



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Modelagem, Simulação e Estimação de Parâmetros de um Reator de Hidrodessulfurização

Autor: Bruno Thomaz de Aquino Gonçalves

Orientadores:

Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Porto Alegre, julho de 15

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Reatores <i>Trickle-bed</i>	3
2.2 Catalisadores	5
2.3 Hidrotratamento	5
2.3.1 Reações Químicas	5
2.3.2 Hidrodessulfurização	6
2.3.3 Hidrodesnitrificação	7
2.4 Modelos cinéticos	7
2.5 Modelagem de reatores <i>Trickle-bed</i> para reações de HDT	8
3 Estudo de caso	10
3.1 Aspectos Gerais	10
3.2 Unidade de Hidrotratamento	10
3.3 Dados do estudo de caso	12
4 Modelagem dos Reatores	14
4.1 Aspectos gerais	14
4.2 Leito Catalítico	14
4.2.1 Fase gasosa	15
4.2.2 Fase líquida	15
4.2.3 Fase sólida	15
4.2.4 Balanço de energia	15
4.2.5 Condições de contorno	15
4.2.6 Cinética	16
4.3 Zona de arrefecimento (quençh)	17
4.3.1 Relações constitutivas	18
5 Simulação e Resultados	19
5.1 Simulação de um leito único	19
5.2 Simulação do estudo de caso	20
5.2.1 Estimação de Parâmetros	23
5.3 Estimação dos parâmetros em janelas móveis	25
5.3.1 Estimação do modelo de desativação do catalisador	27

5.3.2	Predição do modelo	28
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	29
7	Referências	30
	Apêndice A	32
	Relações constitutivas	32
	Apêndice B	35
	Submodelo do Leito	35
	Submodelo da zona de arrefecimento (quench)	37

Agradecimentos

Aos meus pais e tias-avós, pelo apoio e acompanhamento incondicional, por sempre acreditarem no meu potencial. E acima de tudo por me educarem e me ensinarem a amar e ajudar o próximo.

A minha falecida bisavó Josefina Reina Lima, que me deu amor materno, me recebendo em sua casa durante anos, por me servir inspiração eterna de vida, caráter e honestidade.

Aos meus professores orientadores, por incentivar ao estudo, pela atenção, paciência e bom humor. Seus auxílios foram essenciais a este trabalho.

Aos meus amigos, principalmente aqueles com que tive a honra de dividir um lar, pela amizade verdadeira que superou longas distâncias, sempre estando prontos para conversar, celebrar ou apoiar.

A minha namorada, que esteve junto comigo em toda minha graduação, me ajudando a traçar os caminhos que percorri, mas principalmente por me aguentar e me ajudar em momentos que estive obstinado pelo estudo ou trabalho.

Resumo

Os reatores de hidrotratamento têm sido cada vez mais importantes devido às crescentes restrições ambientais em relação aos teores de enxofre e outras impurezas no diesel e em outras correntes de petróleo. A indústria de refino de petróleo busca a redução desses teores de impureza para atender as especificações, mas também para melhorar a qualidade das correntes de processo. Com isso, cria-se uma necessidade de projetar e controlar unidades de hidrotratamento com alta eficiência. Este trabalho busca, a partir de um modelo previamente desenvolvido, simular e estimar parâmetros de processo que possibilitem a inferência de dados processo tais como a concentração de compostos organossulfurados, a temperatura no leito catalítico e a desativação do catalisador, visando à aplicação em sistemas de controle ou para planejamento de paradas da unidade. O modelo utilizado envolve reatores *Trickle-bed* utilizando cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood, conforme Dietz (2014). O estudo de caso trata de um conjunto de dois reatores com dois leitos catalíticos cada com dados de processo envolvendo 2463 dias. A implementação do modelo foi realizada em linguagem Python com auxílio da plataforma Jmodelica.org. Os parâmetros do modelo foram ajustados por meio do algoritmo de otimização BOBYQA em Python usando uma estratégia de janelas móveis de tempo para a inferência de concentração de enxofre, desativação do catalisador e temperatura do leito, o que apresentou boa concordância com o sistema real.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Produção anual de óleo diesel no Brasil. Os marcadores possuem tamanho proporcional ao limite máximo do teor de enxofre no diesel. Dados de produção e legislativos da ANP.....	1
Figura 2.1: Estruturas típicas de reatores trifásicos (Mederos, Ancheyta e Chen, 2009). ...	3
Figura 2.2: Demonstração de escoamento através do leito, sendo (a) e (b) a representação em torno da partícula de catalisador. (a) e (c) representam o fluxo em forma de filme, (c) e (d) representam o fluxo em forma de rivulet (Mederos, Ancheyta e Chen, 2009).....	4
Figura 2.3: Simulação do reator de HDS de uma mistura tipo diesel, apresentando as concentrações de DBT, 4-metil-dibenzotiofeno e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno ao longo do reator. Adaptado de (Froment, 2004).	8
Figura 3.1: Diagrama esquemático de um dos reatores da unidade em estudo (Fonte: Dietz (2014)).	10
Figura 3.2: Fluxograma das etapas da unidade de HDT (Fonte: Dietz (2014)).	10
Figura 3.3: Foto dos dois reatores da unidade em estudo. (Fonte: Dietz (2014)).	11
Figura 3.4: Esquema ilustrativo com as variáveis de entrada do modelo utilizado neste estudo.	13
Figura 4.1: Fluxograma de transferência de massa no leito trifásico (Fonte: Dietz (2014)).	14
Figura 4.2: Representação do submodelo da zona de quench (Fonte: Dietz, 2014).	17
Figura 5.1: Estrutura de simulação do modelo.	19
Figura 5.2: A esquerda, concentrações na fase líquida ao longo do leito do organossulfurado (orgS), do hidrogênio(H ₂) e do sulfeto de hidrogênio(H ₂ S), a direita as pressões parciais da fase gasosa dos organossulfurados (orgS) e do sulfeto de hidrogênio(H ₂ S).	19
Figura 5.4: Fluxograma do estudo de caso para implementação em série.	20
Figura 5.5: Concentrações simuladas na fase líquida ao longo dos reatores de organossulfurados (orgS), de hidrogênio (H ₂) e de sulfeto de hidrogênio (H ₂ S). O ponto em azul representa a concentração final de organossulfurados dos dados reais de processo no período, as curvas em vermelho são os valores simulados.....	22
Figura 5.6: Pressões parciais simuladas da fase gasosa, de hidrogênio (H ₂) e sulfeto de hidrogênio (H ₂ S).	22
Figura 5.7: Perfil de temperatura nos reatores. Os pontos em azul representam as leituras reais de temperatura ao longo do leito, as curvas em vermelho são os valores simulados.	23
Figura 5.8: Algoritmo implementado para Otimização dos fatores de correção.	24
Figura 5.9: Concentrações na fase líquida com o modelo ajustado. O ponto em azul representa a concentração final de organossulfurados dos dados reais e processo.	24
Figura 5.10: Concentrações na fase gasosa com o modelo ajustado.	25

Figura 5.11: Temperatura no conjunto com fatores otimizados. Os pontos em azul correspondem aos dados reais de planta.	25
Figura 5.12: Exemplo de funcionamento de uma janela móvel com tamanho de 81 dias e atualização a cada 27 dias, cada retângulo corresponde a uma janela.....	26
Figura 5.13: Fator de correção cinética (f_0) em função do tempo.	26
Figura 5.14: Fator entálpico do primeiro leito (f_1) em função do tempo.....	27
Figura 5.15: Razão entre os fatores f_0 e f_1	27
Figura 5.16: Atividade do catalisador, obtida pela normalização do fator cinético e modelo da Eq.(5.7).....	28

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Dados da unidade de HDT.	12
Tabela 3.2: Dados dos reatores de HDT.	12
Tabela 5.1: Principais diferenças de implementação e otimização do modelo de Dietz (2014).....	21
Tabela 5.2: Erro da curva referente ao período avaliado.	28
Tabela 5.3: Erros de predição do modelo	28

Lista de Símbolos

$a(t)$	Atividade do catalisador em função do tempo
a_0	Constante da equação do coeficiente de solubilidade do hidrogênio ($\text{NL}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
a_1	Constante da equação do coeficiente de solubilidade do hidrogênio ($\text{NL}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}$)
a_2	Constante da equação do coeficiente de solubilidade do hidrogênio ($\text{NL}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^2$)
a_3	Constante da equação do coeficiente de solubilidade do hidrogênio ($\text{NL}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}\cdot\text{g}$)
a_4	Constante da equação do coeficiente de solubilidade do hidrogênio ($\text{NL}\cdot\text{cm}^6\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}\cdot\text{g}^2$)
a_L	Área superficial específica na interface gás-líquido (cm^{-1})
a_S	Área superficial específica na interface sólido-líquido (cm^{-1})
C_S^L	Concentração de compostos organossulfurados na fase líquida ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$C_{H_2}^L$	Concentração de hidrogênio na fase líquida ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$C_{H_2S}^L$	Concentração de sulfeto de hidrogênio na fase líquida ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
C_S^S	Concentração de compostos organossulfurados na fase sólida ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$C_{H_2}^S$	Concentração de hidrogênio na fase sólida ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$C_{H_2S}^S$	Concentração de sulfeto de hidrogênio na fase sólida ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
C_i^L	Concentração do componente i na fase líquida ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
C_{S0}^L	Concentração inicial de compostos organossulfurados na fase líquida ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$C_{H_20}^L$	Concentração inicial de hidrogênio na fase líquida ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
c_p^G	Capacidade calorífica específica da fase gás ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
c_p^L	Capacidade calorífica específica da fase líquida ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
c_p^q	Capacidade calorífica do fluido de quench ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
\bar{c}_p^G	Capacidade calorífica específica média da fase gás no leito ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
\bar{c}_p^L	Capacidade calorífica específica média da fase líquida no leito ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
\bar{c}_p^q	Capacidade calorífica média do fluido de quench ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
D_i^L	Difusividade molecular do componente i na fase líquida ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
$d_{15,6}$	Densidade específica a 15,6°C
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador (cm)
E_a	Energia de ativação da reação de hidrodessulfurização ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
F_{obj}	Função objetivo do problema de otimização
f0	Fator de correção do cinético
f1	Fator de correção entálpico do 1° leito
f2	Fator de correção entálpico do 2° leito

