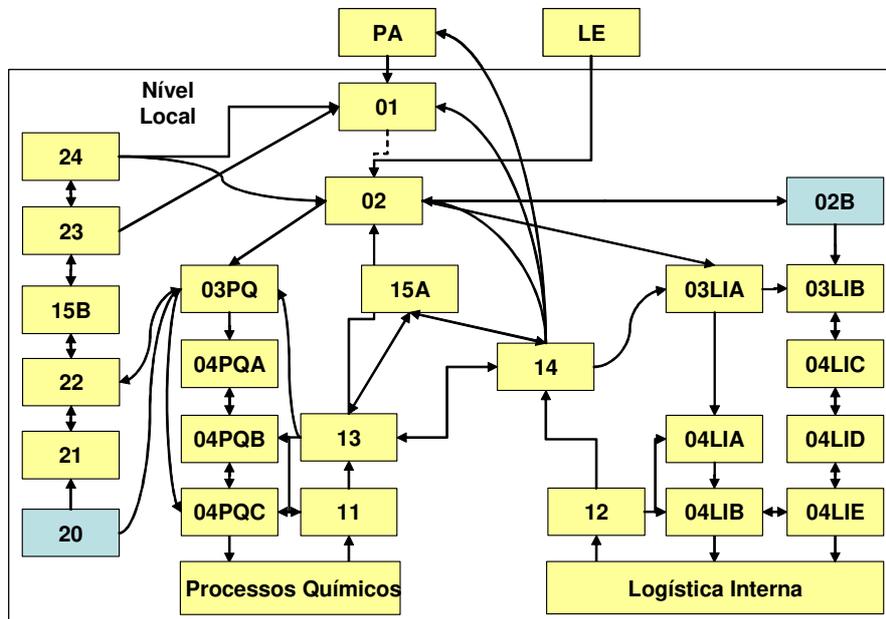


Figura 3.8 Hierarquia com o Nível de Otimização de Misturas

3.3 Comunicação entre os Níveis

Num caso onde a representação matemática de cada nível tivesse uma grande aderência ao comportamento real do sistema, a escolha das variáveis representasse todas as informações relevantes para os diversos agentes e as incertezas não fossem significativas, poderíamos definir com mais facilidade o conjunto de informações necessárias à comunicação entre os vários níveis.

Para cada período e variável de interesse, este é o conjunto de informações:

- Valores esperados e respectivas incertezas;
- Mínimos e máximos aceitáveis de valores instantâneos, médios, derivados e integrais (violação de estratégias ou compromissos de quantidades / qualidades);
- Valores alvo, mínimos ou máximos desejáveis (otimização);
- Valores marginais ou diretrizes de otimização dentro da faixa aceitável;
- Regras de penalidade para valores fora da faixa aceitável;
- Limites operacionais mais restritivos que os de conhecimento geral.

No caso da comunicação do modelo de planejamento (global) para o modelo de planejamento interno (nível local), as incertezas de mercado ou falhas por confiabilidade no refino são absorvidas pelas refinarias conforme sua flexibilidade de produção, modais de transporte, possibilidade de processamento de diferentes matérias-primas e os níveis de estoques. Chama-se elasticidade a acomodação de mercados fronteiriços decorrentes de diferenças de produção ou mercados alocados a cada refinaria.

Considerando-se que os modelos matemáticos são representações simplificadas, agregadas e imprecisas e que há sempre incertezas nos dados de entrada, precisamos entender as principais diretrizes, restrições e elasticidades de fronteiras do modelo de nível superior.

O conhecimento das restrições é importante para se detectarem as condições de ruptura de modelo, em cujo caso será recomendado o replanejamento do nível. O recurso para se lidar com falta de aderência, ruptura ou frequência inadequada de avaliação do modelo pode ser a relaxação de algumas restrições ou a modificação de valores marginais, segundo algum critério de engenharia ou sensibilidade do agente.

Num sistema de grande complexidade, a existência de eventos e questões estruturais caracterizando ruptura dos modelos não é rara. A existência de uma equipe bem capacitada e crítica é fundamental para se contornar a dificuldade sem grandes prejuízos.

Outro fator importante é a criação de uma linguagem comum a todos os níveis. No caso de otimização de *blending*, várias funções objetivos são classicamente utilizadas na literatura: (1) menor custo de produção, (2) menor custo de *giveaway*, (3) mínimo desvio da

receita, com maximização e minimização de componentes, (4) máximo lucro por tempo, (5) máximo lucro por volume e (6) qualquer combinação dos anteriores, com sintonia de pesos. Indica-se (3) para iniciar o processo e (4) para desenvolver a linguagem comum entre todas as equipes e fortalecer o entendimento dos fatores para a otimização global.

Algumas simplificações são necessárias em alguns níveis para que o modelo seja fácil de manter e os problemas sejam resolvidos num prazo adequado. As simplificações mais comuns são as agregações temporais, de produtos, de modos de produção, de volumes, de unidades semelhantes e de tipos de matérias-primas.

A comunicação entre os níveis deve ser obrigatoriamente intermediada por um tradutor de simplificações. O registro da agregação ou desagregação executada é fundamental para que se possa fazer o caminho contrário e se comparar o previsto com o realizado.

Tendo em vista todas estas incertezas e imprecisões, muito específicas de cada ambiente de produção e negócios e com vistas a manter o foco na rentabilidade, propõe-se que a hierarquia de decisões e as ferramentas de apoio de uma refinaria de petróleo sejam definidos localmente, mantendo-se a padronização mínima necessária ao estabelecimento de sinergia e ganho de escala entre o grupo de refinarias.

3.4 Conclusão do Capítulo

Ao longo deste capítulo foi proposto que a hierarquia de decisões de produção de uma refinaria de petróleo seja definida localmente, de acordo com processos sistemáticos de identificação de oportunidades de aumento de lucro.

Também foi apresentado um estudo de caso de hierarquia de decisões da Refinaria de Paulínia, onde, além do ramo de decisões diretas foi representado o ramo *off-line*, com as atividades da engenharia dos processos produtivos, a qual se constituiu num ciclo PDCL (*Plan, Do, Check, Learn*) dos processos de otimização da unidade.

Um nível de decisões foi acrescentado, entre os níveis de programação de produção e detalhamento operacional, com objetivo de apoiar o planejamento diário da

produção de óleo diesel, convergindo as visões de processo e logística. Uma ferramenta de otimização diária foi construída para apoiar este nível.

Finalmente, foram descritas as questões de interesse para a definição dos modelos e sua utilização tais que seja mantida a coerência entre os níveis hierárquicos quanto aos objetivos de produção, custos e restrições, tornando possível o detalhamento das ordens para um nível inferior ou o resumo dos resultados e restrições adicionais para o nível superior, tratando as agregações temporal e física.

Capítulo 4

4 Formulação do *Blending*

4.1 Formulação Geral

Um problema de *blending* consiste na determinação das formulações e quantidades ideais de produtos de mistura de vários componentes, produtos intermediários e aditivos, atendendo aos requisitos ou limites de quantidades, propriedades e composições estabelecidos para sua produção.

Na situação onde a quantidade de produtos finais é fixa, o problema se resume à determinação das formulações ideais, ou seja, a proporção de cada componente em cada produto final.

As métricas normalmente utilizadas para se verificar a otimalidade da solução de um problema são: o máximo lucro, o mínimo custo, o mínimo custo do desperdício de qualidade – *giveaway*, o mínimo desvio de uma receita requerida e o máximo de proporção de determinados componentes.

Há duas linhas principais para formulação do problema de *blending*: a formulação baseada em volumes, utilizada para cálculos de tanques e formulações integradas no tempo, e a baseada em vazões, utilizada para controle, cálculos de qualidade em linha e formulações de tempo contínuo.

4.1.1 *Blending Volumétrico*

Sejam:

$m_{fp,c}$, a massa do componente c utilizado para produção do produto final fp ;

m_{fp} , a massa do produto final fp ;

V_c , o volume do componente c utilizado no *blending* ;

$V_{fp,c}$, a contribuição volumétrica do componente c no produto fp ;

V_{fp} , o volume do produto final fp ;

Aplicando-se o balanço material na operação de *blending*:

$$\sum_c m_{fp,c} = m_{fp} \quad (4.1)$$

Uma simplificação comumente adotada para cálculos de misturas líquidas em temperaturas próximas à ambiente é a hipótese de solução ideal, a qual assume que o volume ocupado por qualquer componente c a ser utilizado na produção do produto fp permanece inalterado após a mistura, ou seja, os efeitos de interação entre os componentes são desprezados. Neste caso, considerando-se os valores corrigidos para as mesmas condições de pressão e temperatura, temos:

$$V_{fp,c} = (V_c)_{fp} \quad (4.2)$$

Então:

$$\sum_c (V_c)_{fp} = \sum_c V_{fp,c} = V_{fp} \quad (4.3)$$

O conjunto de componentes c de *blending* é formado de produtos intermediários ci , produzidos localmente ou importados, e aditivos ca .

$$c = \{ci, ca\} \quad (4.4)$$

O volume do aditivo ca utilizado no *blending*, V_{ca} , é tomado como desprezível em comparação com o volume total:

$$V_{ca} = 0 \quad (4.5)$$

Sendo V_{ci} o volume do produto intermediário ci utilizado no *blending*, a equação (4.3) toma a forma:

$$\sum_{ci} (V_{ci})_{fp} = \sum_{ci} V_{fp,ci} = V_{fp} \quad (4.6)$$

ou:

$$\frac{\sum_{ci} V_{fp,ci}}{V_{fp}} = \sum_{ci} \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}} = 1 \quad (4.7)$$

Definindo-se a receita $v_{fp,ci}$ como a proporção volumétrica do componente ci no produto final fp ,

$$v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}} \quad (4.8)$$

a equação (4.7) resulta em:

$$\sum_{ci} v_{fp,ci} = 1 \quad (4.9)$$

Definindo-se $w_{fp,c}$ como a razão entre a massa ou vazão mássica do componente c e a massa ou vazão mássica total do produto final fp ,

$$w_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}} \quad (4.10)$$

deduz-se:

$$\sum_c w_{fp,c} = \sum_c \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}} = \frac{\sum_c m_{fp,c}}{m_{fp}} = 1 \quad (4.11)$$

Para os aditivos, a variável concentração C , razão entre a massa do componente aditivo ca e o volume total do produto fp , é, normalmente, uma característica de interesse, pois é um dos determinantes para o efeito dos aditivos:

$$C_{fp,ca} = \frac{m_{fp,ca}}{V_{fp}} \quad (4.12)$$

Nos cálculos de operações de *blending* em tanques, há que se considerar o lastro remanescente como um dos componentes.

4.1.2 *Blending em Linha*

Para o *blending* em linha, todo o equacionamento é feito a partir das vazões.

Sejam:

$W_{fp,c}$, a vazão mássica do componente c utilizado para produção do produto final fp ;

q_c , a vazão volumétrica total do componente c no *blending*;

$q_{fp,c}$, a vazão volumétrica do componente c no produto fp ;

q_{fp} , a vazão volumétrica de produção de fp ;

q_{ca} , a vazão volumétrica do aditivo ca utilizado no *blending*;

W_{ca} , a vazão mássica do aditivo ca utilizado no *blending*;

q_{ci} , a vazão volumétrica do produto intermediário ci utilizado no *blending*;

$v_{fp,ci}$, a receita ou a razão entre a vazão do componente ci e a vazão total do produto final fp ;

$w_{fp,c}$, a razão entre a massa ou vazão mássica do componente c e a massa ou vazão mássica total do produto final fp ;

$C_{fp,ca}$, a concentração do componente aditivo ca no produto fp .

Aplicando-se o balanço material na operação de *blending* em linha:

$$\sum_c W_{fp,c} = W_{fp} \quad (4.13)$$

Da mesma forma que no *blending* volumétrico, desprezando-se as interações entre os componentes, chegamos ao balanço de vazões:

$$\sum_c q_{fp,c} = q_{fp} \quad (4.14)$$

A vazão do aditivo ca é utilizada apenas para cálculo da concentração, desprezando-se a sua participação na vazão volumétrica do produto fp :

$$\sum_{ci} q_{ci} = \sum_{ci} q_{fp,ci} = q_{fp} \quad (4.15)$$

Ou ainda:

$$\frac{\sum_{ci} q_{fp,ci}}{q_{fp}} = \sum_{ci} \frac{q_{fp,ci}}{q_{fp}} = 1 \quad (4.16)$$

A mesma receita v agora é a razão entre a vazão volumétrica do componente ci e a vazão volumétrica de fp :

$$v_{fp,ci} = \frac{q_{fp,ci}}{q_{fp}} \quad (4.17)$$

Da mesma forma que antes:

$$\sum_{ci} v_{fp,ci} = 1 \quad (4.18)$$

A receita mássica w agora é a razão entre a vazão mássica do componente c e a vazão mássica de fp :

$$w_{fp,c} = \frac{W_{fp,c}}{W_{fp}} \quad (4.19)$$

Da mesma forma que antes:

$$\sum_c w_{fp,c} = 1 \quad (4.20)$$

Para os aditivos, a mesma variável concentração C é estabelecida pela razão entre a vazão mássica da corrente do componente aditivo ca e a vazão total do produto fp :

$$C_{fp,ca} = \frac{W_{fp,ca}}{q_{fp}} \quad (4.21)$$

4.2 Propriedades e Composições

Na solução do problema de *blending*, seja por volumes ou vazões, são estimados os valores das propriedades e composições dos produtos finais, através das regras de mistura (rm).

Chama-se genericamente de qualidade Q o valor das propriedades e composições de interesse.

As regras de mistura usuais na literatura são particularizações de uma das expressões gerais mostradas na equação (4.22) e na equação (4.23). Estas expressões representam estimativas de qualidade dos produtos de mistura (fp) através dos valores das propriedades e composições dos seus componentes (c), das quantidades dos componentes que não são aditivos (ci) e das concentrações dos aditivos (ca) misturados a fp .

Sejam:

$Q_{c,pc}$, o valor da propriedade pc do componente c ;

$Q_{c,xx,pxc}$, o valor do elemento xx do vetor de composição do componente c , segundo o critério pxc ;

$\bar{Q}_{fp,p}$, a estimativa do valor da propriedade p do produto fp ;

$\bar{Q}_{fp,xx,px}$, a estimativa do valor do elemento xx do vetor de composição do produto fp , segundo o critério px ;

A formulação genérica é dada pela equação (4.22) e pela equação (4.23).

$$\bar{Q}_{fp,p} = rm_{fp,p,r}(Q_{c,pc}, Q_{c,xx,pxc}, v_{fp,ci}, C_{fp,ca}) \quad (4.22)$$

e

$$\bar{Q}_{fp,xx,px} = rm_{fp,xx,px,rx}(Q_{c,xx,pxc=px}, v_{fp,ci}, W_{fp,c}) \quad (4.23)$$

onde

r é o índice da regra de mistura escolhida para estimar a propriedade p do produto fp e rx , o índice da função utilizada para cálculo das composições.

No caso particular de composições volumétricas em relação ao critério px , parte-se da composição de cada componente ci em relação aos subcomponentes xx , adaptando-

se a equação (4.8), $v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$:

$$Q_{ci,xxci=xx,pxci=px} = v_{ci,xx(px)} = \frac{V_{ci,xx(px)}}{V_{ci}} = \frac{V_{fp,ci,xx(px)}}{V_{fp,ci}} \quad (4.24)$$

ou

$$V_{fp,ci,xx(px)} = Q_{ci,xx,px} \times V_{fp,ci} \quad (4.25)$$

O volume do subcomponente xx na mistura é a soma dos volumes deste subcomponente em todos os componentes de fp , considerando-se ainda a hipótese de solução ideal. Então:

$$V_{fp,xx(px)} = \sum_{ci} V_{fp,ci,xx(px)} = \sum_{ci} (Q_{ci,xx,px} \times V_{fp,ci}) \quad (4.26)$$

A composição do produto fp em relação aos subcomponentes, é:

$$Q_{fp,xx,px} = \frac{V_{fp,xx(px)}}{V_{fp}} = \frac{\sum_{ci} (Q_{ci,xx,px} \times V_{fp,ci})}{V_{fp}} = \sum_{ci} \left(Q_{ci,xx,px} \times \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}} \right) \quad (4.27)$$

Aplicando-se novamente a equação (4.8), obtém-se, finalmente:

$$Q_{fp,xx,px} = \sum_{ci} (Q_{ci,xx,px} \times v_{fp,ci}) \quad (4.28)$$

Para composições mássicas, consideramos os subcomponentes em todos os componentes c . A equação (4.24) torna-se:

$$Q_{c,xxc=xx,pxc=px} = w_{c,xx(px)} = \frac{m_{c,xx(px)}}{m_c} = \frac{m_{fp,c,xx(px)}}{m_{fp,c}} \quad (4.29)$$

ou

$$m_{fp,c,xx(px)} = Q_{c,xx,px} \times m_{fp,c} \quad (4.30)$$

A massa do subcomponente xx na mistura é a soma das massas deste subcomponente em todos os componentes de fp . Então:

$$m_{fp,xx(px)} = \sum_c m_{fp,c,xx(px)} = \sum_c (Q_{c,xx,px} \times m_{fp,c}) \quad (4.31)$$

A composição mássica do produto fp em relação aos subcomponentes é:

$$Q_{fp,xx,px} = \frac{m_{fp,xx(px)}}{m_{fp}} = \frac{\sum_c (Q_{c,xx,px} \times m_{fp,c})}{m_{fp}} = \sum_c \left(Q_{c,xx,px} \times \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}} \right) \quad (4.32)$$

Aplicando-se a equação (4.10), $w_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}}$, obtém-se, finalmente:

$$Q_{fp,xx,px} = \sum_c (Q_{c,xx,px} \times w_{fp,c}) \quad (4.33)$$

Alguns critérios de composição cujo interesse seja em um único subcomponente, como o teor de enxofre, por exemplo, podem ser tratados igualmente como composição ou propriedade.

4.2.1 Conjuntos Independentes

As regras de mistura mais básicas são as relacionadas à composição mássica ou volumétrica. Antes de apresentá-las, é interessante uma breve revisão de algumas variáveis relacionadas.

Sejam:

c , o componente genérico $c = \{ci, ca\}$ de fp , o produto final;

$m_{fp,c}$, a massa do componente c utilizada na mistura de fp ;

$V_{fp,ci}$, o volume do componente ci utilizada na mistura de fp ;

m_{fp} , a massa de fp ;

V_{fp} , o volume de fp ;

ρ_{ci} , a massa específica de ci , razão entre massa e volume de ci ;

ρ_{fp} , a massa específica de fp , razão entre massa e volume de fp ;

$v_{fp,ci}$, a proporção volumétrica, razão entre o volume de ci e o volume de fp ;

$w_{fp,c}$, a proporção mássica, razão entre a massa de c e a massa de fp ;

$C_{fp,ca}$, a concentração, razão entre a massa de ca e a massa de fp .

Pode-se generalizar a equação (4.12), $C_{fp,ca} = \frac{m_{fp,ca}}{V_{fp}}$, para representar a concentração de um componente qualquer, não apenas os aditivos. Então:

$$C_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{V_{fp}} \quad (4.34)$$

A definição de massa específica é representada abaixo, com os índices do componente ci :

$$\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}} \quad (4.35)$$

Do conjunto $\{m_{fp,c}, V_{fp,ci}, m_{fp}, V_{fp}, \rho_{ci}, v_{fp,ci}, w_{fp,c}, C_{fp,c}\}$, podem ser destacados subconjuntos de variáveis independentes.

Tabela 4.1 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{m_{fp,c}, \rho_{ci}\}$

Seqüência	Variável	Equação	Número
1	m_{fp}	$\sum_c m_{fp,c} = m_{fp}$	(4.1)
2	$V_{fp,ci}$	$\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}}$	(4.35)
3	V_{fp}	$\sum_{ci} (V_{ci})_{fp} = \sum_{ci} V_{fp,ci} = V_{fp}$	(4.6)
4	$v_{fp,ci}$	$v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$	(4.8)
5	$w_{fp,c}$	$w_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}}$	(4.10)
6	$C_{fp,c}$	$C_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{V_{fp}}$	(4.34)

A definição de $\{m_{fp,c}, \rho_{ci}\}$ leva às demais variáveis, conforme seqüência apresentada na Tabela 4.1.

Como, normalmente, a medição de volumes é mais disponível em sistemas de *blending*, pode-se definir um conjunto mínimo de variáveis independentes que contenha as medições de volume, mantendo-se a medição mássica para os aditivos: $\{m_{fp,ca}, V_{fp,ci}, \rho_{ci}\}$. A seqüência do cálculo é apresentada na Tabela 4.2.

Pode ser interessante obter-se um conjunto mínimo que contenha o volume do produto final. O conjunto $\{m_{fp,ca}, V_{fp}, \rho_{ci}, v_{fp,ci}\}$ é um ponto de partida completo e a seqüência de cálculo é mostrada na Tabela 4.3.

Tabela 4.2 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{m_{fp,ca}, V_{fp,ci}, \rho_{ci}\}$

Seqüência	Variável	Equação	Número
1	$m_{fp,ci}$	$\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}}$	(4.35)
2	m_{fp}	$\sum_c m_{fp,c} = m_{fp}$	(4.1)
3	V_{fp}	$\sum_{ci} (V_{ci})_{fp} = \sum_{ci} V_{fp,ci} = V_{fp}$	(4.6)
4	$v_{fp,ci}$	$v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$	(4.8)
5	$w_{fp,c}$	$w_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}}$	(4.10)
6	$C_{fp,c}$	$C_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{V_{fp}}$	(4.34)

Tabela 4.3 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{m_{fp,ca}, V_{fp}, \rho_{ci}, v_{fp,ci}\}$

Seqüência	Variável	Equação	Número
1	$V_{fp,ci}$	$v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$	(4.8)
2	$m_{fp,ci}$	$\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}}$	(4.35)
3	m_{fp}	$\sum_c m_{fp,c} = m_{fp}$	(4.1)
4	$w_{fp,c}$	$w_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}}$	(4.10)
5	$C_{fp,c}$	$C_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{V_{fp}}$	(4.34)

No caso de concentrações de aditivos que são medidas por analisadores na corrente de produto, podemos montar conjuntos que partam de $C_{fp,ca}$. O conjunto $\{V_{fp}, \rho_{ci}, v_{fp,ci}, C_{fp,ca}\}$ é um exemplo. Através dele, outras variáveis são calculadas pela seqüência da Tabela 4.4.

Outro exemplo é o conjunto com todas as concentrações dos componentes no produto final, $\{V_{fp}, \rho_{ci}, C_{fp,c}\}$, cuja seqüência é apresentada na Tabela 4.5.

Um conjunto parecido com este é o $\{V_{fp}, v_{fp,ci}, C_{fp,c}\}$, onde $m_{fp,c}$ e m_{fp} são calculados da mesma forma, modificando-se a partir de $V_{fp,ci}$, veja a seqüência na Tabela 4.6.

Se um medidor mássico é instalado na corrente final, pode ser conveniente considerar m_{fp} no conjunto inicial. Neste caso, $\{m_{fp}, \rho_{ci}, w_{fp,c}\}$ são utilizadas para obtenção das demais variáveis conforme a Tabela 4.7.

Tabela 4.4 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{V_{fp}, \rho_{ci}, v_{fp,ci}, C_{fp,ca}\}$

Seqüência	Variável	Equação	Número
1	$m_{fp,ca}$	$C_{fp,ca} = \frac{m_{fp,ca}}{V_{fp}}$	(4.12)
2	$V_{fp,ci}$	$v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$	(4.8)
3	$m_{fp,ci}$	$\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}}$	(4.35)
4	m_{fp}	$\sum_c m_{fp,c} = m_{fp}$	(4.1)
5	$w_{fp,c}$	$w_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}}$	(4.10)

Tabela 4.5 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{V_{fp}, \rho_{ci}, C_{fp,c}\}$

Seqüência	Variável	Equação	Número
1	$m_{fp,c}$	$C_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{V_{fp}}$	(4.34)
2	m_{fp}	$\sum_c m_{fp,c} = m_{fp}$	(4.1)
3	$V_{fp,ci}$	$\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}}$	(4.35)
4	$v_{fp,ci}$	$v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$	(4.8)
5	$w_{fp,c}$	$w_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}}$	(4.10)

Tabela 4.6 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{V_{fp}, v_{fp,ci}, C_{fp,c}\}$

Seqüência	Variável	Equação	Número
1	$m_{fp,c}$	$C_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{V_{fp}}$	(4.34)
2	m_{fp}	$\sum_c m_{fp,c} = m_{fp}$	(4.1)
3	$V_{fp,ci}$	$v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$	(4.8)
4	ρ_{ci}	$\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}}$	(4.35)
5	$w_{fp,c}$	$w_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}}$	(4.10)

Tabela 4.7 Seqüência de Cálculo para o Conjunto Independente $\{m_{fp}, \rho_{ci}, w_{fp,c}\}$

Seqüência	Variável	Equação	Número
1	$m_{fp,c}$	$w_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}}$	(4.10)
2	$V_{fp,ci}$	$\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}}$	(4.35)
3	V_{fp}	$\sum_{ci} (V_{ci})_{fp} = \sum_{ci} V_{fp,ci} = V_{fp}$	(4.6)
4	$v_{fp,ci}$	$v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$	(4.8)
5	$C_{fp,c}$	$C_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{V_{fp}}$	(4.34)

Pode ser interessante considerar apenas conjuntos que não envolvam diretamente as quantidades de componentes nem de produto final. Neste caso, as variáveis candidatas podem ser $\{\rho_{ci}, v_{fp,ci}, w_{fp,c}, C_{fp,c}\}$. As relações entre estas variáveis são deduzidas a seguir.

Adaptamos $C_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{V_{fp}}$ (4.34) para os componentes ci :

$$C_{fp,ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp}} \quad (4.36)$$

em outro formato:

$$C_{fp,ci} \times V_{fp} = m_{fp,ci} \quad (4.37)$$

A equação $v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$ (4.8) também pode ser colocada em formato conveniente:

$$v_{fp,ci} \times V_{fp} = V_{fp,ci} \quad (4.38)$$

Substituindo-se (4.38) e (4.37) em $\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}}$ (4.35), tem-se:

$$\rho_{ci} = \frac{C_{fp,ci} \times V_{fp}}{v_{fp,ci} \times V_{fp}} \quad (4.39)$$

ou

$$\rho_{ci} = \frac{C_{fp,ci}}{v_{fp,ci}} \quad (4.40)$$

A definição de massa específica é representada abaixo, com os índices do produto fp :

$$\rho_{fp} = \frac{m_{fp}}{V_{fp}} \quad (4.41)$$

A equação $C_{fp,ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp}}$ (4.36) pode ser colocado em outro formato:

$$V_{fp} = \frac{m_{fp,ci}}{C_{fp,ci}} \quad (4.42)$$

A equação $w_{fp,c} = \frac{m_{fp,c}}{m_{fp}}$ (4.10) pode ser colocada em formato conveniente e o

índice c trocado para para o sub-conjunto de componentes ci :

$$m_{fp} = \frac{m_{fp,ci}}{w_{fp,ci}} \quad (4.43)$$

Substituindo-se (4.42) e (4.43) em (4.41), tem-se:

$$\rho_{fp} = \frac{m_{fp,ci}}{w_{fp,ci}} \div \frac{m_{fp,ci}}{C_{fp,ci}} \quad (4.44)$$

ou

$$\rho_{fp} = \frac{C_{fp,ci}}{w_{fp,ci}} \quad (4.45)$$

Comparando-se (4.45) com (4.43), tem-se, finalmente:

$$\rho_{fp} \times w_{fp,ci} = \rho_{ci} \times v_{fp,ci} \quad (4.46)$$

4.3 Regras de Mistura

4.3.1 Massa Específica

Massa específica é uma propriedade básica, ou seja, utilizada para estimativa de outras propriedades. Para derivar sua regra de mistura, utiliza-se a definição que é apresentada na equação $\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}}$ (4.35), para os componentes ci e na equação

$\rho_{fp} = \frac{m_{fp}}{V_{fp}}$ (4.41), para o produto final.

Substituindo-se m_{fp} , nesta última equação, pela expressão $\sum_c m_{fp,c} = m_{fp}$ (4.1),

resulta:

$$\rho_{fp} = \frac{\sum_c m_{fp,c}}{V_{fp}} = \frac{\sum_{ci} m_{fp,ci} + \sum_{ca} m_{fp,ca}}{V_{fp}} \quad (4.47)$$

As massas dos componentes ci , por sua vez, são substituídos pela forma modificada da equação $\rho_{ci} = \frac{m_{fp,ci}}{V_{fp,ci}}$ (4.35),

$$m_{fp,ci} = \rho_{ci} \times V_{fp,ci} \quad (4.48)$$

o que resulta:

$$\rho_{fp} = \sum_{ci} \left(\rho_{ci} \times \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}} \right) + \sum_{ca} \left(\frac{m_{fp,ca}}{V_{fp}} \right) \quad (4.49)$$

A substituição das Equações $v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$ (4.8) e $C_{fp,ca} = \frac{m_{fp,ca}}{V_{fp}}$ (4.12) na equação (4.49), finalizam a regra de mistura para a massa específica:

$$\rho_{fp} = \sum_{ci} (\rho_{ci} \times v_{fp,ci}) + \sum_{ca} (C_{fp,ca}) \quad (4.50)$$

Se for desconsiderada a forma simplificada das formulações de *blending*, fazendo-se $V_{fp,ca} \neq 0$, a equação (4.50) se torna uma ponderação volumétrica:

$$\rho_{fp} = \sum_c (\rho_c \times v_{fp,c}) \quad (4.51)$$

Comparando-se as duas formulações de *blending* da massa específica com o formulação genérica apresentada na equação $\bar{Q}_{fp,p} = rm_{fp,p,r} (Q_{c,pc}, Q_{c,xc,pxc}, v_{fp,ci}, C_{fp,ca})$ (4.22), vemos que:

- tanto p quanto pc correspondem à mesma propriedade;
- não há interferência de proporções de subcomponentes;
- há duas equações de mistura, ou seja, dois valores de r ;
- $Q_{c,pc} = \rho_c$;

Esta é uma classe especial de regras de mistura, onde a propriedade da mistura é resultado da proporção volumétrica aplicada à mesma propriedade dos componentes:

$$\bar{Q}_{fp,p} = rm_{fp,p,r} (Q_{c,pc=p}, \overbrace{Q_{c,xx,px}}^{\text{retirado}}, v_{fp,ci}, C_{fp,ca}) \quad (4.52)$$

4.3.2 Teor de Enxofre

O teor de enxofre, S , dos combustíveis automotivos é uma propriedade cujo controle é muito importante, devido ao impacto das emissões de compostos de enxofre à saúde humana, principalmente em grandes aglomerados urbanos (PINOTI, 2007).

As definições de enxofre total no produto final fp e nos componentes c são apresentadas a seguir:

$$S_{fp} = \frac{m_{fp,S}}{m_{fp}} \quad (4.53)$$

e

$$S_{fp,c} = \frac{m_{fp,c,S}}{m_{fp,c}} \quad (4.54)$$

Pela definição vemos que a propriedade S é também uma composição mássica, onde os subcomponentes são: enxofre total ($xx=1$) e outros ($xx=2$). Utiliza-se então a formulação para composições mássicas da equação $Q_{fp,xx,px} = \sum_c (Q_{c,xx,px} \times w_{fp,c})$ (4.33),

segregando-se as contribuições de ci e ca :

$$Q_{fp,xx=1,px=S} = \sum_{ci} (Q_{ci,xx=1,px=S} \times w_{fp,ci}) + \sum_{ca} (Q_{ca,xx=1,px=S} \times w_{fp,ca}) \quad (4.55)$$

ou

$$S_{fp} = \sum_{ci} (S_{fp,ci} \times w_{fp,ci}) + \sum_{ca} (S_{fp,ca} \times w_{fp,ca}) \quad (4.56)$$

A equação $\rho_{fp} \times w_{fp,ci} = \rho_{ci} \times v_{fp,ci}$ (4.46) é arranjada convenientemente:

$$w_{fp,ci} = \frac{\rho_{ci} \times v_{fp,ci}}{\rho_{fp}} \quad (4.57)$$

E $w_{fp,ci}$ é substituído na equação (4.56), resultando:

$$S_{fp} = \sum_{ci} \left(S_{fp,ci} \times \frac{\rho_{ci} \times v_{fp,ci}}{\rho_{fp}} \right) + \sum_{ca} (S_{fp,ca} \times w_{fp,ca}) \quad (4.58)$$

Adapta-se a equação $\rho_{fp} = \frac{C_{fp,ci}}{w_{fp,ci}}$ (4.45) para os componentes ca . A explicitação

de $w_{fp,ca}$,

$$w_{fp,ca} = \frac{C_{fp,ca}}{\rho_{fp}} \quad (4.59)$$

é utilizada na equação (4.58):

$$S_{fp} = \sum_{ci} \left(S_{fp,ci} \times \frac{\rho_{ci} \times v_{fp,ci}}{\rho_{fp}} \right) + \sum_{ca} \left(S_{fp,ca} \times \frac{C_{fp,ca}}{\rho_{fp}} \right) \quad (4.60)$$

A equação $\rho_{fp} = \frac{\sum_{ci} (\rho_{ci} \times v_{fp,ci}) + \sum_{ca} (C_{fp,ca})}{S_{fp}}$ (4.50) resolve o denominador:

$$S_{fp} = \frac{\sum_{ci} (S_{fp,ci} \times \rho_{ci} \times v_{fp,ci}) + \sum_{ca} (S_{fp,ca} \times C_{fp,ca})}{\sum_{ci} (\rho_{ci} \times v_{fp,ci}) + \sum_{ca} (C_{fp,ca})} \quad (4.61)$$

4.3.3 Índices de Mistura

Chama-se regra por índice de mistura ao conjunto de transformações aplicadas a uma determinada propriedade dos componentes, $Q_{c,p}$, tal que: (1) a primeira transformação f obtenha o índice de mistura dos componentes relativo a tal propriedade, $bi_{c,p}$; (2) o índice de mistura do produto final, $bi_{fp,p}$, seja obtido por mistura linear volumétrica dos índices dos componentes e (3) a estimativa da propriedade do produto final, $Q_{fp,p}$, seja obtida da transformação inversa, f^{-1} , aplicada no índice de mistura do mesmo. Ou seja:

$$bi_{c,p} = f(Q_{c,p}) \quad (4.62)$$

$$bi_{fp,p} = \sum_c (bi_{c,p} \times v_{fp,c}) \quad (4.63)$$

$$Q_{fp,p} = f^{-1}(bi_{fp,p}) \quad (4.64)$$

Para o ponto de fulgor, F , um índice de mistura muito utilizado é Método Huburns (FARAH, 2006), onde:

$$Fbi_c = bi_{c,p=F} = f(Q_{c,p=F}) = \frac{a_I \times (F_c + a_{II})^{(1/a_{III})}}{a_{II}^{(1/a_{III})}} \quad (4.65)$$

F em ($^{\circ}F$)

$$Fbi_{fp} = \sum_c (Fbi_c \times v_{fp,c}) \quad (4.66)$$

$$F_{fp} = f^{-1}(Fbi_{fp}) = \left(\left(\frac{Fbi_{fp}}{a_I} \right)^{a_{III}} - 1 \right) \times a_{II} \quad (4.67)$$

No escopo deste trabalho, outras propriedades foram estimadas por índices de misturas: viscosidade cinemática, μ , estimada pelo índice μbi ; ponto de entupimento, E , estimado pelo índice Ebi ; ponto de anilina, A , estimada pelo índice Abi , propriedade auxiliar para cálculo do número de cetano. As Equações (4.68) a (4.76) representam estas regras de mistura:

- viscosidade cinemática, método Chevron (FARAH, 2006):

$$\mu bi_c = bi_{c,p=\mu} = f(Q_{c,p=\mu}) = \frac{\ln \mu_c}{\ln \mu_c + a_{IV}} \quad (4.68)$$

μ em cSt

$$\mu bi_{fp} = \sum_c (\mu bi_c \times v_{fp,c}) \quad (4.69)$$

$$\mu_{fp} = f^{-1}(\mu bi_{fp}) = \exp \left(\frac{a_{IV} \times \mu bi_{fp}}{(1 - \mu bi_{fp})} \right) \quad (4.70)$$

- ponto de entupimento, método Chevron (FARAH, 2006):

$$Ebi_c = bi_{c,p=E} = f(Q_{c,p=E}) = \exp(a_V \times E_c) \quad (4.71)$$

E em ($^{\circ}F$)

$$Ebi_{fp} = \sum_c (Ebi_c \times v_{fp,c}) \quad (4.72)$$

$$E_{fp} = f^{-1}(Ebi_{fp}) = \frac{\ln Ebi_{fp}}{a_V} \quad (4.73)$$

- ponto de anilina método Chevron (FARAH, 2006):

$$Abi_c = bi_{c,p=A} = f(Q_{c,p=A}) = \exp(a_{VI} \times A_c) \quad (4.74)$$

A em ($^{\circ}F$)

$$Abi_{fp} = \sum_c (Abi_c \times v_{fp,c}) \quad (4.75)$$

$$A_{fp} = f^{-1}(Abi_{fp}) = \frac{\ln Abi_{fp}}{a_{VI}} \quad (4.76)$$

4.4 Curva de Destilação

A especificação de destilação do óleo diesel, apresentada na Tabela 2.7, estabelece limites de temperatura de alguns pontos do ensaio (ASTM, 2007). São estabelecidos limites para as temperaturas relativas aos 50% recuperados, $T_{\min_{fp,50}}$, $T_{\max_{fp,50}}$, e para os 85% recuperados $T_{\max_{fp,85}}$, o qual é diferente para os dois tipos de especificação, fp : metropolitano, $fp = 1$, e interior, $fp = 2$.

Conforme já estabelecido no Item 2.2.1.2, a notação T_{RC} corresponde à temperatura do ensaio relativa ao percentual recuperado RC e a curva de destilação completa é composta de 13 pontos: PIE, T_5 , T_{10} , T_{20} , T_{30} , T_{40} , T_{50} , T_{60} , T_{70} , T_{80} , T_{85} , T_{90} , PFE. Adicionalmente, valores de RC em temperaturas específicas podem aumentar este conjunto.

O termo EV, de evaporados, é utilizado para denotar o volume de amostra já vaporizado a uma temperatura específica. O ensaio ASTM D86 prevê, no caso do óleo

diesel, a anotação temperaturas relativas ao RC e, para a gasolina, relativas ao EV. Para conceituação, os dois termos são usados indistintamente.

4.4.1 Método do Ponto de Ebulição Verdadeiro

A Figura 4.1 mostra um exemplo de vaporizados de 11 componentes, nas temperaturas de 200°C, 250°C, 300°C, 350°C e 400°C, respectivamente, $EV_{c,200^{\circ}C,PEV}$, $EV_{c,250^{\circ}C,PEV}$, $EV_{c,300^{\circ}C,PEV}$, $EV_{c,350^{\circ}C,PEV}$ e $EV_{c,400^{\circ}C,PEV}$. Observe-se que, à temperatura de 200°C, alguns componentes ainda não iniciaram sua evaporação. Por outro lado, à temperatura 300°C, dois componentes já estão completamente vaporizados. Nestas duas situações, de insensibilidade ou de saturação, as características da mistura são sensíveis a pequenas modificações nas proporções destes componentes, mas não mostram a mesma sensibilidade a pequenas modificações nas suas características.

Por causa deste comportamento, a utilização de índices de mistura não é aconselhável. O método de mistura mais comum faz proporções volumétricas dos percentuais evaporados dos componentes, EV , nos seus pontos de ebulição verdadeiros, $T_{EV,PEV}$, pontos anotados do ensaio do ponto de ebulição verdadeiro, PEV . Em outras palavras, o método considera que as frações da mistura evaporadas à temperatura T , $EV_{fp,T,PEV}$, correspondem à soma proporcional dos volumes dos componentes da mistura evaporados individualmente, $EV_{c,T,PEV}$, a esta mesma temperatura, como mostrado na equação (4.77).

$$EV_{fp,T,PEV} = \sum_c (EV_{c,T,PEV} \times v_{fp,c}) \quad (4.77)$$

Para aplicação deste método, sendo os dados dos componentes e produtos finais avaliados pelo método ASTM D86, há que se converter os dados dos componentes de ASTM D86 para PEV, aplicar-se a regra de mistura pelo percentual evaporado e converter-se a predição de curva PEV da mistura para ASTM D86, a fim de se verificar o atendimento à especificação. A este conjunto de transformações, denominou-se MPEV.