f_3	Fator de correção entálpico do 3° leito
f_4	Fator de correção entálpico do 4° leito
g_s	Vazão de corrente gasosa proveniente de leito anterior ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
g_e	Vazão de corrente gasosa que entra no leito subsequente ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
G_L	Velocidade mássica superficial da fase líquida ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
\mathcal{H}_{H_2}	Constante de Henry do hidrogênio ($\text{Pa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
\mathcal{H}_{H_2S}	Constante de Henry do sulfeto de hidrogênio ($\text{Pa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
\mathcal{H}_i	Constante de Henry do componente i ($\text{Pa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
k	Constante de taxa de reação
$k_{H_2}^L$	Coefficiente de transferência de massa do hidrogênio na interface gás-líquido ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
$k_{H_2S}^L$	Coefficiente de transferência de massa do sulfeto de hidrogênio na interface gás-líquido ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_S^S	Coefficiente de transferência de massa de compostos organossulfurados na interface sólido-líquido ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
$k_{H_2S}^S$	Coefficiente de transferência de massa do sulfeto de hidrogênio na interface sólido-líquido ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_i^L	Coefficiente de transferência de massa do componente i na interface gás-líquido ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_i^S	Coefficiente de transferência de massa do componente i na interface sólido-líquido ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{HDS}	Constante de taxa de reação de HDS ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{0,45}$)
k_0	Constante pré-exponencial de taxa de reação de HDS ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{0,45}$)
K_{H_2S}	Constante de equilíbrio de adsorção para sulfeto de hidrogênio ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
K_0	Constante pré-exponencial do equilíbrio de adsorção de sulfeto de hidrogênio ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
l_e	Vazão de corrente líquida que entra em leito catalítico subsequente ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
l_s	Vazão de corrente líquida proveniente de leito catalítico anterior ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
m_1	Ordem de reação com relação ao componente organossulfurado
m_2	Ordem de reação com relação ao hidrogênio
M_L	Massa molar da corrente de hidrocarbonetos ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
N	Ordem da reação de desativação
P	Pressão total do reator (psia)
$p_{H_2}^G$	Pressão parcial do hidrogênio na fase gás (Pa)
$p_{H_2S}^G$	Pressão parcial do sulfeto de hidrogênio na fase gás (Pa)

$p_{H_2O}^G$	Pressão parcial inicial de hidrogênio na fase gás (Pa)
q	Vazão de fluido de quench ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
R	Constante universal dos gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
r_{HDS}	Taxa de reação de hidrodessulfurização ($\text{mol} \cdot \text{g}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
t	Tempo (dia)
T	Temperatura do processo (K)
T_0	Temperatura inicial do leito (K)
Te	Temperatura das correntes que entram no leito catalítico subsequente (K)
TS	Temperatura das correntes provenientes de leito catalítico anterior (K)
Tq	Temperatura do fluido de quench (K)
T_M	Temperatura média do ponto de ebulição ($^{\circ}\text{R}$)
u_G	Velocidade superficial da fase gás ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
u_L	Velocidade superficial da fase líquida ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
v	Volume molar do soluto i ou do solvente líquido nos seus respectivos ponto de ebulição ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
v_c	Volume específico crítico dos compostos gasosos ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
v_i	Volume molar do soluto i no seu ponto de ebulição ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
v_L	Volume molar do solvente líquido no seu ponto de ebulição normal ($\text{NL} \cdot \text{mol}^{-1}$)
v_M	Volume molar dos gases nas condições padrões ($\text{NL} \cdot \text{mol}^{-1}$)
v_c^m	Volume específico crítico ($\text{ft}^3 \cdot \text{lb}^{-1}$)
w_i	Fração mássica de compostos organossulfurados na corrente de entrada
$y_{i,modelo}$	Temperatura do leito catalítico ou concentração final de compostos organossulfurados no modelo.
$y_{i,real}$	Temperatura do leito catalítico ou concentração final de compostos organossulfurados no processo.
α	Parâmetro associado à velocidade de desativação do catalisador (dia^{-1})
ϵ	Fração de vazios do leito catalítico
ζ	Fração de volume do leito catalítico diluído por partículas inertes
λ_i	Coefficiente de solubilidade do componente i ($\text{NL} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
λ_{H_2}	Coefficiente de solubilidade do hidrogênio ($\text{NL} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
λ_{H_2S}	Coefficiente de solubilidade do hidrogênio ($\text{NL} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
μ_L	Viscosidade absoluta da fase líquida ($\text{MPa} \cdot \text{s}$)
ν	Fração de fluido de quench vaporizada
ν_{H_2}	Coefficiente estequiométrico do hidrogênio
ν_{H_2S}	Coefficiente estequiométrico de sulfeto de hidrogênio
ν_S	Coefficiente estequiométrico dos compostos organossulfurados

ρ_0	Massa específica da fase líquida nas condições padrões – 15,6 °C; 101 kPa – (lb·ft ⁻³)
ρ_{20}	Massa específica a 20°C (g·cm ⁻³)
ρ_B	Densidade bulk do catalisador (g·cm ⁻³)
ρ_G	Massa específica da fase gás (g·cm ⁻³)
ρ_L	Massa específica da fase líquida na temperatura do processo (g·cm ⁻³)
ΔH_{ads}	Calor de adsorção de sulfeto de hidrogênio (J·mol ⁻¹)
$(-\Delta H_R)$	Calor de reação (J·mol ⁻¹)
$\Delta\rho_P$	Dependência da pressão na massa específica da fase líquida (lb·ft ⁻³)
$\Delta\rho_T$	Correção da temperatura na massa específica da fase líquida (lb·ft ⁻³)

Lista de Abreviaturas e Siglas

BT	Benzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
HDA	Saturação de aromáticos, hidrodessaromatização
HDN	Hidrodesnitrificação
HDM	Hidrodesimalização
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
T50%	Temperatura 50% de evaporados

1 Introdução

O processo de hidrotratamento é um processo fundamental na indústria de refino de petróleo. Este processo é responsável pela remoção de impurezas como enxofre, nitrogênio, metais e outros, ou ainda pela saturação de olefinas e aromáticos, por isso é considerado um dos processos mais importantes dos pontos de vista técnico, econômico e ambiental. Sua utilidade na remoção de enxofre tem sido evidenciada devido às crescentes exigências ambientais.

O controle de emissões de poluentes como compostos sulfurados e nitrogenados têm intensificado nos últimos 30 anos por todo o mundo. Atualmente Brasil, Europa, Estados Unidos, Japão e outros possuem normativas que regulam a emissão de poluentes e a concentração de impurezas em combustíveis como gasolina e diesel. Na Figura 1.1, pode-se observar a evolução do aumento da produção de óleo diesel no Brasil acompanhado de regulamentações que demandam os limites de concentração de enxofre no óleo diesel que variam dependendo da classificação do diesel. No Brasil, a última resolução ANP nº42 de 2009 determinou a transição do diesel S1800 para diesel S500 e diesel S50 para diesel S10. O diesel S500 se tornou o limite nacional em 2013, todavia em determinadas regiões ou para determinadas utilidades a resolução prevê o uso do diesel S50 que deve ser gradativamente substituído pelo diesel S10 até 2020.