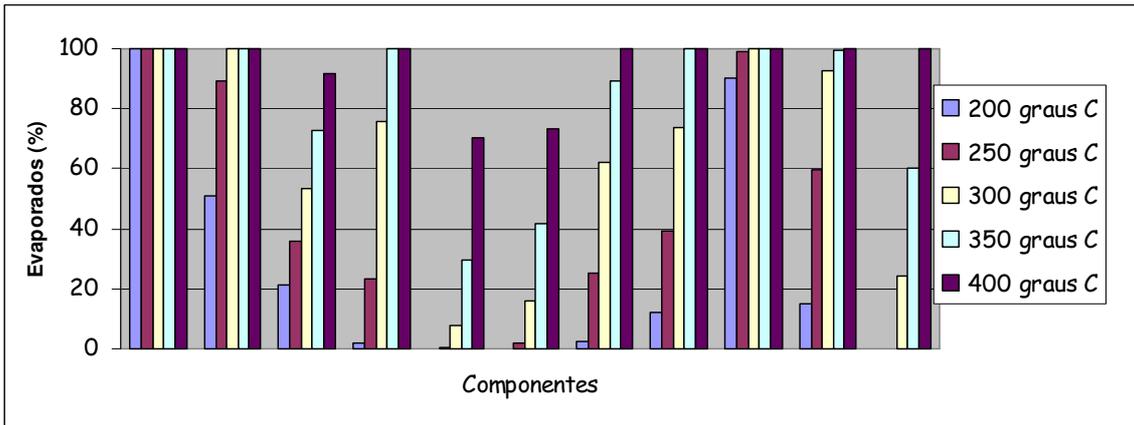


Figura 4.1 Evaporados de Cada Componente em Várias Temperaturas

Para obtenção da curva PEV a partir de dados ASTM D86, o American Petroleum Institute (API, 1992) recomenda o método de conversão apresentado nas equações a seguir (as temperaturas são expressas em graus Fahrenheit):

$$T_{c,EV=50\%,PEV} = 0,87180 \times (T_{c,RC=50\%,D86})^{1,0258} \quad (4.78)$$

$$Y_{10\%,0\%} = 7,4012 \times (X_{10\%,0\%})^{0,60244} \quad (4.79)$$

$$Y_{30\%,10\%} = 4,9004 \times (X_{30\%,10\%})^{0,71644} \quad (4.80)$$

$$Y_{50\%,30\%} = 3,0305 \times (X_{50\%,30\%})^{0,80076} \quad (4.81)$$

$$Y_{70\%,50\%} = 2,5282 \times (X_{70\%,50\%})^{0,82002} \quad (4.82)$$

$$Y_{90\%,70\%} = 3,0419 \times (X_{90\%,70\%})^{0,75497} \quad (4.83)$$

$$Y_{100\%,90\%} = 0,11798 \times (X_{100\%,90\%})^{1,6606} \quad (4.84)$$

$$T_{c,EV=0\%,PEV} = T_{c,EV=50\%,PEV} - Y_{50\%,30\%} - Y_{30\%,10\%} - Y_{10\%,0\%} \quad (4.85)$$

$$T_{c,EV=10\%,PEV} = T_{c,EV=50\%,PEV} - Y_{50,30} - Y_{30,10} \quad (4.86)$$

$$T_{c,EV=30\%,PEV} = T_{c,EV=50\%,PEV} - Y_{50\%,30\%} \quad (4.87)$$

$$T_{c,EV=70\%,PEV} = T_{c,EV=50\%,PEV} + Y_{50\%,70\%} \quad (4.88)$$

$$T_{c,EV=90\%,PEV} = T_{c,EV=50\%,PEV} + Y_{50\%,70\%} + Y_{70\%,90\%} \quad (4.89)$$

$$T_{c,EV=100\%,PEV} = T_{c,EV=50\%,PEV} + Y_{50\%,70\%} + Y_{70\%,90\%} + Y_{90\%,100\%} \quad (4.90)$$

onde:

- $T_{c,EV,PEV}$ são as temperaturas da curva PEV;
- $T_{c,RC,D86}$ são as temperaturas da curva ASTM D86;
- $Y_{EV_1,EV_2} = T_{c,EV_1,PEV} - T_{c,EV_2,PEV}$ é a diferença entre as temperaturas correspondentes a EV_1 e EV_2 na curva PEV;
- $X_{RC_1,RC_2} = T_{c,RC_1,D86} - T_{c,RC_2,D86}$ é a diferença entre as temperaturas correspondentes aos recuperados RC_1 e RC_2 na curva ASTM D86:

Para ilustrar o método MPEV, tomem-se 11 componentes cuja curva ASTM D86 é apresentada na Figura 4.2.

Para melhor visualização, invertem-se os eixos das curvas ASTM D86, o que está mostrado na Figura 4.3.

O resultado da transformação das curvas ASTM D86 para PEV está na Figura 4.4.

Da mesma forma, invertem-se os eixos para melhor visualização. O resultado da inversão está na Figura 4.5.

A partir dos 11 componentes (c1 a c11) e seus valores de vazão mínimos e máximos típicos, foram estabelecidos 19 experimentos (f1 a f19) através de planejamento fatorial fracionário $2^{(11-7)}$, utilizando-se o programa Statistica, da StatSoft, sendo 16 experimentos de extremidade e 3 experimentos de meio, para avaliação do erro de medição. Os experimentos são mostrados na Figura 4.6. O objetivo é explorar os extremos operacionais para verificar a consistência do método MPEV e outros métodos que serão propostos nos próximos itens.

A utilização de vazões ou volumes mínimos e máximos de cada componente tem aderência com o sistema produtivo de uma refinaria, onde os modos de operação e paradas de unidades de processos determinam os valores típicos de produção. Destaque-se que não é adequado utilizar os limites superiores e inferiores de proporções, já que os limites da

produção estão atrelados a vazões ou volumes individuais de cada componente e a vazão total não é constante.

É oportuno esclarecer que a obtenção de modelos matemáticos para predizer os efeitos dos componentes na mistura pode ser feita através de técnicas de planejamento de experimentos específicos para mistura como em CALADO & MONTGOMERY (2003), que explora no *software* *Statística* os modelos lineares, quadráticos e cúbicos especiais. Estas técnicas são muito utilizadas para avaliação dos efeitos das variações das proporções de componentes puros ou pseudocomponentes, cujas propriedades são ou podem ser consideradas fixas.

O modelo de mistura da curva de destilação, fenomenológico, já existe e calcula os efeitos das variações de propriedades e de quantidades dos componentes. O planejamento experimental foi utilizado apenas para mapeamento do espaço operacional e para verificação do desempenho estatístico global do modelo.

A equação de mistura (4.77) foi utilizada para obtenção da curva PEV dos 19 produtos de mistura, cujos resultados estão na Figura 4.7.

As curvas ASTM D86 são obtidas das curvas PEV das 19 misturas a partir da transformação inversa à equação (4.78), mostrada na equação (4.91), cujos resultados estão na Figura 4.8.

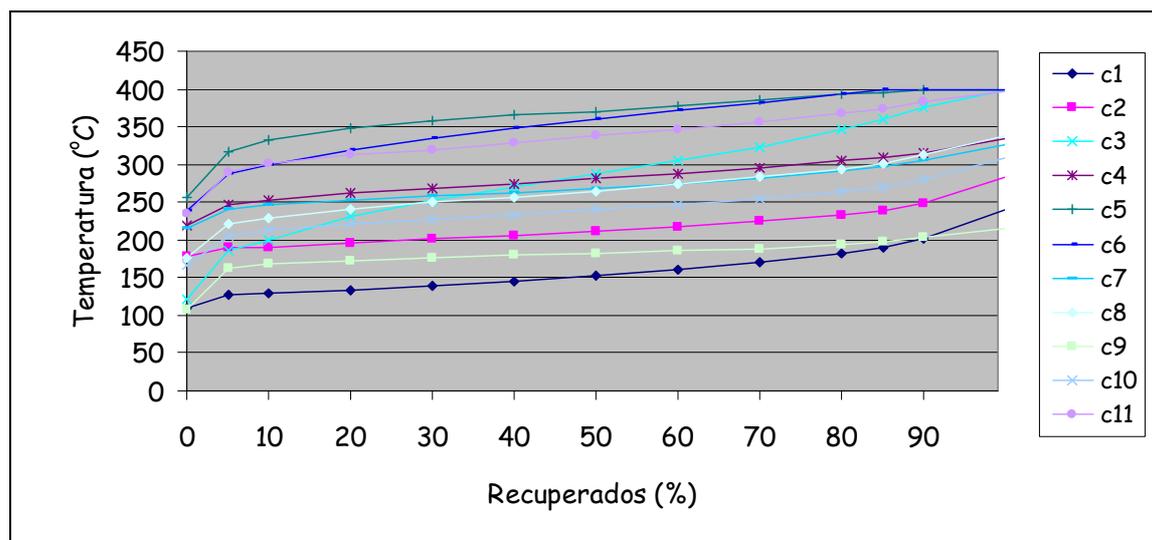


Figura 4.2 Curvas ASTM D86 de 11 Componentes

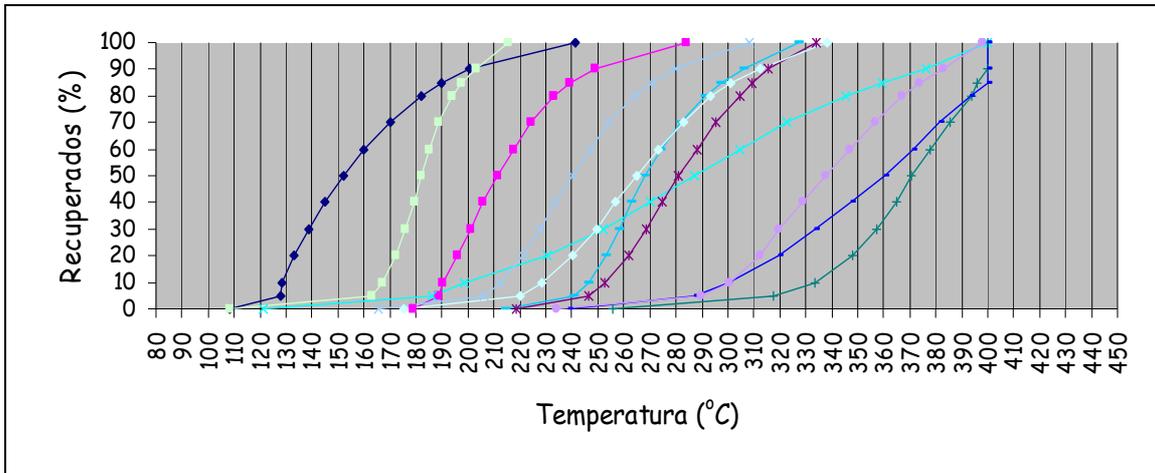


Figura 4.3 Curvas ASTM D86 Invertidas de 11 Componentes

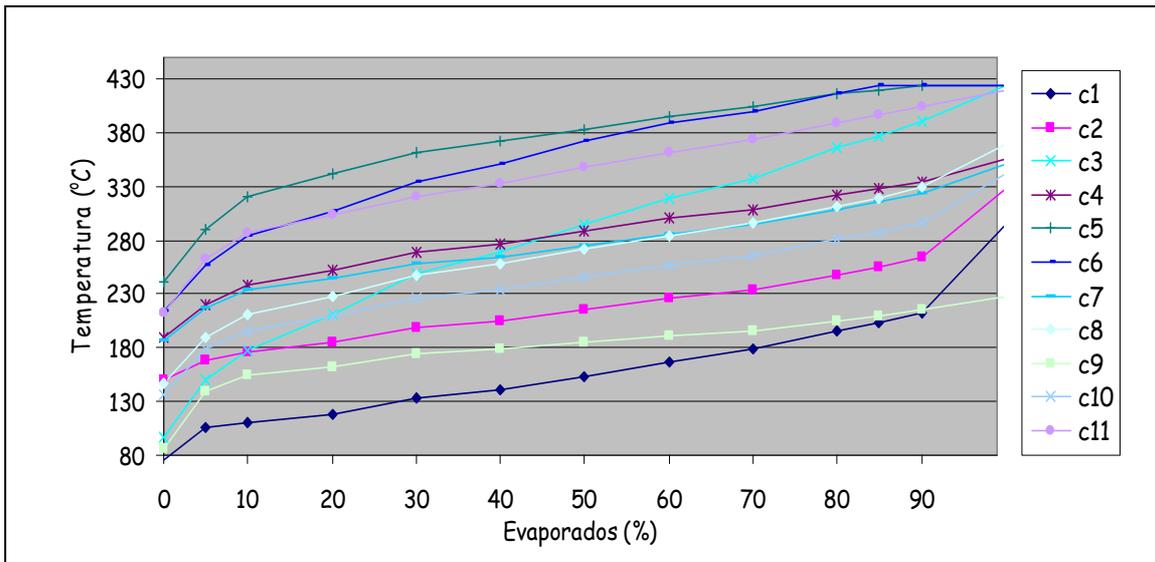


Figura 4.4 Curvas PEV de 11 Componentes

$$T_{c,RC=50\%,D86} = \left[\frac{T_{c,EV=50\%,PEV}}{0,87180} \right]^{\frac{1}{1,0258}} \quad (4.91)$$

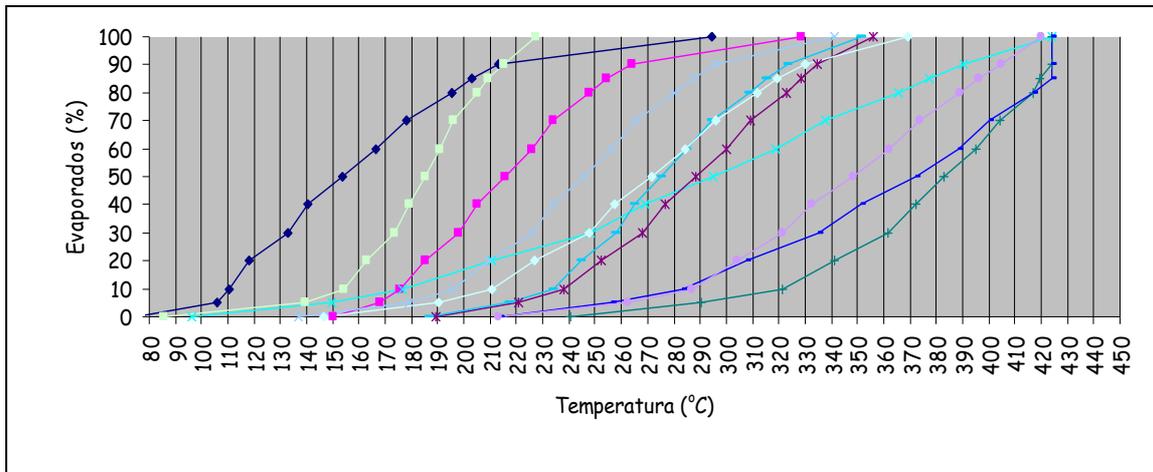


Figura 4.5 Curvas PEV Invertidas de 11 Componentes

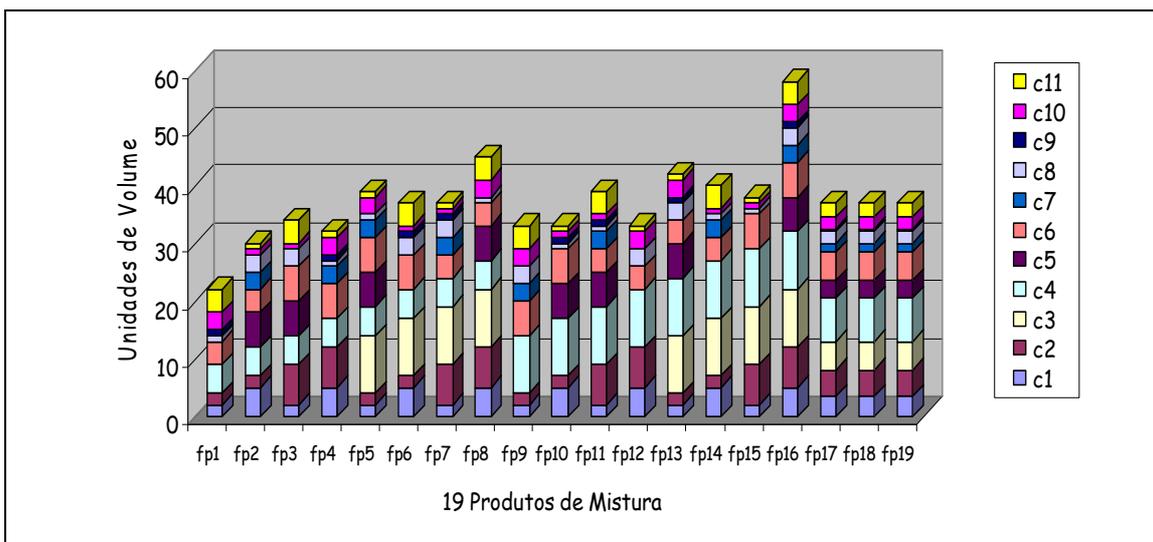


Figura 4.6 Planejamento Fatorial Fracionário de $2^{(11-7)}+3=19$ Experimentos

O método MPEV é consagrado e intuitivo. Porém, apresenta a desvantagem do grande número de variáveis, pois a curva invertida de todos os componentes deve ser calculada já que a regra linear volumétrica é aplicada nos evaporados e não nas temperaturas. Isto pode ocasionar erros significativos nos pontos interpolados da curva ajustada, reduzindo a precisão global do método. Além disto, o atendimento à especificação

é verificado apenas após a transformação inversa da curva da mistura, de PEV para ASTM D86.

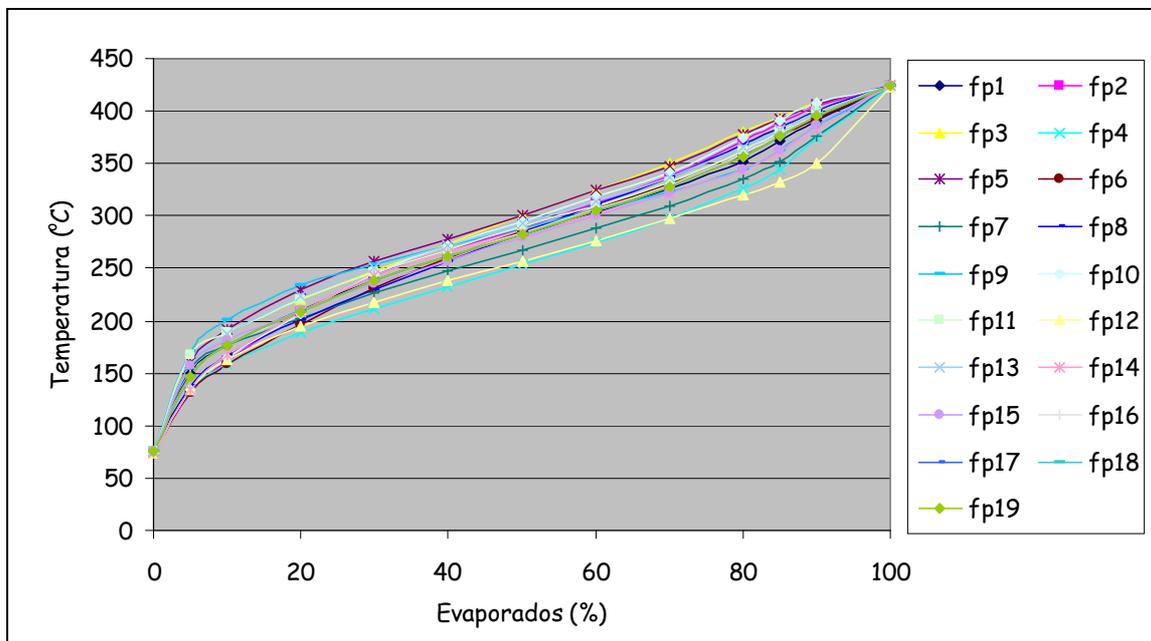


Figura 4.7 Curvas PEV de 19 Produtos de Misturas

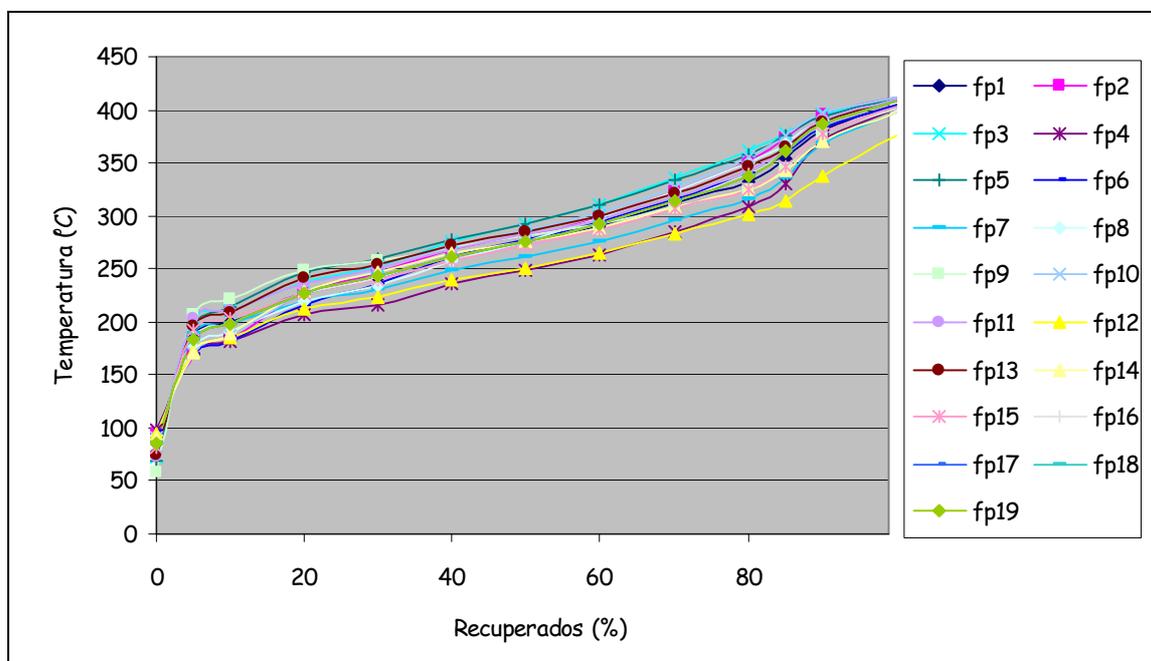


Figura 4.8 Curvas ASTM D86 - Método MPEV

4.4.2 Método Direto Linear por Partes

Para solução de grandes problemas de otimização com muitos pontos de mistura e onde as características de alguns componentes são determinadas durante a solução, são necessários métodos mais diretos. Para o sistema de produção de óleo diesel, foi implementado o método direto linear por partes – MDLPP, que aplica a regra linear volumétrica diretamente nos recuperados da curva ASTM D86.

Assim, uma equação equivalente à equação (4.77) é aplicada nos volumes recuperados individuais, $RC_{c,T,D86}$ para obtenção dos valores dos recuperados das misturas, $RC_{fp,T,D86}$, resultando na equação (4.92).

$$RC_{fp,T,D86} = \sum_c (RC_{c,T,D86} \times v_{fp,c}) \quad (4.92)$$

Além da simplificação dos cálculos, este método utiliza menos variáveis, pois somente são necessários os pontos da curva de destilação correspondentes aos limites estabelecidos na especificação dos produtos. A Figura 4.9 ilustra como pode ser feita a equivalência entre limites de temperaturas e limites de recuperados, aplicável a funções estritamente crescentes, como são as curvas de destilação do óleo diesel e seus componentes.

Nesta Figura, o trecho da curva marcado com a letra “A” atende à relação de temperaturas mostrada na equação (4.93).

$$(T \min_{50\%,D86} = 245^\circ C) \leq T_{D86} \leq T_{50\%,D86} \quad (4.93)$$

O mesmo trecho “A” atende à relação equivalente de recuperados, mostrada na equação (4.94).

$$RC_{245^\circ C,D86} \leq RC_{D86} \leq (50\% = RC \max_{245^\circ C,D86}) \quad (4.94)$$

Dessa mesma forma, podem ser obtidos os demais limites. O conjunto completo das equivalências está mostrado nas Equações (4.95), (4.96), (4.97) e (4.98), onde fp é o índice para o tipo de óleo diesel.

$$T \min_{fp,50\%,D86} \equiv RC \max_{fp,245^{\circ}C,D86} \quad (4.95)$$

$$T \max_{fp,50\%,D86} \equiv RC \min_{fp,310^{\circ}C,D86} \quad (4.96)$$

$$T \max_{fp=1,85\%,D86} \equiv RC \min_{fp=1,360^{\circ}C,D86} \quad (4.97)$$

$$T \max_{fp=2,85\%,D86} \equiv RC \min_{fp=2,370^{\circ}C,D86} \quad (4.98)$$

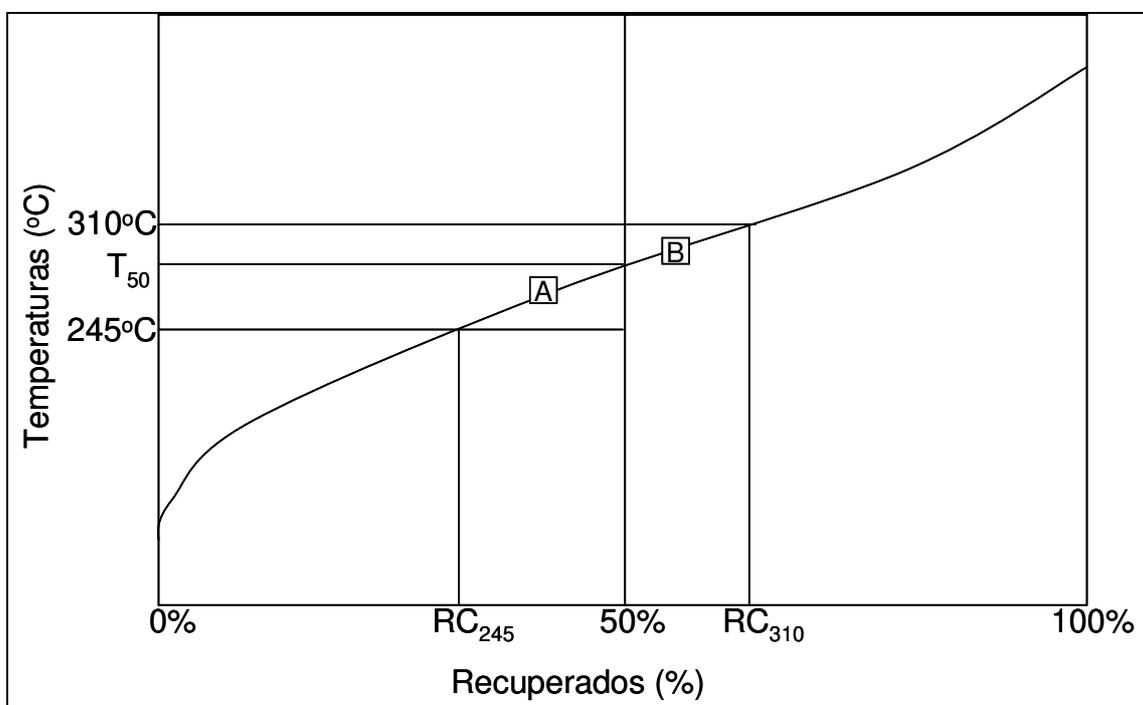


Figura 4.9 Equivalência entre os Limites de Temperatura e Recuperados

O número total de variáveis é o número de temperaturas especificadas multiplicado pela quantidade de produtos finais. Para o caso do óleo diesel interior e metropolitano brasileiro, nas atuais especificações, resultariam seis variáveis. Porém, como os limites inferior e superior do T_{50} no óleo diesel interior são idênticos aos do óleo diesel metropolitano, as variáveis se reduzem a quatro.

A Figura 4.10 mostra as curvas ASTM D86 dos mesmos 11 componentes utilizados no item anterior, com os quatro parâmetros do método MDLPP, que são os recuperados $RC_{fp,T,D86}$ nas temperaturas de 245°C, 310°C, 360°C e 370°C, representados pelas linhas vermelhas.

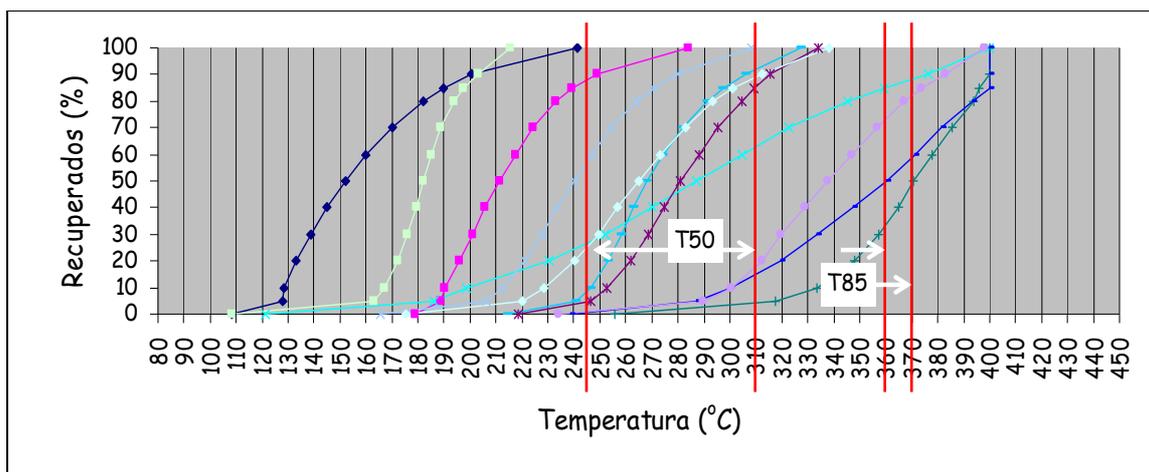


Figura 4.10 Os Quatro Parâmetros do Método MDLPP

As curvas resultantes de 19 misturas pelo método MDLPP aplicado aos mesmos 11 componentes do Item 4.4.1, estão mostradas na Figura 4.11.

Foram levantados os valores experimentais ASTM D86 das 19 misturas já estimadas pelos métodos MDLPP e MPEV. A Figura 4.12 mostra a qualidade do experimento, através das análises das três amostras de proporções replicadas, porém preparadas separadamente.

A Figura 4.13 mostra os valores experimentais e dos métodos MPEV, MDLPP na temperatura de 245°C, correspondente ao T₅₀ mínimo das especificações do óleo diesel.

Da mesma forma, a Figura 4.14, a Figura 4.15 e a Figura 4.16 mostram os valores correspondentes a 310°C, 360°C e 370°C, respectivamente, ou seja, ao T₅₀ máximo, ao T₈₅ máximo do óleo diesel metropolitano e ao T₈₅ máximo do óleo diesel interior.

Nestes gráficos, Figura 4.13 à Figura 4.16, para os quatro parâmetros de interesse, foi observada a equivalência de desempenho entre os métodos MPEV e MDLPP.

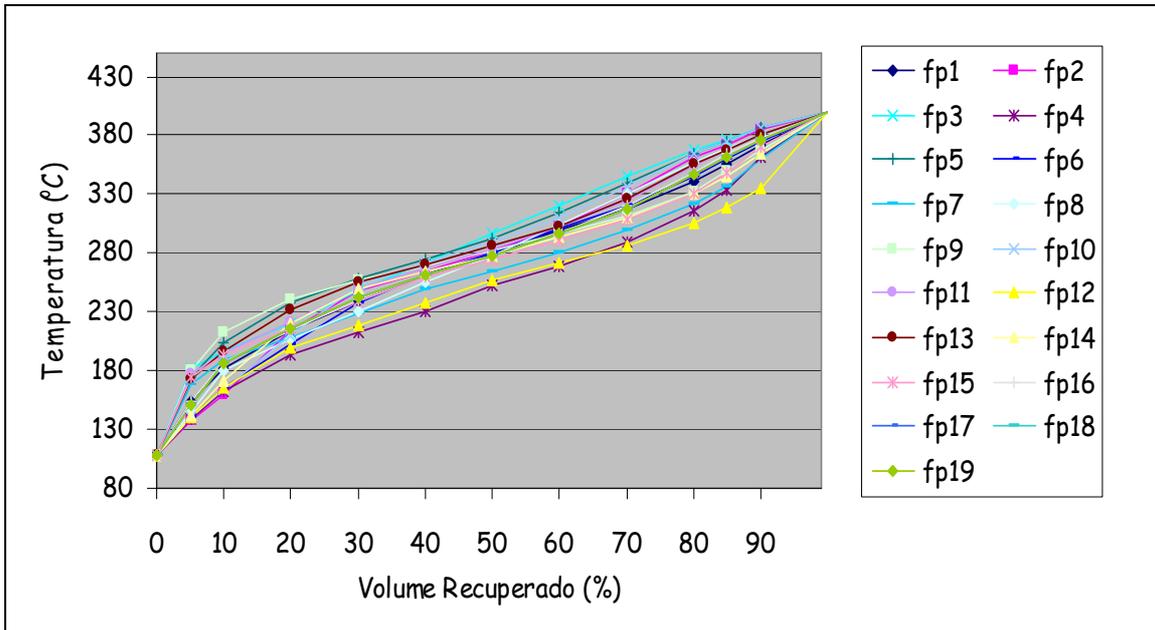


Figura 4.11 Curvas ASTM D86 – Método MDLPP

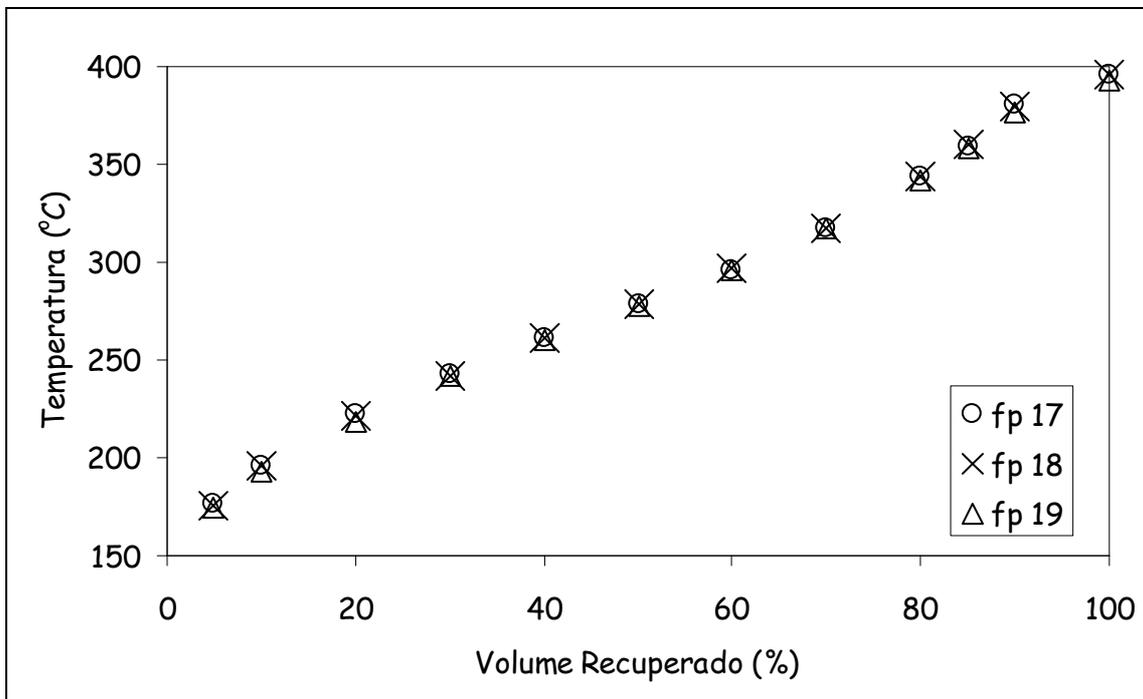


Figura 4.12 Curvas ASTM D86 de Amostras Centrais Replicadas

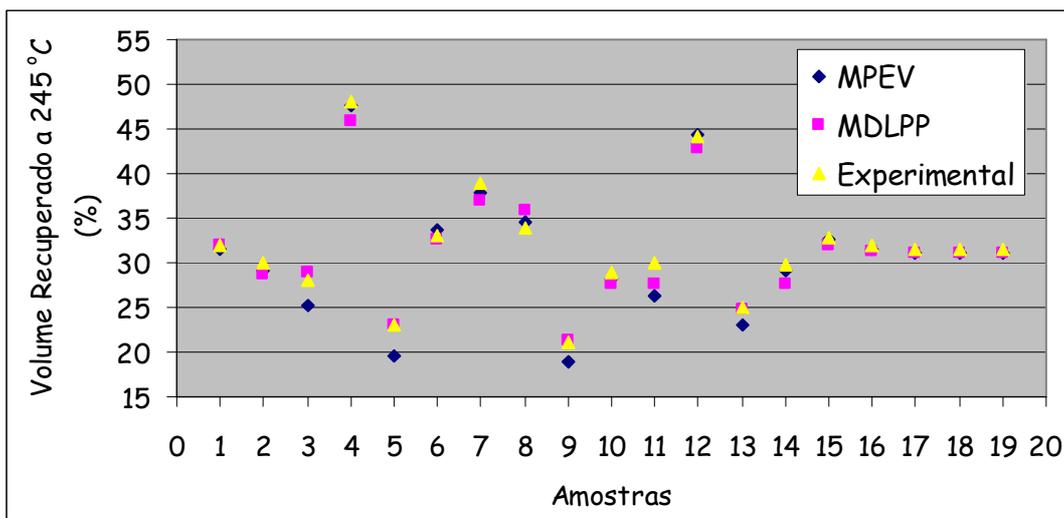


Figura 4.13 Resultados Experimentais e dos Métodos MPEV, MDLPP a 245°C

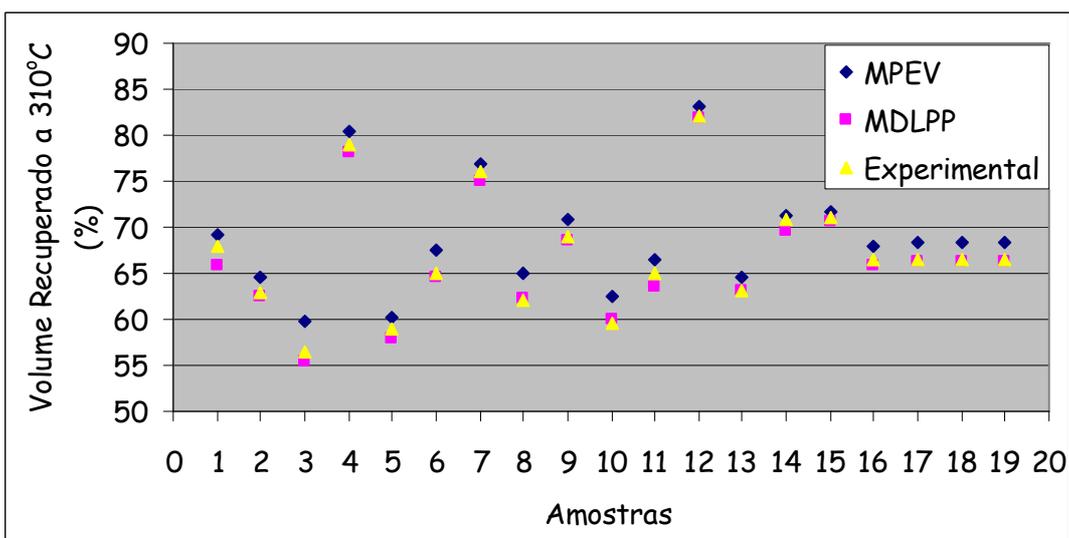


Figura 4.14 Resultados Experimentais e dos Métodos MPEV, MDLPP a 310°C

O gráfico da Figura 4.17 mostra a comparação entre os valores experimentais da curva de destilação completa dos 19 experimentos e o valor predito pelos métodos MPEV e MDLPP. As linhas vermelhas são os limites médios de reprodutibilidade do método ASTM D86. Pelo gráfico, vemos que a faixa inicial da curva não mostra valores coerentes para nenhum dos dois métodos. Para os demais pontos, os valores são aceitáveis, porém

com tendências nos dois métodos, principalmente na faixa entre 160°C e 240°C, onde o MPEV mostra valores acima e o MDLPP, valores abaixo dos experimentais.

Um benefício adicional do método MDLPP é a eliminação da etapa de interpolação inicial, caso sejam anotados pelo laboratório, no ensaio ASTM D86, os valores de $RC_{245^{\circ}C}$ $RC_{310^{\circ}C}$ $RC_{360^{\circ}C}$ $RC_{370^{\circ}C}$ dos componentes.