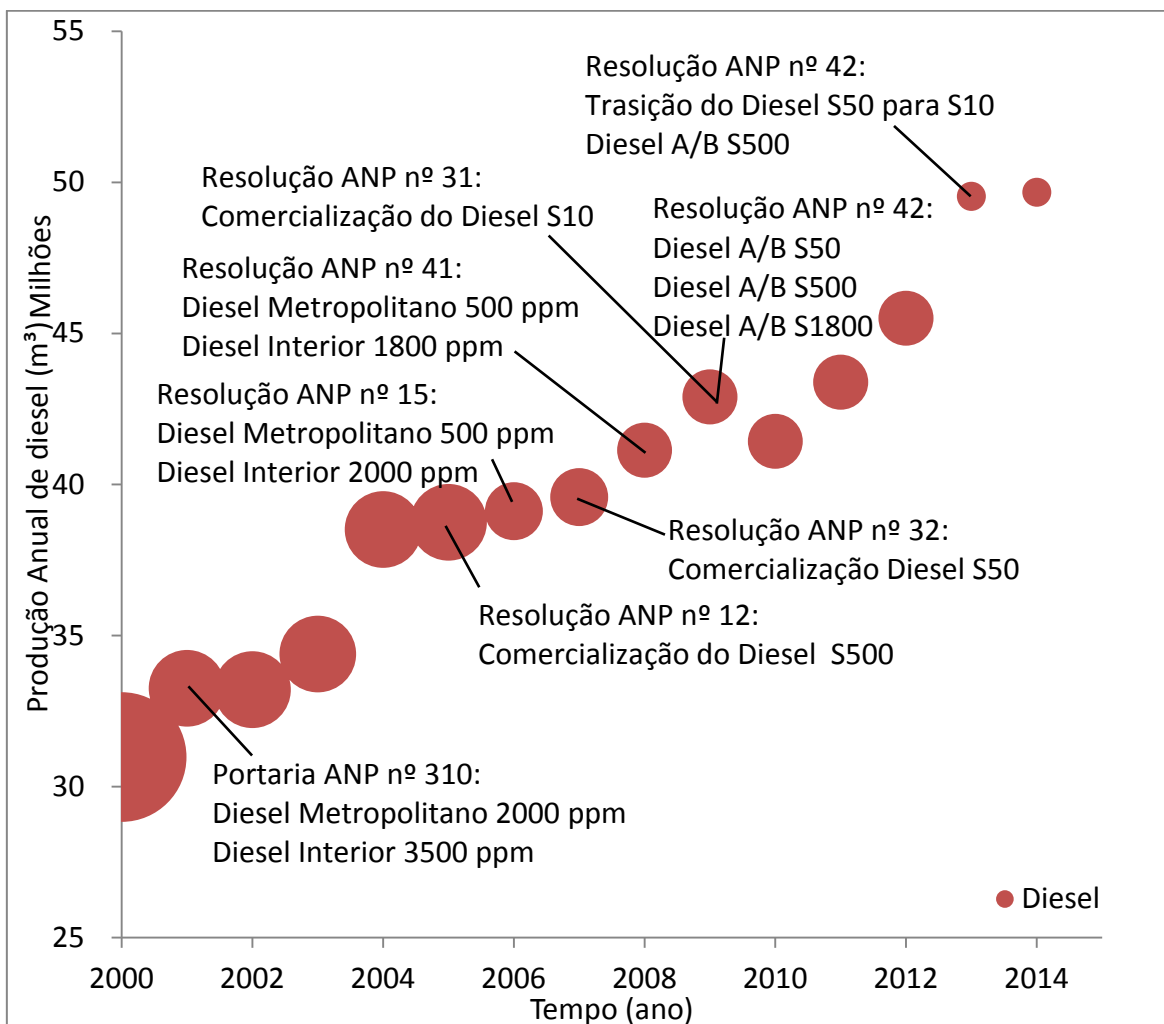


Figura 1.1: Produção anual de óleo diesel no Brasil. Os marcadores possuem tamanho proporcional ao limite máximo do teor de enxofre no diesel. Dados de produção e legislativos da ANP.

Na maioria dos países, o limite para o teor de enxofre no diesel veicular está entre 10 e 15 ppm, enquanto que para outras utilidades fica entre 10 a 3000 ppm. A tendência que se pode perceber é que a demanda de diesel com baixo teor de enxofre deve aumentar. Além disso, o diesel que passa pelo hidrotreatamento melhora seu ponto de fulgor e por, ter menores quantidades de enxofre e outras impurezas, diminui incrustações, corrosões e as emissões de poluentes.

A obtenção de baixos teores de enxofre exige altas eficiências dos reatores de hidrotreatamento. Deste modo, diversos estudos vêm sendo realizados abordando a cinética das reações de hidrotreatamento e envolvendo a simulação destes equipamentos, para permitir a geração de ferramentas que permitam a operação otimizada destes processos. O presente estudo busca, através de um modelo desenvolvido por Dietz (2014), simular a parte reacional de uma unidade de hidrotreatamento, utilizando de métodos de otimização para adequação do modelo as mudanças decorrentes da desativação do catalisador que ocorrem ao longo do tempo, a qual será acompanhada através do ajuste dos parâmetros em uma janela móvel de dados de processo. O objetivo final é a reprodução do comportamento do perfil das temperaturas nos reatores e das concentrações de compostos sulfurados na saída do reator através do modelo desenvolvido. As aplicações de um modelo deste tipo, uma vez validado, seriam como analisador virtual de composição e na predição de fatores como a desativação do catalisador, o que auxiliaria, por exemplo, no planejamento de paradas periódicas de manutenção e na otimização operacional da unidade.

Este trabalho foi estruturado em 6 capítulos. O capítulo 2 é dedicado a apresentar o que foi proposto na literatura referente aos assuntos abordados. No capítulo 3, o estudo de caso de uma unidade de hidrotreatamento é apresentado. O capítulo 4 é destinado à apresentação do modelo fenomenológico utilizado. O capítulo 5 demonstra a implementação do modelo, bem como os resultados das simulações, as estimativas de parâmetros e a predição do modelo. As conclusões do trabalho são apresentadas no capítulo 6, junto a sugestões para trabalhos futuros na área.

2 Revisão Bibliográfica

A primeira parte deste capítulo segue estrutura e referências semelhantes ao estudo de Dietz (2014) descrevendo os reatores *Trickle-bed* e suas formas de operação: concorrentes e contra-corrente. Neste trabalho se aborda um reator industrial com fluxo concorrente, logo esse modo de operação é discutido em mais detalhe. Em seguida, são apresentadas as diferentes reações de hidrotreatamento, com ênfase na hidrodessulfurização. Os catalisadores utilizados nos processos de hidrotreatamento são também apresentados. Na segunda parte do capítulo, são apresentados trabalhos envolvendo a modelagem e a simulação de reatores *Trickle-bed* na literatura.

2.1 Reatores *Trickle-bed*

Reatores multifásicos de leito catalítico podem operar no modo de gotejamento ou de bolha. No gotejamento, a fase gasosa é contínua, a fase líquida é distribuída e a maior parte da resistência à transferência de massa está na fase gasosa. Em bolha, a fase gasosa é distribuída, a fase líquida é contínua e a maior parte da resistência à transferência de massa está na fase líquida. Geralmente, os reatores trifásicos podem ser classificados em: reatores *Trickle-bed* ou de leito empacotado (Figura 2.1: a) no qual o leito catalítico é fixo; ou reatores *slurry* (Figura 2.1: b), no qual o catalisador é fluidizado (Mederos, Ancheyta e Chen, 2009).

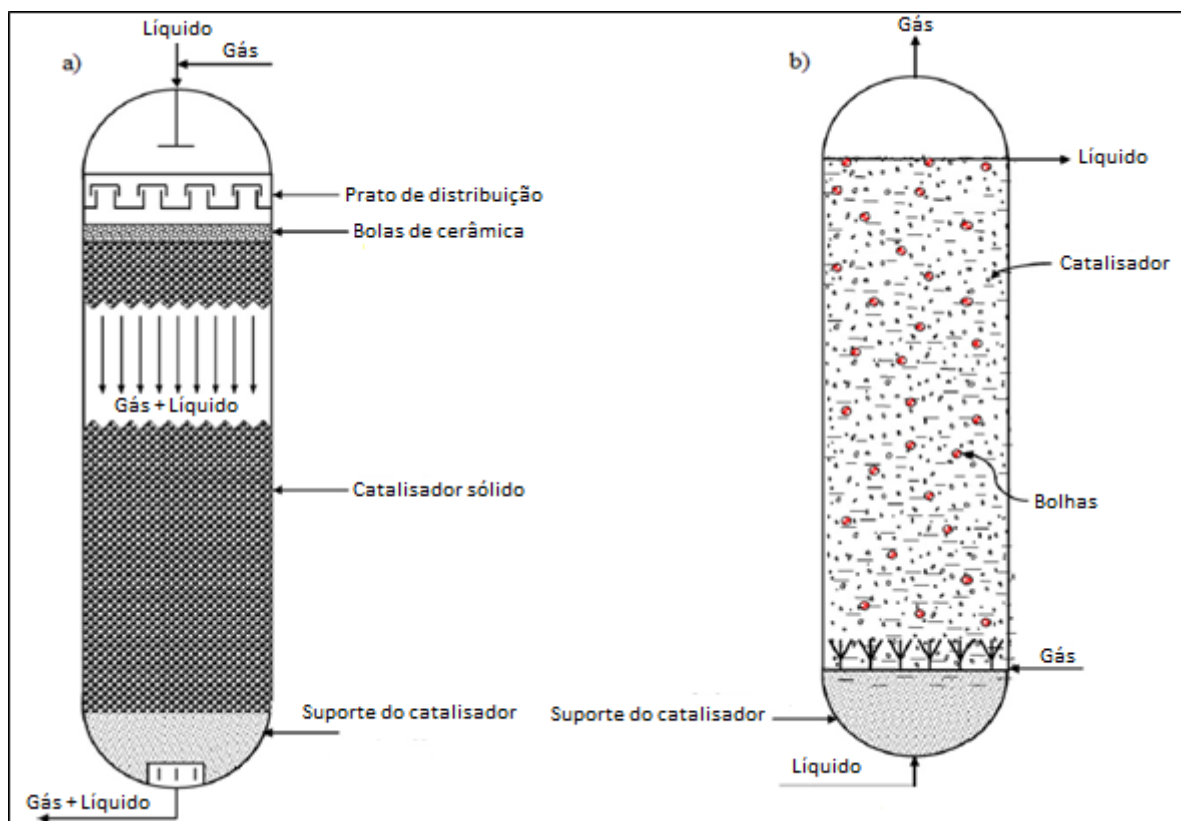


Figura 2.1: Estruturas típicas de reatores trifásicos (Mederos, Ancheyta e Chen, 2009).

Os reatores de leito empacotado podem operar com fluxo spray (gotas líquidas e fluxo de gás contínuo), fluxo gotejante (fase gás contínua, *rivulets*: canais estreitos de líquido com obstáculos e filmes de líquido descontínuos), fluxo pulso (passagem intermitente de gás e líquido) e fluxo bolha descendente (líquido contínuo e fluxo de gás disperso) (Dudukovic, Larachi e Mills, 1999).

A maioria dos reatores trickle-bed opera de forma concorrente descendente, com a fase líquida escoando através do leito catalítico na forma de filme, rivulets ou gotículas, como é mostrado esquematicamente na Figura 2.2 (Mederos, Ancheyta e Chen, 2009).