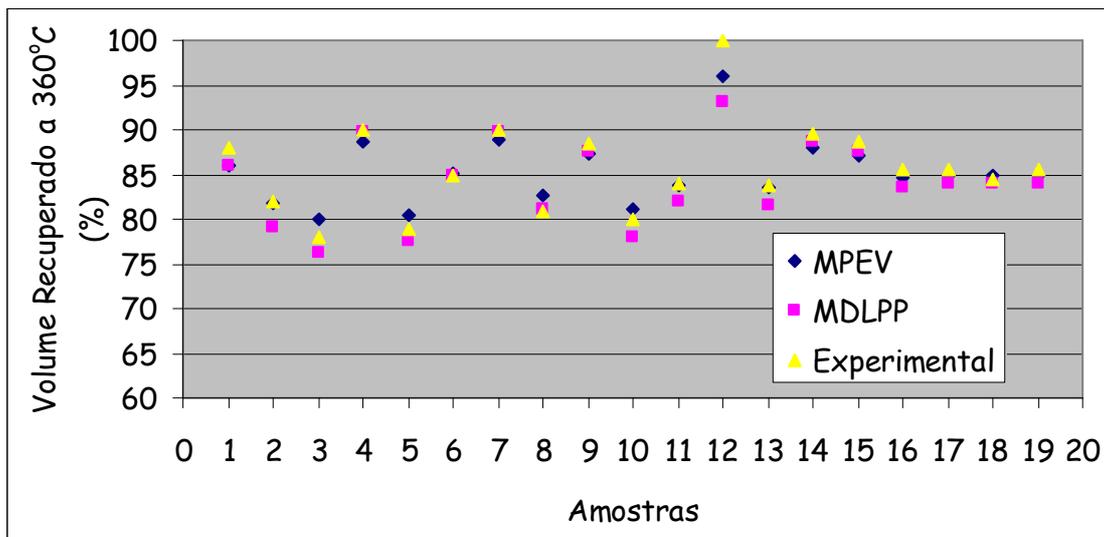


Figura 4.15 Resultados Experimentais e dos Métodos MPEV, MDLPP a 360°C

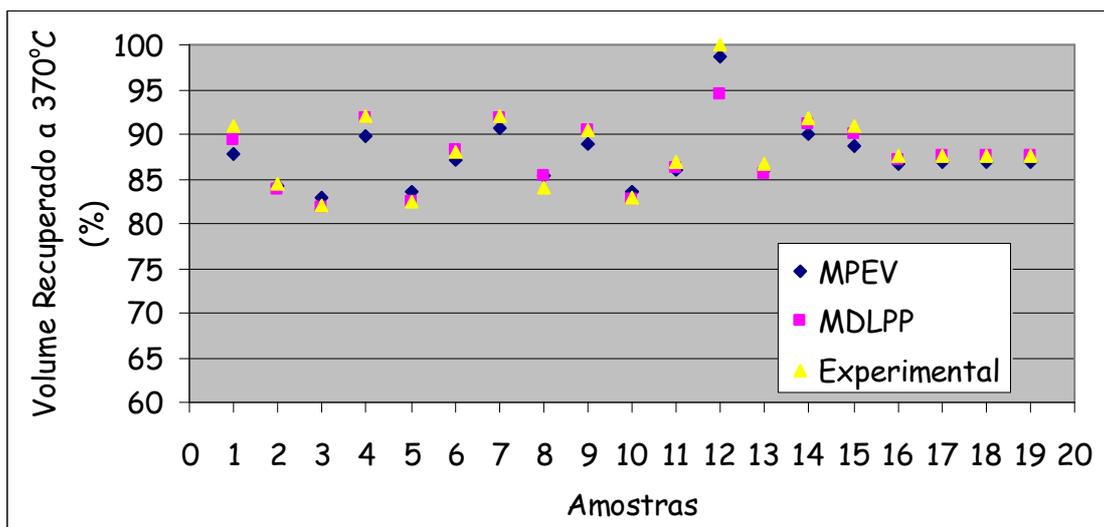


Figura 4.16 Resultados Experimentais e dos Métodos MPEV, MDLPP a 370°C

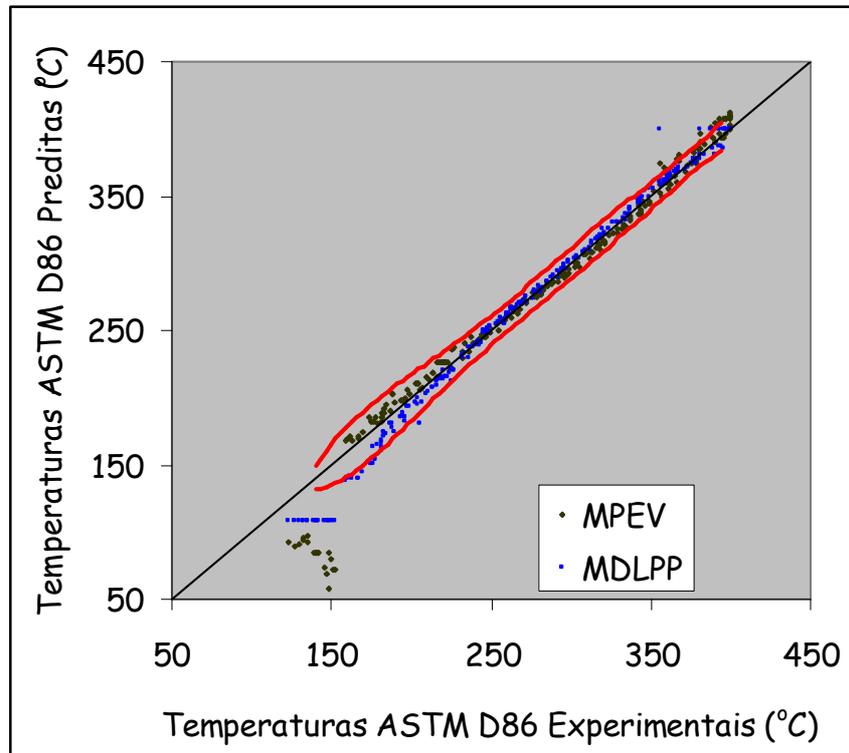


Figura 4.17 Comparação dos Valores Experimentais com os Métodos MDLPP e MPEV

4.5 Estimativa do Número de Cetano

A especificação da qualidade relativa ao atraso de ignição do óleo diesel, conforme apresentada em ANP (2006) é feita alternativamente pelo índice de cetano, no valor de 45, ou pelo número de cetano, no valor de 42.

O número de cetano é determinado pelo ensaio ASTM D 613, cuja duração é em torno de 2 horas. Mais prático, o índice de cetano é um cálculo a partir de quatro propriedades físicas cujos ensaios já são normalmente feitos para certificação do produto, o que o torna preferido em relação ao ASTM D613.

Por outro lado, no caso do combustível aditivado por melhorador de cetano, o cálculo do índice de cetano não reflete a melhoria de ignição obtida. Têm esta sensibilidade apenas os ensaios que façam diretamente a queima, como o ensaio ASTM D613, ou que identifiquem os tipos de compostos presentes, como a estimativa pelo espectro de

absorbância na faixa MID (1290 a 1400 cm^{-1}) e NIR (4000 a 6000 cm^{-1}), mostrado em LAURO (2006).

Para balizar as escolhas dos métodos de predição, há que se considerarem também as situações onde são observadas folgas no número de cetano quando o índice está especificado, conforme o exemplo da Figura 4.18. Dos doze pontos mostrados, onze atendem à especificação pelo índice de cetano (45), sendo observada uma folga de 1 a 3 pontos em relação à especificação pelo número de cetano (42).

A Figura 4.18 também evidencia o baixo coeficiente de correlação entre o número de cetano e o índice de cetano. No caso, o coeficiente é de 0,44, a diferença média é de 0,9 e o desvio padrão das diferenças é de 0,6. Para predição de mistura, podem ser feitos ajustes nos parâmetros do índice de cetano para melhorar a correlação com o número de cetano, embora não tenha boas perspectivas de melhoria devido à diversidade de petróleos processados e ao fato do número de cetano estar relacionado a características tanto físicas quanto químicas.

Para monitoração do número de cetano em tempo real, está consagrada a inferência através de dados de analisadores espectrais de raios infravermelhos (NIR ou MID), os quais contêm as respostas de absorbância às diversas frequências de raios infravermelhos incidentes (LAURO, 2006). Esta análise é realizada principalmente por analisadores em linha para prover *feedback* ao controle de formulação do produto final e representa uma economia de tempo em relação ao ensaio no motor de laboratório, método ASTM D 613. As informações dos espectros não se aplicam diretamente ao planejamento de *blending*, mesmo se os dados espectrais dos componentes estiverem todos disponíveis, pois ainda não foram desenvolvidas regras de mistura aplicáveis aos espectros dos componentes de óleo diesel, tal que possam ser preditas as absorbâncias da mistura. Uma linha de investigação para futuros estudos é a obtenção de informações relevantes contidas nos espectros dos componentes voltadas ao desenvolvimento de regras de mistura para predição das características do produto final.

No escopo do presente trabalho, chama-se “número de cetano melhorado” ao número de cetano dos hidrocarbonetos com aditivos. “número de cetano” é utilizado para designar a característica “natural” dos hidrocarbonetos. “número de cetano calculado” ou *NCC* é a estimativa do número de cetano a partir de outras variáveis. Por exemplo,

GUIBET & MARTIN (1987) apresentam vários tipos de correlações com outras propriedades, entre as quais: (1) °API e T_{50} (2) massa específica e T_{50} , (3) ponto de anilina e (4) ponto de anilina e °API.

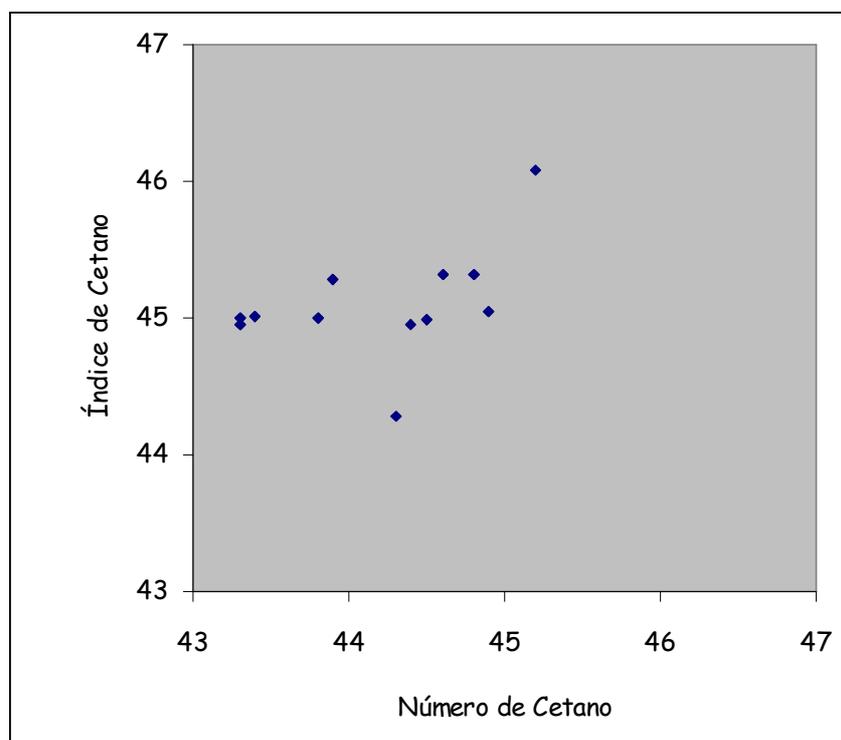


Figura 4.18 Exemplo de Folga no Número de Cetano

Na busca de uma correlação de fácil uso pelo sistema de otimização da REPLAN, foram testados vários ajustes com combinações destas variáveis e outras disponíveis, utilizando-se uma massa de dados com 350 amostras de óleo diesel sem melhorador de cetano, correspondentes ao período de agosto de 2006 a outubro de 2007.

Para estimar o número de cetano, montou-se a expressão de NCC_1 , que combina termos lineares e não-lineares das propriedades massa específica (ρ), várias temperaturas de destilação (T_{10}, T_{50}, T_{90}), ponto de entupimento (E) e ponto de anilina (A), conforme a equação (4.99). Os parâmetros obtidos com a minimização da soma dos quadrados dos desvios são apresentados na Tabela 4.8. A comparação dos 350 valores medidos e estimados é apresentada na Figura 4.19.

$$\begin{aligned}
NCC_1 = & a_I + a_{II} \times \rho / 1000 + a_{III} \times (\rho / 1000)^2 + a_{IV} \times T_{50} + \\
& + a_V \times (\log(T_{50}))^2 + a_{VI} \times A + a_{VII} \times \left(\frac{1000 \times A}{\rho} \right) + a_{VIII} \times T_{90} + \\
& + a_{IX} \times (\log(T_{90}))^2 + a_X \times \left(\frac{T_{90} - T_{10}}{80} \right) + a_{XI} \times (a_{XII})^E
\end{aligned}
\tag{4.99}$$

Pela Figura 4.20, observa-se que há uma tendência à centralização dos pontos. Isto é devido à repetibilidade de 1 ponto no método analítico para determinação do número de cetano, valor grande se comparado à faixa estreita dos dados de campo. Ou seja, na presença de muito ruído, a aproximação ao valor central faz reduzir a soma dos quadrados dos desvios. Este fato é confirmado na Tabela 4.9, com a comparação entre o desvio padrão do número de cetano e o desvio padrão do valor calculado NCC_1 .

Para evitar este “ajuste excessivo”, resolveu-se novamente o problema, porém com a restrição de que os desvios padrões sejam equivalentes, o que leva ao ajuste apresentado na Figura 4.21 e na Figura 4.22 .

Este novo ajuste resultou nos parâmetros e estatísticas apresentados, respectivamente, na Tabela 4.10 e na Tabela 4.11.

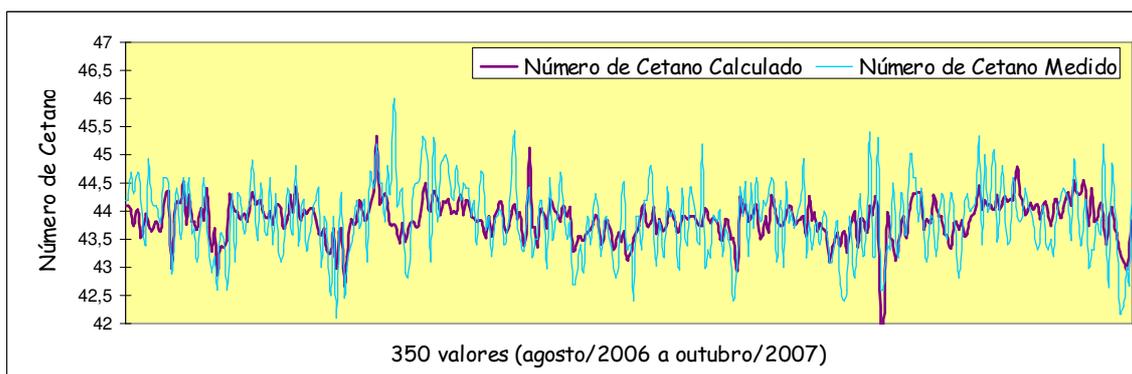


Figura 4.19 Melhor Ajuste com a Equação NCC_1 sem Restrições

Tabela 4.8 Parâmetros Ajustados para NCC_1 sem Restrições

α_I	α_{II}	α_{III}	α_{IV}	α_V	α_{VI}
474,217	-1745,9	781,467	-0,283	45,8212	3,20868
α_{VII}	α_{VIII}	α_{IX}	α_X	α_{XI}	α_{XII}
-2,6824	-0,3293	63,6695	-3,0158	0,1531	0,91611

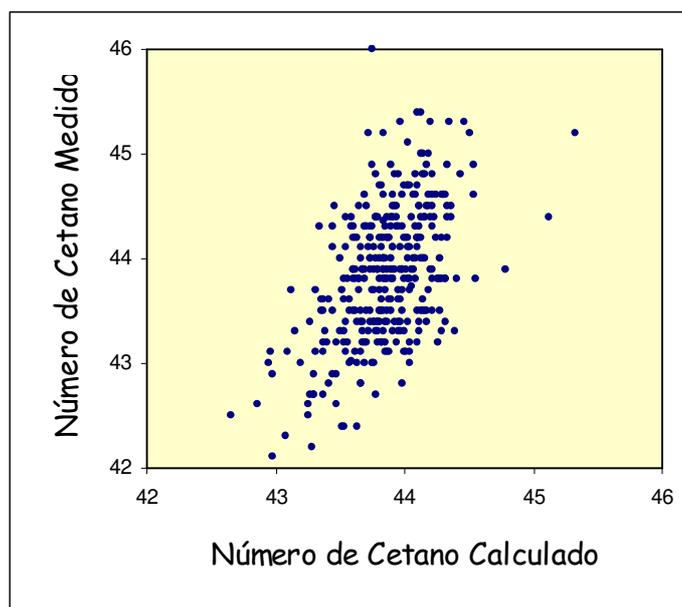


Figura 4.20 Ajuste de NCC_1 sem Restrições

Tabela 4.9 Estatísticas de NCC_1 (sem Restrições)

Média dos Desvios (NC-NCC)	2E-04
Desvio Padrão dos Desvios	0,553
Coefficiente de Correlação dos Desvios	0,532
Desvio de Probabilidade Acumulada = 10%	-0,709
Desvio de Probabilidade Acumulada = 90%	0,709
Desvio Padrão do Número de Cetano	0,653
Desvio Padrão do NCC_1	0,363

Tabela 4.10 Parâmetros Ajustados para NCC_1 com Restrições

α_I	α_{II}	α_{III}	α_{IV}	α_V	α_{VI}
473,44	-1746	780,871	-0,2078	42,6163	1,40115
α_{VII}	α_{VIII}	α_{IX}	α_X	α_{XI}	α_{XII}
-1,0752	-0,272	60,4966	-5,4371	0,36167	0,93691

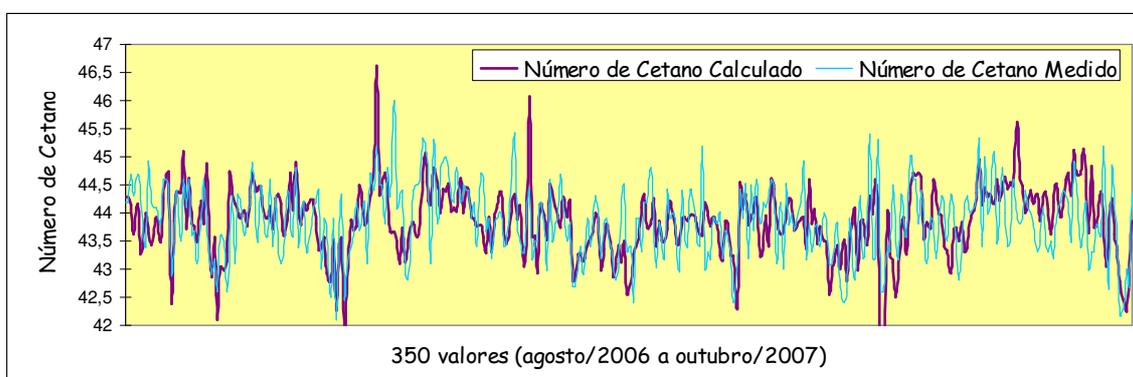


Figura 4.21 Melhor Ajuste com a Equação NCC_1 com Restrições

Foram feitas algumas simplificações sobre NCC_1 em relação ao número de variáveis envolvidas, para análise do impacto no desempenho da correlação. Observou-se que a retirada do ponto de entupimento não fez diferença na função objetivo e que a retirada do T_{90} e do $slop$, $\left(\frac{T_{90}-T_{10}}{80}\right)$, empobreceu significativamente a correlação, reduzindo o coeficiente de correlação de 0,53 para 0,44. Por outro lado, a retirada do ponto de anilina foi menos significativo, mas também empobreceu a correlação para 0,51.

Devido às características da massa de dados disponível, optou-se a seguir pelo teste das correlações lineares com a massa específica (ρ), os três temperaturas de destilação (T_{10} , T_{50} , T_{90}) e o ponto de anilina (A), conforme a estimativa NCC_2 da equação (4.100).

$$NCC_2 = a_{XIII} + a_{XIV} \times \rho / 1000 + a_{XV} \times T_{10} + a_{XVI} \times T_{50} + a_{XVII} \times T_{90} + a_{XVIII} \times A \quad (4.100)$$

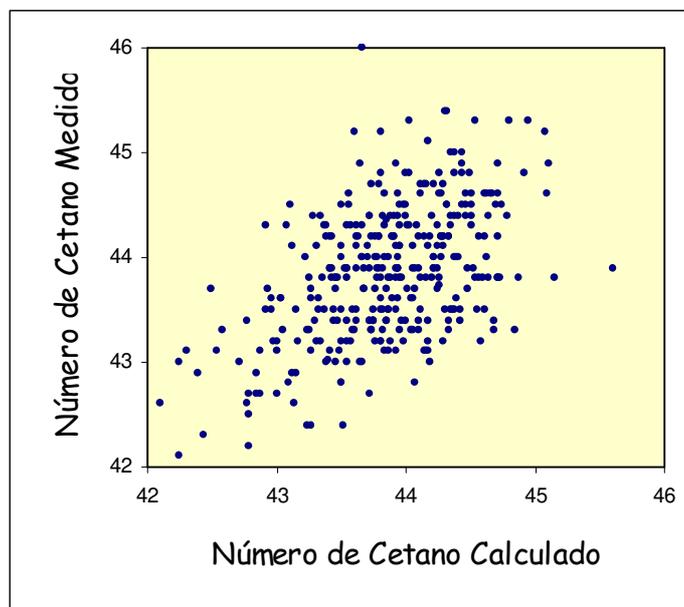


Figura 4.22 Ajuste de NCC_1 com Restrições

Tabela 4.11 Estatísticas de NCC_1 (com Restrições)

Média dos Desvios (NC-NCC)	0,0004
Desvio Padrão dos Desvios	0,6323
Coeficiente de Correlação dos Desvios	0,5314
Desvio de Probabilidade Acumulada = 10%	-0,81
Desvio de Probabilidade Acumulada = 90%	0,8107
Desvio Padrão do Número de Cetano	0,6531
Desvio Padrão do NCC_1	0,6531

Tabela 4.12 Parâmetros Ajustados para NCC_2 sem Restrições

a_{XIII}	a_{XIV}	a_{XV}	a_{XVI}	a_{XVII}	a_{XVIII}
228,155	-267,65	0,06268	0,0844	0,01074	0,08259

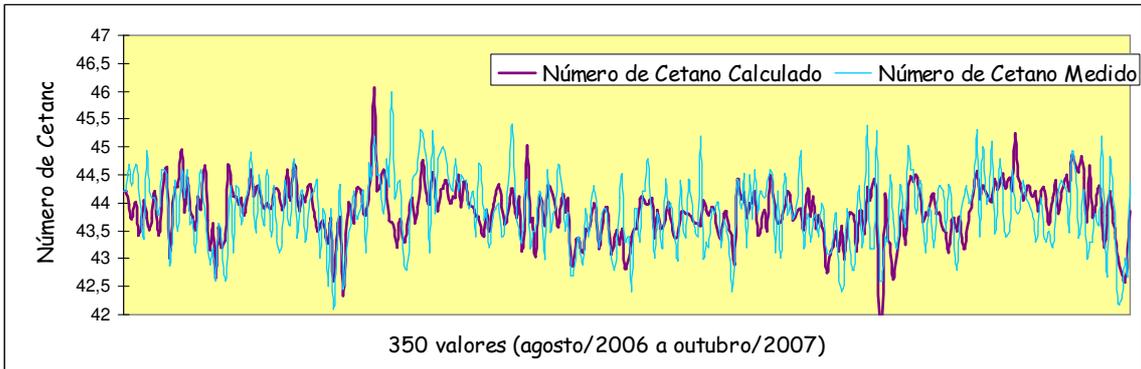


Figura 4.23 Melhor Ajuste com a Equação NCC_2 sem Restrições

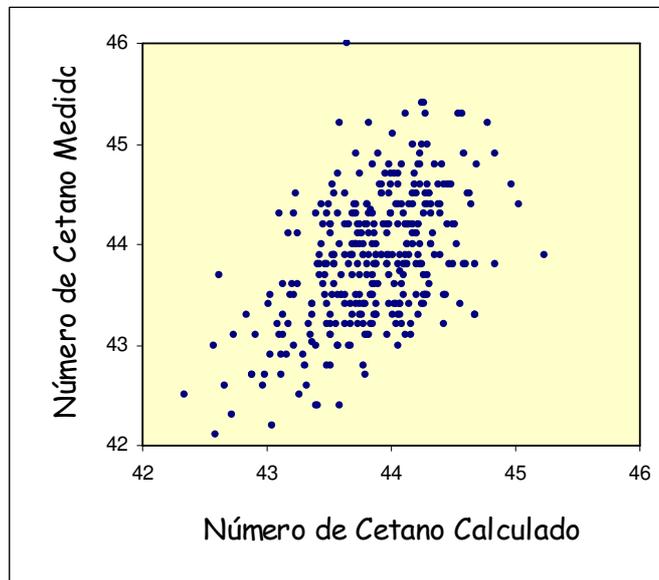


Figura 4.24 Ajuste de NCC_2 sem Restrições

Tabela 4.13 Estatísticas de NCC_2 (sem Restrições)

Média dos Desvios (NC-NCC)	0,0001
Desvio Padrão dos Desvios	0,5796
Coefficiente de Correlação dos Desvios	0,5221
Desvio de Probabilidade Acumulada = 10%	-0,743
Desvio de Probabilidade Acumulada = 90%	0,7429
Desvio Padrão do Número de Cetano	0,6531
Desvio Padrão do NCC_1	0,501

Tabela 4.14 Parâmetros Ajustados para NCC_2 com Restrições

α_{XIII}	α_{XIV}	α_{XV}	α_{XVI}	α_{XVII}	α_{XVIII}
253,745	-315,77	0,06847	0,11385	0,01682	0,14425

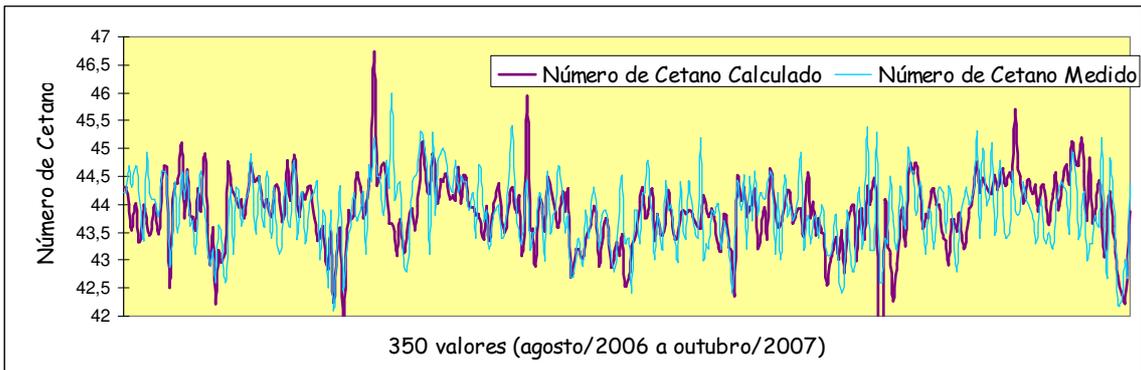


Figura 4.25 Melhor Ajuste com a Equação NCC_2 com Restrições

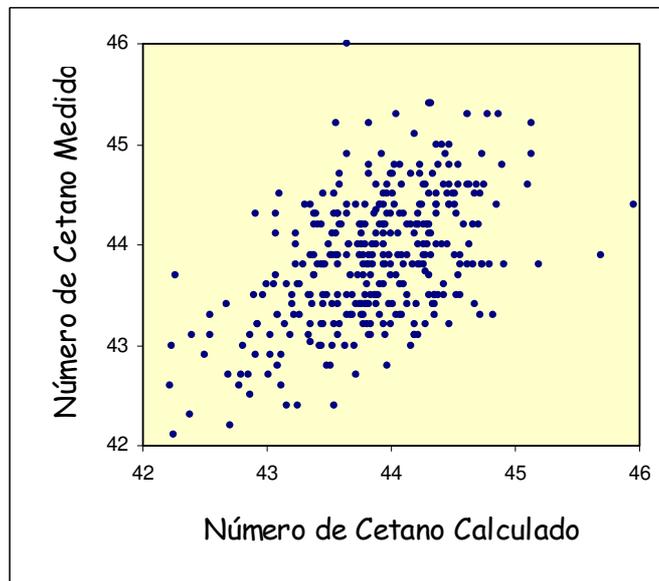


Figura 4.26 Ajuste de NCC_2 com Restrições

Tabela 4.15 Estatísticas de NCC_2 (com Restrições)

Média dos Desvios (NC-NCC)	6E-05
Desvio Padrão dos Desvios	0,6333
Coefficiente de Correlação dos Desvios	0,53
Desvio de Probabilidade Acumulada = 10%	-0,811
Desvio de Probabilidade Acumulada = 90%	0,8116
Desvio Padrão do Número de Cetano	0,6531
Desvio Padrão do NCC1	0,6531

O melhor ajuste sem restrições obtido para estas variáveis é mostrado na Figura 4.23 e na Figura 4.24. Os parâmetros são apresentados na Tabela 4.12.

As estatísticas deste ajuste, apresentados na Tabela 4.13, mostram uma piora do coeficiente de correlação comparativamente ao coeficiente de correlação de NCC_1 sem Restrições. Mostram também uma menor tendência à centralização, o que levanta a possibilidade de que os termos não lineares acrescentem informação mas também contribuam para o overfitting, conforme definido em PINHEIRO (1996).

Para solução desta dúvida, ajustou-se novamente, utilizando-se a mesma restrição anterior, ou seja, forçar o desvio padrão do cálculo ser equivalente ao desvio padrão do conjunto medido. Os resultados deste ajuste são mostrados na Figura 4.25, Figura 4.26, Tabela 4.14 e Tabela 4.15.

Comparando-se os ajustes de NCC_2 e NCC_1 com a restrição do desvio padrão, observa-se que o resultado é muito próximo, reforçando a hipótese de que os termos não lineares contribuem para a centralização. Isto nos faz indicar a utilização da correlação linear, pela menor complexidade da implementação.

Outra verificação efetuada foi a influência do desvio do cálculo da batelada anterior na estimativa da batelada seguinte, numa tentativa de se considerar alguma informação adicional que representasse a influência dos tipos de matéria-prima processados na época, já que a base de dados disponível estava ordenada por data.

Tabela 4.16 Parâmetros Ajustados para $NCC_{3,k}$ sem Restrições

α_{XIII}	α_{XIV}	α_{XV}	α_{XVI}	α_{XVII}	α_{XVIII}	α_{XIX}
160,998	-173,92	0,03649	0,05936	0,01007	0,06902	0,06393

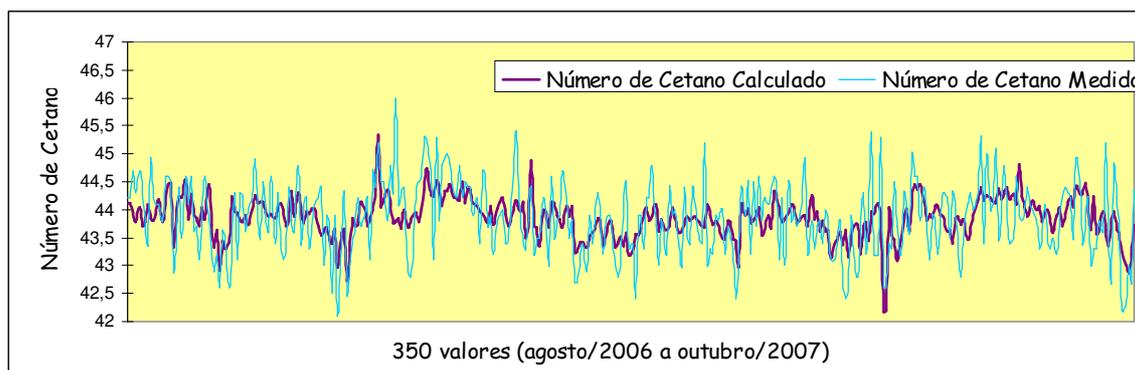


Figura 4.27 Melhor Ajuste com as Equações $NCC_{3,k}$ sem Restrições

Tabela 4.17 Estatísticas de $NCC_{3,k}$ (sem Restrições)

Média dos Desvios (NC-NCC)	-0,005
Desvio Padrão dos Desvios	0,5466
Coefficiente de Correlação dos Desvios	0,5474
Desvio de Probabilidade Acumulada = 10%	-0,706
Desvio de Probabilidade Acumulada = 90%	0,695
Desvio Padrão do Número de Cetano	0,6531
Desvio Padrão do NCC1	0,3626

Tabela 4.18 Parâmetros Ajustados para $NCC_{3,k}$ com Restrições

α_{XIII}	α_{XIV}	α_{XV}	α_{XVI}	α_{XVII}	α_{XVIII}	α_{XIX}
271,718	-338,2	0,07019	0,11492	0,02059	0,13165	0,05139

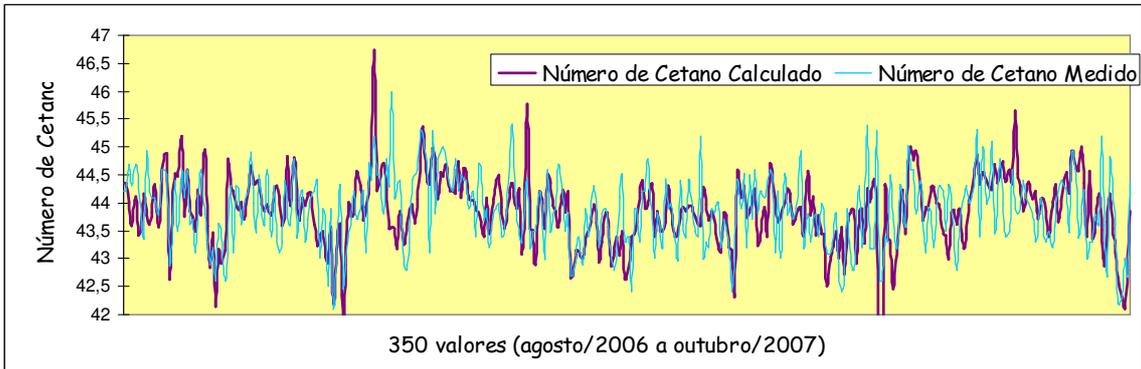


Figura 4.28 Melhor Ajuste com as Equações $NCC_{3,k}$ com Restrições

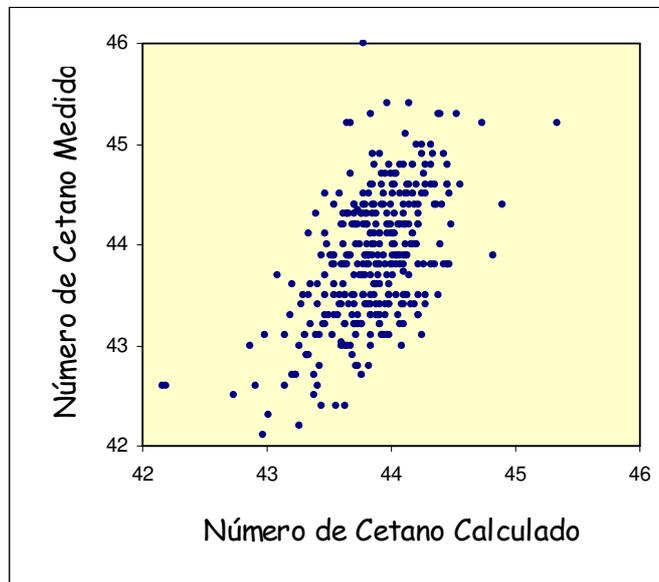


Figura 4.29 Ajuste de $NCC_{3,k}$ sem Restrições

Tabela 4.19 Estatísticas de $NCC_{3,k}$ (com Restrições)

Média dos Desvios (NC-NCC)	-0,007
Desvio Padrão dos Desvios	0,6243
Coefficiente de Correlação dos Desvios	0,5431
Desvio de Probabilidade Acumulada = 10%	-0,807
Desvio de Probabilidade Acumulada = 90%	0,7932
Desvio Padrão do Número de Cetano	0,6531
Desvio Padrão do NCC1	0,6531

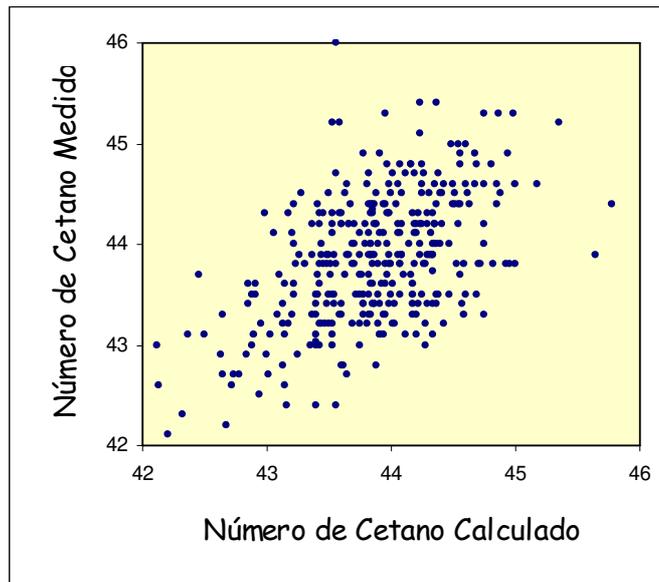


Figura 4.30 Ajuste de $NCC_{3,k}$ com Restrições

Foi então construída a equação (4.101), que adiciona à estimativa do instante k , $NCC_{3,k}$, um fator de correção fc_k calculado pelo desvio observado e pelo fator de correção utilizado na batelada anterior, conforme a equação (4.102).

$$NCC_{3,k} = a_{XIII} + a_{XIV} \times \rho_k / 1000 + a_{XV} \times T_{10,k} + a_{XVI} \times T_{50,k} + a_{XVII} \times T_{90,k} + a_{XVIII} \times A_k + fc_k \quad (4.101)$$

$$fc_k = a_{XVIX} \times (NC_{k-1} - NCC_{3,k-1}) + (1 - a_{XVIX}) \times fc_{k-1} \quad (4.102)$$

Os resultados do ajuste, para a situação irrestrita, estão mostrados na Figura 4.27, Figura 4.29, Tabela 4.16 e Tabela 4.17, sem a restrição dos desvios padrões equivalentes. Para a situação onde se impõe a equivalência do desvio padrão entre os conjuntos medido e estimado, os resultados estão mostrados na Figura 4.28, Figura 4.30, Tabela 4.18 e Tabela 4.19. Uma comparação entre o desempenho de $NCC_{3,k}$ e NCC_1 mostra um resultado ligeiramente melhor para $NCC_{3,k}$, nas duas avaliações, com e sem restrição de equivalência do desvio padrão. Na utilização da correlação, seria possível escolher, no dia-a-dia, entre não utilizar o fator de correção, quando há troca significativa de elenco de petróleo ou

modo de operação das unidades de processos, ou prosseguir com o cálculo dos fatores acumulados, caso seja uma continuidade da campanha ou campanhas similares.

Tabela 4.20 Validações de NCC_2

	Caso (1)		Caso (2)		Caso (3)		Caso (4)	
	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª
Média dos Desvios	4E-05	-0,146	0,0001	-0,089	0,0942	3E-05	-0,023	3E-05
Desvio Padrão dos Desvios	0,5373	0,5774	0,6061	0,7034	0,5834	0,5476	0,6603	0,6311
Coef. de Correlação	0,5719	0,4602	0,5717	0,4611	0,4625	0,5095	0,4857	0,5084
Desvio c/ Probab. Acum. 0,1	-0,689	-0,886	-0,777	-0,99	-0,654	-0,702	-0,869	-0,809
Desvio c/ Probab. Acum. 0,9	0,6886	0,5944	0,7769	0,8129	0,8418	0,7018	0,8232	0,8088
Desvio Padrão do NC	0,6549	0,6364	0,6549	0,6364	0,6549	0,6364	0,6549	0,6364
Desvio Padrão do NCC_2	0,3796	0,4119	0,6549	0,7128	0,3594	0,3248	0,6471	0,6364
α_{XIII}	162,6		252,34			122,17		225,67
α_{XIV}	-184,7		-323,3			-121,3		-272,4
α_{XV}	0,0359		0,0628			0,0323		0,0686
α_{XVI}	0,0866		0,15			0,0276		0,0673
α_{XVII}	0,0125		0,0221			0,0055		0,0125
α_{XVIII}	0,0563		0,0935			0,1512		0,2333
α_{XIX}	0		0			0		0

Tabela 4.21 Validações de $NCC_{3,k}$

	Caso (5)		Caso (6)		Caso (7)		Caso (8)	
	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª
Média dos Desvios	-0,009	-0,066	-0,013	-0,037	0,0942	3E-05	-0,023	3E-05
Desvio Padrão dos Desvios	0,5261	0,5745	0,6022	0,6899	0,5834	0,5476	0,6603	0,6311
Coef. de Correlação	0,5961	0,4611	0,5773	0,4702	0,4625	0,5095	0,4857	0,5084
Desvio c/ Probab. Acum. 0,1	-0,683	-0,802	-0,784	-0,921	-0,654	-0,702	-0,869	-0,809
Desvio c/ Probab. Acum. 0,9	0,6652	0,6706	0,7591	0,8472	0,8418	0,7018	0,8232	0,8088
Desvio Padrão do NC	0,6549	0,6364	0,6549	0,6364	0,6549	0,6364	0,6549	0,6364
Desvio Padrão do NCC_3	0,3736	0,3992	0,6549	0,6999	0,3594	0,3248	0,6471	0,6364
α_{XIII}	171,51		264,21			122,17		225,67
α_{XIV}	-191,5		-336,4			-121,3		-272,4
α_{XV}	0,0341		0,0623			0,0323		0,0686
α_{XVI}	0,0869		0,155			0,0276		0,0673
α_{XVII}	0,0057		0,0161			0,0055		0,0125
α_{XVIII}	0,0529		0,0973			0,1512		0,2333
α_{XIX}	0,0771		0,0473			0		0

Tabela 4.22 Validações de NCC_2 e $NCC_{3,k}$ no Caso Restrito

	Caso (2)		Caso (4)		Caso (6)	
	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª
Média dos Desvios	0,0001	-0,089	-0,023	3E-05	-0,013	-0,037
Desvio Padrão dos Desvios	0,6061	0,7034	0,6603	0,6311	0,6022	0,6899
Coef. de Correlação	0,5717	0,4611	0,4857	0,5084	0,5773	0,4702
Desvio c/ Probab. Acum. 0,1	-0,777	-0,99	-0,869	-0,809	-0,784	-0,921
Desvio c/ Probab. Acum. 0,9	0,7769	0,8129	0,8232	0,8088	0,7591	0,8472
Desvio Padrão do NC	0,6549	0,6364	0,6549	0,6364	0,6549	0,6364
Desvio Padrão do NCC	0,6549	0,7128	0,6471	0,6364	0,6549	0,6999
α_{XIII}	252,34			225,67	264,21	
α_{XIV}	-323,3			-272,4	-336,4	
α_{XV}	0,0628			0,0686	0,0623	
α_{XVI}	0,15			0,0673	0,155	
α_{XVII}	0,0221			0,0125	0,0161	
α_{XVIII}	0,0935			0,2333	0,0973	
α_{XIX}	0			0	0,0473	

Apesar do aparente melhor resultado de $NCC_{3,k}$, uma comparação das validações de NCC_2 e $NCC_{3,k}$ mostraram avaliações ora favoráveis a NCC_2 , ora favoráveis a $NCC_{3,k}$, bem como algumas avaliações que não apontam diferença significativa.

Para fazer as validações, o grupo de 350 análises foi dividido em duas partes e 8 casos foram ajustados:

- (1) NCC_2 ajustado no modo irrestrito para a 1ª metade e avaliado para a 2ª metade;
- (2) NCC_2 ajustado no modo restrito para a 1ª metade e avaliado para a 2ª metade;
- (3) NCC_2 ajustado no modo irrestrito para a 2ª metade e avaliado para a 1ª metade;
- (4) NCC_2 ajustado no modo restrito para a 2ª metade e avaliado para a 1ª metade;
- (5) $NCC_{3,k}$ ajustado no modo irrestrito para a 1ª metade e avaliado para a 2ª metade;
- (6) $NCC_{3,k}$ ajustado no modo restrito para a 1ª metade e avaliado para a 2ª metade;
- (7) $NCC_{3,k}$ ajustado no modo irrestrito para a 2ª metade e avaliado para a 1ª metade;

(8) $NCC_{3,k}$ ajustado no modo restrito para a 2ª metade e avaliado para a 1ª metade.

A Tabela 4.20 mostra as validações para NCC_2 e a Tabela 4.21 mostra as validações de $NCC_{3,k}$. Nestas tabelas, as colunas com os parâmetros representam os conjuntos de dados (1ª ou 2ª metade) que foram utilizados nas correlações. As estatísticas de validação são apresentadas nas colunas onde os valores dos parâmetros estão em branco.

O valor ajustado do parâmetro a_{xvix} para os casos (7) e (8) foi nulo. Isto significa que não foi encontrada nenhuma melhoria na utilização de $NCC_{3,k}$ para estes cenários e os resultados são idênticos aos resultados dos casos (3) e (4) das avaliações de NCC_2 .

Tendo em vista a faixa de repetibilidade do método, 0,85 a 0,90, para a faixa de número de cetano presente na massa de dados, a validação dos ajustes pode ser considerada satisfatória. Observou-se, como previsto, que o cuidado tomado nos casos (2), (4), (6) e (8), de não centralizar as correlações com a restrição de desvio padrão equivalente (modos restritos), não confere melhorias para predição do número de cetano nesta mesma faixa. Há apenas uma possibilidade de que a adoção deste cuidado melhore a qualidade das extrapolações.

Como a faixa de maior interesse para otimização, 42 a 43, é uma faixa de extrapolação, indica-se o uso dos ajustes com a restrição do desvio padrão equivalente. Estes casos foram apresentados novamente na Tabela 4.22, onde uma análise comparativa mostra soluções próximas, com uma pequena vantagem do caso (6) para o coeficiente de correlação médio.

Para a continuidade deste trabalho, foi escolhida, correspondente ao caso (6), a predição por $NCC_{3,k}$ e ajuste com restrição de equivalência dos desvios padrões, mostrada anteriormente na Figura 4.28, Figura 4.30, Tabela 4.18 e Tabela 4.19.

Caso seja necessária uma equação conservativa, o ajuste pode ser feito adicionando-se uma restrição ao desvio relativo a uma probabilidade acumulada requerida, tal como os 10% adotados no exemplo mostrado na Figura 4.31, Figura 4.32 e Tabela 4.23.

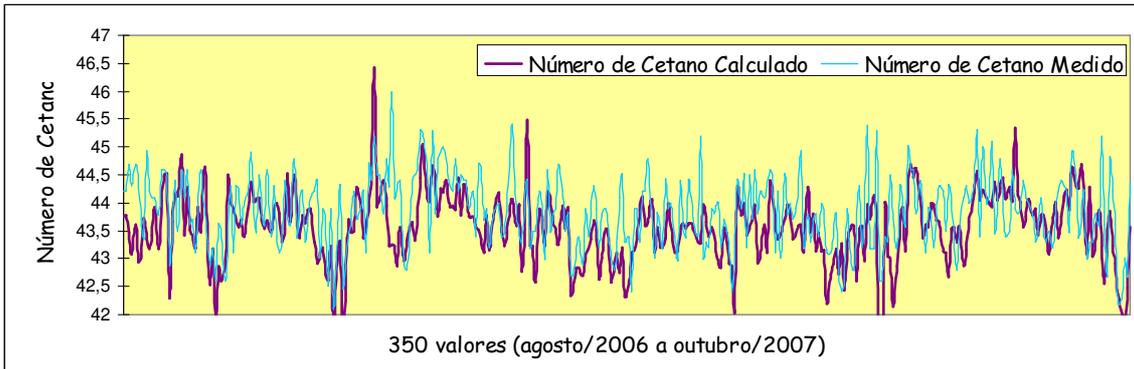


Figura 4.31 Ajuste Conservativo para $NCC_{3,k}$ com Restrições

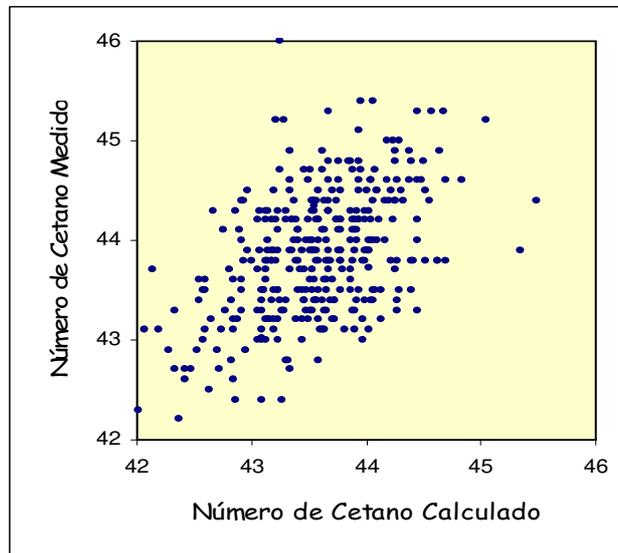


Figura 4.32 Ajuste Conservativo

Com relação à estimativa do número de cetano melhorado, foi escolhida uma correlação na forma da equação (4.103), onde NCM é o número de cetano melhorado, NC é o número de cetano, $C_{fp,M}/\rho_M$ é a concentração, expressa em partes por milhão (volumétrica):

$$NCM_{fp} = NC_{fp} + a_{xx} NC_{fp}^{a_{xxi}} \rho_{fp}^{a_{xxii}} \left(C_{fp,M} / \rho_M \right)^{a_{xxiii}} \quad (4.103)$$

Tabela 4.23 Ajuste Conservativo

Coeficiente de Correlação dos Desvios	0,5372
Desvio de Probabilidade Acumulada = 10%	-0,5
Desvio de Probabilidade Acumulada = 90%	1,1083
Desvio Padrão do Número de Cetano	0,6531
Desvio Padrão do NCC1	0,6531
a_{XIII}	271,11
a_{XIV}	-338,2
a_{XV}	0,0707
a_{XVI}	0,115
a_{XVII}	0,0203
a_{XVIII}	0,1319
a_{XIX}	0,0513

4.6 Método Direto Linear por Partes Modificado – MDM

Com a perspectiva de se obter estimativas para o número de cetano considerando um maior número de variáveis, inclusive alguns pontos da curva de destilação, é necessário o investimento na melhoria das regras de mistura para todas as variáveis auxiliares.

No Item 4.5, derivou-se uma correlação de número de cetano que utiliza o T_{10} e o T_{90} . Estimá-los através da regra de mistura convencional, MPEV, seria um retorno ao problema de utilização da curva de destilação completa.

Por outro lado, o método direto linear por partes, MDLPP, teve um resultado aderente ao método experimental, sem tendência, numa faixa central que compreende as quatro temperaturas fixas onde são avaliados os percentuais recuperados. O volume percentual recuperado em 245°C deverá ser de, no máximo, 50% e em 310°C, no mínimo de 50%. O mínimo de recuperados a 360°C, no óleo diesel metropolitano e o mínimo de recuperados a 370°C, no óleo diesel interior, deverá ser 85%.

Para comparação direta com as especificações de destilação, a anotação e cálculo de mistura dos quatro valores de volume recuperado atende. Porém, para utilização na correlação do número de cetano, que foi obtida através dos valores das temperaturas

relativas a percentuais recuperados fixos (T_{10} , T_{50} e T_{90} , no caso do número de cetano), são necessárias considerações adicionais.

Retornando aos mesmos experimentos de mistura apresentados no Item 4.4.1, a obtenção dos T_{10} e T_{90} pode ser feita por interpolação ou extrapolação a partir dos valores recuperados, numa faixa conveniente, por exemplo, um desvio padrão para mais e para menos em relação à temperatura média de cada propriedade, T_{10} e T_{90} .

No caso do T_{10} , 195°C, é bem próximo à temperatura média, e 185°C e 205°C são distantes da média cerca de um desvio padrão. Para a avaliação do T_{90} , as temperaturas 360°C e 370°C, cujos percentuais recuperados já são considerados no MDLPP, estão suficientemente próximas, bastando adicionar as avaliações para uma temperatura superior às demais, para o que foi escolhida a temperatura de 380°C.

Porém, para as novas temperaturas utilizadas na interpolação do T_{10} (185°C, 195°C e 205°C), apesar de estarem dentro da faixa de reprodutibilidade do método ASTM D86, conforme mostrado Figura 4.17, observou-se um desvio persistente entre a predição dos recuperados pelo método MDLPP e os valores experimentais. Isto é mostrado na Figura 4.33, a qual contempla todas as misturas do experimento.

Apesar do grande desvio, a curva MDLPP mostrou um comportamento razoavelmente previsível na região destas três temperaturas, demonstrado pela boa aproximação alcançada com uma transformação não-linear, mostrada na Figura 4.34, a qual tem um desvio máximo de 2 pontos percentuais nos recuperados.

Chamou-se de MDM, método direto modificado, a aplicação do método MDLPP para predição dos valores da mistura seguido do ajuste não linear para obtenção da predição final, na forma da equação (4.104).

$$T_{RC,MDM} = T_{RC,MDLPP} - a_{XXIV} + \frac{a_{XXIV} \times 245}{T_{RC,MDLPP}}, T \leq 245^{\circ}C \quad (4.104)$$

Com o objetivo de ampliar a cobertura da correção para a faixa T_{05} a T_{90} , onde há grande interesse de melhoria das correlações de mistura, observaram-se as predições nesta faixa para os 19 experimentos pelo método MDLPP, mostrado na Figura 4.35.

Além do desvio na estimativa das temperaturas iniciais da curva, nota-se também um desvio na parte final, para o que foi aplicada uma correção, conforme a equação (4.105).

$$T_{RC,MDM} = T_{RC,MDLPP} + a_{XXV} - \frac{a_{XXV} \times 370}{T_{RC,MDLPP}}, T_{RC,MDLPP} \geq 370^{\circ}C \quad (4.105)$$

Para as temperaturas intermediárias, o valor predito pelo Método MDLPP tem um ajuste adequado. Tomam-se estes valores sem correção para o método MDM, mostrado na equação (4.106), completando-se, assim, a curva de destilação.

$$T_{RC,MDM} = T_{RC,MDLPP}, 245^{\circ}C \leq T \leq 370^{\circ}C \quad (4.106)$$

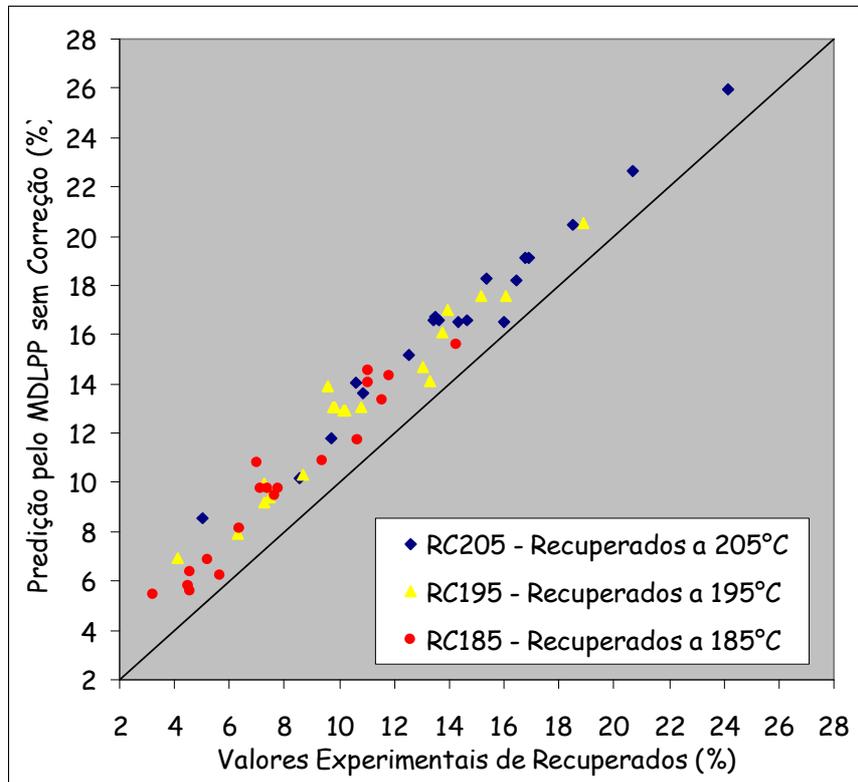


Figura 4.33 Comparação dos Valores Experimentais com o Método MDLPP

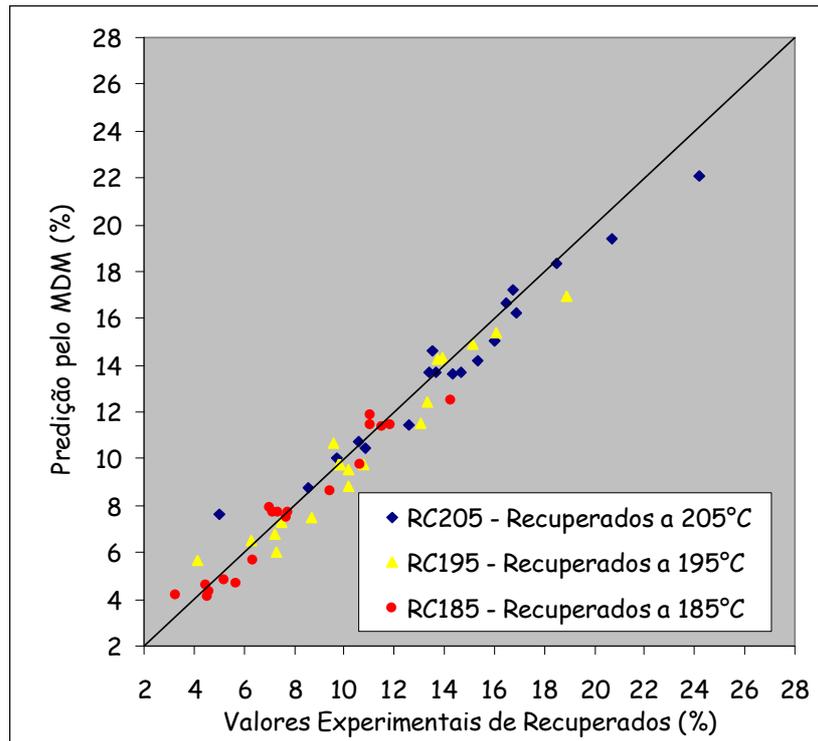


Figura 4.34 Comparação dos Valores Experimentais com o Método MLDPP Corrigido

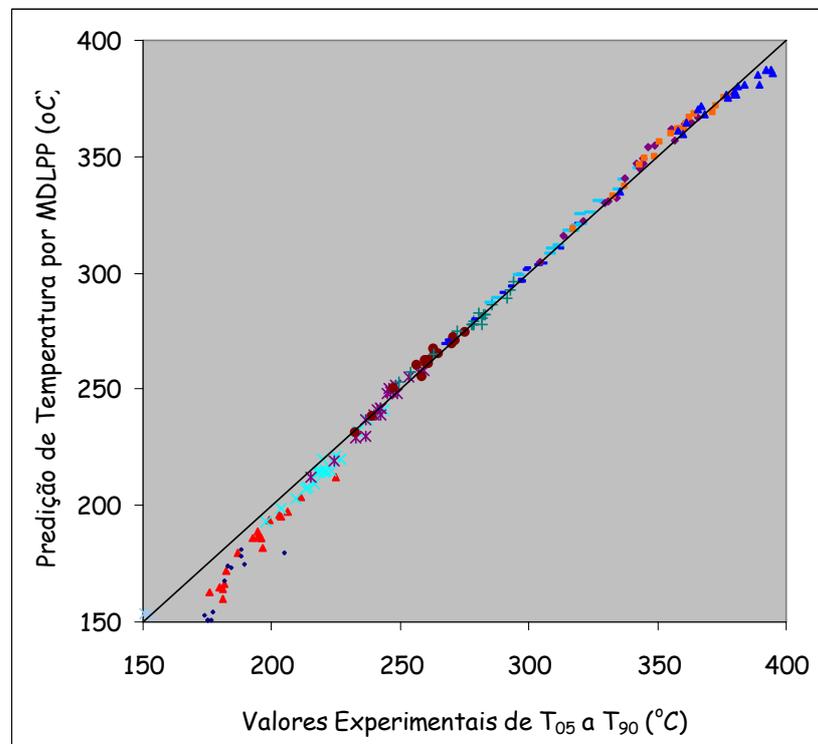


Figura 4.35 Desempenho da Curva MDLPP de T₀₅ a T₉₀

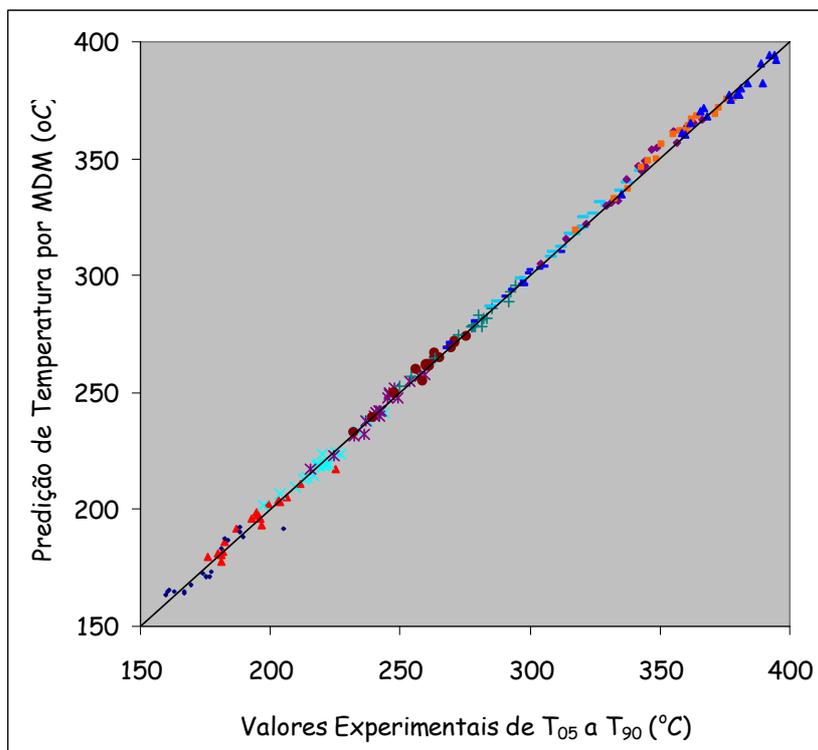


Figura 4.36 Comparação do MDM com Valores Experimentais de T_{05} a T_{90}

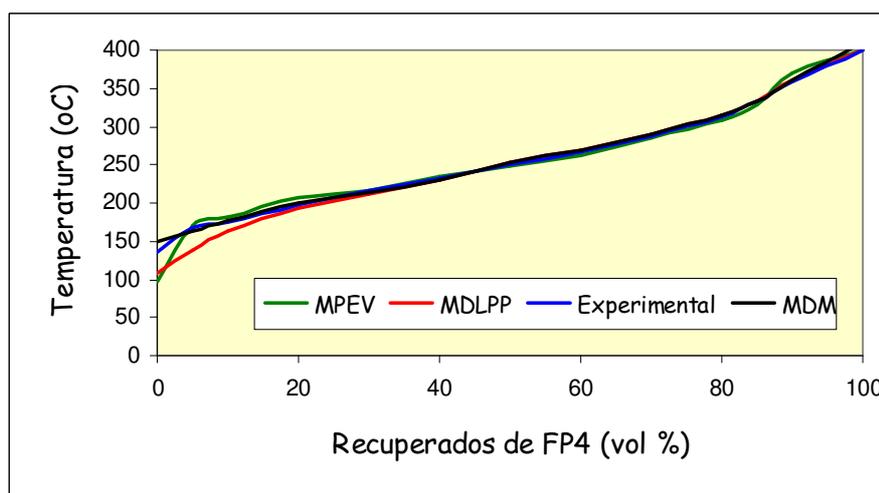


Figura 4.37 Exemplo de Curva de Destilação Predita com MPEV, MDLPP e MDM

A Figura 4.36 mostra o resultado da aplicação das correções das temperaturas T_{RC} na faixa até RC_{245} e após RC_{370} . A comparação de todos os pontos preditos pelo MDM com os dados experimentais, na faixa de T_{05} a T_{90} , apresentou um coeficiente de correlação 0,98.

A Figura 4.37 mostra um exemplo de curva de destilação calculada pelos métodos MPEV, MDLPP, MDM, juntamente com a curva Experimental.

4.7 Conclusão do Capítulo

Neste Capítulo, foi feito o equacionamento básico do processo de mistura de componentes intermediários para obtenção do óleo diesel final, o qual constitui uma parte importante de um modelo de otimização.

A melhoria de uma regra de mistura, que pode resultar em ganhos econômicos expressivos, depende da disponibilidade de dados de boa qualidade e numa faixa adequada. Foi feito um experimento para melhoria da predição da curva de destilação, utilizando-se a técnica de planejamento fracionário, com a preparação de 19 misturas de 11 componentes. Este experimento, embora seja uma massa de dados relativamente pequena, comprovou que se pode ter confiança nas práticas regras lineares do método direto linear por partes, MDLPP, e proporcionou uma melhoria relevante do resultado geral das regras de mistura da curva de destilação, através da correção proposta pelo método direto modificado MDM.

De outro lado, uma grande quantidade de dados foi utilizada para derivar uma correlação para o número de cetano puro através de outras propriedades. Foram testados exaustivamente vários tipos de combinações e transformações não-lineares. No entanto, devido à pequena faixa dos valores medidos em comparação com a incerteza do método, as não-linearidades introduzidas apenas aproximaram o resultado da média, num processo de *overfitting*. Optou-se então por uma correlação linear com três pontos da curva de destilação, a massa específica e o ponto de anilina.

Foram apresentadas as equações de mistura escolhidas para utilização no restante do trabalho, como a da massa específica, do ponto de fulgor, do ponto de entupimento, da viscosidade, do teor de enxofre, do ponto de anilina e do número de cetano aditivado.

Capítulo 5

5 Modelo Operacional

Este capítulo tem como objetivo apresentar os modelos operacionais de processo e logística da produção de óleo diesel da REPLAN, utilizados para planejamento diário da produção do combustível.

São apresentados alguns exemplos de competidores, para facilitar o entendimento e subsidiar futuros trabalhos.

É apresentada uma aplicação de planejamento fatorial fracionário para obtenção de modelos simplificados da mudança de qualidade das frações de diesel através dos hidrotratamentos.

5.1 Competidores e Variáveis de Processos

No escopo do presente trabalho, definem-se competidores do óleo diesel os possíveis destinos finais concorrentes para as frações ou faixas de hidrocarbonetos adequados a participarem da composição de um ou outro produto, dependendo das especificações de produtos vigentes, do sistema produtivo instalado, das características da matéria-prima e das situações da refinaria em relação a processos, mercados, estoques, etc.

A denominação “destino final” é atribuída aqui à corrente cujo preço ou valor marginal esteja bem estabelecido por modelos de hierarquia superior ou cujos custos de oportunidade aplicáveis à competição sejam conhecidos. Por exemplo: o óleo diesel interior compete com o querosene de aviação (QAV) pela faixa total do querosene, ou seja, caso

seja conveniente, a corrente de querosene pode ser desviada para óleo diesel, em proporções adequadas ao atendimento às especificações do produto final.

Outro exemplo de competição é a definição do fracionamento do diesel pesado em relação às frações mais pesadas, as quais têm possibilidade de serem retiradas no resíduo atmosférico (RAT), retiradas laterais da torre atmosférica, conforme mostrado na Figura 5.1. A qualidade da carga e as variáveis operacionais - pressões, temperaturas e vazões – definem o grau do fracionamento e o ponto de corte entre as duas correntes. Estas duas variáveis decidem as quantidades de cada componente da carga (numa faixa de destilação adequada) que terão como destino cada uma das retiradas. O RAT é por sua vez fracionado na torre a vácuo, gerando gasóleo e resíduo de vácuo (RV). Diz-se, então, que os competidores são os destinos finais, neste caso, óleo diesel e gasóleo.

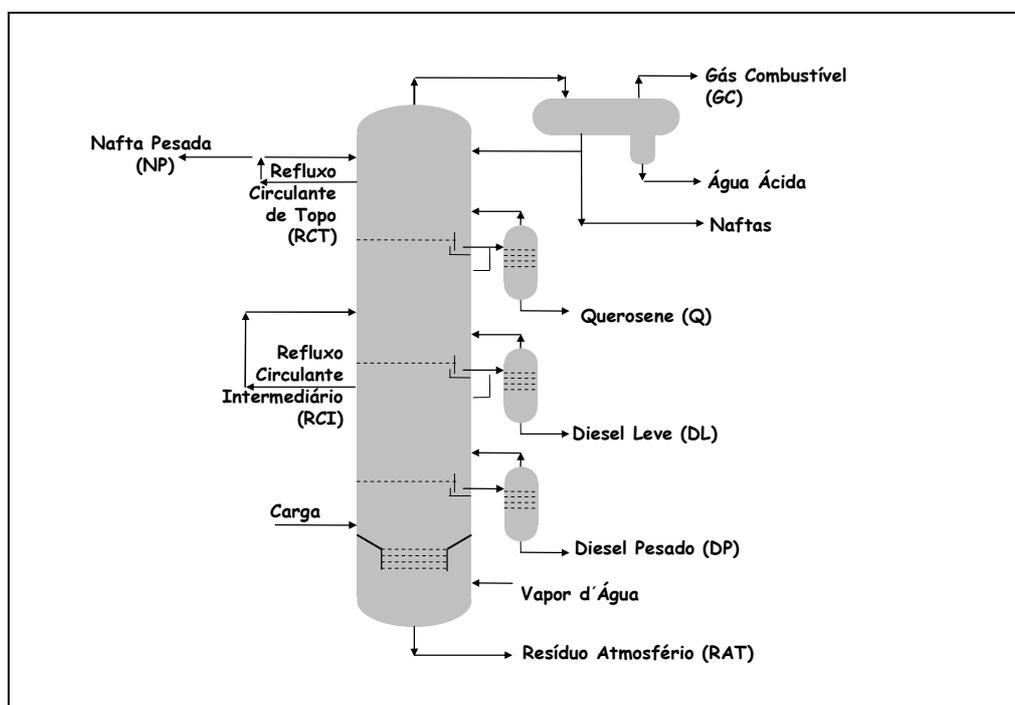


Figura 5.1 Entradas e Saídas de uma Torre Atmosférica

Embora a competição seja estabelecida e decidida desde os modelos de otimização para planejamento e programação de produção, as incertezas da matéria-prima e do comportamento dos processos recomendam que se verifiquem novamente os pontos ótimos dos competidores em outros níveis e horizontes de decisão locais. O mapeamento das

competições relevantes define as possíveis oportunidades de otimização através de modelos matemáticos e/ou procedimentos de otimização.

Definem-se aqui três tipos de competição:

- a competição interna às unidades de processos, definidas através das variáveis de processos de reação e separação, mapeadas no problema de otimização;
- a competição externa ou destino concorrente, caracterizada topologicamente por um divisor de fluxo fixo;
- a competição externa, caracterizada por divisor de fluxo variável cuja quantidade, entre os limites mínimo e máximo, será determinada pelo programa otimizador.

Para utilização no planejamento diário de *blending* de óleo diesel, entraram na modelagem alguns competidores que preenchem os seguintes requisitos:

1. a oportunidade: competição cuja definição faz grande diferença na rentabilidade da refinaria;
2. a necessidade: competição cuja definição influencia decisivamente na qualidade requerida pelo produto ou na quantidade requerida pelo mercado;
3. a simplicidade: competição cujos resultados não causem ruptura no planejamento e programação de produção, que são os níveis superiores.

Naturalmente, existem muitas competições em qualquer refinaria. O incentivo de implantá-las num programa de otimização depende das precisões dos modelos superiores, da dinâmica e flexibilidade da programação de produção e principalmente, do valor que esta implementação pode agregar ao sistema produtivo.

A sistemática de identificação de oportunidades, apresentada no Item 3.1.5, pode gerar uma carteira de implementações, no caso, de competidores, organizados segundo critérios como simplicidade ou lucro, por exemplo, ou utilizando-se técnicas de árvores de decisões descritas por VAIDYA & KUMAR (2006).

Os competidores priorizados para implementação no otimizador diário do óleo diesel na REPLAN, foram os seguintes:

- competição interna: fracionamento e corte do diesel pesado em relação ao RAT, nas duas unidades de destilação (competição óleo diesel x gasóleo);

- competição externa fixa: querosene destinado à produção de querosene de aviação, QAV, ao invés de óleo diesel (competição óleo diesel x QAV);
- competição externa variável: OLR de duas unidades de FCC, nafta pesada de coque e gásóleo leve de coque de duas UCR, destinados a diluente de óleo combustível (OC) ou destinados a carga de HDT (competição óleo diesel x OC);

Como os competidores apresentados neste trabalho não constituem uma listagem final, os itens 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3 apresentam uma breve exploração dos processos de destilação, craqueamento catalítico e coqueamento retardado, com objetivo de exemplificar as análises envolvidas na definição de possíveis competidores.

5.1.1 Destilação Atmosférica e a Vácuo

Na unidade de destilação, os competidores do óleo diesel são: gasolina e nafta petroquímica, competindo pelas frações mais leves; querosene de aviação, querosene para interface de transferência por oleoduto, querosene diluente e querosene combustível, competindo pelas faixas intermediárias; gásóleo, competindo pelas frações mais pesadas do óleo diesel. Além disso, podemos considerar que as duas especificações de óleo diesel competem entre si pelas frações disponíveis.

A competição do diesel pesado versus gásóleo foi calculada por simulações no HYSYS, tendo resultado no aumento de 1% de volume de produção a cada 1°C de aumento na propriedade T_{80} ASTM D86.

Competição pelas Frações mais Leves da Nafta Pesada

A seguir é apresentado um estudo sobre a competição pelas frações mais leves da nafta pesada, ainda não representada no nível de otimização diária.

A nafta pesada para óleo diesel produzida nas destilações é uma mistura de naftas de diversas procedências. No exemplo da Figura 2.6, as correntes que compõem esta mistura são o refluxo circulante de topo (RCT) e a retirada de fundo da fracionadora de naftas.

Nafta petroquímica e gasolina competem com o óleo diesel por frações pesadas da nafta leve e frações leves da nafta pesada. A incorporação de leves à retirada de fundo da

fracionadora de naftas é definida pelos dois graus de liberdade desta torre: refluxo de topo e refeedor de fundo.

A análise da competição parte da seguinte pergunta: pode-se melhorar o lucro (L), com incorporação de frações leves no óleo diesel (DIE) que, de outro modo, iriam para um produto de menor lucro e mercado, como a gasolina ($GASO$), por exemplo, sem afetar a especificação do produto final nem as demais restrições do sistema?

Por simplificação, considere-se que um pequeno acréscimo de vazão de nafta pesada ($NP1$) retirada no fundo da fracionadora de naftas tenha influência significativa em apenas uma das propriedades do óleo diesel, o ponto de fulgor, F_{DIE} , e que, no ponto de operação atual, esta propriedade tenha uma folga ΔF_{max} em relação à especificação de fulgor $F_{min_{DIE}}$.

Sejam ainda:

q_{NP1} , a vazão de nafta pesada;

F_{NP1} , o ponto de fulgor da nafta pesada;

q_c , a vazão de cada componente c ;

Q_c , as características de cada componente c , incluindo o ponto de fulgor;

Γ_{DIE} , o preço do óleo diesel, em R\$/ m³;

Γ_{GASO} , o preço da gasolina, em R\$/ m³;

ΔL , o lucro adicional obtido com a mudança de destino de frações mais leves da nafta pesada, em R\$/dia;

Δq_{NP1} , a vazão adicional de nafta pesada, em m³/dia;

ΔF_{DIE} , a influência no ponto de fulgor do óleo diesel devido ao acréscimo de vazão de nafta pesada e a modificação no ponto de fulgor da mesma;

ΔF_{NP1} , a modificação no ponto de fulgor da nafta pesada.

O lucro adicional é fornecido pelo acréscimo de vazão de nafta pesada multiplicado pela diferença de preços entre o óleo diesel e a gasolina:

$$\Delta L = \Delta q_{NP1} \times (\Gamma_{DIE} - \Gamma_{GASO}) \quad (5.1)$$

O limite de modificação no ponto de fulgor do óleo diesel é dado pela expressão:

$$\Delta F_{DIE} \leq \Delta F \max_{DIE} = (F_{DIE} - F \min_{DIE}) \quad (5.2)$$

A influência no ponto de fulgor do óleo diesel devido ao acréscimo de vazão de nafta pesada e a modificação no ponto de fulgor da mesma são dadas pelas equações de mistura do Item 4.3.3, ou num formato genérico:

$$\Delta F_{DIE} = rm(q_c, F_c, \Delta q_{NP1}, \Delta F_{NP1}) \quad (5.3)$$

Do lado do processo, o acréscimo de vazão da nafta pesada e a modificação no seu ponto de fulgor dependem das modificações nos graus de liberdade de otimização da fracionadora de nafta. Caso haja uma camada de controle supervisório, as variáveis de decisão do problema de otimização podem ser as variáveis controladas do controlador multivariável. Na ausência desta camada, as variáveis de decisão podem ser diretamente as variáveis manipuladas.

No caso da fracionadora de nafta, pode ser definido um controlador multivariável, com duas variáveis manipuladas e duas variáveis controladas, por exemplo:

Variáveis manipuladas:

q_v , vazão de vapor do refeedor de fundo;

q_r , vazão de reciclo de topo;

Variáveis controladas:

RR , a razão de reciclo;

T_5 , a inferência da temperatura onde são recuperados 5% da nafta pesada, no método ASTM D86.

Os efeitos podem ser assim estabelecidos:

$$\Delta F_{NP1} = rt1(\Delta RR, \Delta T_{5,NP1}) \quad (5.4)$$

$$\Delta q_{NP1} = rt2(\Delta RR, \Delta T_{5,NP1}) \quad (5.5)$$

onde $rt1$ e $rt2$ são as regras de transformação específicas.

As diferenças dependem também da vazão de carga e da qualidade da mesma. Porém, considera-se, para esta análise simplificada, que estes valores são constantes e todos os efeitos são calculados para o ponto de operação atual.

Aproximando-se as diferenças pelos diferenciais, podem-se construir as equações de influência das variáveis da torre nas quantidades e qualidade da nafta produzida:

$$dF_{NP1} = \frac{\partial F_{NP1}}{\partial T_{5,NP1}} dT_{5,NP1} + \frac{\partial F_{NP1}}{\partial RR} dRR \quad (5.6)$$

e

$$dq_{NP1} = \frac{\partial q_{NP1}}{\partial T_{5,NP1}} dT_{5,NP1} + \frac{\partial q_{NP1}}{\partial RR} dRR \quad (5.7)$$

O ponto de fulgor não é sensível a variações na razão de reciclo para um T_5 constante. O termo $\frac{\partial F_{NP1}}{\partial RR}$ da equação (5.6) é nulo, por consequência.

Com relação ao termo $\frac{\partial F_{NP1}}{\partial T_{5,NP1}}$ da mesma equação (5.6), este pode ser derivado algebricamente das inferências clássicas do ponto de fulgor (FARAH, 2006) a partir do T_5 . Por exemplo, se o ponto de fulgor (em °K) for ajustado por uma equação do tipo:

$$PF = \frac{T_5}{A + B \times T_5 \times \ln(T_5)} \quad (5.8)$$

então a derivada algébrica é:

$$\frac{dPF}{dT_5} = \frac{A - B \times T_5}{(A + B \times T_5 \times \ln(T_5))^2} \quad (5.9)$$

Quanto aos termos apresentados na equação (5.7), pode-se ter uma idéia da sensibilidade da variação da vazão de nafta pesada em relação à razão de refluxo e em relação à temperatura dos 5% recuperados (T_5) através dos gráficos mostrados,

respectivamente, na Figura 5.2 e na Figura 5.3. Estes gráficos foram obtidos através de simulações no HYSYS, para pontos operacionais centrais.

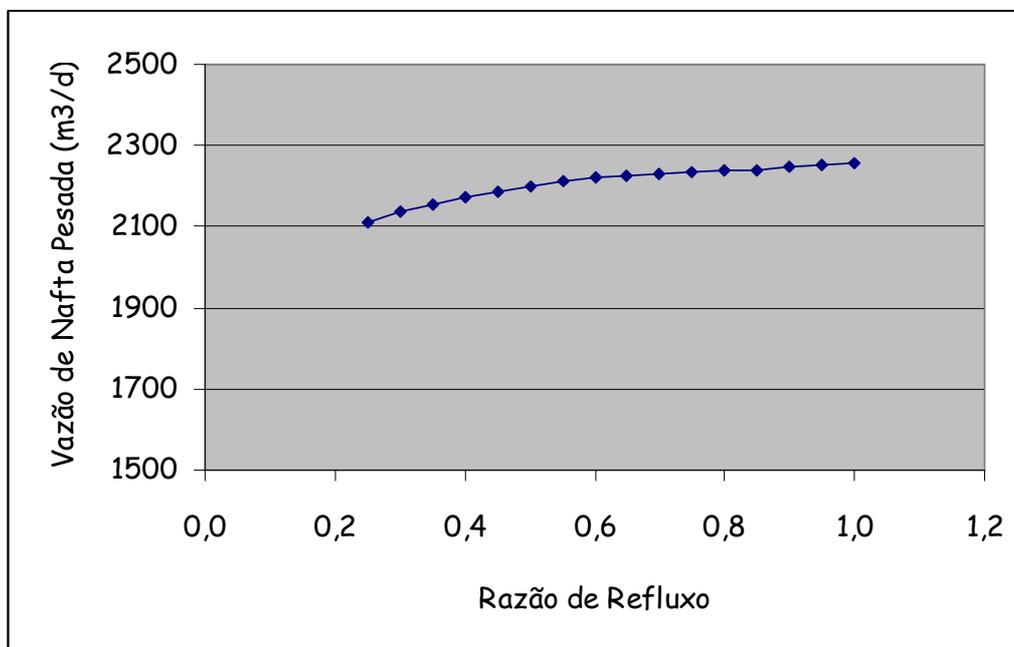


Figura 5.2 Variação da Vazão de NP com a Razão de Refluxo

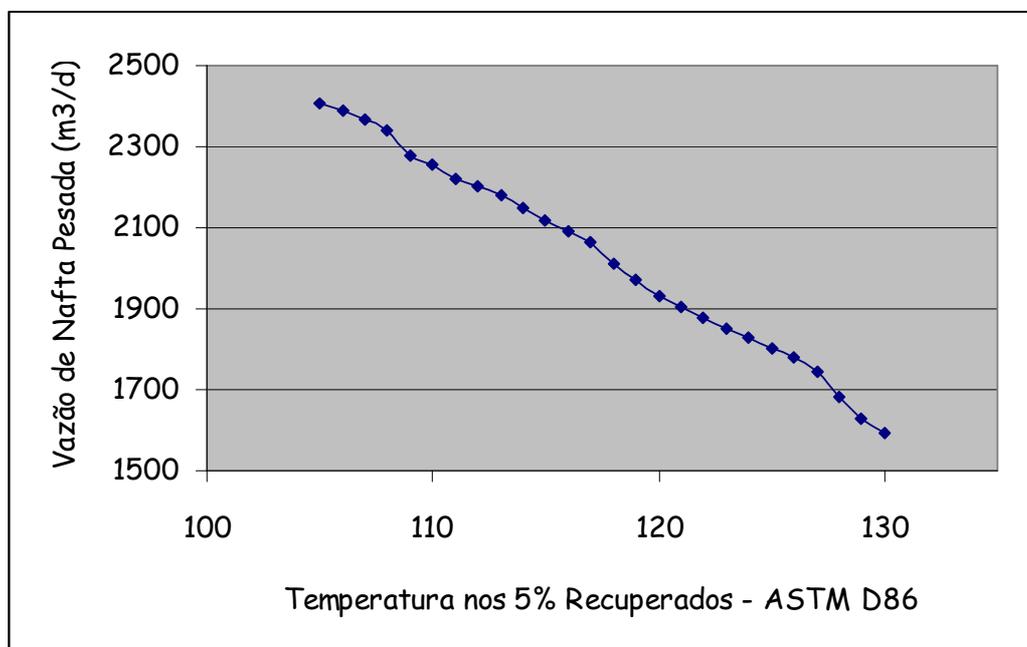


Figura 5.3 Variação da Vazão de NP com o T_5

Há vantagens no aumento da razão de refluxo, dentro dos limites dos compromissos de produção de nafta leve para gasolina ou nafta petroquímica e dentro dos limites de inundação da torre (que, por sua vez, também é limitado pela vazão de vapor). Além disto, há que se considerar o aumento do gasto de energia com vapor quando se aumenta a razão de refluxo, para um T_5 fixo. A Figura 5.4 mostra a incorporação de pesados na corrente de topo da fracionadora de naftas, quando utilizada uma razão de refluxo baixa.