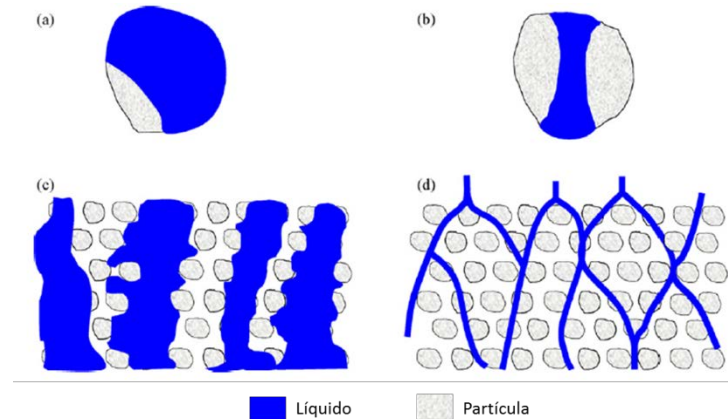


Figura 2.2: Demonstração de escoamento através do leito, sendo (a) e (b) a representação em torno da partícula de catalisador. (a) e (c) representam o fluxo em forma de filme, (c) e (d) representam o fluxo em forma de rivulet (Mederos, Ancheyta e Chen, 2009).

As vantagens dos reatores *trickle-bed* de fluxo descendente são as seguintes (Mederos, Ancheyta e Chen, 2009):

- o fluxo de líquido aproxima-se de fluxo empistonado, o que permite altas conversões;
- baixa perda de catalisador, o que é importante quando o custo deste é elevado;
- o reator não possui partes móveis, o que torna a construção geralmente simples;
- é possível operar em altas temperaturas e pressões;
- possui baixa razão volumétrica líquido-sólido, o que reduz a ocorrência de reações paralelas;
- investimento e custos operacionais baixos;
- pode-se variar a velocidade do líquido de acordo com o umedecimento do catalisador e com a resistência à transferência de calor e de massa;
- existem diferentes regimes entre a fase gasosa e líquida, o que torna o reator adaptável a diferentes condições operacionais;
- pequena queda de pressão, o que diminui o custo de bombeamento;
- no fluxo descendente não há o risco de inundação do reator (*flooding*);
- para altas vazões de gás, a distribuição do líquido melhora, o que aumenta a queda de pressão. Este aumento é mais evidenciado no fluxo contracorrente.

Por sua vez, as desvantagens deste modo de operação são:

- menor eficácia do catalisador, quando se usa um catalisador de grande tamanho de partícula;

- o tamanho das partículas de catalisador, não pode ser menor do que 1 mm, devido à queda de pressão;
- há risco de aumento da queda de pressão no leito, ou obstrução dos poros do catalisador, quando as reações paralelas levam a produtos incrustantes;
- pode ocorrer má distribuição, canalização, umedecimento externo ineficiente ou incompleto do catalisador; quando há baixas taxas de líquido em reatores cuja razão entre o diâmetro do reator e o tamanho de partícula é inferior a 25;
- limitações quanto à aplicação com líquidos viscosos ou que formem espuma;
- dificuldade na recuperação do calor de reação;
- limitado a reações razoavelmente rápidas;
- em reatores de hidrotreamento (HDT), a maior parte do leito é rica em H_2S e NH_3 e seu efeito de inibição é mais forte onde os compostos refratários de enxofre têm de ser convertidos.

2.2 Catalisadores

Ligas metálicas de cobalto-molibdênio (CoMo) ou níquel-molibdênio (NiMo) suportados em alumina são os catalisadores mais utilizados para reações de hidrotreamento, pois são baratos, possuem boa seletividade, são fáceis de regenerar e resistentes a envenenamento. Ligas de níquel-tungstênio (NiW) são mais eficazes para determinadas reações de hidrotreamento, mas são caras e raramente são usadas para aplicações comerciais. Catalisadores CoMo/ γ - Al_2O_3 são recomendados para remoção de enxofre, NiMo/ γ - Al_2O_3 ou NiCoMo/ γ - Al_2O_3 são indicados para remoção de nitrogênio (Ancheyta, 2011).

A desativação catalítica, ou seja, a perda da atividade e/ou seletividade ao longo do tempo é um problema que causa preocupação contínua na operação de processos industriais catalíticos. Custos para substituição de catalisador e parada de processos giram em torno de bilhões de dólares por ano às indústrias. A escala de tempo para a desativação de catalisadores varia consideravelmente, mas é inevitável que todos os catalisadores decaiam. Os catalisadores de reatores de hidrotreamento sofrem desativação principalmente devido a deposição de metais e coque na superfície do catalisador, isso diminui a taxa de reação que é usualmente restabelecida com o aumento da temperatura do reator, a deposição de metais pode ser maior se a carga for uma fração pesada de petróleo (Bartholomew, 2001; Gruia, 2006; Ancheyta, 2011).

2.3 Hidrotreamento

O hidrotreamento catalítico é um dos processos mais importantes na indústria de refino de petróleo, sendo utilizado para uma grande variedade de correntes. Os sistemas de hidrotreamento variam de acordo com as condições operacionais, com a configuração do reator, na carga e na severidade (Ancheyta, 2011).

2.3.1 Reações Químicas

As reações descritas a seguir podem ocorrer no processo de hidrotreamento, também chamado de HDT (Gruia, 2006):

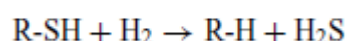
- Hidrodessulfurização (HDS): conversão dos compostos organossulfurados em sulfeto de hidrogênio;
- Hidrodesnitrificação (HDN): conversão dos compostos organonitrogenados em amônia;
- Hidrodesmetalização (HDM): conversão dos compostos organometálicos em seus respectivos hidretos;
- Remoção dos compostos oxigenados, formando água;
- Saturação de olefinas (as ligações duplas são convertidas em ligações simples);
- Saturação de aromáticos (compostos aromáticos são convertidos em naftenos);
- Remoção de halogêneos, com a formação de haletos de hidrogênio.

Compostos sulfurados, nitrogenados e metálicos sempre estão presentes em derivados do petróleo, mas suas concentrações variam conforme a corrente e a origem do petróleo. Assim, por exemplo, o petróleo bruto do oriente médio contém mais enxofre que o da Indonésia ou o do norte da África. Em geral, as reações de hidrotratamento apresentam a seguinte ordem de reatividade: remoção de metais, saturação de olefinas, remoção de enxofre, remoção de nitrogênio, remoção de oxigênio e remoção de haletos. Além disso, dentre as reações de hidrotratamento têm-se algumas características específicas: a dessulfurização e a saturação de olefinas apresentam taxas de reação mais elevadas, a saturação de olefinas libera mais energia por hidrogênio consumido, a desnitrificação e saturação aromática são menos reativas (Gruia, 2006).

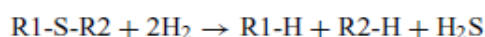
2.3.2 Hidrodessulfurização

A conversão do organossulfurado em sulfeto de hidrogênio varia de acordo com o composto organossulfurado. Estes compostos orgânicos são classificados em seis categorias são elas (Gruia, 2006):

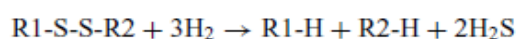
1. Mercaptanas:



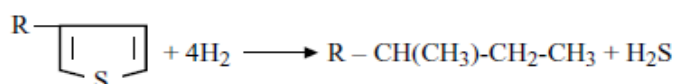
2. Sulfetos:



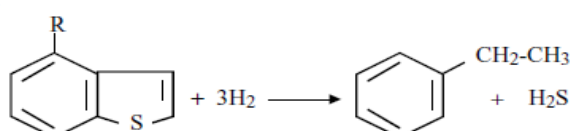
3. Dissulfetos:



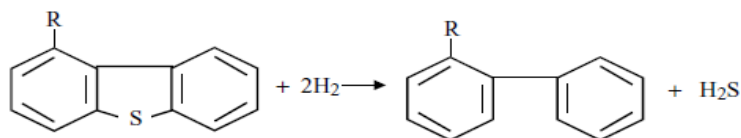
4. Tiofenos:



5. Benzotiofenos (BT):



6. Dibenzotiofenos (DBT):

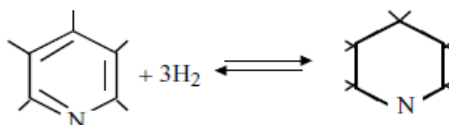


Esta sequência também representa a ordem decrescente de facilidade de remoção; por exemplo, a remoção de um dissulfeto é 20 vezes mais fácil que a de um DBT. As concentrações destes compostos variam de acordo com a carga. Correntes de nafta apresentam maiores quantidades de mercaptanas e sulfetos, enquanto frações de gasóleo têm maiores concentrações de benzotiofenos e dibenzotiofenos, logo a remoção do enxofre no gasóleo é mais difícil. Frações mais leves do gasóleo apresentam menores quantidades de BT e DBT, por isso também possuem maior facilidade de remoção que em gasóleos pesados (Gruia, 2006).

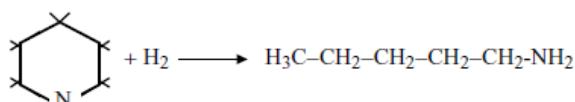
2.3.3 Hidrodesnitriificação

Organonitrogenados são mais encontrados em frações pesadas de petróleo. Podem formar estruturas aromáticas e suas concentrações aumentam de acordo com o ponto de ebulição da corrente. Sua remoção é mais difícil que a do enxofre e deve passar pelas etapas abaixo para ser removido (Gruia, 2006).

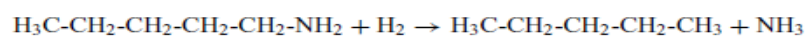
1. Hidrogenação do anel aromático:



2. Hidrogenólise:



3. Desnitrogenação:



2.4 Modelos cinéticos

Como as frações de óleo contêm um grande número de componentes sulfurosos, considerar estes de forma individual levaria a um número grande de expressões de taxas de adsorção e de parâmetros a serem estimados (Froment, 2004). Deste modo, a cinética para conversão de misturas de organossulfurados é geralmente formulada em termos de compostos de referência, e as equações de taxa empregadas são do tipo homogênea, geralmente com ordens entre 1,5 e 2.