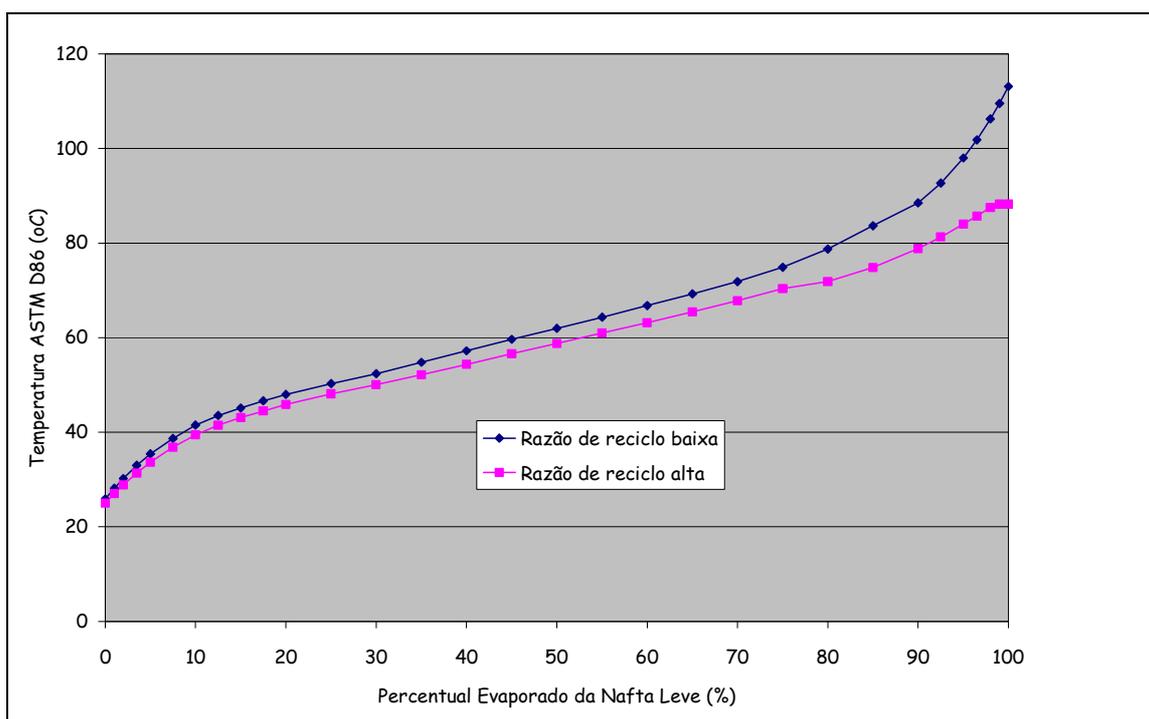


Figura 5.4 Curvas de Destilação ASTM D86 da Nafta Leve para Diferentes Razões de Refluxo

Na torre atmosférica, a incorporação de leves ao RCT, assim como todo o fracionamento na torre atmosférica é afetado pela temperatura de topo. A modificação desta temperatura afeta também a nafta de topo e, portanto, a carga da fracionadora de naftas, conforme mostrado na Figura 2.6. Deve-se manter esta temperatura no limite mínimo para que frações pesadas da nafta leve não sejam destinadas à gasolina ou nafta petroquímica.

5.1.2 Craqueamento Catalítico

As unidades de craqueamento catalítico têm vocação para produção de gasolina e GLP e tradicionalmente operam para máxima conversão da carga nestas frações leves.

Porém, seus pontos ótimos de operação dependem dos mercados, estratégias, estoques, características do petróleo, processos e utilidades disponíveis na refinaria. BHATTACHARYYA *et al.* (2005) compara os rendimentos e outras variáveis do FCC nos diversos modos de operação: máxima gasolina, máximo GLP e máximo diesel.

O grande mercado de óleo diesel no Brasil, além da vantagem econômica no valor de realização do óleo diesel em comparação ao da gasolina, pode fazer com que não seja atrativa a operação do FCC com máximo de conversão para leves. BLAIR (2005) propõe integração do FCC com a extração de aromáticos, para melhorar o rendimento e qualidade do óleo leve para óleo diesel. BAPTISTA *et al.* (2005) e FRESIA *et al.* (2005) mostram resultados de testes de campanhas de máximo óleo leve nas plantas de FCC.

Os diferentes programas de otimização existentes nos vários níveis de decisão de produção estabelecem diretrizes para:

- a alocação de diferentes cargas para diferentes unidades de FCC;
- o estabelecimento do nível ótimo de conversão, cuja discussão é apresentada por BHATTACHARYYA *et al.* (2005);
- o fracionamento principal, conforme estudos efetuados por VASCONCELOS *et al.* (2005);
- o uso de aditivos e mudanças de condições operacionais da reação e fracionamento para estabelecer o equilíbrio das produções de nafta craqueada e GLP, discussão também apresentada em BHATTACHARYYA *et al.* (2005);
- a alocação das correntes produzidas.

A severidade das reações nos *risers* afeta a conversão, os rendimentos individuais e as propriedades das correntes. As características das cargas também afetam rendimentos e propriedades, sendo a conversão mais favorável para cargas parafínicas e menos favoráveis para cargas aromáticas e naftênicas. Veja, na Figura 5.5, um exemplo de variação de rendimentos com a variação de severidade para várias correntes do FCC, adaptado de BHATTACHARYYA *et al.* (2005).

Quanto ao modo de operação e valores das variáveis operacionais, recomenda-se que as principais decisões devam ser (bem) estabelecidas nos níveis do planejamento corporativo, validados pelo nível do planejamento mensal da refinaria e detalhados na

programação de produção. Estas decisões são referentes à alocação de cargas, o nível de conversão, o equilíbrio entre GLP e nafta e a alocação principal das correntes produzidas.

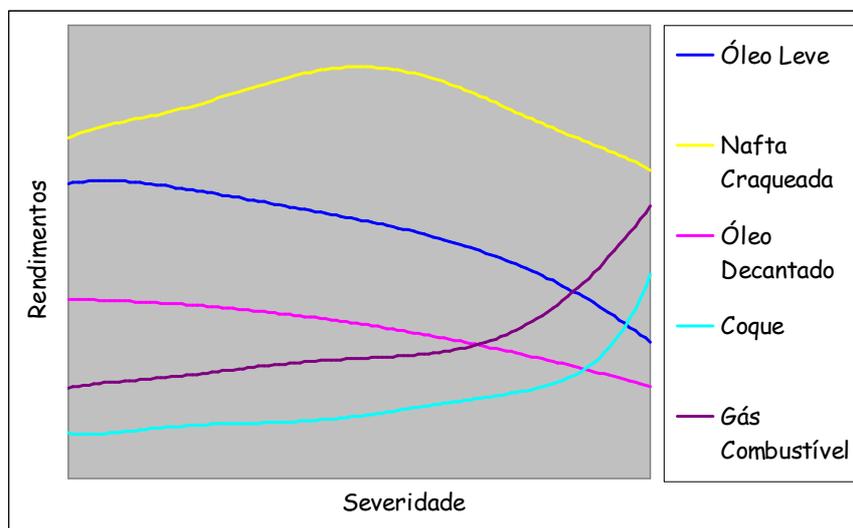


Figura 5.5 Exemplo de Sensibilidade dos Rendimentos à Severidade do FCC

Como variáveis de decisão no subnível de interesse deste trabalho, ou seja, a programação do óleo diesel, foram escolhidas algumas variáveis da fracionadora principal, cuja interferência no problema global de programação de produção tem um mapeamento mais simples:

1. qualidade e quantidades relativas das correntes que podem compor o óleo diesel através do hidrotratamento, dentro de limites estabelecidos pelos compromissos da programação de produção;
2. detalhamento do destino destas correntes (diluyente, carga do HDT1 ou carga do HDT2);

O mapeamento do primeiro destes itens tem uma versão simples: a definição dos cortes do óleo leve através do controle dos pontos finais de ebulição da nafta craqueada e do óleo leve de reciclo. Não será tão simples quando se estiverem praticando outras retiradas como a nafta pesada craqueada, o óleo diluyente e o óleo pesado de reciclo.

As variáveis que podem ser manipuladas no fracionamento principal do FCC são as vazões das correntes apresentados na Figura 5.6. Estas variáveis influenciarão as quantidades e propriedades das correntes que serão destinadas (inclusive) ao óleo diesel.

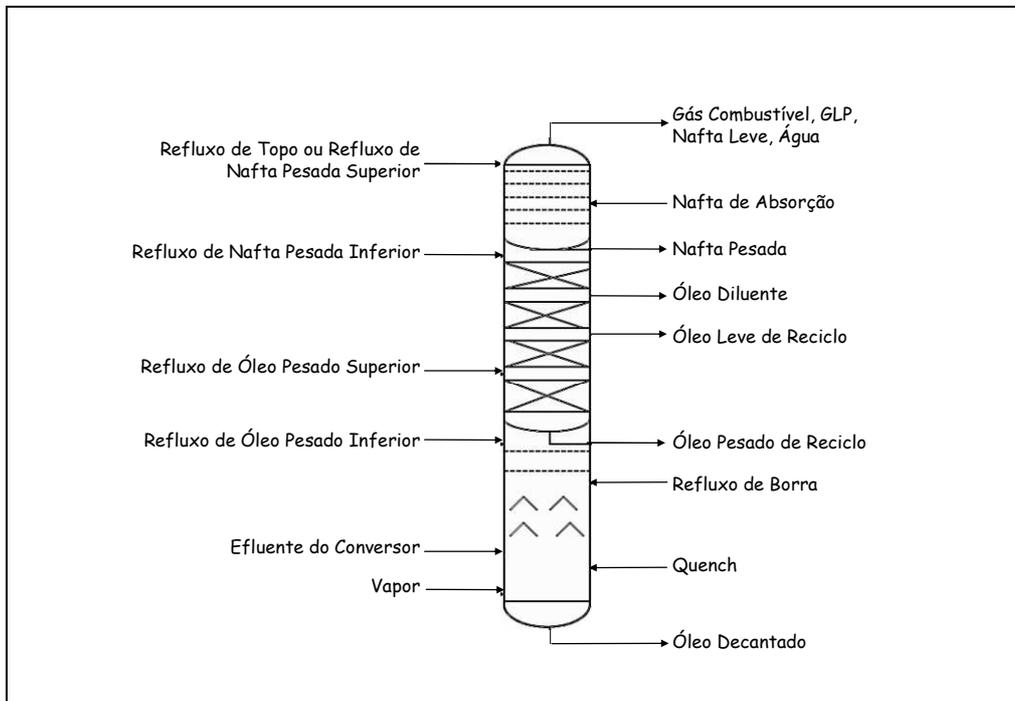


Figura 5.6 Entradas e Saídas da Fracionadora Principal do FCC

Um programa de otimização não manipula diretamente as variáveis de vazão. A hierarquia de decisões prevê o envio de orientações sobre as propriedades relevantes, quantidades e destinos desejados das correntes ao operador ou diretamente aos sistemas de automação, para implementação das orientações pelo controlador multivariável. Este, por sua vez, com utilização de inferências de qualidade, estabelece o conjunto de valores das variáveis manipuladas e suas trajetórias, para atingimento das diretrizes estabelecidas e o envia ao controle regulatório.

Para definição das propriedades relevantes das correntes do FCC na otimização do óleo diesel, devemos inspecionar:

1. se há afastamento em relação às especificações ou faixas típicas,
2. se estes afastamentos são favoráveis ou desfavoráveis e

3. quais as variabilidades dos valores das propriedades potencialmente críticas.

Por exemplo, a Tabela 2.8 mostra um afastamento desfavorável da massa específica e do número de cetano das correntes de óleo leve “1” e óleo leve “2”, que são as duas correntes de craqueamento ali mapeadas. Também é mostrado o afastamento de alguns pontos da curva de destilação, T_{10} , T_{50} e T_{90} , em relação a valores de especificação ou típicos do óleo diesel final.

Porém, a Tabela 2.8 somente apresenta a favorabilidade ou desfavorabilidade dos valores típicos. Na situação real, o mapeamento da variabilidade dos valores deve ser feita por testes de corrida ou por simulação, após definido o planejamento do experimento em relação aos vários modos de operação do conjunto conversor, da fracionadora e a participação dos vários tipos de carga na alimentação dos *risers*.

Nas atuais especificações do teor de enxofre e número de cetano do óleo diesel, os hidrotratamentos e a aditivação de melhorador de cetano proporcionam uma melhora de qualidade suficiente para o *blending* do produto final. Em futuras especificações há recursos adicionais a serem explorados, como a seleção de cargas considerando os diferentes tipos de compostos de enxofre e aromáticos, que afetam as duas características.

Resta, então, considerar a variação da Densidade, curva de destilação e vazões das correntes de FCC no modelo de otimização do óleo diesel e fazer a associação com propriedades controladas pelo controlador multivariável ou definir outros procedimentos de monitoração e controle.

A Figura 5.7 mostra uma adaptação da Figura 3.8, explicitando a hierarquia de decisões para o caso do FCC, onde, partindo de cargas e modos de operação definidos pela programação de produção, os modelos rigorosos definem os ganhos de rendimentos das correntes da fracionadora que acompanham pequenas mudanças nas propriedades-chaves, ou seja, temperatura de destilação T_{RC} e massa específica ρ . As diretrizes de mudança de qualidade $\Delta Q_{c,p}^*$ calculadas pelo otimizador do óleo diesel são passadas aos operadores ou diretamente aos programas de otimização em tempo real (RTO, de *real-time optimization*) ou controle multivariável (CMV).

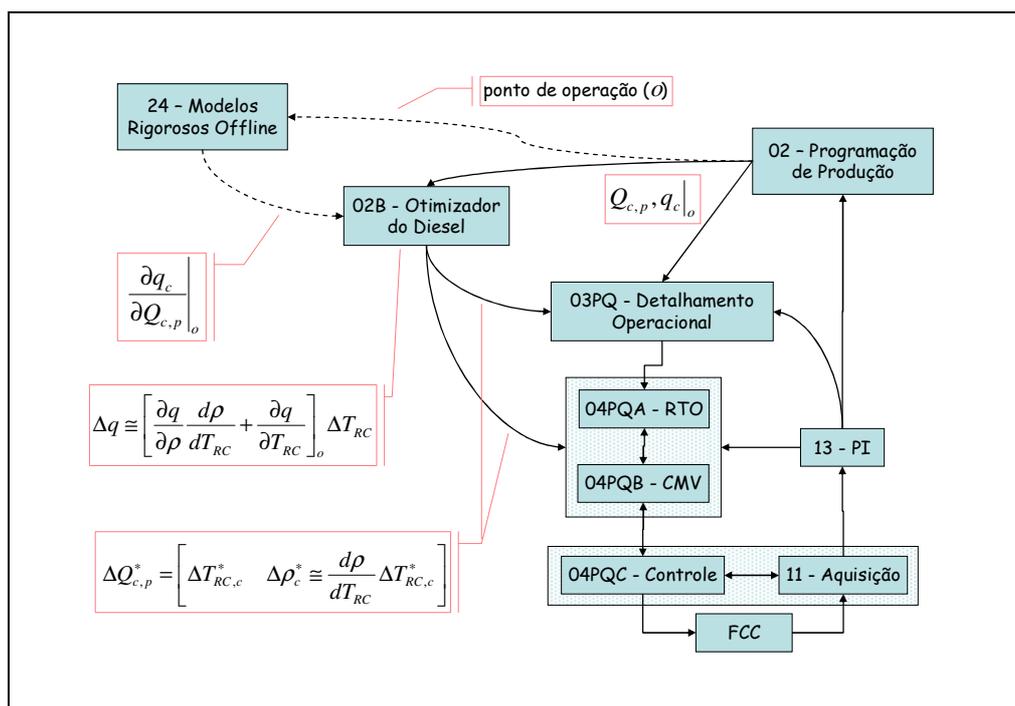


Figura 5.7 Hierarquia de Decisões para o FCC

Os competidores, ou seja, os destinos alternativos das correntes definem os valores marginais para utilização no otimizador. Os competidores do óleo diesel para as correntes de craqueamento catalítico são:

1. o óleo combustível, através da destinação de correntes médias e pesadas para diluente, por fracionamento ou por alinhamento;
2. o RARO, quando a retirada acima for o óleo leve para óleo diesel;
3. a gasolina, através do corte da nafta craqueada pesada com o óleo leve de reciclo.

Desses, por enquanto apenas o destino do OLR é orientado pelo nível de planejamento diário do óleo diesel. Os demais são definidos pela programação de produção.

Além dos competidores, restrições também são adicionadas ao problema. Dentre elas, destacam-se a vazão mínima da bomba de OLR nos hidrotratamentos e a produção máxima de hidrogênio, considerando que o consumo para hidrotratar o OLR é mais alto que outras correntes de UCR ou destilação.

5.1.3 Coqueamento Retardado

Em refinarias com foco em gasolina (TAVARES, 2005) é comum a operação das unidades de coqueamento retardado, UCR, em campanhas de maximização de gásóleo pesado para carga de FCC. Porém, da mesma forma que outros processos, a melhor campanha de operação depende dos mercados, estratégias, estoques, características do petróleo, processos e utilidades disponíveis na refinaria, por isto, devem-se sempre validar os pontos ótimos de operação.

Mais especificamente, os modos de operação de uma UCR são definidos em função dos mercados e preços de coque verde, óleo diesel, gasolina, bem como da disponibilidade de hidrotreatamentos, dos balanços de diluentes e balanço de cargas craqueáveis. No Brasil, a verificação do modo de operação mais viável tem os incentivos do grande mercado de óleo diesel e o potencial mercado de coque verde com baixo teor de enxofre.

As variáveis principais de uma UCR são: razão de reciclo, temperatura de reação, pressão de reação, tempo do ciclo, vazão e qualidade da carga, fracionamento.

Razão de Reciclo

A razão de reciclo, RR , definida na equação (5.10), é definida pela razão entre a quantidade de reciclo interno de produtos de fracionamento e mistura da torre combinada que se junta à carga fresca para compor a carga combinada (veja Figura 2.12) e a própria carga fresca. O aumento da razão de reciclo faz aumentar a temperatura de topo do reator, porque o reciclo participa menos nas reações (endotérmicas) do que a carga fresca e, portanto, rouba menos calor do ambiente interno do reator. O aumento da temperatura no reator faz melhorar (reduz) o HGI e o VCM do coque verde. Um aumento no rendimento do coque é esperado, devido ao reciclo não ser totalmente refratário ao coqueamento.

$$RR = \frac{(\text{Carga Combinada} - \text{Carga Fresca})}{(\text{Carga Fresca})} \quad (5.10)$$

O aumento do reciclo significa redução no rendimento e no ponto final de ebulição do gásóleo pesado. Porém, significa aumento no rendimento das demais correntes do fracionamento, pois são maiores a vazão e a temperatura dos vapores que retornam à torre

combinada. O aumento do reciclo também reduz o coqueamento dos fornos, por ser uma carga mais refratária ao coqueamento e pelo aumento de velocidade proporcionado.

A principal restrição ao aumento do reciclo é o aumento da carga térmica nos fornos, ou seja, a partir do valor de carga combinada na qual se atinja o limite de carga térmica dos fornos, qualquer reciclo adicional toma espaço da carga fresca.

Temperatura de Reação

A temperatura de reação é ditada pela saída dos fornos. O aumento da temperatura dos fornos causa maior coqueamento dos mesmos. O aumento de temperatura de reação faz melhorar (reduz) o HGI e o VCM do coque verde, como visto anteriormente. Por outro lado, a vaporização aumenta no tambor, fazendo com que o retorno à fracionadora seja maior, ou seja, os rendimentos das correntes da fracionadora aumentam e o rendimento de coque no tambor diminui.

Também neste caso, o aumento de temperatura requerida pode competir com a carga fresca pela carga térmica dos fornos.

Pressão de Reação

O efeito da elevação de pressão nos tambores de coque, a partir do aumento da pressão no vaso de topo da fracionadora, é a de reduzir a vaporização de hidrocarbonetos pesados, que permanecem na massa líquida, gerando mais coque. Os rendimentos das correntes líquidas da fracionadora diminuem.

A qualidade do coque verde tem diferentes comportamentos conforme a faixa de pressão. Não se pode generalizar sobre as mudanças previstas para o HGI e VCM.

Vazão e Qualidade da Carga

A Figura 2.13 mostra a influência de componentes da carga nos rendimentos e qualidade do coque verde. As possíveis cargas da UCR, de procedências diversas, proporcionam um rendimento de coque conforme a predominância dos compostos e as demais variáveis operacionais. Os rendimentos de gases e líquidos são complementares ao rendimento de coque, mas, para se determinar o rendimento individual de cada corrente, testes específicos devem ser realizados.

Vários tipos de carga são possíveis de processar numa UCR, além do resíduo de vácuo, resíduo asfáltico e óleo decantado, como exemplo o resíduo atmosférico e outros resíduos externos à UCR.

Tempo do Ciclo

A redução no tempo do ciclo piora o VCM do coque em cerca de 1/3 pontos percentuais por hora. Refinarias que utilizam tempo de enchimento muito curto são as que têm vocação para produção coque para queima e, normalmente, produção de gasóleo para carga de FCC.

Fracionamento

As variáveis da UCR descritas até aqui têm grande impacto operacional ou na programação de produção ou na qualidade do coque, o que pode contra-indicar sua manipulação diária por um otimizador da planta. Por outro lado, as variáveis de fracionamento, listadas a seguir, parecem ser as candidatas mais naturais, devendo ser verificadas quanto à adequação como competidores na modelagem para otimização diária do óleo diesel:

- o refluxo de topo, que interfere na temperatura de topo da fracionadora e em todo o fracionamento, por decorrência. A restrição desta variável está na temperatura mínima para evitar a deposição de cloretos.
- a posição de entrada da carga, que interfere fortemente na razão de reciclo e nos rendimentos de todas as correntes, por consequência;
- o refluxo inferior (quente) de gasóleo pesado, que interfere também fortemente na razão de reciclo;
- o refluxo superior (frio) de gasóleo pesado, que interfere localmente no fracionamento entre os gasóleos pesado e médio, o que deve ser incluído na modelagem do otimizador de óleo diesel. A restrição para este grau de liberdade é o valor máximo do T_{90} do gasóleo médio para atender ao limite máximo de asfaltenos na sua composição.

Uma diferença importante em relação à fracionadora do FCC é o ciclo de vazão das retiradas laterais devido ao desvio parcial dos vapores de saída do reator, para aquecimento do novo tambor, durante o terço final do ciclo: diferença de até 5% no T_{80} , com vazão constante, e de até 15% na vazão, com o T_{90} constante.

Há então três estratégias possíveis para o controle do corte entre o gasóleo médio e o gasóleo pesado, para acomodar a variabilidade observada:

- vazão constante;
- temperatura de destilação constante (no caso, o T_{90});
- permitir o mínimo de variação do T_{90} com vazão limitada a uma faixa.

Qualquer que seja a estratégia, as diretrizes de mudança de qualidade média $\Delta Q_{c,p}^*$, neste caso, o T_{90} do gasóleo médio, calculadas pelo otimizador do óleo diesel, são passadas aos operadores ou diretamente para a camada de controle supervisão, ou seja, aos programas de RTO ou CMV. O uso de inferências e analisadores em linha pode trazer mais benefícios econômicos a este controle, através da redução da folga entre a diretriz do otimizador e o alvo de qualidade efetivado.

O corte entre a nafta leve e a nafta pesada de coque pode ser outra variável de qualidade interferente no programa de otimização. Por ora, pelo fato das vazões serem pequenas se comparadas ao óleo diesel, foi definido um ponto de corte fixo (50/50), sendo a nafta leve sempre destinada ao FCC e a nafta pesada, destinada alternativamente à carga do FCC ou do HDT. A definição do destino desta corrente é feita diariamente, no nível da programação de produção.

A modelagem incluiu apenas as competições externas pela nafta pesada e pelo gasóleo leve das duas unidades, ou seja, o volume destinado ao óleo diesel ou ao óleo combustível.

5.2 Processo de Hidrotratamento – HDT

5.2.1 Coeficiente Volumétrico

No balanço de massa dos hidrotratamentos, as entradas de massa são: os componentes da carga, vindos das destilações, craqueamentos catalíticos e coqueamentos retardados e o gás natural e a água, matérias-primas para produção de hidrogênio. As saídas são: o diesel hidrotratado (DHDT), a nafta selvagem, o GLP e os gases.

Neste trabalho, o interesse é apenas nas correntes de carga e de produto hidrotratado, para o que se define o coeficiente volumétrico, vc , razão entre o volume de produto hidrotratado Vpr e a soma dos volumes da carga Vfe :

$$\left\{ \begin{array}{l} vc_{HDT1} = \frac{Vpr_{HDT1}}{Vfe_{HDT1}} \\ e \\ vc_{HDT2} = \frac{Vpr_{HDT2}}{Vfe_{HDT2}} \end{array} \right. \quad (5.11)$$

Com uso do *software* de reconciliação de dados da REPLAN (Sigmafine®), foi feita a estimativa diária para o coeficiente volumétrico das duas unidades de hidrotratamento, no período de agosto de 2005 a novembro de 2007, apresentada na Figura 5.8.

Neste *software* estão presentes as medições de vazão e análises de massa específica de todas as entradas e saídas das unidades de processos, dos sistemas de estocagem, dos oleodutos, dos pontos de venda, das unidades de tratamentos de resíduos, das unidades de recuperação de enxofre, etc, que são reconciliadas de acordo com a confiança em cada medição. O processo de reconciliação aplica a menor correção no critério dos mínimos quadrados, tal que o balanço de massa seja atendido. Estas são, portanto, as melhores estimativas para os coeficientes volumétricos, embora não sejam os valores oficiais reportados pelos medidores das unidades.

O valor adotado para vc será a média do coeficiente de um período considerado típico, de acordo com o contexto definido pela programação de produção. Por exemplo, a média observada para todo o período de agosto de 2005 a novembro de 2007 foi de 101% para o HDT1 e 101,6% para o HDT2. Com mudanças significativas de contexto ou nas unidades, como *revamps* e trocas de catalisador, são esperadas modificações neste valor médio, devendo ser escolhido outro valor mais representativo para os coeficientes volumétricos.

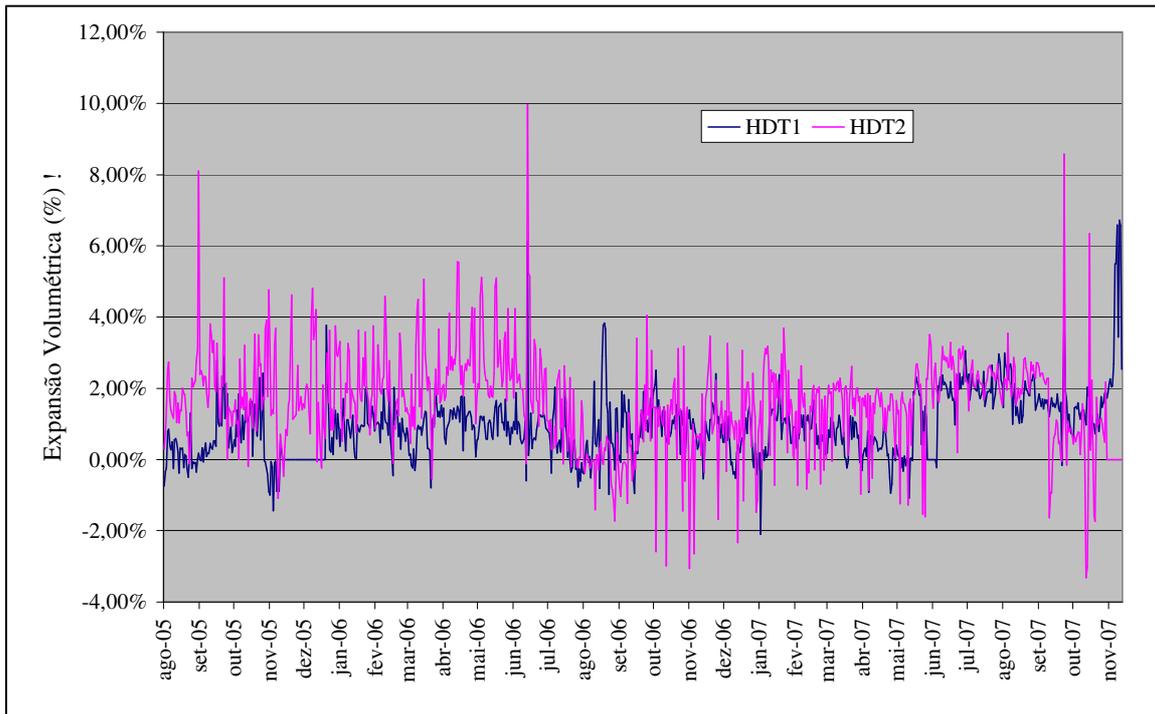


Figura 5.8 Expansão Volumétrica dos Hidrotratamentos

5.2.2 Sensibilidade do Hidrotratamento a Variações de Carga

Foram feitos testes para avaliação das respostas às variações na composição de carga das unidades de hidrotratamento de instáveis da REPLAN. Um planejamento de mistura com restrições foi utilizado para determinação dos efeitos na massa específica e teor de enxofre e índice de cetano.

Para simplificação do experimento, os componentes originais foram agrupados em 3 correntes: diesel de destilação (DDE), diesel de craqueamento catalítico (DCC) e diesel de coqueamento retardado (DCR). O planejamento constou de 4 experimentos de mistura e 3 experimentos de validação. As novas correntes foram escaladas segundo a regra para componentes limitados por mínimos e máximos (CALADO & MONTGOMERY, 2003), da seguinte forma:

$$x_c = \frac{v_c - v_{\min_c}}{1 - \sum_c v_{\min_c}}, c = \{DDE, DCC, DCR\} \quad (5.13)$$

O modelo simplificado obtido para a massa específica, $\Delta\rho$, foi o seguinte:

$$\Delta\rho = -13,5 \times v_{DDE} - 20,5 \times v_{DCC} - 17,3 \times v_{DCR} \quad (5.14)$$

e o seu comportamento está apresentado na Figura 5.9 .

A diferença máxima observada entre a aplicação da equação (5.14) às proporções reais das três correntes e a adoção de um valor constante conservativo de 17 Kg/m³ de perda de massa específica através dos hidrotreatamentos foi de 1 Kg/m³. Como a massa específica não é atualmente uma propriedade restritiva e a diferença observada tem a mesma ordem de grandeza que outras imprecisões observadas nos modelos de propagação de propriedades, optou-se pelo modelo mais simplificado dado pela equação (5.15).

$$\Delta\rho = -17 \quad (5.15)$$

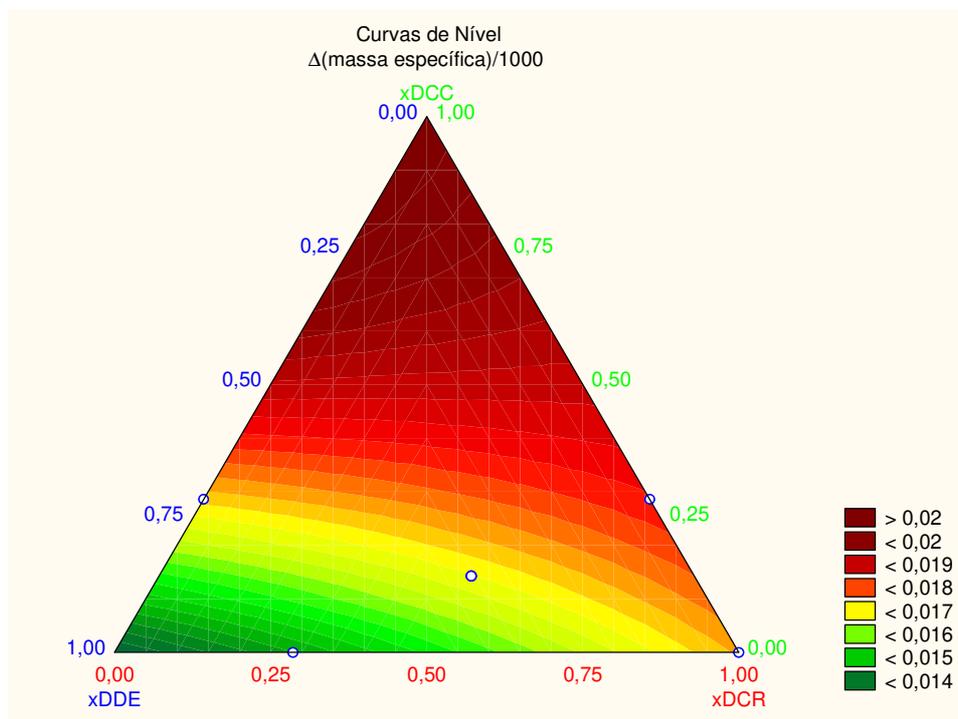


Figura 5.9 Perda de Massa Específica através dos Hidrotreatamentos

O modelo simplificado obtido para a remoção do enxofre, HDS, foi transformado em ΔS , na forma das Equações (5.16) e (5.17). O comportamento de HDS está mostrado na Figura 5.10.

$$\Delta S = -HDS \times S_{fe} \quad (5.16)$$

$$\Delta S = -(0,967 \times v_{DDE} + 0,987 \times v_{DCC} + 0,981 \times v_{DCR} + 0,035 \times v_{DDE} \times v_{DCR}) \times S_{fe} \quad (5.17)$$

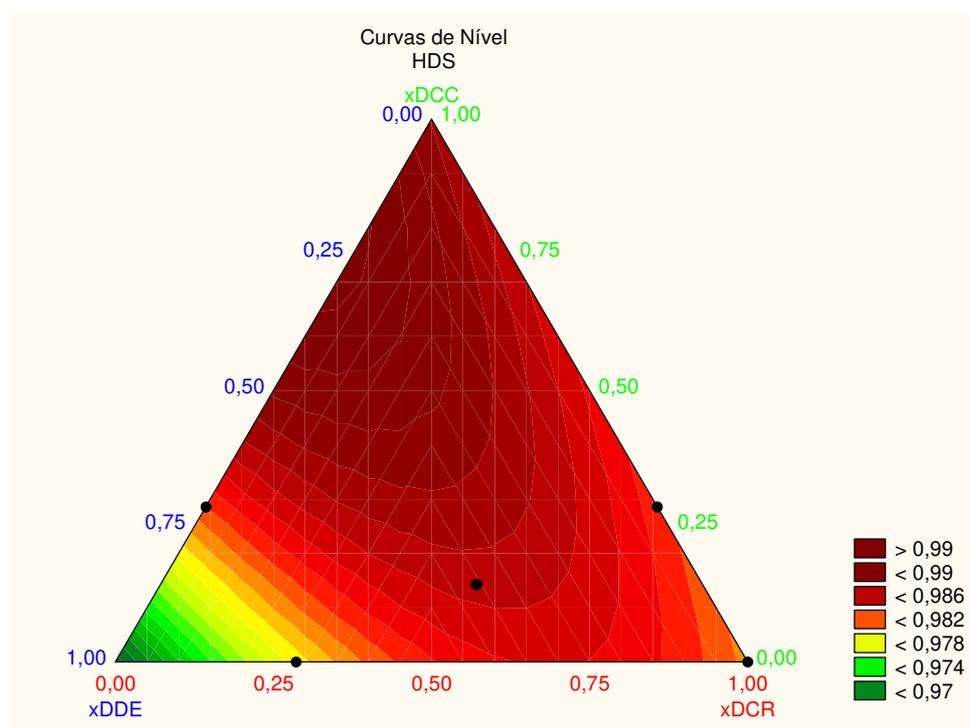


Figura 5.10 Remoção de Enxofre através dos Hidrotratamentos

A variação entre 97% e 99% na remoção de enxofre resulta em uma diferença de até 100ppm, o que é bastante significativo no *pool* de óleo diesel. Porém, observou-se que a variável severidade da reação, não modelada no ensaio, tem maior impacto na remoção de enxofre do que a variação na composição da carga. Optou-se então por considerar o HDS um parâmetro fixado diariamente segundo as análises laboratoriais mais recentes.

A equação apresentada é utilizada na versão do otimizador para projetos de longo prazo.

O modelo simplificado para o índice de cetano mostrou um ganho entre 4,5 e 5,5 pontos, na passagem pelo hidrotreatamento, conforme mostrado na Figura 5.11. O índice de cetano, porém, não havia sido escolhido como uma variável de base para cálculo da propagação de qualidade pelo sistema produtivo. Os valores foram utilizados então para uma primeira estimativa do ganho médio de ponto de anilina pelo hidrotreatamento, até que se faça um estudo específico para avaliar esta propriedade.

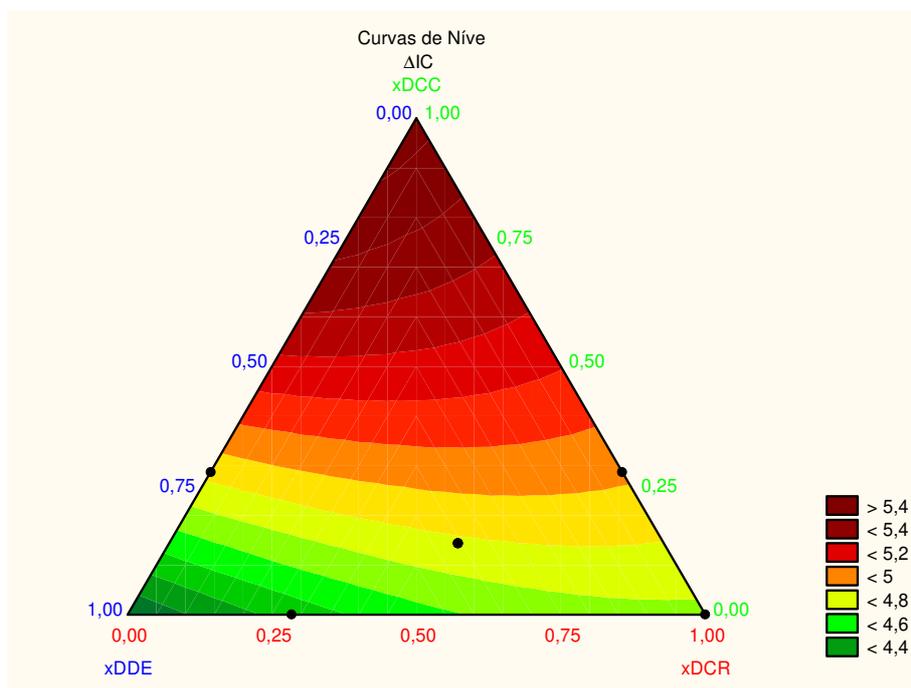


Figura 5.11 Ganho de Índice de Cetano através dos Hidrotreatamentos

O acréscimo entre 4,5 e 5,5 pontos no índice de cetano (ΔIC) foi traduzido num acréscimo de 3 pontos (valor conservativo) no número de cetano (ΔNC) e um correspondente acréscimo no ponto de anilina (ΔA), obtido pela regra empírica (5.18), estabelecida através da relação aproximada entre os desvios médios dos valores de ponto de anilina e número de cetano do conjunto de pontos mostrados na Figura 5.12. O resultado obtido, mostrado na equação (5.19), é um ganho de 4,5 pontos para o ponto de anilina através do hidrotreatamento. A equação (5.20), representada pela reta mostrada na Figura 5.12, relaciona o ponto de anilina e número de cetano e foi obtida com o ajuste pelos mínimos desvios quadráticos, mantendo-se a inclinação obtida em (5.18).

$$\Delta A = 1,5 \times \Delta NC \quad (5.18)$$

$$\Delta A_{HDT} = 4,5 \quad (5.19)$$

$$NC = 0,67 \times A + 1,27 \quad (5.20)$$

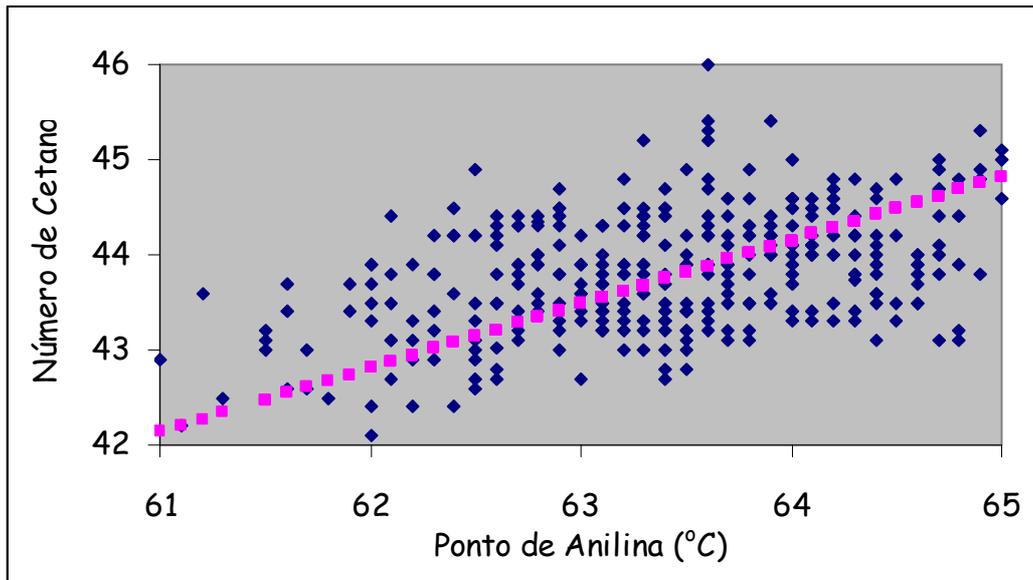


Figura 5.12 Correlação entre Número de Cetano e Ponto de Anilina

Quanto à curva de destilação e a viscosidade, não foram feitos testes conclusivos. Considerou-se, por simplificação, que não há modificações nestas propriedades em sua passagem pelo hidrotreatamento.