Abbasi e Fatemi (2009), que consideram uma estequiometria generalizada válida para qualquer componente sulfuroso, assumindo a equação cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood com dois sítios ativos, resultando numa expressão simplificada para a taxa de reação:

$$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{(C_S^S)^{m_1} \cdot (C_{H_2}^S)^{m_2}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^S)^2} \quad (2.1)$$

onde a taxa de reação por unidade de massa de catalisador, r_{HDS} , está relacionada com as concentrações de organossulfurado, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio na superfície externa do mesmo (C_S^S , $C_{H_2}^S$ e $C_{H_2S}^S$); m_1 e m_2 representam a ordem da reação para o componente organossulfurado e para o hidrogênio, respectivamente; k_{HDS} é a constante de taxa aparente e a constante de equilíbrio de adsorção do sulfeto de hidrogênio na superfície do catalisador é representada por K_{H_2S} . Essa expressão cinética é empregada por vários autores (Korsten e Hoffmann, 1996; Mederos *et al.*, 2006; Chacón *et al.*, 2012).

2.5 Modelagem de reatores Trickle-bed para reações de HDT

Os modelos propostos na literatura para a modelagem de reatores de HDT, industriais ou piloto, consideram usualmente o reator como isotérmico, empregando modelo do tipo pseudo-homogêneo ou heterogêneo pistonado para as fases gás e líquida (Dudukovic, Larachi e Mills, 1999). Assim, Korsten e Hoffmann (1996) testaram o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para reação de hidrodessulfurização do gasóleo de vácuo em uma planta-piloto de alta pressão, em condições isotérmicas. A simulação mostra razoavelmente boa concordância com os resultados experimentais da planta piloto e ainda analisa o comportamento do sistema com variações da velocidade do gás e do líquido. Os estudos de Korsten e Hoffmann (1996), Froment (2004) e Mederos *et al.* (2006) são referências comuns à maioria dos estudos envolvendo a simulação de reatores de hidrotratamento.

Froment (2004) realizou a simulação de um reator comercial para estudo da remoção de enxofre. Analisou também a utilização de dois leitos de reação separados por uma zona intermediária de resfriamento (quench), o que diminui a adsorção do catalisador pelo sulfeto de hidrogênio, aumentando a remoção de enxofre, principalmente dos compostos mais pesados (DBT's). O modelo desenvolvido é estacionário, considera as três fases presentes no reator, com balanço de massa e energia para todas as fases e equação descrevendo a queda de pressão ao longo do leito.

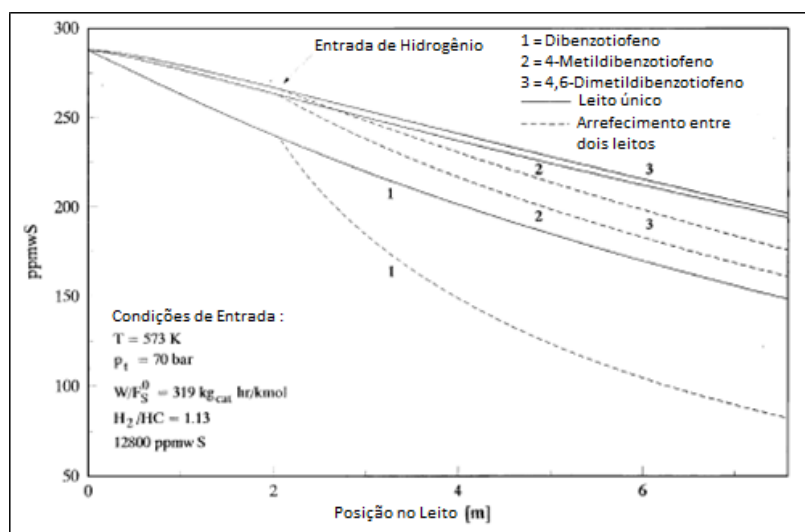


Figura 2.3: Simulação do reator de HDS de uma mistura tipo diesel, apresentando as concentrações de DBT, 4-metil-dibenzotiofeno e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno ao longo do reator. Adaptado de (Froment, 2004).

Alvarez-Majmutov (2014), considerou que as reações HDA e HDS influenciam de forma semelhante sobre o aumento de temperatura do leito. O modelo assumiu os leitos como sistemas de equilíbrio líquido-vapor avaliando a vaporização da carga e as entradas dos *quenches*, desprezou a resistência transferência sólido e líquido, e estimou novos parâmetros cinéticos e entálpicos. As simulações apresentaram boa concordância com estudos anteriores avaliando variações de pressão no reator e temperatura da carga. O estudo avaliou também considerações como molhabilidade do catalisador e fluxo empistonado.

Outros trabalhos apresentam modelos que englobam as demais reações de hidrotratamento, e empregam os balanços de energia (reator não-isotérmico): é o caso de (Bhaskar *et al.*, 2004; Mederos *et al.*, 2006), que considera reações HDS, HDN, HDA, entre outras. O modelo desenvolvido por Mederos *et al.* (2006) é dinâmico, com diferentes cinéticas para a remoção de nitrogênio e dos aromáticos, e foi desenvolvido através de uma planta piloto e validado em um reator comercial. Bhaskar *et al.* (2004) sugere a aproximação da cinética das reações como pseudo primeira ordem exceto para remoção de enxofre, para a qual ele emprega a mesma expressão de Korsten e Hoffmann (1996).

Dietz (2014) desenvolveu um modelo pseudo-estacionário, heterogêneo, unidimensional e que considera apenas a reação de hidrodessulfurização a fim de representar um reator industrial de HDT. A modelagem completa dos reatores engloba os leitos catalíticos dos reatores (zona reacional), onde ocorrem as reações de fato, a modelagem da zona de *quench*, onde ocorre o arrefecimento das correntes de hidrocarbonetos provenientes dos leitos catalíticos. A fim de descrever a desativação do catalisador utilizado no processo, foram testados dois modelos empíricos de desativação.

3 Estudo de caso

3.1 Aspectos Gerais

Os dados de processo analisados neste estudo são referentes a uma unidade de hidrotratamento de correntes de diesel em uma refinaria brasileira, responsável pela redução dos compostos orgânicos que contém enxofre ou nitrogênio. A seção de reação da planta é composta basicamente por dois reatores, cada um deles com dois leitos fixos de catalisador, e uma zona de resfriamento entre os leitos. Os catalisadores são do tipo heterogêneo NiMo suportada em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A Figura 3.1 esquematiza um dos reatores da unidade.

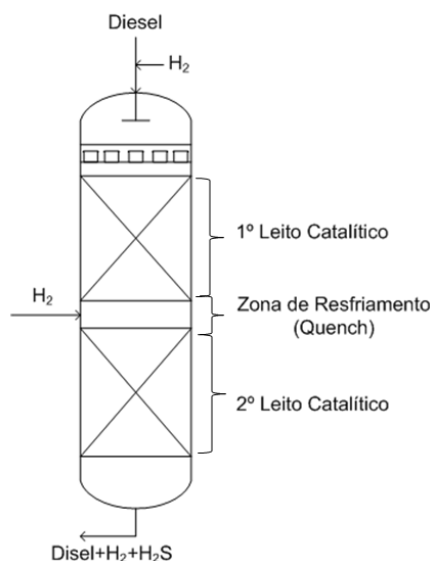


Figura 3.1: Diagrama esquemático de um dos reatores da unidade em estudo (Fonte: Dietz (2014)).

3.2 Unidade de Hidrotratamento

Este estudo de caso é o mesmo apresentado em Dietz (2014), logo este capítulo a referencia diversas vezes, no entanto foram adicionadas informações adicionais que foram identificadas na visita realizada. As diferentes etapas da unidade estão esquematizadas na Figura 3.2.

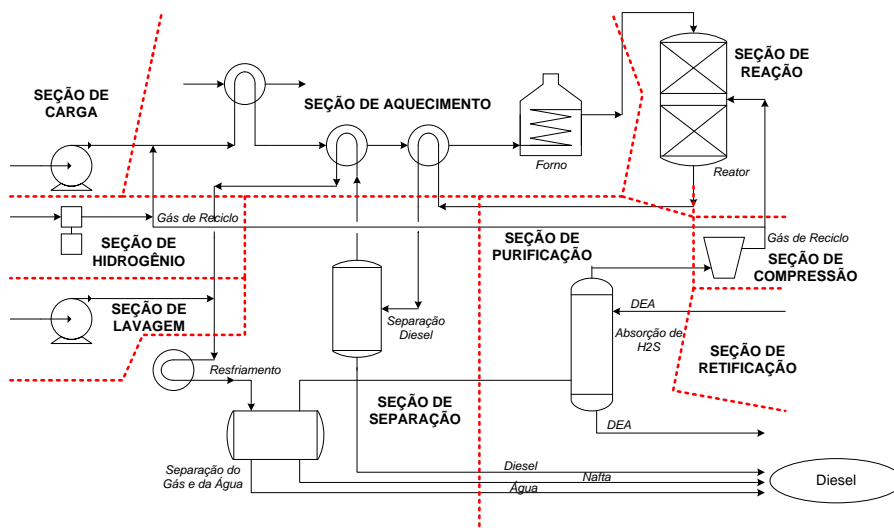


Figura 3.2: Fluxograma das etapas da unidade de HDT (Fonte: Dietz (2014)).

A seção de carga possui filtros para remoção de resíduos da coqueificação, vasos de carga que servem para homogeneizar a composição da mesma e reduzir flutuações da temperatura, e bombas que elevam a pressão da carga. A carga da unidade é composta de três correntes diferentes: diesel leve, diesel pesado e gasóleo de vácuo. Determinadas proporções dessas correntes na carga afetam as reações secundárias envolvidas; quanto maior a quantidade de gasóleo na carga, maior será a reatividade devido a compostos nitrogenados e aromáticos, entre outros, que estão mais presentes no gasóleo e no diesel pesado. Na seção de aquecimento, a carga é aquecida primeiramente por permutadores com produtos do reator com temperaturas próximas a 350°C. Os permutadores fazem a maior parte do aquecimento, outra parte é feita por um forno.