A modelagem do atraso pela troca do inventário do HDT ainda não foi necessária porque a solução por volumes agregados não o exige, sendo o atraso compensado manualmente, durante o detalhamento operacional. Na hipótese de instalação de sistemas de controle de qualidade envolvendo os hidrotreatamentos, a modelagem do atraso passa a ser imprescindível.

O aumento da frequência de reavaliação do programa otimizador do óleo diesel depende do conhecimento das propriedades das cargas e da dinâmica permitida aos ajustes na composição de cargas do HDT. A instalação de analisadores em linha pode conferir estas facilidades ao sistema.

5.2.3 Ganhos de Qualidade pelo Uso do Óleo Vegetal

A utilização de 5 a 10% de óleo vegetal na carga dos hidrotratamentos, processo denominado H-BIO, patenteado pela PETROBRAS (QUEIROZ, 2006), aumenta a concentração de parafinas com 17 e 18 átomos de carbono na saída das unidades, resultando um ganho de cerca de 4 pontos no número de cetano. Outro efeito significativo é a redução da massa específica, fazendo uma compensação muito interessante ao uso de cargas provenientes do craqueamento catalítico, que têm massa específica alta e número de cetano baixo.

Uma desvantagem do óleo vegetal é o aumento do ponto de entupimento. Porém, a sinergia com o baixo ponto de entupimento dos petróleos naftênicos nacionais, pode fazer a compensação a esta desvantagem.

Uma restrição ao aumento do percentual de óleo vegetal na carga dos hidrotratamentos pode ser a disponibilidade de hidrogênio, já que o seu consumo específico é quase três vezes o consumo específico médio das unidades. Há que se considerar também que o óleo vegetal ocupa capacidade dos hidrotratamentos reduzindo a capacidade de remoção do enxofre de outras correntes.

5.3 Modelo Operacional do *Blending*

O objetivo deste item é o desenvolvimento do modelo operacional para o sistema de *blending* de óleo diesel. Este modelo é um conjunto de expressões matemáticas que descrevem as possibilidades e restrições de transferências de várias correntes intermediárias de suas origens para os possíveis destinos. Além disto, descreve as conseqüências destas transferências nas quantidades e propriedades das correntes resultantes de mistura ou tratamento.

Os modelos operacionais de planejamento contemplam a configuração da planta, o balanço de massa, os *headers* de mistura, os divisores individuais de fluxo, os modelos individuais dos processos, as conexões do processo, a saída de produtos, além de restrições tais como limites operacionais, limites de capacidade, limites de mercado, especificações de produto, limites de emissões, etc (GUPTA & ZHANG, 2006). Uma unidade de processo típica é apresentada na Figura 5.13.

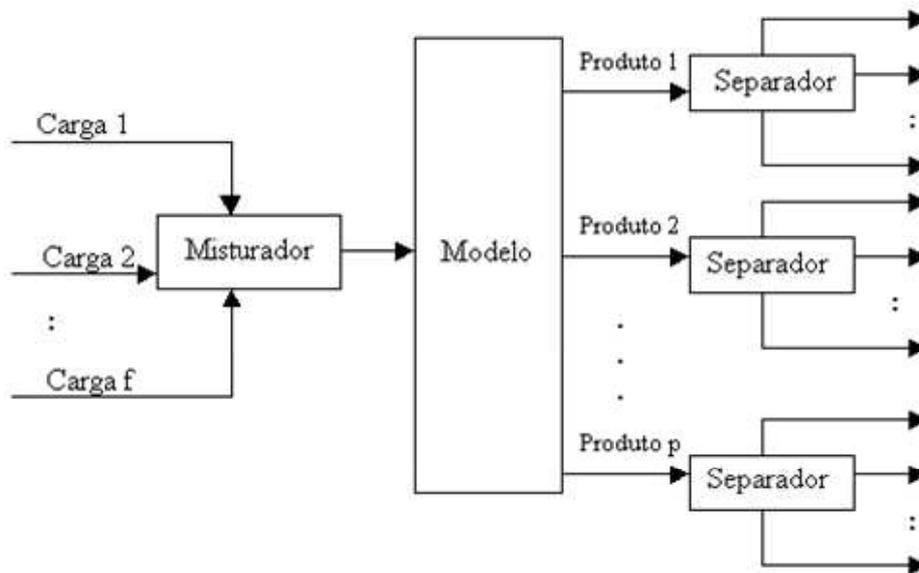


Figura 5.13 Unidade de Processos Típica, Segundo MORO (2000)

KELLY (2003) menciona os principais tipos de restrições relativas ao modelo operacional de uma refinaria para a programação de produção: fluxo semicontínuo; limites de vazão; equipamentos de uso único; entradas ou saídas exclusivas; esperas pós-recebimento ou pós-envio; mínimos e máximos tamanhos de campanhas para produtos específicos, modos de operação e movimentações; troca de alinhamentos apenas quando o tanque está cheio ou vazio; degradações de produtos para atendimento a mercados ou requisitos operacionais; compatibilidade entre modos ou produtos; restrições logísticas externas de recebimento ou envio.

Na programação de produção, a utilização de modelos matemáticos na escolha dos modos de operação e o sequenciamento dos mesmos recomendam a utilização de modelos de otimização misto-inteira, linear ou não linear. Como subproblema do nível de programação de produção, o presente modelo considera um horizonte mais curto, que possa ser representado por um período único. Ele considera também que as escolhas de modos de operação já foram feitas em níveis hierárquicos superiores.

Com foco nas definições de destinos, qualidades e volumes de um número expressivo de correntes intermediárias, levando-se em conta o efeito de sua combinação e

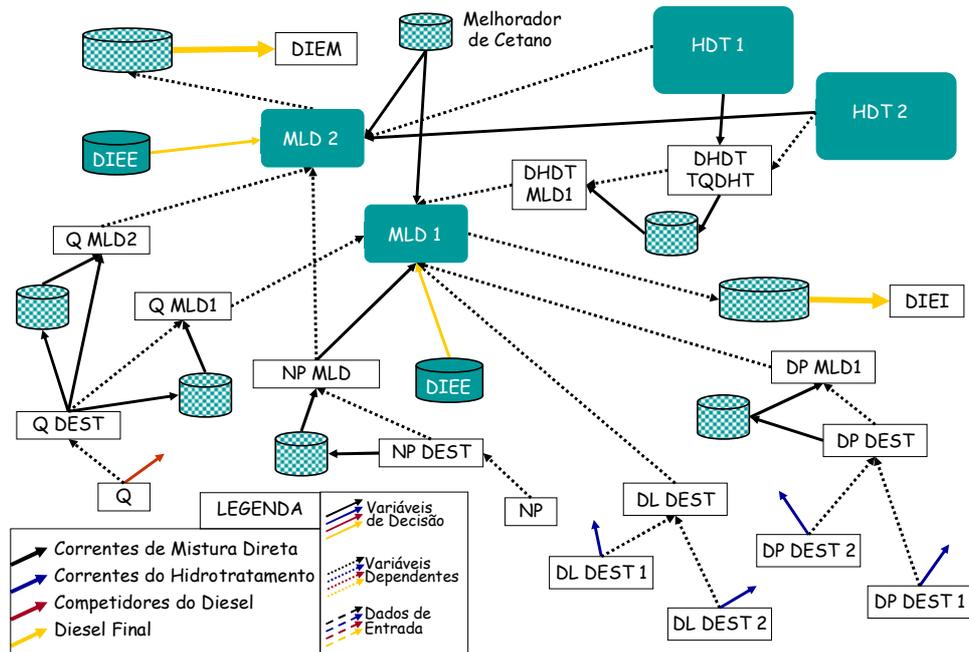


Figura 5.15 Correntes do Óleo Diesel da REPLAN - Metropolitano e Interior

As linhas tracejadas representam os fluxos cujas vazões são conhecidas *a priori*, a partir das diretrizes da programação de produção. Não foram consideradas neste modelo as incertezas destas estimativas. Para contornar estas incertezas, o problema tem que ser resolvido numa frequência adequada e os sistemas de otimização em tempo real têm que se ajustar aos valores das propriedades verificados pelo laboratório ou analisadores em linha.

Balanco de Quantidades e Qualidades

Aplicando-se as hipóteses do Item 4.1.1, derivam-se os balanços volumétricos, de qualidade e de preço dos nós intermediários que participam da rede das cargas dos hidrotreatamentos, os balanços das duas unidades HDT1 e HDT2, e os balanços dos produtos estocados em tanque e das misturas. Além destes, representam-se os balanços dos dois nós de produção do diesel pesado, cuja competição com o gasóleo no fracionamento foi modelada.

Nos balanços de qualidade, Q_{todas} (equação 5.24) representa o conjunto de propriedades de interesse, união dos conjuntos: $Q_{diesel interior}$ (equação 5.21), propriedades críticas do diesel interior; $Q_{diesel metropolitano}$ (equação 5.22), propriedades críticas do diesel

metropolitano e Q (equação 5.23), propriedades auxiliares ou intermediárias, incluindo-se aí o custo Γ calculado e as propriedades críticas utilizadas nos cálculos intermediários.

$$Q_{\text{diesel interior}} = \left\{ F_{\min}, RC_{245,\max}, RC_{310,\min}, \overbrace{RC_{370,\min}}^{\text{somente diesel interior}}, \right. \\ \left. \rho_{\min}, \rho_{\max}, \mu_{\min}, \mu_{\max}, E_{\max}, S_{\max}, NCM_{\min} \right\} \quad (5.21)$$

$$Q_{\text{diesel metropolitano}} = \left\{ F_{\min}, RC_{245,\max}, RC_{310,\min}, \overbrace{RC_{360,\min}}^{\text{somente diesel metropolitano}}, \right. \\ \left. \rho_{\min}, \rho_{\max}, \mu_{\min}, \mu_{\max}, E_{\max}, S_{\max}, NCM_{\min} \right\} \quad (5.22)$$

$$Q = \left\{ Fbi, RC_{245}, RC_{310}, RC_{360}, RC_{370}, \rho, \mu bi, Ebi, S, \right. \\ \left. Abi, RC_{185}, RC_{195}, RC_{205}, RC_{380}, \frac{C_M}{\rho_M}, \Gamma \right\} \quad (5.23)$$

$$Q_{\text{todas}} = \left\{ Fbi, F, RC_{245}, RC_{310}, RC_{360}, RC_{370}, \rho, \mu bi, Ebi, E, S, Abi, A, \right. \\ \left. RC_{185}, RC_{195}, RC_{205}, RC_{380}, T_{10}, T_{50}, T_{90}, NC, \frac{C_M}{\rho_M}, NCM, \Gamma \right\} \quad (5.24)$$

onde:

- Fbi é o índice de ponto de fulgor e F é o ponto de fulgor;
- RC_{245} , RC_{310} , RC_{360} , RC_{370} são os volumes percentuais recuperados respectivamente a 245°C, 310°C, 360°C e 370°C;
- T_{50} e T_{85} são as temperaturas nas quais se recupera, respectivamente, 50% e 85% da amostra;
- ρ é a massa específica;
- μbi é o índice e μ , a viscosidade cinemática;
- Ebi é o índice e E é o ponto de entupimento;
- S é o teor de enxofre;
- Abi é o índice e A é o ponto de anilina;

- RC_{185} , RC_{195} , RC_{205} , RC_{380} são os volumes percentuais recuperados respectivamente a 185°C, 195°C, 205°C e 380°C, utilizados em conjunto com RC_{360} e RC_{370} para estimativa do T_{10} e T_{90} ;
- T_{10} e T_{90} são as temperaturas nas quais se recupera, respectivamente, 10% e 90% da amostra;
- NC é o número de cetano sem efeito do aditivo melhorador de cetano;
- $\frac{C_{fp,M}}{\rho_M}$ é a concentração volumétrica do aditivo melhorador de cetano;
- NCM é o número de cetano total, já considerado o efeito do aditivo melhorador.

As equações de mistura apresentadas no Capítulo 4, replicadas na Tabela 5.1, aplicam-se total ou parcialmente aos balanços de qualidade dos nós misturadores:

Tabela 5.1 Equações de Mistura

Propriedade	Equação	Observação
Fração volumétrica	$v_{fp,ci} = \frac{V_{fp,ci}}{V_{fp}}$	(4.8) $\sum_{ci} v_{fp,ci} = 1$
Ponto de fulgor	$Fbi_c = bi_{c,p=F} = f(Q_{c,p=F}) = \frac{a_I \times (F_c + a_{II})^{(1/a_{III})}}{a_{II}^{(1/a_{III})}}$	(4.65) Índice dos componentes
	$Fbi_{fp} = \sum_c (Fbi_c \times v_{fp,c})$	(4.66) Índice de mistura
	$F_{fp} = f^{-1}(Fbi_{fp}) = \left(\left(\frac{Fbi_{fp}}{a_I} \right)^{a_{III}} - 1 \right) \times a_{II}$	(4.67) Ponto de fulgor
Destilação	$T \max_{fp,50\%,D86} \equiv RC \min_{fp,310^\circ C,D86}$	(4.95) Equivalência dos limites
	$T \min_{fp,50\%,D86} \equiv RC \max_{fp,245^\circ C,D86}$	(4.96)
	$T \max_{fp=1,85\%,D86} \equiv RC \min_{fp=1,360^\circ C,D86}$	(4.97)

	$T \max_{fp=2,85\%,D86} \equiv RC \min_{fp=2,370^{\circ}C,D86}$	(4.98)	
	$RC_{fp,T,D86} = \sum_c (RC_{c,T,D86} \times v_{fp,c})$	(4.92)	Parâmetros principais e auxiliares
Massa específica	$\rho_{fp} = \sum_c (\rho_c \times v_{fp,c})$	(4.51)	Linear em volume
Viscosidade cinemática	$\mu bi_c = bi_{c,p=\mu} = f(Q_{c,p=\mu}) = \frac{\ln \mu_c}{\ln \mu_c + a_{IV}}$	(4.68)	Índice dos componentes
	$\mu bi_{fp} = \sum_c (\mu bi_c \times v_{fp,c})$	(4.69)	Índice de mistura
	$\mu_{fp} = f^{-1}(\mu bi_{fp}) = \exp\left(\frac{a_{IV} \times \mu bi_{fp}}{(1 - \mu bi_{fp})}\right)$	(4.70)	Viscosidade cinemática
Ponto de entupimento	$Ebi_c = bi_{c,p=E} = f(Q_{c,p=E}) = \exp(a_v \times E_c)$	(4.71)	Índice dos componentes
	$Ebi_{fp} = \sum_c (Ebi_c \times v_{fp,c})$	(4.72)	Índice de mistura
	$E_{fp} = f^{-1}(Ebi_{fp}) = \frac{\ln Ebi_{fp}}{a_v}$	(4.73)	Ponto de entupimento
Teor de enxofre	$m_{fp,xx(px)} = \sum_c m_{fp,c,xx(px)} = \sum_c (Q_{c,xx,px} \times m_{fp,c})$	(4.31)	Linear em massa
	$S_{fp} = \frac{\sum_{ci} (S_{fp,ci} \times \rho_{ci} \times v_{fp,ci}) + \sum_{ca} (S_{fp,ca} \times C_{fp,ca})}{\sum_{ci} (\rho_{ci} \times v_{fp,ci}) + \sum_{ca} (C_{fp,ca})}$	(4.61)	Considerando os aditivos
Ponto de anilina	$Abi_c = bi_{c,p=A} = f(Q_{c,p=A}) = \exp(a_{VI} \times A_c)$	(4.74)	Índice dos componentes
	$Abi_{fp} = \sum_c (Abi_c \times v_{fp,c})$	(4.75)	Índice de mistura

	$A_{fp} = f^{-1}(Abi_{fp}) = \frac{\ln Abi_{fp}}{a_{VI}}$	(4.76)	Ponto de anilina
Número de cetano	Calcular $RC_{fp,185}$, $RC_{fp,195}$, $RC_{fp,205}$, $RC_{fp,245}$, $RC_{fp,310}$, $RC_{fp,360}$, $RC_{fp,370}$, $RC_{fp,380}$.		MDLPP
	Calcular os pontos auxiliares T_{10} , T_{50} e T_{90} por interpolação ou extrapolação.		
	$T_{RC,MDM} = T_{RC,MDLPP} - 32,7 + \frac{8011,5}{T_{RC,MDLPP}}, T \leq 245^{\circ}C$	(4.104)	MDM
	$T_{RC,MDM} = T_{RC,MDLPP} + 419,4 - \frac{159372}{T_{RC,MDLPP}}, T \geq 380^{\circ}C$	(4.105)	
	$T_{RC,MDM} = T_{RC,MDLPP}, 245^{\circ}C \leq T \leq 380^{\circ}C$	(4.106)	
	$NCC_2 = a_{XIII} + a_{XIV} \times \rho / 1000 + a_{XV} \times T_{10} + a_{XVI} \times T_{50} + a_{XVII} \times T_{90} + a_{XVIII} \times A$	(4.100)	Número de cetano sem aditivo
	$a_{XIII} \quad a_{XIV} \quad a_{XV} \quad a_{XVI} \quad a_{XVII} \quad a_{XVIII}$ $253,745 \quad -315,77 \quad 0,06847 \quad 0,11385 \quad 0,01682 \quad 0,14425$		Tabela 4.14
	$NCM_{fp} = NC_{fp} + a_{XX} NC_{fp}^{a_{XXI}} \rho_{fp}^{a_{XXII}} (C_{fp,M} / \rho_M)^{a_{XXIII}}$ $NC = NCC_2$	(4.103)	Número de cetano total
Custo	$Q_{fp,xx,px} = \sum_{ci} (Q_{ci,xx,px} \times v_{fp,ci})$	(4.28)	Linear em volume

Nas equações seguintes, V são os volumes e q são as vazões. Além disto:

- pr refere-se ao componente produzido nas unidades de processos;
- fe refere-se aos componentes misturados, compondo a carga das unidades de processos ou os pontos (ou nós) de mistura;
- st refere-se aos componentes estocados em tanques;

- *md* refere-se aos componentes destinados à mistura direta, sem passar pelo hidrotreatamento;
- *mt* refere-se às misturas intermediárias de componentes nas linhas;
- *cp* refere-se às frações disputadas entre o óleo diesel e outros produtos competidores;
- *vd* refere-se aos produtos finais vendidos;
- *tr* refere-se à corrente transferida entre dois nós que não se enquadre em nenhum dos casos acima.

As equações de mistura não se aplicam aos divisores. Nestes, são feitas transferências simples de qualidade entre a entrada e as saídas. Nos nós que são misturadores e divisores, as equações de mistura são aplicadas às entradas e o resultado vale para todas as saídas.

Os sistemas que têm comunicação cujo fluxo pode ser num sentido ou no sentido oposto, são mapeados por dois fluxos, um em cada sentido. Uma restrição é adicionada ao problema para que apenas um dos fluxos possa ser não nulo.

Balanco em torno de “OLR FCC1” (divisor):

$$V_{cp_{OLR,FCC1}} = V_{pr_{OLR,FCC1}} - V_{tr_{OLR,FCC1,FCC1\&2}} \quad (5.25)$$

$$Q_{cp_{OLR,FCC1}} = Q_{tr_{OLR,FCC1,FCC1\&2}} = Q_{pr_{OLR,FCC1}} \quad (5.26)$$

Balanco em torno de “OLR FCC2” (divisor):

$$V_{cp_{OLR,FCC2}} = V_{pr_{OLR,FCC2}} - V_{tr_{OLR,FCC2,FCC1\&2}} \quad (5.27)$$

$$Q_{cp_{OLR,FCC2}} = Q_{tr_{OLR,FCC2,FCC1\&2}} = Q_{pr_{OLR,FCC2}} \quad (5.28)$$

Balanco em torno de “NPCQ UCR1” (divisor):

$$V_{cp_{NPCQ,UCR1}} = V_{pr_{NPCQ,UCR1}} - V_{tr_{NPCQ,INST,UCR1}} \quad (5.29)$$

$$Q_{cp_{NPCQ,UCR1}} = Q_{tr_{NPCQ,INST,UCR1}} = Q_{pr_{NPCQ,UCR1}} \quad (5.30)$$

Balanzo em torno de “GOLCQ UCR1” (divisor):

$$Vcp_{GOLCQ,UCR1} = Vpr_{GOLCQ,UCR1} - Vtr_{GOLCQ,INST,UCR1} \quad (5.31)$$

$$Qcp_{GOLCQ,UCR1} = Qtr_{GOLCQ,INST,UCR1} = Qpr_{GOLCQ,UCR1} \quad (5.32)$$

Balanzo em torno de “GOMCQ UCR1” (nó simples):

$$Vtr_{GOMCQ,INST_UCR1} = Vpr_{GOMCQ,UCR1} \quad (5.33)$$

$$Qtr_{GOMCQ,INST_UCR1} = Qpr_{GOMCQ,UCR1} \quad (5.34)$$

Balanzo em torno de “NPCQ UCR2” (divisor):

$$Vcp_{NPCQ,UCR2} = Vpr_{NPCQ,UCR2} - Vtr_{NPCQ,INST,UCR2} \quad (5.35)$$

$$Qcp_{NPCQ,UCR2} = Qtr_{NPCQ,INST,UCR2} = Qpr_{NPCQ,UCR2} \quad (5.36)$$

Balanzo em torno de “GOLCQ UCR2” (divisor):

$$Vcp_{GOLCQ,UCR2} = Vpr_{GOLCQ,UCR2} - Vtr_{GOLCQ,INST,UCR2} \quad (5.37)$$

$$Qcp_{GOLCQ,UCR2} = Qtr_{GOLCQ,INST,UCR2} = Qpr_{GOLCQ,UCR2} \quad (5.38)$$

Balanzo em torno de “GOMCQ UCR2” (nó simples):

$$Vtr_{GOMC,INST,UCR2} = Vpr_{GOMC,UCR2} \quad (5.39)$$

$$Qtr_{GOMC,INST,UCR2} = Qpr_{GOMC,UCR2} \quad (5.40)$$

Balanzo em torno de “OLR FCC 1 e 2” (misturador e divisor):

$$Vtr_{OLR,FCC1\&2,INST,HDT2} = Vtr_{OLR,FCC2,FCC1\&2} + Vtr_{OLR,FCC1,FCC1\&2} - Vtr_{OLR,FCC1\&2,INST,HDT1} \quad (5.41)$$

$$Qtr_{OLR,FCC1\&2,INST,HDT2} = Qtr_{OLR,FCC1\&2,INST,HDT1} = Qmt_{OLR,FCC1\&2} \quad (5.42)$$

$$Qmt_{OLR,FCC1\&2} = rm((Vtr, Qtr)_{OLR,FCC1,FCC1\&2}, (Vtr, Qtr)_{OLR,FCC2,FCC1\&2}) \quad (5.43)$$

Balço em torno de “INST UCR1” (misturador, divisor):

$$Vtr_{INST,UCR1,HDT1} = Vtr_{NPCQ,INST,UCR1} + Vtr_{GOLCQ,INST,UCR1} + Vtr_{GOMCQ,INST,UCR1} + Vtr_{INST,UCR2,INST,UCR1} - Vtr_{INST,UCR1,INST,UCR2} \quad (5.44)$$

$$Qtr_{INST,UCR1,HDT1} = Qtr_{INST,UCR1,INST,UCR2} = Qmt_{INST,UCR1,UCR2 \rightarrow UCR1} \quad (5.45)$$

$$Qmt_{INST,UCR1,UCR2 \rightarrow UCR1} = rm((Vtr, Qtr)_{NPCQ,INST,UCR1}, (Vtr, Qtr)_{GOLCQ,INST,UCR1}, (Vtr, Qtr)_{GOMCQ,INST,UCR1}, (Vtr, Qtr)_{INST,UCR2,INST,UCR1}) \quad (5.46)$$

Balço em torno de “INST UCR2” (misturador, divisor):

$$Vtr_{INST,UCR2,HDT2} = Vtr_{NPCQ,INST,UCR2} + Vtr_{GOLCQ,INST,UCR2} + Vtr_{GOMCQ,INST,UCR2} + Vtr_{INST,UCR1,INST,UCR2} - Vtr_{INST,UCR2,INST,UCR1} \quad (5.47)$$

$$Qtr_{INST,UCR2,HDT2} = Qtr_{INST,UCR2,INST,UCR1} = Qmt_{INST,UCR2,UCR1 \rightarrow UCR2} \quad (5.48)$$

$$Qmt_{INST,UCR2,UCR1 \rightarrow UCR2} = rm((Vtr, Qtr)_{NPCQ,INST,UCR2}, (Vtr, Qtr)_{GOLCQ,INST,UCR2}, (Vtr, Qtr)_{GOMCQ,INST,UCR2}, (Vtr, Qtr)_{INST,UCR1,INST,UCR2}) \quad (5.49)$$

Balço em torno de “INST HDT1” (misturador):

$$Vtr_{INST,HDT1} = Vtr_{OLR,FCC1\&2,INST,HDT1} + Vtr_{INST,UCR1,HDT1} \quad (5.50)$$

$$Qtr_{INST,HDT1} = rm((Vtr, Qtr)_{OLR,FCC1\&2,INST,HDT1}, (Vtr, Qtr)_{INST,UCR1,HDT1}) \quad (5.51)$$

Balço em torno de “INST HDT2” (misturador):

$$Vtr_{INST,HDT2} = Vtr_{OLR,FCC1\&2,INST,HDT2} + Vtr_{INST,UCR2,HDT2} \quad (5.52)$$

$$Qtr_{INST,HDT2} = rm((Vtr, Qtr)_{OLR,FCC1\&2,INST,HDT2}, (Vtr, Qtr)_{INST,UCR2,HDT2}) \quad (5.53)$$

Balço em torno de “DL DEST1” (divisor):

$$Vmd_{DL,DEST1} = Vpr_{DL,DEST1} - Vtr_{DL,DEST1,DL\&DP} \quad (5.54)$$

$$Qmd_{DL,DEST1} = Qtr_{DL,DEST1,DL\&DP} = Qpr_{DL,DEST1} \quad (5.55)$$

Balço em torno de “DP DEST1” (misturador e divisor), onde a equação

$Qcp_{DP,GO,DEST1} = rt(Vcp_{DP,GO,DEST1})$ representa a competição entre o óleo diesel e o gasóleo, neste caso, a relação entre o T_{80} e o rendimento adicional de óleo diesel (esta competição, interna à unidade de destilação, é mostrada na Figura 5.14 pela variável de decisão direcionada a DP DEST1):

$$Vmd_{DP,DEST1} = Vpr_{DP,DEST1} + Vcp_{DP,GO,DEST1} - Vtr_{DP,DEST1,DL\&DP} \quad (5.56)$$

$$Qmd_{DP,DEST1} = Qtr_{DP,DEST1,DL\&DP} = Qmt_{DP,DEST1} \quad (5.57)$$

$$Qmt_{DP,DEST1} = rm((Vpr, Qpr)_{DP,DEST1}, (Vcp, Qcp)_{DP,GO,DEST1}) \quad (5.58)$$

$$Qcp_{DP,GO,DEST1} = rt(Vcp_{DP,GO,DEST1}) \quad (5.59)$$

Balço em torno de “DL DEST2” (divisor):

$$Vmd_{DL,DEST2} = Vpr_{DL,DEST2} - Vtr_{DL,DEST2,DL\&DP} \quad (5.60)$$

$$Qmd_{DL,DEST2} = Qtr_{DL,DEST2,DL\&DP} = Qpr_{DL,DEST2} \quad (5.61)$$

Balço em torno de “DP DEST2” (misturador e divisor), onde a equação $Qcp_{DP,GO,DEST2} = rt(Vcp_{DP,GO,DEST2})$ representa a competição do óleo diesel com o gasóleo, similar ao caso de “DP DEST 1”:

$$Vmd_{DP,DEST2} = Vpr_{DP,DEST2} + Vcp_{DP,GO,DEST2} - Vtr_{DP,DEST2,DL\&DP} \quad (5.62)$$

$$Qmd_{DP,DEST2} = Qtr_{DP,DEST2,DL\&DP} = Qmt_{DP,DEST2} \quad (5.63)$$

$$Qmt_{DP,DEST2} = rm((Vpr, Qpr)_{DP,DEST2}, (Vcp, Qcp)_{DP,GO,DEST2}) \quad (5.64)$$

$$Qcp_{DP,GO,DEST2} = rt(Vcp_{DP,GO,DEST2}) \quad (5.65)$$

Balanco em torno de “DL+DP DEST1” (misturador e divisor):

$$Vtr_{DL\&DP,DEST1,HDT2} = Vtr_{DL,DEST1,DL\&DP} + Vtr_{DP,DEST1,DL\&DP} - Vtr_{DL\&DP,DEST1,HDT1} \quad (5.66)$$

$$Qtr_{DL\&DP,DEST1,HDT2} = Qtr_{DL\&DP,DEST1,HDT1} = Qmt_{DL,DP,DEST1} \quad (5.67)$$

$$Qmt_{DL,DP,DEST1} = rm((Vtr, Qtr)_{DL,DEST1,DL\&DP}, (Vtr, Qtr)_{DP,DEST1,DL\&DP}) \quad (5.68)$$

Balanco em torno de “DL+DP DEST2” (misturador e divisor):

$$Vtr_{DL\&DP,DEST2,HDT1} = Vtr_{DL,DEST2,DL\&DP} + Vtr_{DP,DEST2,DL\&DP} - Vtr_{DL\&DP,DEST2,HDT2} \quad (5.69)$$

$$Qtr_{DL\&DP,DEST2,HDT1} = Qtr_{DL\&DP,DEST2,HDT1} = Qmt_{DL,DP,DEST2} \quad (5.70)$$

$$Qmt_{DL,DP,DEST2} = rm((Vtr, Qtr)_{DL,DEST2,DL\&DP}, (Vtr, Qtr)_{DP,DEST2,DL\&DP}) \quad (5.71)$$

Balanco do “HDT 1”:

$$Vfe_{HDT1} = Vtr_{DL\&DP,DEST1,HDT1} + Vtr_{DL\&DP,DEST2,HDT1} + Vtr_{INST,HDT1} + Vtr_{OV,HDT1} \quad (5.72)$$

Da equação (5.11), $vc_{HDT1} = \frac{Vpr_{HDT1}}{Vfe_{HDT1}}$, obtem-se a equação (5.73):

$$Vpr_{HDT1} = vc_{HDT1} \times Vfe_{HDT1} \quad (5.73)$$

onde vc_{HDT1} é o rendimento volumétrico do produto hidrotratado em relação às cargas.

$$Vfe_{DHDT,HDT1,MLD2} = Vpr_{HDT1} - Vtr_{DHDT,HDT1,TQDHDT} \quad (5.74)$$

$$Qfe_{HDT1} = rm((Vtr, Qtr)_{DL\&DP,DEST1,HDT1}, (Vtr, Qtr)_{DL\&DP,DEST2,HDT1}, (Vtr, Qtr)_{INST,HDT1}, (Vtr, Qtr)_{OV,HDT1}) \quad (5.75)$$

$$Qpr_{HDT1} = Qfe_{HDT1} + \Delta Q_{HDT1} \quad (5.76)$$

onde ΔQ_{HDT1} é obtido das Equações $\Delta \rho = -13,5 \times v_{DDE} - 20,5 \times v_{DCC} - 17,3 \times v_{DCR}$ (5.14)

$$\Delta S = -(0,967 \times v_{DDE} + 0,987 \times v_{DCC} + 0,981 \times v_{DCR} + 0,035 \times v_{DDE} \times v_{DCR}) \times S_{fe} \quad (5.17) \quad e$$

$\Delta A_{HDT} = 4,5$ (5.19), respectivamente, variações de massa específica, teor de enxofre e

ponto de anilina. O custo Γ é acrescido do custo operacional da unidade $\Delta \Gamma_{HDT1}$. E as

demais propriedades consideram-se constantes.

Balço do “HDT 2”:

$$Vfe_{HDT2} = Vtr_{DL\&DP,DEST1,HDT2} + Vtr_{DL\&DP,DEST2,HDT2} + Vtr_{INST,HDT2} + Vtr_{OV,HDT2} \quad (5.77)$$

Da equação (5.12), $vc_{HDT2} = \frac{Vpr_{HDT2}}{Vfe_{HDT2}}$, obtem-se a equação (5.78):

$$Vpr_{HDT2} = vc_{HDT2} \times Vfe_{HDT2} \quad (5.78)$$

onde vc_{HDT2} é o rendimento volumétrico do produto hidrotratado em relação às cargas.

$$Vtr_{DHDT,HDT2,TQDHDT} = Vpr_{HDT2} - Vfe_{DHDT,HDT2,MLD2} \quad (5.79)$$

$$Qfe_{HDT2} = rm \left((Vtr, Qtr)_{DL\&DP,DEST1,HDT2}, (Vtr, Qtr)_{DL\&DP,DEST2,HDT2}, (Vtr, Qtr)_{INST,HDT2}, (Vtr, Qtr)_{OV,HDT2} \right) \quad (5.80)$$

$$Qpr_{HDT2} = Qfe_{HDT2} + \Delta Q_{HDT2} \quad (5.81)$$

onde ΔQ_{HDT2} é obtido das Equações (5.14), (5.17), (5.19), respectivamente, variações de massa específica, teor de enxofre e ponto de anilina. O custo Γ é acrescido do custo operacional da unidade $\Delta\Gamma_{HDT2}$. E as demais propriedades consideram-se constantes.

Balço no nó “DHDT TQDHDT” (misturador e divisor):

$$Vtr_{DHDT,TQDHDT,MLD1} = Vtr_{DHDT,HDT1,TQDHDT} + Vtr_{DHDT,HDT2,TQDHDT} - Vtr_{DHDT,TQDHDT,TQ} \quad (5.82)$$

$$Qtr_{DHDT,TQDHDT,MLD1} = Qtr_{DHDT,TQDHDT,TQ} = Qmt_{DHDT,HDT1,HDT2,TQDHDT} \quad (5.83)$$

$$Qmt_{DHDT,HDT1,HDT2,TQDHDT} = rm \left((Vtr, Qtr)_{DHDT,HDT1,TQDHDT}, (Vtr, Qtr)_{DHDT,HDT2,TQDHDT} \right) \quad (5.84)$$

Balço dos tanques de DHDT:

$$Vst_{1,DHDT,TQ} = Vst_{0,DHDT,TQ} + Vtr_{DHDT,TQDHDT,TQ} - Vtr_{DHDT,TQ,MLD1} \quad (5.85)$$

$$Qst_{1,DHDT,TQ} = Qtr_{DHDT,TQ,MLD1} = Qmt_{DHDT,TQ} \quad (5.86)$$

$$Qmt_{DHDT,TQ} = rm \left((Vst_0, Qst_0)_{DHDT,TQ}, (Vtr, Qtr)_{DHDT,TQDHDT,TQ} \right) \quad (5.87)$$

Balanço no nó “DHDT MLD1” (misturador):

$$Vfe_{DHDT,MLD1} = Vtr_{DHDT,TQDHDT,MLD1} + Vtr_{DHDT,TQ,MLD1} \quad (5.88)$$

$$Qfe_{DHDT,MLD1} = rm((Vtr, Qtr)_{DHDT,TQDHDT,MLD1}, (Vtr, Qtr)_{DHDT,TQ,MLD1}) \quad (5.89)$$

Balanço no nó “DL DEST” (misturador):

$$Vfe_{DL,MLD1} = Vmd_{DL,DEST2} + Vmd_{DL,DEST1} \quad (5.90)$$

$$Qfe_{DL,MLD1} = rm((Vmd, Qmd)_{DL,DEST2}, (Vmd, Qmd)_{DL,DEST1}) \quad (5.91)$$

Balanço no nó “DP DEST” (misturador e divisor):

$$Vtr_{DP,DEST,MLD1} = Vtr_{DP,DEST1,DEST} + Vtr_{DP,DEST2,DEST} - Vtr_{DP,DEST,TQ} \quad (5.92)$$

$$Qtr_{DP,DEST,MLD1} = Qtr_{DP,DEST,TQ} = Qmt_{DP,DEST} \quad (5.93)$$

$$Qmt_{DP,DEST} = rm((Vtr, Qtr)_{DP,DEST1,DEST}, (Vtr, Qtr)_{DP,DEST2,DEST}) \quad (5.94)$$

Balanço dos tanques de DP:

$$Vst_{t,DP,TQ} = Vst_{0,DP,TQ} + Vtr_{DP,DEST,TQ} - Vtr_{DP,TQ,MLD1} \quad (5.95)$$

$$Qst_{t,DP,TQ} = Qtr_{DP,TQ,MLD1} = Qmt_{DP,TQ} \quad (5.96)$$

$$Qmt_{DP,TQ} = rm((Vst_0, Qst_0)_{DP,TQ}, (Vtr, Qtr)_{DP,DEST,TQ}) \quad (5.97)$$

Balanço no nó “DP MLD1” (misturador):

$$Vfe_{DP,MLD1} = Vtr_{DP,DEST,MLD1} + Vtr_{DP,TQ,MLD1} \quad (5.98)$$

$$Qfe_{DP,MLD1} = rm((Vtr, Qtr)_{DP,DEST,MLD1}, (Vtr, Qtr)_{DP,TQ,MLD1}) \quad (5.99)$$

Balanço no nó “NP” (misturador):

$$Vmd_{NP,DEST} = Vpr_{NP,DEST1} + Vpr_{NP,DEST2} \quad (5.100)$$

$$Qmd_{NP,DEST} = rm((Vpr, Qpr)_{NP,DEST1}, (Vpr, Qpr)_{NP,DEST2}) \quad (5.101)$$

Balço no nó “NP DEST” (divisor):

$$Vtr_{NP,DEST,MLD} = Vmd_{NP,DEST} - Vtr_{NP,DEST,TQ} \quad (5.102)$$

$$Qtr_{NP,DEST,MLD} = Qtr_{NP,DEST,TQ} = Qmd_{NP,DEST} \quad (5.103)$$

Balço dos tanques de NP:

$$Vst_{1,NP,TQ} = Vst_{0,NP,TQ} + Vtr_{NP,DEST,TQ} - Vtr_{NP,TQ,MLD} \quad (5.104)$$

$$Qst_{1,NP,TQ} = Qtr_{NP,TQ,MLD} = Qmt_{NP,TQ} \quad (5.105)$$

$$Qmt_{NP,TQ} = rm((Vst_0, Qst_0)_{NP,TQ}, (Vtr, Qtr)_{NP,DEST,TQ}) \quad (5.106)$$

Balço no nó “NP MLD” (misturador e divisor):

$$Vfe_{NP,MLD2} = Vtr_{NP,TQ,MLD} + Vtr_{NP,DEST,MLD} - Vfe_{NP,MLD1} \quad (5.107)$$

$$Qfe_{NP,MLD2} = Qfe_{NP,MLD1} = Qmt_{NP,TQ,DEST} \quad (5.108)$$

$$Qmt_{NP,TQ,DEST} = rm((Vtr, Qtr)_{NP,TQ,MLD}, (Vtr, Qtr)_{NP,DEST,MLD}) \quad (5.109)$$

Balço no nó “Q” (misturador e divisor):

$$Vmd_{Q,DEST} = Vpr_{Q,DEST1} + Vpr_{Q,DEST2} - Vcp_{Q,QAV,DEST} \quad (5.110)$$

$$Qmd_{Q,DEST} = Qcp_{Q,QAV,DEST} = Qmt_{Q,DEST1,DEST2} \quad (5.111)$$

$$Qmt_{Q,DEST1,DEST2} = rm((Vpr, Qpr)_{Q,DEST1}, (Vpr, Qpr)_{Q,DEST2}) \quad (5.112)$$

Balço no nó “Q DEST” (divisor):

$$Vtr_{Q,DEST,MLD1} = Vmd_{Q,DEST} - Vtr_{Q,DEST,TQQ1} - Vtr_{Q,DEST,TQQ2} - Vtr_{Q,DEST,MLD2} \quad (5.113)$$

$$Qtr_{Q,DEST,MLD1} = Qtr_{Q,DEST,TQQ1} = Qtr_{Q,DEST,TQQ2} = Qtr_{Q,DEST,MLD2} = Qmd_{Q,DEST} \quad (5.114)$$

Balanço dos tanques de Q para MLD1:

$$Vst_{t,Q,TQQ1} = Vst_{0,Q,TQQ1} + Vtr_{Q,DEST,TQQ1} - Vtr_{Q,TQQ1,MLD1} \quad (5.115)$$

$$Qst_{t,Q,TQQ1} = Qtr_{Q,TQQ1,MLD1} = Qmt_{Q,TQQ1} \quad (5.116)$$

$$Qmt_{Q,TQQ1} = rm((Vst_0, Qst_0)_{Q,TQQ1}, (Vtr, Qtr)_{Q,DEST,TQQ1}) \quad (5.117)$$

Balanço dos tanques de Q para MLD2:

$$Vst_{t,Q,TQQ2} = Vst_{0,Q,TQQ2} + Vtr_{Q,DEST,TQQ2} - Vtr_{Q,TQQ2,MLD2} \quad (5.118)$$

$$Qst_{t,Q,TQQ2} = Qtr_{Q,TQQ2,MLD2} = Qmt_{Q,TQQ2} \quad (5.119)$$

$$Qmt_{Q,TQQ2} = rm((Vst_0, Qst_0)_{Q,TQQ2}, (Vtr, Qtr)_{Q,DEST,TQQ2}) \quad (5.120)$$

Balanço no nó “Q MLD1” (misturador):

$$Vfe_{Q,MLD1} = Vtr_{Q,TQQ1,MLD1} + Vtr_{Q,DEST,MLD1} \quad (5.121)$$

$$Qfe_{Q,MLD1} = rm((Vtr, Qtr)_{Q,TQQ1,MLD1}, (Vtr, Qtr)_{Q,DEST,MLD1}) \quad (5.122)$$

Balanço no nó “Q MLD2” (misturador):

$$Vfe_{Q,MLD2} = Vtr_{Q,TQQ2,MLD2} + Vtr_{Q,DEST,MLD2} \quad (5.123)$$

$$Qfe_{Q,MLD2} = rm((Vtr, Qtr)_{Q,TQQ2,MLD2}, (Vtr, Qtr)_{Q,DEST,MLD2}) \quad (5.124)$$

Balanço no “MLD1” (misturador):

$$Vpr_{MLD1} \cong Vfe_{DHDT,MLD1} + Vfe_{DL,MLD1} + Vfe_{DP,MLD1} + Vfe_{NP,MLD1} + \\ + Vfe_{Q,MLD1} + Vfe_{DIEE,MLD1} \quad (5.125)$$

$$(Vpr_{MLD1} \gg Vtr_{MLD1,Melhorador})$$

$$Qpr_{MLD1} = \quad rm((Vfe, Qfe)_{DHDT,MLD1}, (Vfe, Qfe)_{DL,MLD1}, (Vfe, Qfe)_{DP,MLD1}, \\ (Vfe, Qfe)_{NP,MLD1}, (Vfe, Qfe)_{Q,MLD1}, (Vfe, Qfe)_{DIEE,MLD1}, (Vfe, Qfe)_{M,MLD1}) \quad (5.126)$$

Balço no “MLD2” (misturador):

$$Vpr_{MLD2} \cong Vfe_{DHDT,HDT1,MLD2} + Vfe_{DHDT,HDT2,MLD2} + Vfe_{NP,MLD2} + Vfe_{Q,MLD2} + Vfe_{DIEE,MLD2} \quad (5.127)$$

$$(Vpr_{MLD2} \gg Vtr_{MLD2,Melhorador})$$

$$Qpr_{MLD2} = rm((Vfe, Qfe)_{DHDT,HDT1,MLD2}, (Vfe, Qfe)_{DHDT,HDT2,MLD2}, (Vfe, Qfe)_{NP,MLD2}, (Vfe, Qfe)_{Q,MLD2}, (Vfe, Qfe)_{DIEE,MLD2}, (Vfe, Qfe)_{M,MLD2}) \quad (5.128)$$

Estoque de DIEI:

$$Vst_{t,DIEI} = Vst_{0,DIEI} + Vpr_{MLD1} - Vvd_{DIEI} \quad (5.129)$$

$$Qst_{t,DIEI} = Qvd_{DIEI} = Qmt_{TQDIEI} \quad (5.130)$$

$$Qmt_{TQDIEI} = rm((Vst_0, Qst_0)_{DIEI}, (Vpr, Qpr)_{MLD1}) \quad (5.131)$$

Estoque de DIEM:

$$Vst_{t,DIEM} = Vst_{0,DIEM} + Vpr_{MLD2} - Vvd_{DIEM} \quad (5.132)$$

$$Qst_{t,DIEM} = Qvd_{DIEM} = Qmt_{TQDIEM} \quad (5.133)$$

$$Qmt_{TQDIEM} = rm((Vst_0, Qst_0)_{DIEM}, (Vpr, Qpr)_{MLD2}) \quad (5.134)$$

5.4 Variáveis e Restrições

O modelo operacional gerado representa as principais misturas, tratamentos, estocagens, flexibilidades e competições do sistema. Foram escolhidos os modelos de mistura e transformação de 16 propriedades auxiliares: o custo, 6 propriedades especificadas (4 recuperados da curva de destilação, massa específica e teor de enxofre), 3 índices (índice de ponto de fulgor, de viscosidade e de ponto de entupimento) e mais 6 propriedades que entram no cálculo final do número de cetano total (índice de anilina, outros 4 recuperados da curva de destilação e concentração volumétrica do aditivo melhorador de cetano).