Na seção de reação ocorrem as reações de HDT. As reações envolvidas são exotérmicas, gerando aumento da temperatura das correntes. Uma vez que variações na carga ou nas condições do processo afetam a temperatura no reator, o controle de temperatura do mesmo é necessário. Para que a inibição do catalisador seja evitada, as entradas de hidrogênio devem ser contínuas, e se tornam mais eficientes se forem em diferentes estágios. Assim, os reatores possuem zonas de arrefecimento que servem tanto para aumentar a razão hidrogênio/sulfeto de hidrogênio quanto para controlar a temperatura. Os reatores possuem três níveis de tomada de temperatura por leito, cada um destes níveis com três medidores de temperatura. Além destas, existem leituras de temperatura nas entradas e saídas dos reatores.



Figura 3.3: Foto dos dois reatores da unidade em estudo. (Fonte: Dietz (2014)).

As seções de separação, purificação e lavagem são responsáveis pela separação dos compostos gasosos H_2 , H_2S e NH_3 da carga líquida. Com a separação, visa-se recuperar na unidade o hidrogênio não consumido. A temperatura do efluente é monitorada, pois influencia no reciclo de hidrogênio e conseqüentemente na quantidade de hidrogênio dissolvido. O vaso de separação de alta pressão é o equipamento responsável por esta operação. Com a purificação, deseja-se manter o teor de H_2S no gás de reciclo dentro da faixa 0,5 a 7 %vol. A baixa concentração de H_2S provoca a dessulfetação do catalisador e alta concentração reduz a pressão parcial do hidrogênio. A etapa de lavagem absorve o sulfeto de hidrogênio e amônia evitando a formação de sais que causariam aumento do diferencial de pressão, redução da eficiência de troca térmica e intensificação de processos corrosivos.

A seção de retificação/fracionamento eliminam os gases ácidos restantes (H_2S) e hidrocarbonetos leves, e se fracionam componentes para atingir a qualidade desejada dos produtos. Na retificação ajusta-se o ponto de fulgor do diesel tratado. Os efluentes da retificação são: gás combustível, nafta, água residual e diesel. Estes são enviados para outras unidades, de modo que ainda precisam receber tratamento antes do consumo final.

3.3 Dados do estudo de caso

A Tabela 3.1 mostra os limites dos dados e medidas da unidade de HDT deste estudo.

Tabela 3.1: Dados da unidade de HDT.

Capacidade	2.656 a 4.833 m ³ /dia
Pressão	61,9 a 78,7 kgf/cm ²
Temperatura	293 a 430 °C
Consumo de Hidrogênio	28900 a 250100 Nm ³ /h

As informações dos reatores são apresentadas na Tabela 3.2, incluindo a posição dos termopares dentro dos leitos dos mesmos. Tais medidas são ponto importante de diferenciação ao trabalho de Dietz (2014), no qual foram empregadas somente as temperaturas de entrada e saída dos reatores.

Tabela 3.2: Dados dos reatores de HDT.

	Reator 01	Reator 02
Diâmetro	3.800 mm	3.800mm
Porosidade do leito	Carga densa: 0,37	Carga densa: 0,37
Altura do 1° leito	3.190 mm	4.370 mm
Altura dos termopares do 1° leito	750 mm	450 mm
	1.970 mm	2.340 mm
	3.190 mm	4.370 mm
Altura do 2° leito	3.010 mm	4.510 mm
Altura dos termopares do 2° leito	300 mm	450 mm
	930 mm	1.740 mm
	1.550 mm	3.020 mm

Os dados de operação utilizados neste trabalho englobam 2463 dias, correspondendo à primeira campanha e parte da segunda campanha da unidade, respectivamente, obtidos como médias diárias no historiador de processo (PI System da OSIsoft). As variáveis utilizadas como entradas da simulação ou para ajuste e validação do modelo estão apresentadas na Figura 3.4. São elas: temperaturas, vazões e pressões nas entradas

e saídas dos reatores, além de leituras intermediárias das temperaturas internas dos leitos. As medidas de concentração de enxofre são obtidas em laboratório e fornecidas em média para cada três dias. Além disso, foram usados dados laboratoriais, tais como a temperatura que representa 50% de evaporação da amostra ($T_{50\%}$) e densidade a $20,4^{\circ}\text{C}$.

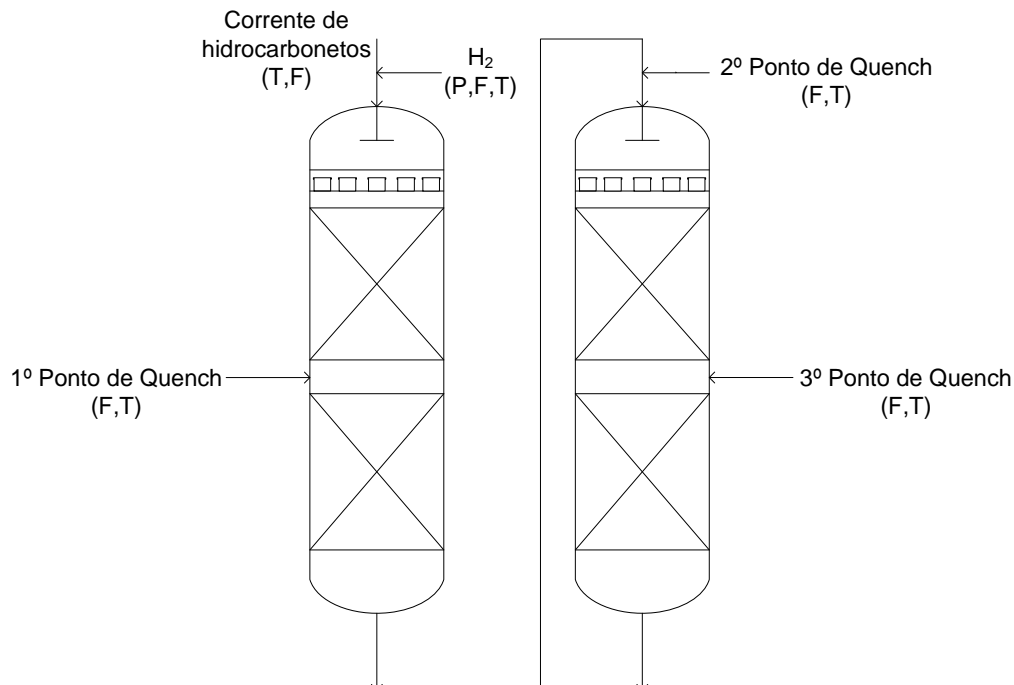


Figura 3.4: Esquema ilustrativo com as variáveis de entrada do modelo utilizado neste estudo.

A Figura 3.5 ilustra médias de 350 dias da temperatura de carga do reator 1, podendo-se observar um aumento ao longo do tempo visando compensar a desativação do catalisador.

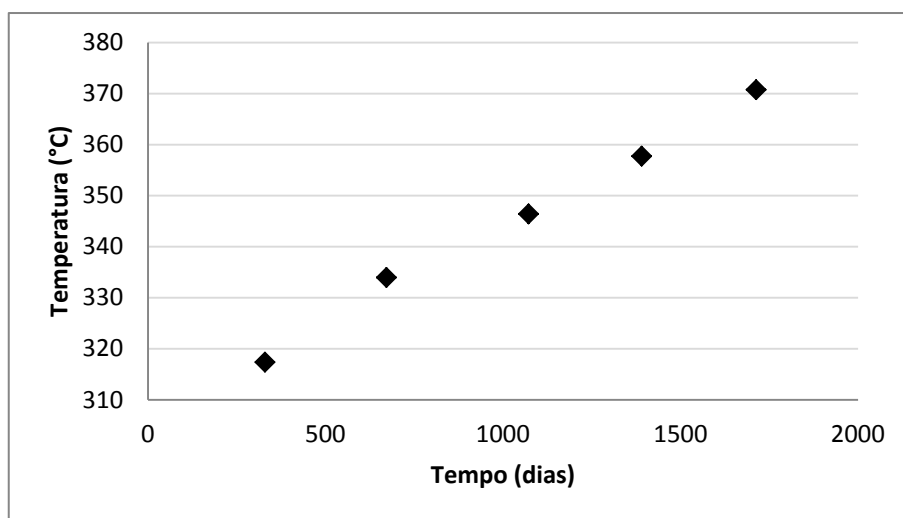


Figura 3.5: Evolução da temperatura da carga dos reatores de HDT ao longo da campanha

4 Modelagem dos Reatores

4.1 Aspectos gerais

O equacionamento seguido neste trabalho é baseado naquele proposto por Dietz (2014). O sistema é dividido em dois submodelos, o do leito catalítico e a da zona de arrefecimento (*quench*). No leito catalítico, foram empregadas as equações de balanço de massa e as relações constitutivas propostas por Korsten e Hoffmann (1996); a equação de balanço de energia foi empregada conforme Mederos *et al.* (Mederos *et al.*, 2006), considerando assim o sistema não isotérmico; a taxa de reação segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood, o mesmo seguido por diversos autores (Mederos *et al.*, 2006; Abbasi e Fatemi, 2009; Chacón *et al.*, 2012; Alvarez-Majmutov e Chen, 2014). No submodelo da zona de *quench*, as equações são as de um misturador, como no estudo de Alvarez-Majmutov e Chen (2014)

4.2 Leito Catalítico

O submodelo do leito considera o leito catalítico trifásico e estacionário, com interfaces gás-líquido e líquido-sólido como está representado na Figura 4.1. O modelo considera que a reação ocorre na superfície do catalisador.

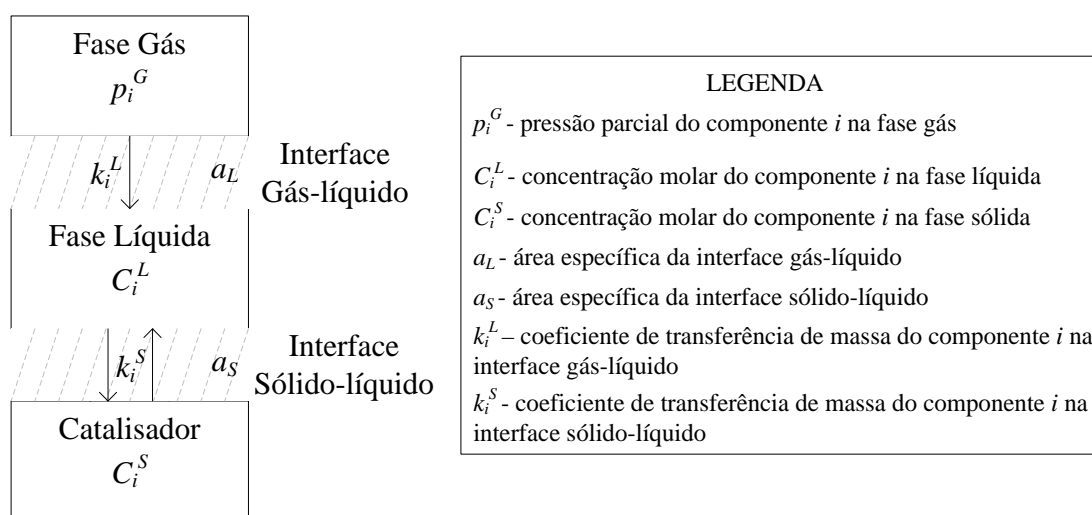


Figura 4.1: Fluxograma de transferência de massa no leito trifásico (Fonte: Dietz (2014)).

Para as equações de conservação de massa, as seguintes hipóteses foram adotadas:

1. As velocidades de gás e líquido são constantes ao longo da seção de reação;
2. Não há gradientes de concentrações radiais;
3. Não há vaporização de óleo;
4. O reator é operado em estado estacionário;
5. As reações químicas ocorrem apenas no catalisador e não na fase gás ou líquida;
6. Não é considerada transferência de massa intrapartícula;
7. Os gases são assumidos como ideais;
8. Uma vez que a concentração de hidrocarbonetos nas fases líquida e sólida não se altera significativamente devido à reação de hidrodessulfurização, os balanços materiais para estas espécies são desprezados.

A conservação de massa dos componentes no leito é descrita pelas equações a seguir, extraídas de Korsten e Hoffmann (1996) e Mederos *et al.* (2006).

4.2.1 Fase gasosa

O balanço de massa na fase gasosa é dado pela seguinte equação diferencial ao longo do leito catalítico, onde a posição axial z é a variável independente:

$$\frac{u_G}{RT} \frac{dp_i^G}{dz} + k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{\mathcal{H}_i} - C_i^L \right) = 0, \quad i = H_2, H_2S \quad (4.1)$$

onde u_G é a velocidade superficial do gás, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do reator, p_i^G representa as pressões parciais de H_2 e H_2S ; $k_i^L a_L$ é o coeficiente efetivo de transferência de massa entre a fase gás e a líquida. As concentrações de H_2 e H_2S na fase líquida em equilíbrio com a pressão parcial no gás são representadas pelo termo p_i^G / \mathcal{H}_i , onde \mathcal{H}_i é a constante de Henry de cada espécie (H_2 e H_2S) no óleo. É assumido que a resistência à transferência de massa no filme gasoso pode ser negligenciada.

4.2.2 Fase líquida

$$u_L \frac{dC_i^L}{dz} - k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{\mathcal{H}_i} - C_i^L \right) + k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = 0, \quad \text{sendo } i = H_2, H_2S \quad (4.2)$$

$$u_L \frac{dC_i^L}{dz} + k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = 0, \quad \text{sendo } i = CS \quad (4.3)$$

onde u_L é a velocidade da fase líquida e C_i^S , as concentrações molares dos compostos organossulfurados (CS), do H_2 e do H_2S na superfície do catalisador.

4.2.3 Fase sólida

Os componentes transportados da fase líquida para a sólida ou vice-versa são consumidos ou gerados pelas reações químicas que ocorrem na superfície do catalisador. Em estado estacionário, as taxas de transporte e reação se igualam:

$$k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = -v_i \rho_B r_{HDS}, \quad i = H_2, H_2S, CS \quad (4.4)$$

Nas expressões acima, ρ_B é a densidade bulk do catalisador no leito e r_{HDS} é a taxa de reação por unidade de massa de catalisador.

4.2.4 Balanço de energia

O balanço de energia diferencial ao longo do reator é dado por

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{u_G \rho_G c_p^G + u_L \rho_L c_p^L} \rho_B r_{HDS} (-\Delta H_R) \quad (4.5)$$

Na equação acima ρ_G é a massa específica da fase gasosa, c_p^G e c_p^L são as capacidades caloríficas das fases gás e líquida, respectivamente; e $(-\Delta H_R)$ é a entalpia de reação.

4.2.5 Condições de contorno

As condições de contorno do problema de valor inicial associado às equações diferenciais apresentadas anteriormente são as seguintes:

$$C_{CS}^L(z = 0) = C_{CS,0}^L \quad (4.6)$$

$$p_{H_2}^G(z = 0) = p_{H_2,0}^G \quad (4.7)$$

$$C_{H_2}^L(z = 0) = C_{H_2,0}^L \quad (4.8)$$

$$p_{H_2S}^G(z = 0) = 0 \quad (4.9)$$

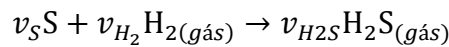
$$C_{H_2S}^L(z = 0) = 0 \quad (4.10)$$

$$T(z = 0) = T_0 \quad (4.11)$$

Assume-se que o H₂S não está presente na carga nem na corrente de H₂, logo sua pressão parcial nestas correntes é nula. As outras condições de contorno dependem unicamente da carga ou da adição de H₂ antes do reator.

4.2.6 Cinética

A cinética total da reação de hidrodessulfurização é complexa por se ter uma alimentação com muitos constituintes, na qual a concentração de cada espécie de composto organossulfurados é de difícil determinação e varia de acordo com a carga. Dessa forma, para representar a reação de HDS é amplamente aceita a estequiometria generalizada que agrega em uma única expressão a reação de HDS de todos os compostos sulfurados:



Onde v_S , v_{H_2} e v_{H_2S} são os coeficientes estequiométricos dos compostos orgânicos sulfurados (**CS**), hidrogênio (**H₂**) e sulfeto de hidrogênio (**H₂S**), respectivamente. O valor dos coeficientes foi retirado de Korsten e Hoffmann (1996).

A expressão cinética utilizada para representar a reação de HDS é mostrada abaixo:

$$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{(C_S^S)^{m_1} (C_{H_2}^S)^{m_2}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2} \quad (4.12)$$

A taxa de reação, r_{HDS} , é dada em termos das concentrações na superfície do catalisador. Essa é uma expressão cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood com adsorção em dois sítios ativos adjacentes. É assumido que as concentrações dos compostos organossulfurados e do hidrogênio possuem efeitos positivos, e que apenas o sulfeto de hidrogênio é adsorvido nos sítios ativos do catalisador. Os coeficientes m_1 e m_2 são as ordens de reação referentes aos compostos organossulfurados e ao hidrogênio. Neste estudo, considerou-se que $m_1 = 1$ e $m_2 = 0,45$, pois há dissociação da molécula de hidrogênio. A constante de velocidade da reação, k_{HDS} , é representada pela Eq. (4.13) :

$$k_{HDS} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.13)$$

Os valores da constante pré-exponencial e da energia de ativação, k_0 e E_a , foram retirados do trabalho de (Mederos *et al.*, 2006), no qual $k_0 = 4,266 \cdot 10^9 \text{ cm}^{4,35} / (\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{0,45})$ e $E_a = 131993 \text{ J/mol}$.

A constante de equilíbrio de adsorção do H_2S na Eq. (4.12), K_{H_2S} , é dada em função da temperatura por uma expressão do tipo Van't Hoff:

$$K_{H_2S}(T) = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (4.14)$$

O equilíbrio de adsorção de sulfeto de hidrogênio é considerado na taxa de reação pelo efeito de adsorção da reação de HDS por parte desse gás. Os valores da constante pré-exponencial, K_0 , e da entalpia de adsorção de H_2S , ΔH_{ads} , são $K_0 = 41769,84 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $\Delta H_{ads} = 2761 \text{ J/mol}$ (Mederos *et al.*, 2006). Para fins, de simplificação e redução de não linearidades do sistema a Eq. (4.14) foi calculada com a temperatura de entrada do leito, como mostra a Eq. (4.15):

$$K_{H_2S}(T) = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT_e}\right) \quad (4.15)$$

4.3 Zona de arrefecimento (quench)

A zona de *quench* foi modelada como um misturador das correntes de *quench* e do efluente que provém do leito catalítico anterior, como mostrado na Figura 4.2. O objetivo desta zona é a adição de hidrogênio e controle de temperatura.