O modelo é constituído de 51 nós e 91 transferências. Os nós representam os processos químicos, os tratamentos, as misturas, os conjuntos de estocagem, os divisores de fluxo e outros pontos de interesse. As variáveis do problema são os volumes, as vazões e as propriedades das 91 transferências e os volumes e propriedades dos 10 nós acumuladores. O tempo total, dado de entrada, é utilizado nas conversões de vazão em volume e vice-versa, com objetivo de se verificarem os limites dos equipamentos.

Nos 10 conjuntos de estocagem, os volumes (10x1) e propriedades iniciais (10x16) são dados de entrada. Os volumes finais (10x1) são variáveis de interesse, as quais devem obedecer aos limites físicos (10x2) e aos limites estabelecidos pelo programador de produção (10x2). Três destes conjuntos são componentes externos onde as propriedades (3x16) são conhecidas: óleo vegetal, melhorador de cetano e diesel externo. Nos outros 7, as misturas são calculadas (7x16) pelos modelos das 16 propriedades auxiliares. Nos dois conjuntos de estocagem de produtos finais, é feita a transformação final das quatro propriedades (2x4) que são rastreadas com variáveis auxiliares, para que sejam comparadas com os 11 limites da especificação estabelecidos para cada um dos produtos finais (2x11).

Dos 41 nós que não acumulam, o balanço volumétrico é feito em 35 deles (1x35). Os outros 6 apenas representam as unidades de processos responsáveis pela produção das 18 correntes internas que entram no sistema produtivo do óleo diesel. O balanço volumétrico das unidades de HDT é feito através de um coeficiente volumétrico histórico, relacionando volume da carga com o volume da produção (2x1).

A transformação de propriedades nos 30 nós onde há processos de mistura é feita através da aplicação do mesmo conjunto de regras de mistura. 23 destes nós não são acumuladores (23x16), sendo os 7 tanques intermediários já considerados em parágrafos anteriores. Nos nós dos HDTs, além das misturas da carga, há as transformações nas propriedades através dos processos de hidrotreatamento (2x16).

Os 22 nós onde há divisão de fluxo não trazem equações adicionais de propriedades, pois não há nenhuma transformação a considerar. A propagação dos valores das propriedades é feita através origem das transferências (91x16), seja qual for a transformação ocorrida no nó à montante.

Das 91 transferências, cujos volumes e vazões são variáveis de interesse (91x2), 17 são valores conhecidos *a priori*, sendo 16 correntes de unidades e o querosene

direcionado para QAV. Os demais volumes e vazões dos fluxos variáveis têm limites superior e inferior (2x2x74), assim como a produção total dos HDTs (2x2x2).

Das 9 competições representadas, 8 são variáveis e 1 é fixa. 2 dos fluxos variáveis são as competições internas da unidade de destilação, as quais são representadas por equações que relacionam os volumes com uma das propriedades (2x1). A competição do querosene pelo QAV é fixada pelo programador de produção. As outras 6 competições são externas às unidades de processos, caracterizada por divisões de fluxo.

Restrições

Nas expressões a seguir, considere-se que:

- *eq* sinaliza as restrições físicas dos equipamentos envolvidos na transferência ou estocagem;
- *us* sinaliza as restrições de usuário, determinadas pelas orientações do planejamento, programação de produção ou restrições legais;
- a quantidade de restrições está representada entre parênteses.

As vazões têm limites físicos - linhas, bombas, bocais - para todas as transferências, sejam as comuns entre dois nós, ou as do sistema de carga, produção, mistura, estocagem, mistura direta e competidores.

$$q \max(eq) \geq (V \times t) \geq q \min(eq) \quad (5.135)$$

A faixa de operação permitida é limitada inferiormente pelo máximo valor entre os limites mínimos e, superiormente pelo mínimo dos máximos. Por exemplo, um limite máximo de vazão pode ser calculado pelo valor mínimo entre os seguintes valores: vazão máxima permitido pelo usuário, vazão máxima obtido pela bomba, vazão máxima permitida pela linha, velocidade máxima de fluxo em bocais de tanques (segurança), faixa máxima de calibração do medidor e limite máximo de vazão para respeitar a faixa de controlabilidade da válvula.

$$q \max = \min\{q \max(us); q \max(bomba); q \max(linha); q \max(velocidade); q \max(medidor); q \max(válvula)\} \quad (5.136)$$

Quanto aos volumes, todos são positivos, por definição.

$$V \geq 0 \quad (5.137)$$

Os estoques têm limites operacionais.

$$Vst \max(eq) \geq Vst \geq Vst \min(eq) \quad (5.138)$$

As licenças de operação das unidades de processos podem impor limites de vazão ou volume diário. Neste modelo, as licenças restringem as vazões. A programação de produção pode impor restrições adicionais de vazão por questões operacionais ou restrições volumétricas por orientações do modelo de planejamento mensal.

$$qfe \max(us) \geq qfe \geq qfe \min(us) \quad (5.139)$$

$$Vfe \max(us) \geq Vfe \geq Vfe \min(us) \quad (5.140)$$

Os requisitos de estoque no final do período, os volumes mínimos e máximos produzidos de cada tipo de óleo diesel (4) e os limites de volumes utilizados nas misturas são estabelecidos pela programação de produção assim como os limites de volumes de competição. No caso de competição no fracionamento, os volumes podem ser limitados também pelas orientações dos modelos de simulação de processos.

$$Vst \max(us) \geq Vst \geq Vst \min(us) \quad (5.141)$$

$$Vmd \max(us) \geq Vmd \geq Vmd \min(us) \quad (5.142)$$

$$Vpr \max(us) \geq Vpr \geq Vpr \min(us) \quad (5.143)$$

$$Vcp \max(us) \geq Vcp \geq Vcp \min(us) \quad (5.144)$$

As especificações estabelecidas pela agência reguladora representam as restrições ao problema. No óleo diesel, são 11 limites de especificações verificados na otimização de cada tipo de óleo diesel, conforme as Equações (5.21) e (5.22).

5.5 Conclusão do Capítulo

O modelo operacional da produção de óleo diesel da REPLAN é constituído de 51 nós e 91 transferências. Os nós representam os processos químicos, os tratamentos, as misturas, os conjuntos de estocagem, os divisores de fluxo e outros pontos de interesse. As variáveis do problema são os volumes, as vazões e as propriedades das 91 transferências e os volumes e propriedades dos 10 nós acumuladores.

No modelo, é feito um rastreamento de 16 propriedades nos 30 pontos onde há mistura, incluindo-se 7 tanques intermediários. Nos hidrotreatamentos são modeladas também as transformações nas propriedades através dos processos.

Em 6 unidades de processos não são feitos os balanços, pois entram no modelo apenas as 18 correntes de produção que participam do sistema do óleo diesel. O balanço volumétrico das unidades de HDT é feito através de um coeficiente volumétrico histórico, relacionando volume da carga com o volume da produção.

Restrições de volumes e vazões são aplicadas nos fluxos, assim como a produção total dos HDTs. Restrições de 11 especificações são aplicadas nas propriedades críticas de cada produto final.

São modeladas 9 competições, sendo duas internas às destilações (diesel pesado x gasóleo), uma fixada pelo programador de produção (querosene x QAV) e outras 6 competições são externas às unidades de processos, caracterizada por divisões de fluxo (2 x OLR, 2x GOLCQ, 2x NPCQ).

Podem-se organizar as 1898 variáveis de interesse de outra forma:

- Dados de entrada: tempo total; vazões de 17 fluxos e propriedades de 16 fluxos; volumes e propriedades de 10 estoques iniciais. Total: $(1+17+16 \times 16+10+10 \times 16 =)$ 444
- Variáveis independentes: volumes de 39 fluxos. Total 39
- Variáveis dependentes: volumes de 35 fluxos; propriedades de 74 fluxos; volumes de 10 estoques finais; propriedades de 7 estoques finais. Total: $(35+74 \times 16+74+10+7 \times 16=)$ 1415

Podem-se organizar também as 655 restrições de igualdade:

- Transformação de vazões em volumes para os fluxos conhecidos. Total: 17

- Balanços volumétricos de 35 nós e 10 tanques. Total: $(35+10=)$ 45
- Balanço volumétrico nos hidrotratamentos. Total: 2
- Transformações das propriedades de entrada das 16 correntes de unidades nas 4 propriedades auxiliares que são rastreadas por índices: Total: $(16 \times 4=)$ 64
- Transformações das propriedades auxiliares em propriedades especificadas, nos conjuntos de tanques de produto final. Total: $(4 \times 2=)$ 8
- Equações de mistura nos nós e nos tanques. Total: $(16 \times 23 + 16 \times 7=)$ 480
- Transformações das propriedades nos hidrotratamentos. Total: $(2 \times 16=)$ 32
- Equações de competição das destilações. Total: 2

Podem-se organizar as 370 restrições de desigualdade:

- Limites das propriedades modeladas na competição das destilações. Total: $(2 \times 2=)$ 4
- Limites de vazão e volume dos fluxos variáveis. Total: $(2 \times 2 \times 74=)$ 296
- Limites de produção dos hidrotratamentos. Total: $(2 \times 2=)$ 4
- Limites dos estoques, físicos e requeridos pelo usuário. Total: $(10 \times 2 + 10 \times 2=)$ 40
- Limites dos mercados dos dois produtos finais. Total: $(2 \times 2=)$ 4
- Limites de especificação dos produtos finais. Total: $(2 \times 11=)$ 22

Capítulo 6

6 Otimizador Diário para Produção de Óleo Diesel

Conforme POKU *et al.* (2004), vários autores propuseram soluções para o chamado problema de programação de *blending* com técnicas de ótimo global e local. Ressalta, porém, que os *solvers* locais podem levar a melhorias significativas e as soluções podem ser geradas mais rapidamente. Além disso, dizem ainda POKU *et al.* (2004), as soluções locais eficientes são frequentemente utilizadas como componentes dos algoritmos de otimização global.

A forma geral de um problema de otimização é a seguinte: “Dado um sistema ou processo, ache a melhor solução, obedecendo às restrições pertinentes”. Como ponto de partida para o desenvolvimento de programação matemática, a otimização é conceituada da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Minimizar } f(x, y) \text{ tal que} \\ h(x, y) = 0 \\ g(x, y) \leq 0 \\ x \in \mathfrak{R}^n, y \in \{0,1\}^m \end{array} \right. \quad (6.1)$$

onde x é o vetor de variáveis contínuas,

y é o vetor de variáveis lógicas,

$f(x, y)$ é a função objetivo,

$h(x, y)$ são as equações que descrevem o funcionamento do sistema,

$g(x, y)$ são as equações que estabelecem os limites de especificação, funcionamento ou compromissos.

Num problema de otimização, a função objetivo é um indicador da qualidade da solução e as variáveis de decisão são os fatores que influenciam no comportamento do sistema e que podem ser ajustados na busca da melhor solução.

Um problema que tenha variáveis contínuas, x , e lógicas, y , é chamado de misto-inteiro – MIP. De acordo BIEGLER & GROSSMANN (2004), os problemas de programação da produção e cadeia de suprimento são normalmente tratados como MIP. A presença de variáveis lógicas se dá principalmente por alternativas de origem ou destino, uso opcional de recursos e a representação de múltiplos períodos.

O caso estudado neste trabalho pode ser classificado como um subproblema de programação da produção. Apesar disto, não foram utilizadas as variáveis lógicas. Isto não foi fruto de uma escolha *a priori*. As opções de simplificações e agregações foram feitas ao longo da modelagem e apontaram, para respostas no horizonte desejado, pela possibilidade de redução do modelo com agregação de volumes e períodos.

Se não há variáveis lógicas, um problema MIP é reduzido a um problema linear – LP - ou não linear – NLP, dependendo se $f(x)$, $g(x)$ e $h(x)$ são funções lineares ou se há pelo menos uma função não linear dentre $f(x)$, $g(x)$ e $h(x)$. Em qualquer caso, a formulação com variáveis contínuas pode ser apresentada da seguinte maneira:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Minimizar } f(x) \text{ tal que} \\ h(x) = 0 \\ g(x) \leq 0 \\ x \in \mathfrak{R}^n \end{array} \right. \quad (6.2)$$

6.1 O Método de Otimização

Há vários métodos de solução, desenvolvidos de acordo com o tamanho do problema, as estratégias definidas e as características das funções quanto à linearidade, convexidade e disponibilidade de informações de segunda ordem. Para problemas NLP, os métodos baseados no gradiente reduzido generalizado, GRG, são os mais populares (BIEGLER & GROSSMANN, 2004). Os algoritmos GRG comerciais mais conhecidos são: GRG2, CONOPT e Solver. Este último foi incorporado ao MS Excel, enquanto o CONOPT é amplamente utilizado nos ambientes GAMS e AMPL.

No método GRG, conforme descrito por EDGAR & HIMMELBLAU (2001), parte-se do problema original para variáveis contínuas, separando-se do conjunto de inequações os valores mínimos e máximos das variáveis:

$$\begin{cases} \text{Minimizar } f(x) \text{ tal que} \\ c(x) = 0 \\ g(x) \leq 0 \\ x_{\min} \leq x \leq x_{\max} \end{cases} \quad (6.3)$$

Um vetor de folgas s positivas é adicionado às inequações $g(x) \leq 0$:

$$\begin{cases} g(x) + s = 0 \\ s \geq 0 \end{cases} \quad (6.4)$$

Consequentemente, o conjunto de variáveis foi aumentado para

$$z = \{x, s\} \quad (6.5)$$

e o conjunto de equações foi aumentado para

$$h(z) = \{c(x), g(x) + s\} \quad (6.6)$$

resultando:

$$\begin{cases} \text{Minimizar } f(x) \text{ tal que} \\ h(z) = 0 \\ z_{\min} \leq z \leq z_{\max} \end{cases} \quad (6.7)$$

A variável z é particionada em três conjuntos

$$z = \{z_D, z_F, z_I\} \quad (6.8)$$

Onde:

- z_D são as variáveis dependentes,
- z_F são as variáveis fixadas temporariamente num limite,
- z_I são as variáveis independentes.

O problema irrestrito é então resolvido no espaço das variáveis independentes, através do gradiente reduzido, $GR = df(z)$.

Sejam:

$$h(z) = \begin{bmatrix} h_1(z) \\ h_2(z) \\ \vdots \\ h_m(z) \end{bmatrix} \quad (6.9)$$

$$\frac{dh(z)}{dz_D} = \begin{bmatrix} \frac{\partial h_1(z)}{\partial z_1} & \frac{\partial h_1(z)}{\partial z_2} & \dots & \frac{\partial h_1(z)}{\partial z_m} \\ \frac{\partial h_2(z)}{\partial z_1} & \frac{\partial h_2(z)}{\partial z_2} & \dots & \frac{\partial h_2(z)}{\partial z_m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial h_m(z)}{\partial z_1} & \frac{\partial h_m(z)}{\partial z_2} & \dots & \frac{\partial h_m(z)}{\partial z_m} \end{bmatrix} \quad (6.10)$$

$$\left[\frac{\partial f(z)}{dz_D} \right]^T = \left[\frac{\partial f(z)}{\partial z_1} \quad \frac{\partial f(z)}{\partial z_2} \quad \dots \quad \frac{\partial f(z)}{\partial z_m} \right] \quad (6.11)$$

$$\left[\frac{\partial f(z)}{dz_I} \right]^T = \left[\frac{\partial f(z)}{\partial z_{m+1}} \quad \frac{\partial f(z)}{\partial z_{m+2}} \quad \dots \quad \frac{\partial f(z)}{\partial z_n} \right] \quad (6.12)$$

Parte-se das definições dos diferenciais de $f(z)$ e $h(z)$, respectivamente $df(z)$ e $dh(z)$:

$$df(z) = \left[\frac{\partial f(z)}{\partial z_I} \right]^T \times dz_I + \left[\frac{\partial f(z)}{\partial z_D} \right]^T \times dz_D \quad (6.13)$$

$$dh(z) = \left[\frac{\partial h(z)}{\partial z_I} \right] \times dz_I + \left[\frac{\partial h(z)}{\partial z_D} \right] \times dz_D \quad (6.14)$$

Como $h(z) = \text{constante}$ então $dh(z) = 0$:

$$dh(z) = \left[\frac{\partial h(z)}{\partial z_I} \right] \times dz_I + \left[\frac{\partial h(z)}{\partial z_D} \right] \times dz_D = 0 \quad (6.15)$$

Evidenciando-se a expressão de dz_D :

$$dz_D = - \left[\frac{\partial h(z)}{\partial z_D} \right]^{-1} \times \left[\frac{\partial h(z)}{\partial z_I} \right] \times dz_I \quad (6.16)$$

Substituindo-se a expressão acima na equação (6.13), obtem-se o valor de $GR = df(z)$, que se traduz como a mudança na função objetivo ao longo das restrições linearizadas, relativa a uma mudança no conjunto z_I . O método GRG procura manter a factibilidade no conjunto das restrições enquanto reduz o valor da função objetivo.

$$GR = df(z) = \left\{ \left[\frac{\partial f(z)}{\partial z_I} \right]^T - \left[\frac{\partial f(z)}{\partial z_D} \right]^T \times \left[\frac{\partial h(z)}{\partial z_D} \right]^{-1} \times \left[\frac{\partial h(z)}{\partial z_I} \right] \right\} \times dz_I \quad (6.17)$$

A busca em $(z + \lambda\Delta)$ de um melhor valor da função objetivo (a minimizar) é feita na mesma direção, com sentido oposto ao apontado pelo gradiente reduzido. A direção de busca Δ é determinada pelas expressões a seguir:

$$\begin{cases} \Delta_I = -GR \\ \text{se } z_I \min \leq z_I \leq z_I \max \end{cases} \quad (6.18)$$

$$\Delta_D = - \left[\frac{\partial h(z)}{\partial z_D} \right]^{-1} \times \left[\frac{\partial h(z)}{\partial z_I} \right] \times \Delta_I \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} \Delta_F &= 0 \\ \text{se } z_F &= z_F \min, GR > 0 \\ \text{ou } z_F &= z_F \max, GR < 0 \end{aligned} \quad (6.20)$$

6.2 Funções Objetivas

Função objetivo é a métrica que se utiliza num problema de otimização para comparação das possíveis soluções.

A discussão da função-objetivo num subproblema é importante, pois uma escolha inadequada pode trazer problemas de conflitos de diretrizes entre os níveis hierárquicos ou a escolha de pontos ótimos locais.

As opções comuns de métrica da otimização de *blending* são: minimizar o *giveaway*, ou seja, a folga entre a qualidade do produto e a sua especificação; minimizar custo de produção; maximizar lucro de produção. Na verdade, o real objetivo dos

refinadores é maximizar lucro ou minimizar custo, mas, como a minimização do custo e a redução da folga são métricas equivalentes em alguns problemas simples, minimização do *giveaway* confundiu-se indevidamente com otimização de *blending* ao longo dos tempos.

Um exemplo de adoção do mínimo *giveaway* é o caso do controle da volatilidade do óleo diesel no Brasil através da temperatura de destilação T_{85} do método ASTM D86, até o final do século passado. A incorporação de frações pesadas de destilação foi a medida que agregou mais valor ao produto durante muitos anos, por isto a medida de otimização era verificar o desvio do T_{85} em cada tanque produzido. Com o aumento da complexidade do parque de refino e modificação das especificações, outras propriedades se tornaram mais restritivas em determinados contextos, nos quais a minimização do *giveaway* do T_{85} teria sido equivocada.

Além do máximo lucro, menor custo e menor *giveaway*, outras funções objetivos são classicamente utilizadas: menor custo de *giveaway*, mínimo desvio da receita, maximização e minimização de vazões ou estoques de componentes, máximo volume ou vazão de produção, máximo lucro por tempo, máximo lucro por volume e combinação dos anteriores, com sintonia de pesos.

No caso do RTO de *blending* implantado na REPLAN (HARRIS *et al.*, 2003), a função objetivo adotada inicialmente foi a minimização e maximização de componentes, que facilita o desenvolvimento de sensibilidade do operador para o processo de otimização. A seguir, foi adotada a função de máximo lucro, para desenvolver uma linguagem comum entre todas as equipes e fortalecer o entendimento dos fatores para a otimização global. O mínimo desvio da receita ideal é indicado apenas quando o modelo de nível superior atingir uma aderência “suficiente”.

Com a utilização da função objetivo de máximo lucro pelo RTO de *blending*, foi reportada uma variabilidade grande dos estoques de intermediários. Após a implantação do sistema multi-bateladas, que orienta o uso dos componentes e o equilíbrio entre os estoques de produtos intermediários e finais, uma experiência com a adoção da função-objetivo de menor desvio da receita causou a redução da variabilidade dos estoques intermediários, o que é sinal de uma produção mais equilibrada.

Foi relatado pelo programador de *blending* da Refinaria, que o programa de otimização de tempo real apresentou menor número de execuções infactíveis. Por outro

lado, foram observadas situações onde se poderia ter tido soluções melhores caso a métrica fosse o lucro e não o desvio em relação à orientação do programa multibateladas. Estas situações foram típicas de desvios na previsão de quantidades ou qualidades nas unidades de processo.

No programa de otimização multibatelada do óleo diesel na REPLAN, foram utilizadas as funções-objetivos de máximo lucro absoluto, máximo lucro marginal, máximo volume de óleo diesel total, máximo volume de óleo diesel metropolitano e mínimo estoque de diesel pesado, conforme mostrado na Figura 6.1.

6.3 Decisões de Modelagem

BIEGLER (2005) apresenta de forma didática os conceitos de otimização sob os seguintes pontos de vista:

- do matemático, que se preocupa com as questões teóricas, a caracterização, a velocidade de convergência, a existência de pontos ótimos;
- do analista numérico, que se preocupa com facilidade de implementação, estabilidade numérica e desempenho do algoritmo;
- do engenheiro, que aplica a casos reais e cuida de confiabilidade, robustez, eficiência, diagnóstico e tratamento de falhas.

MIRANDA (2001) comenta que há uma farta literatura sobre as técnicas de otimização e que a ênfase atual está nas áreas de integração, modelagem e decomposição.

MORO (2000) sugere, entre outros, adaptar o modelo de programação da produção para cuidar dos sistemas de mistura em linha, analisar detalhadamente as restrições de qualidade, avaliar técnicas como a programação lógica baseada em restrições e integrar as atividades de programação de produção com o controle de processos.

Com visão do engenheiro de BIEGLER (2005), adotando a abordagem proposta por MIRANDA (2001), algumas sugestões de MORO (2000) e em busca de uma “boa” solução mencionada por MAGALHÃES (2004), adotou-se, neste trabalho, a seguinte estratégia:

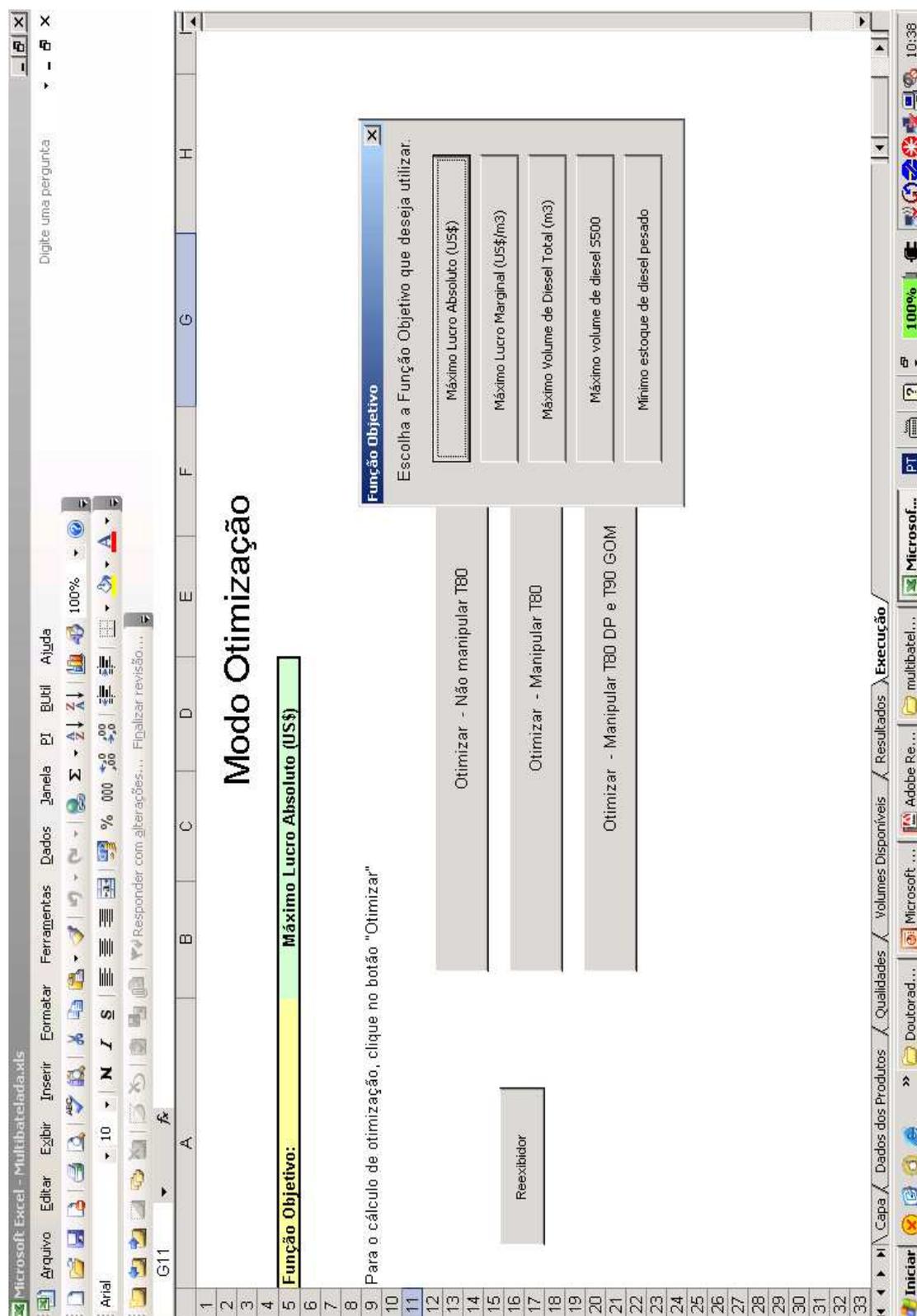


Figura 6.1 Funções-Objetivos do Programa Diário de Otimização do Óleo Diesel

- a. comece simples;
- b. aproveite a experiência anterior;
- c. revise continuamente as premissas adotadas;
- d. use diariamente;
- e. compare o previsto versus o realizado;
- f. desafie a operação;
- g. invista em treinamento;
- h. aumente aos poucos os graus de liberdade;
- i. encontre uma “boa” solução antes da ótima;
- j. integre-se com os outros níveis;
- k. automatize somente o que estiver consolidado;
- l. busque precisão compatível com a dos dados de entrada;
- m. busque flexibilidade que não rompa o critério de simplicidade;
- n. busque eficiência, para manter o tempo máximo de execução em 30 s;
- o. busque uma solução sensata e fácil de analisar;
- p. adicione complexidade segundo uma análise de valor.

Assim, foram adotadas algumas simplificações, como modelagem volumétrica (vazão e volume), lógica específica para restrições de alinhamento para evitar o uso de variáveis inteiras e modelagem de transferência instantânea, sem acúmulos nos processos.

6.4 Ferramentas

No desenvolvimento da ferramenta de planejamento diário do óleo diesel, utilizou-se a planilha MS Excel e o pacote de otimização GAMS, produto da GAMS Development Co. O pacote fornece uma linguagem de alto nível, que torna possível a representação compacta de modelos grandes e complexos, facilita manutenções e permite descrições de modelos independente do algoritmo a ser utilizado (ROSENTHAL, 2006). Pela facilidade de uso e pela quantidade de algoritmos disponíveis, o GAMS tem sido a escolha em muitos trabalhos de desenvolvimento, por exemplo, MORO (2000), MIRANDA (2001) e MAGALHÃES (2004).

Como o foco deste trabalho não é o desenvolvimento de algoritmos de otimização e tendo em vista que o GAMS não escolhe algoritmos automaticamente, dado que é quase impossível prever o comportamento de um algoritmo NLP sobre um modelo particular,

foi utilizado o critério de robustez e confiabilidade para a escolha do CONOPT (BIEGLER & GROSSMANN, 2004).

O CONOPT é uma das famílias de algoritmos disponíveis no GAMS, composta de algumas versões dos programas (CONOPT1, CONOPT2 e CONOPT3, até a data). O conjunto GAMS/CONOPT é considerado adequado para resolver modelos com muitas restrições não-lineares. Tem um método rápido para achar a primeira solução factível, que é adequado a problemas com poucos graus de liberdade, ou seja, um modelo com o número de variáveis aproximado ao número de restrições.

Outras características do CONOPT mencionadas em DRUD (2006) são:

- pode usar derivadas de segunda ordem para conseguir uma convergência mais rápida, quando o número de variáveis for muito maior que o número de restrições;
- tem uma etapa de pré-processamento no qual equações recursivas e variáveis são resolvidas e removidas do modelo;
- foi projetado para modelos esparsos e com um número grande de variáveis e restrições;
- foi projetado para modelos com funções suaves (*smooth*), mas pode ser aplicável a modelos com funções não diferenciáveis.

Como todo algoritmo NLP, o CONOPT provê apenas ótimos locais. Com a análise dos resultados e adição de restrições, pode ser escolhida uma região de confiança para produzir uma boa solução.

O principal desafio atual da programação de produção é a arte da modelagem, mas há também grandes desafios no desenvolvimento de novos métodos de solução ou algoritmos. Encontrar o ótimo global na programação de produção de refinarias, por exemplo, poderá trazer benefícios econômicos adicionais aos programas de otimização. FLOUDAS *et al.* (2005) apresentam uma visão geral do progresso da pesquisa em otimização global nos últimos cinco anos.

O *software* Excel e o sistema de modelagem GAMS foram utilizados para implementar os modelos descritos no Capítulo 5.3, juntamente com a função objetivo e as linhas de controle da solução. O modelo implementado no GAMS contém as equações e variáveis apresentadas na Tabela 6.1 e foi resolvido com o algoritmo CONOPT, baseado na

busca do ponto ótimo por um caminho factível utilizando a direção de busca do gradiente reduzido.

Tabela 6.1 Equações e Variáveis do GAMS

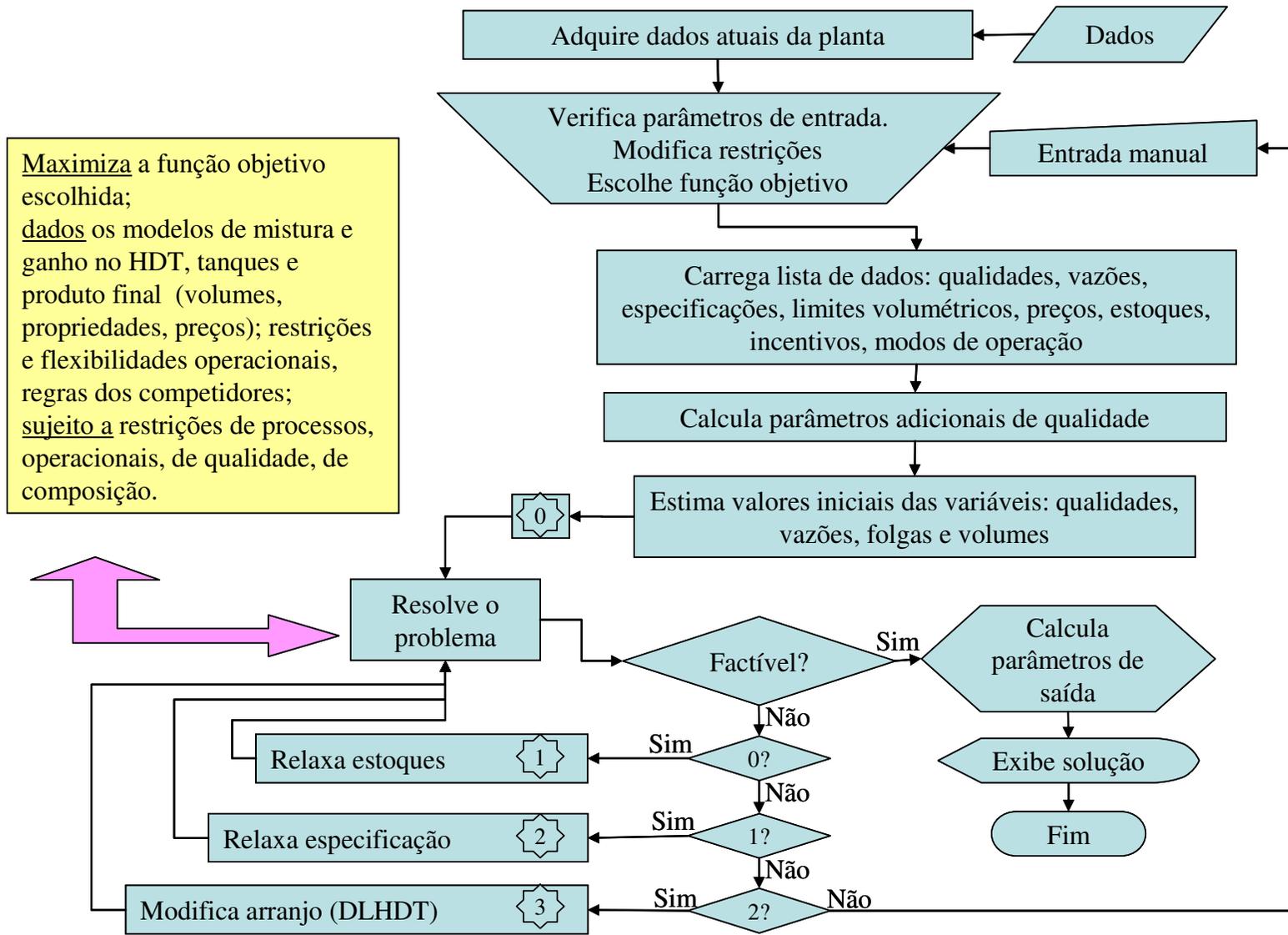
Blocos de Equações	135
Equações Simples	216
Blocos de Variáveis	52
Variáveis Simples	190
Elementos não Nulos	1,368
Elementos não Lineares	688
Tamanho do Código	7,037

Na Tabela 6.1, as contagens de blocos se referem às equações e variáveis escritas no GAMS. As variáveis e equações simples se referem ao problema gerado para resolução pelo CONOPT. Os elementos são os coeficientes de entrada e o tamanho do código se refere às relações passadas ao *solver* não linear e tem relação com a complexidade do problema.

A seqüência de busca da solução está apresentada na Figura 6.2. Como forma de reduzir as situações de infactibilidade, foi estabelecida uma seqüência de quatro execuções com relaxações sucessivas. Na primeira execução, consideram-se todo o conjunto de restrições; na segunda, relaxam-se os limites de estoques; na terceira, relaxam-se as especificações e na quarta, considera-se o diesel leve no conjunto de cargas para os hidrotreatamentos, restrição inserida no problema original para limitar o espaço de busca do algoritmo.

A versão de produção foi feita em planilha MS Excel, a qual busca dados da planta, do sistema OSISOFT PI e dados de laboratório e tancagem dos bancos de dados ORACLE e aciona o otimizador através de uma interface Excel-GAMS.

Figura 6.2 Sequência de Solução do Otimizador Diário



6.5 Resultados do Otimizador Multibatelada

Desde janeiro de 2007, o otimizador é executado diariamente com horizonte de previsão de até 3 dias, com resultados quantificáveis, como o lucro da produção do óleo diesel e outros resultados não facilmente quantificáveis como a melhor gestão de estoques, integração dos processos, orientação do sistema de *blending* em tempo real, auxílio à identificação de oportunidades e análise de cenários futuros.

6.5.1 Teor de Enxofre Previsto versus Realizado

A Figura 6.3 mostra o desempenho da produção com relação ao teor de enxofre e a comparação entre o teor de enxofre previsto e o realizado para o óleo diesel interior. Nos períodos onde o teor de enxofre previsto atende a especificação com muita folga (*giveaway*), significa que a solução mais lucrativa foi encontrada em pontos operacionais onde a variável mais restritiva não era o teor de enxofre, mas sim o volume de produção ou os estoques requeridos ou ainda outras especificações, como o ponto de fulgor e A destilação T₈₅. Pontuais faltas de aderência entre o previsto e o realizado estão relacionadas com a falta de previsibilidade na qualidade do petróleo, rendimentos e predição de qualidade dos produtos intermediários, que são dados de entrada para o problema.

Observe ainda na Figura 6.3 que há um ponto de teor de enxofre Realizado que apresenta uma enorme folga em relação à especificação. Este ponto corresponde a um tanque que foi planejado e produzido como óleo diesel metropolitano (teor de enxofre de 500 ppm) e depois revertido para óleo diesel interior, por modificações na programação.

6.5.2 Estabilidade e Previsibilidade do Estoque

O uso do programa também tem trazido estabilidade e previsibilidade de estoque. A estabilidade é exemplificada através da comparação entre a variação do estoque do diesel pesado antes da implantação do Programa e após a mesma, mostradas respectivamente, na Figura 6.4 e na Figura 6.5. Foram escolhidos dois períodos idênticos de 2006 e 2007 para eliminar a influência da sazonalidade. O período de comparação teve que ser restrito, a partir de agosto de 2006, devido às novas especificações do óleo diesel que passaram a vigorar no país.

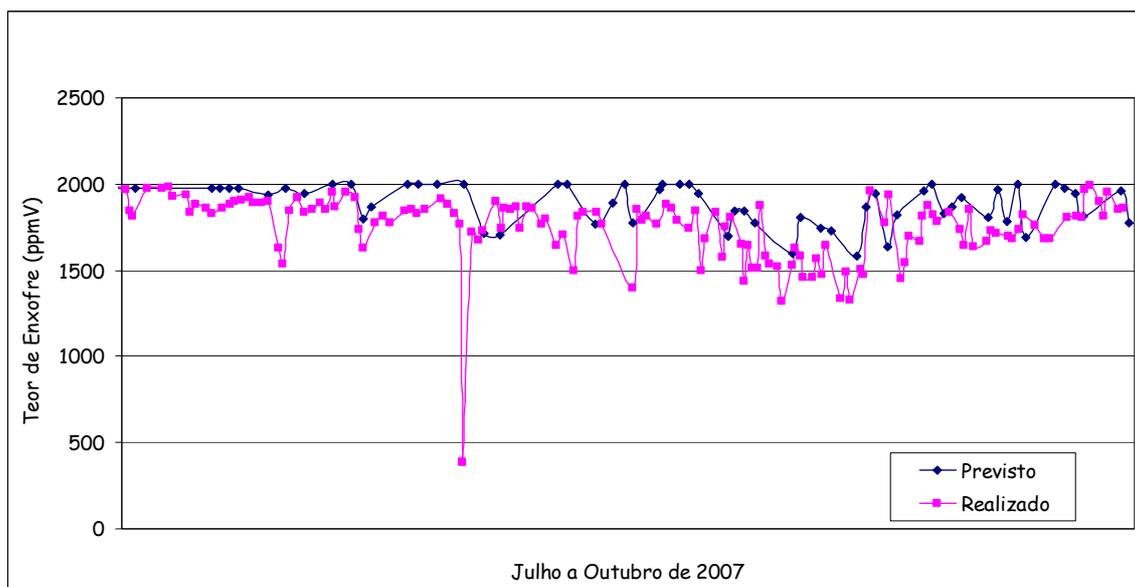


Figura 6.3 Comparação do Teor de Enxofre Previsto e Realizado

Tabela 6.2 Equações e Variáveis do GAMS

Blocos de Equações	135
Equações Simples	216
Blocos de Variáveis	52
Variáveis Simples	190
Elementos não Nulos	1,368
Elementos não Lineares	688
Tamanho do Código	7,037

O *software* Excel e o sistema de modelagem GAMS foram utilizados para implementar os modelos descritos no Capítulo 5.3, juntamente com a função objetivo e as linhas de controle da solução. O modelo implementado no GAMS contém as equações e variáveis apresentadas na Tabela 6.1 e foi resolvido com o algoritmo CONOPT, baseado na busca do ponto ótimo por um caminho factível utilizando a direção de busca do gradiente reduzido.

Verifica-se, na Figura 6.5, uma redução do número de picos e do estoque médio, em comparação com a Figura 6.4. Além disso, através da previsão do comportamento dos estoques de intermediários, é possível o desafio às unidades de processo, através da demanda da produção de correntes que agreguem maior valor ao produto final.

Mediante o gerenciamento da carga das unidades de hidrotreatamento e das receitas dos dois tipos de óleo diesel, além da revisão do ponto de corte T_{80} do diesel pesado nas unidades de destilação atmosférica, tem-se conseguido explorar especificações de T_{85} dos dois produtos, significando máxima incorporação de gasóleo ao *pool* de óleo diesel.

6.5.3 Lucro Adicional Mensal

Para evidenciar o resultado do otimizador diário, foi escolhido o lucro adicional mensal como indicador. Para isto, foi criada uma metodologia de cálculo utilizando-se o próprio programa otimizador e os dados de um caso base mensal de 2006, escolhido para subsidiar a avaliação de todos os programas de melhoria de rentabilidade da Refinaria.

Para estimativa do lucro adicional de cada mês, os valores médios das propriedades críticas do caso base são inseridos como restrições na avaliação de referência (obtem-se o lucro de referência para o mês em questão). De forma similar, os valores médios das propriedades observadas no período são inseridos como restrições na avaliação do lucro do mês. A diferença entre as duas avaliações é o lucro adicional mensal. Nestas avaliações, os estoques inicial e final são idênticos, para tornar o indicador mais robusto.

Não se trata de uma comparação com o lucro obtido em outubro de 2006, mas uma comparação com o próprio lucro de cada mês, caso a eficiência da otimização (ou valores de *giveaway*) fosse a mesma daquela época.

A Figura 6.6 mostra o lucro adicional acumulado de fevereiro a outubro de 2007, numa escala fictícia. O mês de menor resultado, maio de 2007, correspondeu ao mês em que a utilização da ferramenta foi parcial. O mês de maior resultado, outubro de 2007 correspondeu à utilização da ferramenta para planejamento dos grandes acúmulos de componentes previamente à parada de um dos hidrotreatamentos. A evolução deste indicador constata a eficácia da ferramenta na otimização. Confirmando a tendência, a produção média de óleo diesel nesse período foi 38000 m³/mês a mais do que a produção no mesmo período de 2006.

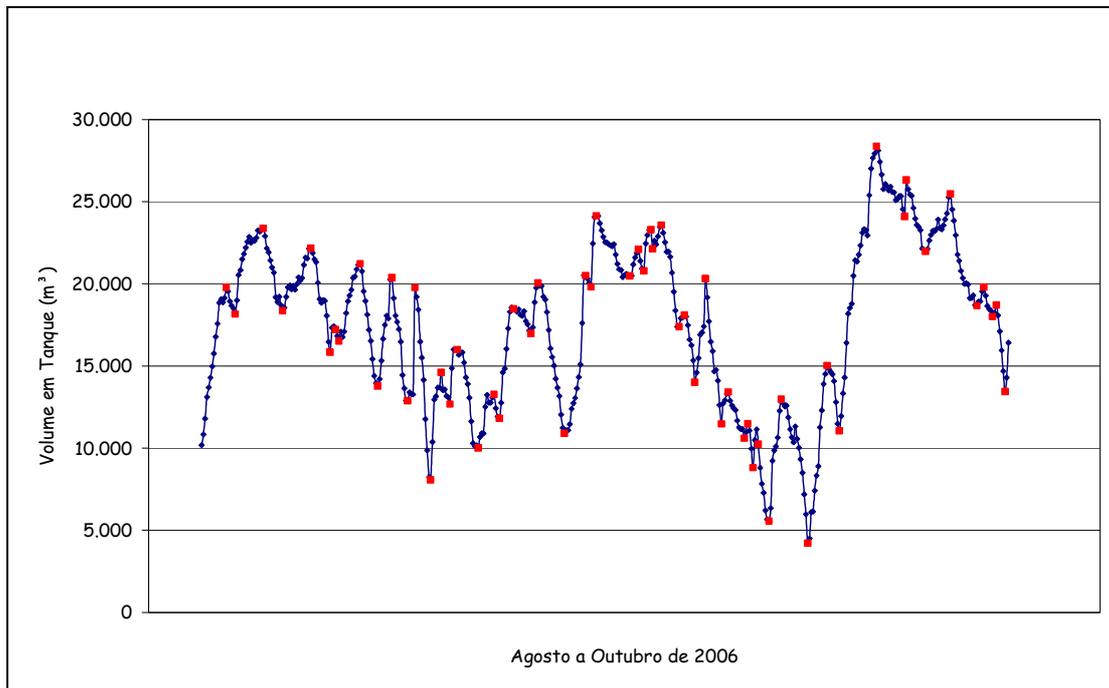


Figura 6.4 Variação do Estoque de Diesel Pesado antes da Implementação do Programa

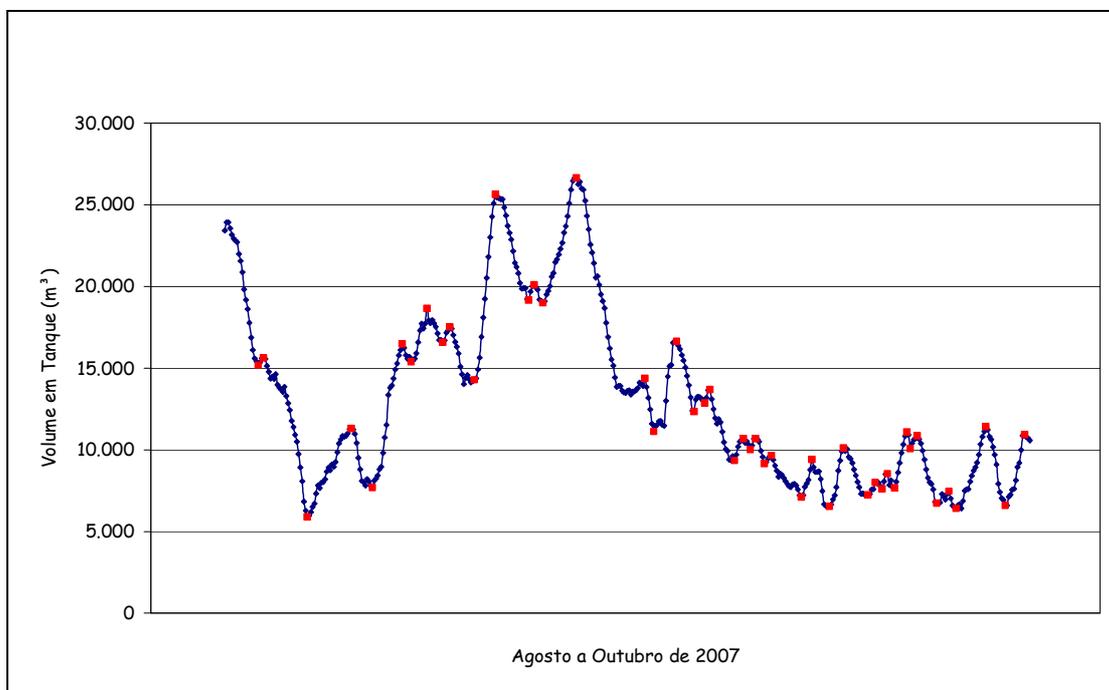


Figura 6.5 Variação do Estoque de Diesel Pesado após a Implementação do Programa

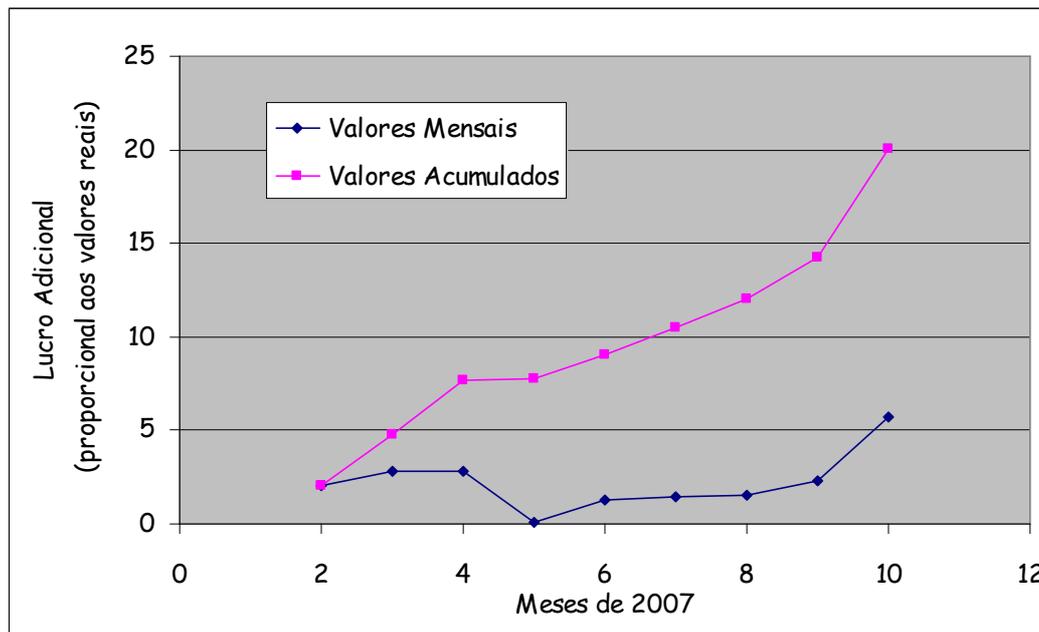


Figura 6.6 Lucro Mensal e Acumulado de Fevereiro a Outubro de 2007 (Escala Fictícia)

6.5.4 Sensibilidade à Variações de Qualidade do Diesel Pesado

Para exemplificar a influência dos competidores no lucro e em outras variáveis do sistema produtivo de óleo diesel, foi feito um estudo dos efeitos da variação do corte do diesel pesado (T_{80}) de uma das destilações atmosféricas para um período de 3 dias.

O estudo foi feito com base nas condições da Refinaria no início de janeiro de 2007, com demandas mensais projetadas de 150000 m³ de óleo diesel metropolitano e no mínimo 750000 m³ de óleo diesel interior. As propriedades críticas deste período eram o T_{85} e o teor de enxofre, cujas especificações encontram-se na Tabela 6.3. Considerou-se, por simplificação, que somente o rendimento do diesel pesado se altera com o T_{80} ; as demais qualidades permanecem inalteradas.

A Figura 6.7 mostra a sensibilidade das variáveis, nas seguintes escalas:

- Produção DP: produção de diesel pesado, 0 a 20000 m³;
- Sobra DP: aumento de estoque do diesel pesado, 0 a 20000 m³;
- Sobra DHDT: aumento de estoque do diesel hidrotratado, 0 a 20000 m³;
- DLHDT1: diesel leve direcionado ao hidrotratamento HDT1, 0 a 20000 m³;

- Lucro: escala Fictícia;
- Metropolitano: produção de óleo diesel metropolitano, 0 a 100000 m³/mês;
- Interior: produção de óleo diesel interior, 0 a 100000 m³/mês.

Tabela 6.3 Especificações Críticas do Estudo do Diesel Pesado

	S500	S2000
T85% (°C)	360	370
Enxofre (ppm)	500	2000

Partindo-se do aumento de produção do diesel pesado com o aumento do T₈₀, a análise das demais variações é apresentada a seguir:

378°C a 382°C - No cenário utilizado, partindo-se de 378°C, o lucro aumenta com o aumento da produção de diesel pesado incorporada ao óleo diesel interior, até o ponto ótimo, que é verificado em torno de 382°C.

382°C a 385°C - A partir de 382°C, observa-se uma redução no lucro por causa da sobra de diesel pesado sem tratamento que não consegue ser absorvido diretamente no sistema de mistura, resultando em perda no volume total de óleo diesel interior.

385°C a 391°C – A partir de 385°C, o diesel pesado direcionado aos hidrotratamentos tornaria o diesel hidrotratado inadequado à produção do óleo diesel metropolitano. Isto exige a adição de diesel leve nos hidrotratamentos, cuja capacidade é limitada, deslocando correntes instáveis que possam ter outro destino, por exemplo, diluentes de óleo combustível, utilização bem menos nobre do que o óleo diesel. Continua a redução do volume total produzido.

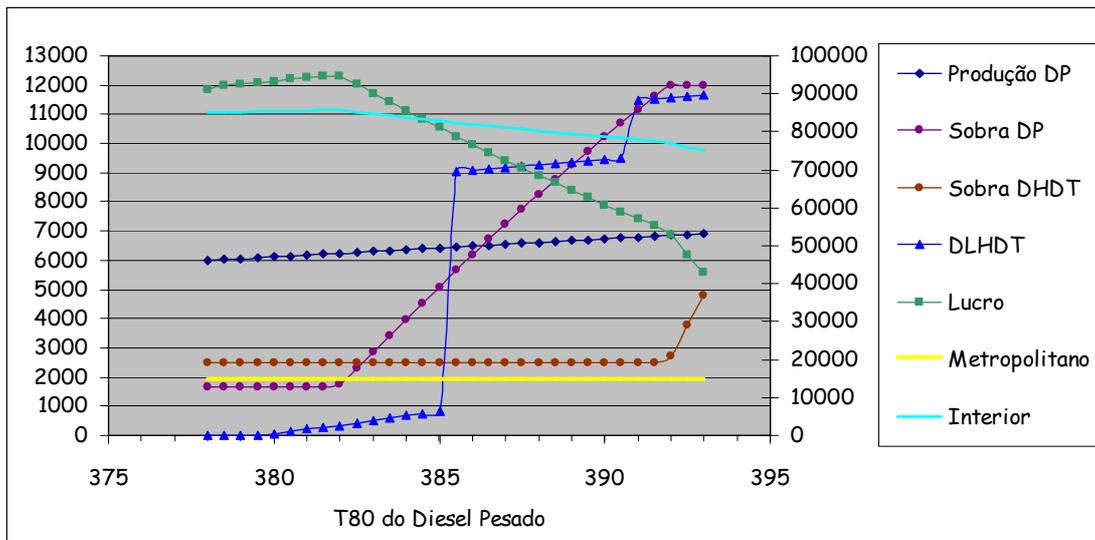


Figura 6.7 Sensibilidade às Variações de Qualidade do Diesel Pesado

391°C em diante – Mais instáveis são deslocados, exigindo aumento da participação do diesel leve nos hidrotratamentos. O estoque do diesel pesado atinge o seu limite rapidamente. O diesel hidrotratado estocado passa a ser pesado demais para incorporação no óleo diesel interior. O lucro projetado se reduz drasticamente.

As práticas anteriores para o direcionamento do diesel pesado, ou seja, seu corte e destino eram as seguintes: 1) O diesel pesado com maior teor de enxofre era sempre direcionado aos hidrotratamentos; 2) O T₈₀ do diesel pesado era definido como o maior possível que não violasse as especificações de aspecto, cor e resíduo de carbono do produto final. A conclusão deste estudo é que se deve sempre calcular o ponto ótimo do T₈₀ do diesel pesado de cada destilação. Também se deve associar o menor T₈₀ do diesel pesado com o maior teor de enxofre, direcionando-os ao hidrotratamento encarregado de produzir o óleo diesel metropolitano.

6.6 Conclusão do Capítulo

Neste Capítulo, foram apresentadas as escolhas feitas no desenvolvimento de uma ferramenta para o planejamento diário do óleo diesel na REPLAN, cujo modelo foi descrito no Capítulo 5.3, e os resultados desta implementação.

Foi apresentada a formulação geral de um problema de otimização, com variáveis contínuas e variáveis lógicas, e a formulação aplicada neste trabalho, somente com variáveis contínuas. É apresentado o contexto e razões das escolhas de formulação e opções de modelagem.

Foi escolhido um algoritmo da família CONOPT, que utiliza o método do gradiente reduzido generalizado, GRG, muito popular para solução de problemas não lineares. A programação em planilha Excel e no ambiente GAMS também atendeu ao critério de disponibilidade e simplicidade.

Quanto aos resultados, a ferramenta é executada diariamente desde o início de 2007. Seu uso proporcionou:

- estabilidade e previsibilidade de estoque;
- orientação da carga das unidades de hidrotreatamento;
- formulações ótimas para cada tipo de óleo diesel;
- máxima incorporação de frações intermediárias entre o gasóleo e óleo diesel;
- desafio às unidades de processo para o aumento de produção de correntes que possam agregar valor ao óleo diesel.

O indicador de lucro adicional aponta resultados positivos, o que está coerente com o aumento de produção verificado de fevereiro a outubro de 2007 em relação a igual período de 2006.

Capítulo 7

7 Conclusões

7.1 A Hierarquia

Este trabalho apresenta um estudo de caso de hierarquia de decisões da REPLAN, maior refinaria da PETROBRAS. Além do ramo de decisões diretas (ou *on-line*) foi incluído um ramo *off-line* representando as atividades da engenharia dos processos produtivos, onde se destaca a sistemática para identificação das oportunidades de aumento de lucro, a qual se constituiu num ciclo PDCL (*Plan, Do, Check, Learn*) dos processos de otimização da unidade.

Com vistas a observar o foco na rentabilidade, propõe-se que a hierarquia de decisões de produção de uma refinaria de petróleo e seus sistemas de apoio sejam aprimorados localmente através da mesma sistemática mencionada.

Ao longo deste trabalho, foi proposto o acréscimo de um nível à Hierarquia da REPLAN, situado entre os níveis de programação de produção e detalhamento operacional, com objetivo de apoiar o planejamento diário da produção de óleo diesel, convergindo as visões de processo e logística. Este nível foi validado pelas sistemáticas vigentes e uma ferramenta de otimização foi construída para apoiá-lo.

7.2 Os Modelos

Foi construído um modelo operacional da produção de óleo diesel da REPLAN com elementos logísticos e de processos. 51 nós incluem 18 correntes de produção de 6 processos químicos, 2 hidrotratamentos, 23 pontos de mistura em linha e 10 conjuntos de

tancagem, entre outros pontos de interesse. São modeladas 9 competições, fixas ou variáveis, internas ou externas às unidades de processo. As 91 transferências, cujos volumes são as principais variáveis de interesse, representam as opções de interligação entre os nós e são responsáveis pela propagação de 16 propriedades, modificadas pelos pontos de mistura e pelos tratamentos. 11 especificações devem ser atendidas para cada um dos produtos finais. O modelo consta de 1898 variáveis (analógicas) de interesse, 655 restrições de igualdade e 370 restrições de desigualdade.

Como etapas intermediárias à obtenção deste modelo, foram desenvolvidas novas regras de mistura das propriedades número de cetano e curva de destilação. A regra direta de mistura de destilação linear por partes, MDLPP, reduz o número de variáveis auxiliares e mantém o mesmo desempenho que o método da PEV, na faixa de 245°C a 370°C. O método direto modificado, MDM, é aplicado ao MDLPP após a última mistura, para valores abaixo de 245°C e acima de 370°C e mostra um coeficiente de correlação de 0,98 em toda a faixa da curva, retirando-se o ponto inicial e o ponto final de ebulição.

Uma análise dos processos químicos de destilação, craqueamento catalítico e coqueamento retardado subsidiou a escolha das competições modeladas. Foram apresentados os modelos simplificados para a transformação das propriedades através dos hidrotratamentos.

7.3 O Otimizador Diário

O modelo operacional foi utilizado no desenvolvimento de um sistema de auxílio ao planejamento diário da produção dos dois tipos de óleo diesel vendidos pela REPLAN. A implantação foi feita com auxílio da planilha MS EXCEL, o *software* de otimização GAMS e o algoritmo CONOPT, que utiliza técnicas de programação não linear.

Este programa já está em operação desde janeiro de 2007, visando o máximo lucro num horizonte de 3 dias, através da incorporação de mais frações de hidrocarbonetos ao óleo diesel, mantendo-se o atendimento aos limites de propriedades relacionadas à volatilidade, fluidez, composição e combustão, estabelecidos para os dois produtos pela ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

A partir de informações das qualidades e rendimentos previstos pelo programador de produção para as correntes das unidades de processo, ele orienta os limites de uso de

componentes para o otimizador de *blending* de tempo real, a composição da carga de duas unidades de hidrotreatamento e o corte do diesel pesado nas unidades de destilação. A ferramenta tem sido utilizada também para auxílio à identificação de oportunidades e análise de cenários futuros.

A eficácia da ferramenta foi comprovada através da tendência observada no indicador de lucro adicional mensal. Isto está coerente com o aumento observado na produção média de óleo diesel e a melhoria de gestão de estoques intermediários, evidenciada por meio de uma comparação entre períodos equivalentes de 2006 e 2007.

7.4 Perspectivas e Sugestões

- Em algoritmos não lineares como o CONOPT, a solução encontrada depende muito do ponto inicial de busca. O desenvolvimento de métodos para geração de pontos iniciais factíveis pode imprimir maior robustez à solução e aumentar as chances de se encontrar regiões de “boas soluções”.
- Os modelos MDLPP e MDM mostraram bons resultados dentro de um experimento com boa amplitude operacional. Devem também ser validados com variação do elenco de petróleo.
- O desenvolvimento de boas regras de misturas é fundamental para o planejamento de produção nos vários horizontes e as propriedades ponto de fulgor e número de cetano são críticas no universo observado. Experimentos específicos devem ser desenhados para isto.
- As técnicas de otimização para programação de produção têm sido aplicadas em refinarias simples do ponto de vista de logística ou em complexos logísticos que não incluem processos químicos. O desenvolvimento desta área é vital para melhoria da rentabilidade das unidades.
- A modelagem dos HDTs cresce de importância com a vigência de especificações mais restritivas de teor de enxofre. Sugerem-se modelagem do ponto de anilina, viscosidade e curva de destilação.

Referências

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – BRASIL. Especificações de Óleo Diesel e Mistura Óleo Diesel/Biodiesel – B2 de Uso Rodoviário. Resolução ANP N° 15, DE 17.7.2006 – DOU 19.7.2006.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - BRASIL. Política Para Ampliação do Parque de Refino Nacional: Uma Proposta, **Conjuntura e Informação**, n. 19, agosto a outubro, 2002.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - BRASIL. Qualidade dos Combustíveis Comercializados no Brasil, **Conjuntura e Informação**, n. 19, agosto a outubro, 2002.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - BRASIL. Biodiesel: Novas Perspectivas de Sustentabilidade, Agência Nacional do Petróleo, **Conjuntura e Informação**, n. 19, agosto a outubro, 2002.

API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Technical data book-petroleum refining. American Petroleum Institute, 5th Edition, Washington, Cap. III: Petroleum Fraction Distillation Interconversions, p. 3.01-3.23, 1992.

ASTM INTERNATIONAL, D86-7; Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, 28 p., 2007.

AZEVEDO, A.M.M.A. Regulação ambiental e Mudança Técnica na Indústria de Refino de Petróleo: o Caso da Refinaria de Paulínia. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

BAPTISTA, C.M.L.A.; PIMENTA, R.D.M.; DUBOIS, A.M.; TOREM, M.A.; RAMOS, J.G.F.; BARBOSA, M. & GRECO, M.A.M. Otimização da Operação do FCCII da REGAP para a Produção de Destilados. In: **6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico**, Gramado, 2005.

BHATTACHARYYA, D.; KARTHIKEYANI, A.V.; MANDAL, S. & DAS, A.K. Middle Distillate Maximization in FCC Unit. In: **6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico**, Gramado, 2005.

BIEGLER, L.T. Nonlinear Programming: Concepts, Algorithms and Applications. In: **Pan American Study Institute on Process Systems Engineering**, Puerto Iguazu, 2005.

- BIEGLER, L.T. & GROSSMANN, I.E. Retrospective on Optimization. **Computers & Chemical Engineering**, v. 28, n. 8, p. 1169-1192, 2004.
- BLAIR, G. A Novel Approach to Maximizing LCO Yield and Quality, **6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico**, Gramado, 2005.
- BOSCO, F. O Combustível que Move o País, **Revista Petro & Química**, p. 33-49, junho, 2007.
- CALADO, V. & MONTGOMERY, D. Planejamento de Experimentos Utilizando o Estatística. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 260 p., 2003.
- CASAS-LIZA, J. & PINTO, J.M. Optimal Scheduling of a Lube Oil and Paraffin Production Plant, **Computers & Chemical Engineering**, v. 29, p. 1329–1344, 2005.
- CHAN, W.N. Quantificação e Redução de Emissões de Gases de Efeito Estufa em uma Refinaria de Petróleo. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- CORDÃO, I.J.G. Implantação de Sistema de Reconciliação de Dados em uma Refinaria de Petróleo. Dissertação de Mestrado, Escola de Administração, Universidade Federal da Bahia, 2005.
- DE LUCA, B.V.; ALMEIDA, C.F.C.; SANTOS, C.G. & TOLEDO, E.C.V. Análise da Associação de Tecnologias Alternativas Integradas ao Hidrotratamento para a Produção de Combustíveis com Baixos Teores de Enxofre. Dissertação de Especialização, Instituto de Química, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2006.
- DRUD, A. CONOPT. (disponível em <http://www.gams.com/docs/document.htm>., acesso em 17 de janeiro de 2008), 2006.
- EDGAR, T.F. & HIMMELBLAU, D.M. Optimization of Chemical Processes. 2nd Rev., New York: McGraw-Hill Publishing Co., 651 p., 2001.
- FARAH, M.A. Cálculos Fundamentais em Engenharia de Processamento. Curso de Especialização em Processamento de Petróleo. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2006.
- FERREIRA, A.C.; CORREA, P.W.C.; SCHNEIDER, H.M. & CARVALHO, M.F. Modelagem Híbrida para Programação de Produção da Refinaria de Paulínia. In: **IV**

Congresso Brasileiro de Petróleo e SPE 1990 Latin American Petroleum Engineering Conference, Rio de Janeiro, 1990.

FERREIRA, A.C.; CORREA, P.W.C.; SCHNEIDER, H.M. & CARVALHO, M.F. Sistema Inteligente de Apoio à Programação de Produção. In: **Congresso Brasileiro de Pesquisa Operacional**, Fortaleza, 1989.

FLOUDAS, C.A. & LIN, X. Continuous-time Versus Discrete-time Approaches for Scheduling of Chemical Processes: a Review. **Computers & Chemical Engineering**, v. 28, p. 2109–2129, 2004.

FLOUDAS, C.A.; AKROTIRIANAKIS, L. G.; CARATZOULAS, S.; MEYER, C.A. & KALLRATH, J. Global Optimization in the 21st Century: Advances and Challenges. **Computers & Chemical Engineering**, v. 29, p. 1185–1202, 2005.

FRESIA, M.; CRUZ, A. & TOREM, M. Experiência de Maximización de LCO para Diesel en La Cracking de ANCAP. In: **6º Encontro Sul-Americano de Craqueamento Catalítico**, Gramado, 2005.

GLISMANN, K. & GRUHN, G. Short-term Scheduling and Recipe Optimization of Blending Processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 25, p. 627–634, 2001.

GÖTHE-LUNDGREN, M.; LUNDGREN, J.T. & PERSSON, J.A. An Optimization Model for Refinery Production Scheduling. **Int. J. Production Economics**, v. 78, p. 255-270, 2002.

GROSSMANN, I.E. Cyberinfrastructure for Supporting the Development of Computational Models for Enterprise-wide Optimization. In: **The 2005 AIChE Annual Meeting** (disponível em <http://www.nt.ntnu.no>., acesso em 13 de junho de 2007), Cincinnati, 2005.

GUIBET, J.C. & MARTIN, B. Carburants et Moteurs. Paris: Éditions Technip, 533 p., 1987.

GUPTA, S.; ZHANG, N. Multiperiod Planning of Refinery Operations Under Market Uncertainty. In: **The 2006 Annual AiChE Meeting**, San Francisco, 2006.

HARRIS, J.R.; FERREIRA, A.C. & KATATA, A.C. Lessons Learned from the Integration of Laboratory Information Systems with Fuels Blending Controls. In: **101st NPRA Annual Meeting on Refining and Petrochemical Technology**, San Antonio, 2003.

JIA, Z. & IERAPETRITOU, M. Efficient Short-term Scheduling of Refinery Operations Based on a Continuous Time Formulation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 28, p. 1001–1019, 2004.

JOLY, M. Técnicas de Otimização Mista-Inteira para o *Scheduling* e Gerenciamento da Produção em Refinarias de Petróleo. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1999.

KARUPPIAH, R.; PESCHEL, A.; MARTÍN, M.; GROSSMANN, I.E.; MARTINSON, W. & ZULLO, L. Energy Optimization for the Design of Corn-Based Ethanol Plants. Disponível em <http://egon.cheme.cmu.edu/Papers/BioEthanolAICHEfinal.pdf>. Acesso em 17 de janeiro de 2008.

KELLY, J.D. Logistics: the Missing Link in Blend Scheduling Optimization. **Hydrocarbon Processing**, p. 45-51, Jun. 2006.

KELLY, J.D. Next-Generation Refinery Scheduling Technology. In: **NPRA Plant Automation and Decision Support Conference**, San Antonio, 2003.

KOO, L.Y.; CHEN, Y.; ADHITYA, A.; SRINIVASAN, R. & KARIMI, I.A. Evaluating Refinery Supply Chain Policies and Investment Decisions Through Simulation-Optimization. In: **The 37th conference on Winter simulation**, Proceedings of the 37th conference on Winter Simulation, Orlando: L. F. Perrone, F. P. Wieland, J. Liu, B. G. Lawson, D. M. Nicol, and R. M. Fujimoto, eds, p. 1431-1437, 2006.

LAURO, M.J. Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Número de Cetano e Aditivo para Número de Cetano por Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Infravermelho Médio. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

MAGALHÃES, M.V.O.; MORO, L.F.L.; SMANIA, P.; HASSIMOTO, M.K.; PINTO, J.M. & ABADIA, G. J. SIPP A Solution for Refinery Scheduling. In: **NPRA Computer Conference**, San Antonio, 1998.

MAGALHÃES, M.V.O. Refinery Scheduling, Tese de doutorado, Imperial College, 2004.

MANZANO, F.S. Supply Chain Practices in the Petroleum Downstream. Dissertação de Mestrado, Massachusetts Institute of Technology, 2005.

MELLO, F.O.T.; PAULILLO, L.F. & VIAN, C.E.F. O Biodiesel no Brasil: Panorama, Perspectivas e Desafios. **Informações Econômicas**, v. 37, n. 1, p. 28-40, 2007.

MENDEZ, C.A.; GROSSMANN, I.E.; HARJUNKOSKI, I. & KABORÉ, P. Optimization Techniques for Blending and Scheduling of Oil-Refinery Operations. Disponível em <http://egon.cheme.cmu.edu/Papers/CarlosBlendingABB%20Paper-pub.pdf>. Acesso em 2 de novembro de 2007.

MENDEZ, C.A.; GROSSMANN, I.E. & KABORE, P. A Simultaneous Optimization Approach for Off-line Blending and Scheduling of Oil-refinery Operations. **Computers & Chemical Engineering**, v. 30, n. 4, p. 614-634, 2006.

MIRANDA, J.M. Programação de Produção Otimizada de Mistura de Produtos na Indústria do Petróleo. Dissertação de Mestrado, Escola Federal de Engenharia de Itajubá, 2001.

MOREIRA, V. Gestão Integrada na Maior Refinaria de Petróleo do Brasil. In: **2º Congresso Latino-Americano de Qualidade na Indústria do Petróleo e do Gás**, São Paulo, 2003.

MORO, L.F.L. Técnicas de Otimização Mista Inteira para o Planejamento e Programação de Produção em Refinarias de Petróleo. Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

MORO, L. F. L. & PINTO, J. M. Mixed-Integer Programming Approach for Short-Term Crude Oil Scheduling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 85-94, 2004.

MYERS, C.R. Biodiesel Blending. **Hydrocarbon Engineering**, p. 25-28, Mar. 2007.

NEIRO, S.M.S & PINTO, J.M. Supply Chain Optimization of Petroleum Refinery Complexes. In: **Foundations of Computer-Aided Process Operations** (disponível em <http://www.cheme.cmu.edu/focapo/Documents/Pinto.PDF>, acesso em 17 de janeiro de 2008), Coral Springs, 2003.

PETROBRAS. H-BIO. Disponível no site http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_MeioAmbiente.html. Acesso em 17 de janeiro de 2008.

PINHEIRO, G.R.V. Redes Neurais Aplicadas na Inferência de Propriedades de Derivados de Petróleo. Dissertação de Mestrado, Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1996.

PINOTI, R. Os Desafios Ambientais do Século XXI. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 270 p., 2007.

PINTO, J.M; JOLY, M. & MORO L.F.L. Planning and Scheduling Models for Refinery Operations. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, p. 2259–2276, 2000.

POKU, M.Y.B.; LORENZ T. BIEGLER, L.T. & KELLY, J.D. Nonlinear Optimization with Many Degrees of Freedom in Process Engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 6803-6812, 2004.

QUEIROZ, M.S. A Experiência Brasileira em Biocombustíveis. In: **Conferência e Exposição Bial Iniciativa do Ar Limpo nas Cidades da América Latina**. São Paulo. Disponível em www.cleanairnet.org/saopaulo/1759/articles/70466_resource_2., acesso em 29 de outubro de 2006.

REDDY, P.C.P.; KARIMI, I.A. & SRINIVASAN, R. A New Continuous-time Formulation for Scheduling Crude Oil Operations. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 1325 – 1341, 2004.

REPLAN. Refinaria de Paulínia. Impresso da Gerência de Comunicação, setembro, 2002.

REPLAN. REPLAN em Detalhes. Folder, 2004.

ROSENTHAL, R.E. GAMS – A User's Guide (disponível em <http://www.gams.com/docs/document.htm>., acesso em 17 de janeiro de 2008), 2006.

ROTAVA, O. & CAMPOS, A.A. How to Get the Best of the Daily Mass Balance System Operation. In: **OSISOFT User Conference** (disponível em http://videostar.osisoft.com/uc2007/ppt/MO-03-09E_Rotava_Petrobras.pdf.2007, acesso em 2 de novembro de 2007), Monterey, 2007.

SACHS, I. A Revolução Energética do Século XXI. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 21-38, 2007.

SCHULZ, E.P.; DIAZ, M.S. & BANDONI, J.A. Supply Chain Optimization of Large-Scale Continuous Processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 29, p. 1305–1316, 2005.

- SHAH, N. Process Industry Supply Chains: Advances and Challenges. *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, p. 1225–1235, 2005.
- SHOBRY, D.E & WHITE, D.C. Planning, Scheduling and Control Systems: Why Cannot They Work Together. ***Computers & Chemical Engineering***, v. 26, p. 149–160, 2002.
- SILVA, J.V.L. Desenvolvimento de um Modelo para Melhoria e Avaliação da Pesquisa em Laboratórios Universitários. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- SILVA, R. M. C. F. Cinética e modelagem do reator de HDT. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- SIMÃO, L.M.; DIAS, D.M. & PACHECO, M.A.C. *Scheduling* Otimizado do Refino de Petróleo Utilizando Algoritmos Genéticos. ***Petro & Química***, p. 74-79, junho, 2007.
- SMANIA, P. Técnicas de Otimização Mista-Inteira Aplicadas à Programação de Produção em Refinarias de Petróleo. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.
- SZKLO, A. & SCHAEFFER, R. Fuel Specification, Energy Consumption and CO₂ Emission in Oil Refineries. ***Energy***, v. 32, p. 1075-1092, 2007.
- TAVARES, M.E.E. Análise do Refino no Brasil: Estado e Perspectivas – Uma Análise “Cross-Section”. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- TRIERWEILER, J.O. & FARENZENA, M. Uma Visão Geral das Tecnologias Atualmente Empregadas em Controle Avançado de Processos Industriais. ***Petro&Química***, p. 58-67, abril, 2007.
- VAIDYA, O.S. & KUMAR, S. Analytic hierarchy process: An overview of applications. ***European Journal of Operational Research***, v. 169, p. 1–29, 2006.
- VASCONCELOS, C.J.G; MACIEL FILHO, R.; SPANDRI, R. & WOLF-MACIEL, M.R. On-Line Optimization Applied to Large Scale Plants, In: ***European Symposium on Computer Aided Process Engineering***, European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 15, Barcelona: L. Puigjaner and A. Espuña (Editors), 6 p., 2005.

WU, D. & IERAPETRITOU, M.G. Decomposition Approaches for the Efficient Solution of Short-term Scheduling Problems. **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, p. 1261-1276, 2003.

ZHANG, N. & ZHU, X.X. A Novel Modelling and Decomposition Strategy for Overall Refinery Strategy Optimisation, **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, p. 1543-1548, 2000.

ZHANG, B.J. & HUA, B. Effective MILP Model for Oil Refinery-wide Production Planning and Better Energy Utilization, **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 5, p. 439-448, 2007.