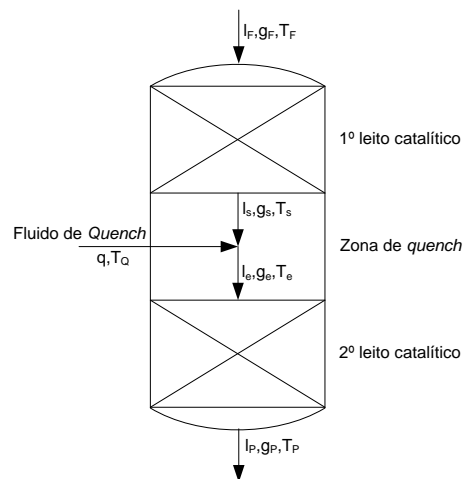


Figura 4.2: Representação do submodelo da zona de quench (Fonte: Dietz, 2014).

O balanço de massa global considerando as vazões de hidrocarboneto líquido (l_s) e de gás vindo do leito catalítico anterior (g_s) e as correntes correspondentes que saem da zona de resfriamento (l_e e g_e), após mistura com o fluido de *quench* (q), é expresso como:

$$q + l_s + g_s = l_e + g_e \quad (4.16)$$

Além do balanço global, há também o balanço de massa para cada fase.

Para fase gasosa:

$$qv + g_s = g_e \quad (4.17)$$

Para fase líquida:

$$q(1 - v) + l_s = l_e \quad (4.18)$$

Onde ν é a fração vaporizada do fluido de *quench* que, por sua vez, consiste em hidrogênio, na fase gás, recuperado da própria unidade de hidrotratamento. O balanço de energia da zona de mistura é dado por:

$$\int_{T_s}^{T_e} l_s c_p^L dT + \int_{T_s}^{T_e} g_s c_p^G dT + \int_{T_q}^{T_e} q c_p^q dT = 0 \quad (4.19)$$

Considerando que as capacidades caloríficas não variam significativamente com a temperatura do sistema, foram consideradas capacidades caloríficas médias por simplicidade:

$$l_s \bar{c}_p^L (T_e - T_s) + g_s \bar{c}_p^G (T_e - T_s) + q \bar{c}_p^q (T_e - T_q) = 0 \quad (4.20)$$

4.3.1 Relações constitutivas

Os valores dos parâmetros e propriedades físicas necessárias às equações do modelo, tais como a concentração de inicial de compostos organossulfurados, a massa específica da fase líquida, as constantes de Henry, os coeficientes de transferências e capacidade calorífica do líquido são apresentados no Apêndice A.

5 Simulação e Resultados

As simulações do modelo foram realizadas com a plataforma Jmodelica.org com implementação em Python. Os submodelos foram desenvolvidos em linguagem *Modelica*, que são compilados pela plataforma Jmodelica que integra e resolve o problema com ferramentas em Python, conforme a Figura 5.1. A integração em relação ao espaço utiliza o *backward differentiation formula* (BDF), tendo como solver não linear o método de *Newton*, com ordem máxima 5. Os Scripts em linguagem Modelica estão apresentados no Apêndice B.

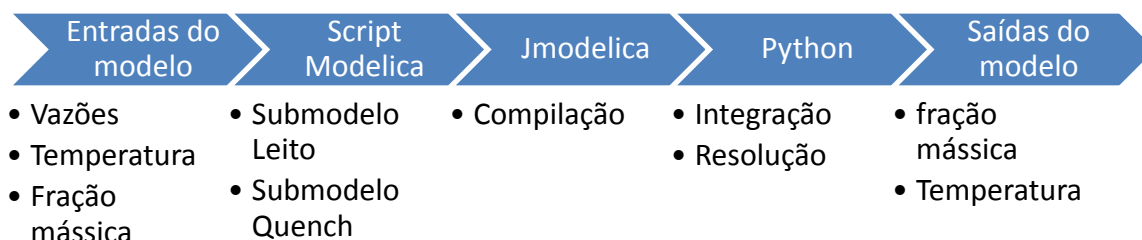


Figura 5.1: Estrutura de simulação do modelo.

5.1 Simulação de um leito único

O modelo de um único leito foi simulado tendo como entradas as vazões, temperaturas e pressões médias de um período de 330 dias. O objetivo é comparar o comportamento do modelo com os obtidos por Dietz (2014). Estão apresentados na Figura 5.2 os perfis da concentração de compostos organossulfurados, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio na fase líquida e os perfis de pressão de hidrogênio e de sulfeto de hidrogênio na fase gasosa ao longo do reator, gerados a partir da simulação do modelo. Na Figura 5.3, o perfil de temperatura no leito é apresentado.

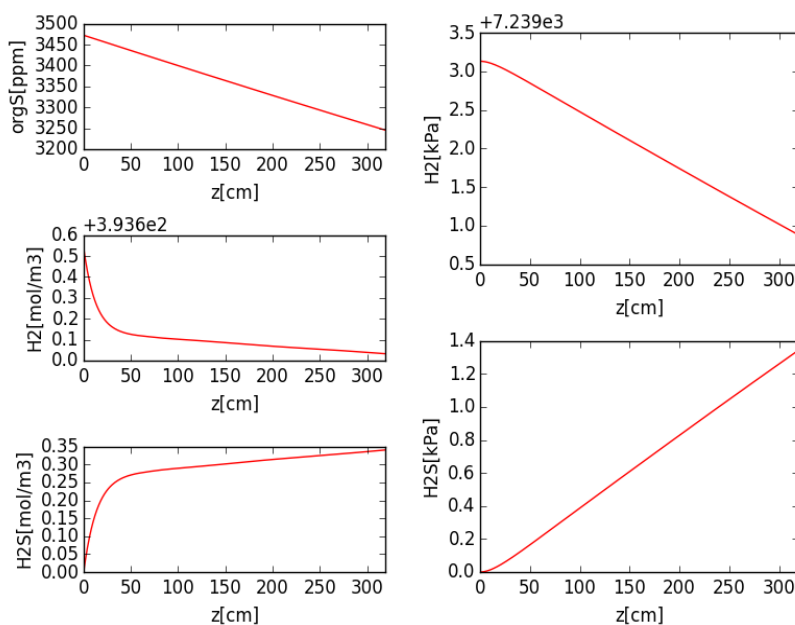


Figura 5.2: A esquerda, concentrações na fase líquida ao longo do leito do organossulfurado (orgS), do hidrogênio(H_2) e do sulfeto de hidrogênio(H_2S), a direita as pressões parciais da fase gasosa dos organossulfurados (orgS) e do sulfeto de hidrogênio(H_2S).

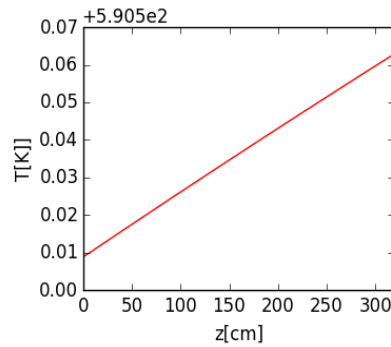


Figura 5.3: Perfil de temperatura no leito.

A concentração de hidrogênio e organossulfurados decaem e a de sulfeto de hidrogênio se eleva ao longo do leito de formas compatíveis com aqueles de Korsten e Hoffmann (1996) e Dietz (2014). A composição na superfície do catalisador não será apresentada neste estudo por ser muito próxima da composição na fase líquida e apresentar comportamento semelhante.

5.2 Simulação do estudo de caso

Uma vez que o sistema estudado é composto por dois reatores com dois leitos catalíticos cada um, a simulação envolve utilização de quatro submodelos do tipo “leito” (R1L1, R1L2, R2L1 e R2L2) e de três submodelos do tipo “quench” (M1, M2 e M3), seguindo a estratégia esquematizada na Figura 5.4. As entradas do primeiro leito correspondem aos dados de processo, assim como as entradas de hidrogênio nos *quenches*. As entradas dos demais submodelos correspondem às saídas dos submodelos anterior. Os únicos dados reais de temperatura utilizados são os de entrada no primeiro reator e as temperaturas das injeções de hidrogênio. Cabe ressaltar que o modelo desenvolvido por Dietz (2014) considera somente as variações de temperatura dentro dos leitos (temperatura final menos a inicial), empregando as temperaturas de entrada dos leitos como os dados reais de processo.

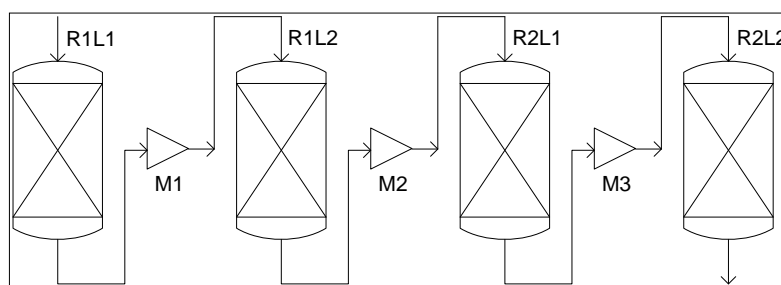


Figura 5.4: Fluxograma do estudo de caso para implementação em série.

Outras diferenças deste trabalho com o realizado por Dietz (2014) podem ser identificadas na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Principais diferenças de implementação e otimização do modelo de Dietz (2014)

	Implementação Realizada	Implementação Dietz (2014)
Plataforma	Jmodelica + Python	EMSO + Matlab
Otimizador	BOBYQA	fmincon
Entradas do modelo	Temperatura da carga	Temperaturas de entrada dos leitos
Pontos comparativos	15 temperaturas e 1 concentração	4 temperaturas e 1 concentração
Balço energético (quench)	Utilizado	Desconsiderado devido aos erros apresentados no modelo pseudo-estacionário
Estratégia de uso de dados	Janelas Móveis	Divisão em fases de operação
Parâmetros otimizados	1 Parâmetro cinético estimado para todos os leitos 1 parâmetro entálpico estimado por leito	2 Parâmetros cinéticos e 1 parâmetro entálpico estimado para todos os leitos

Ressaltando as vantagens do presente trabalho: A implementação em Jmodelica e Python permitiu uma melhor integração entre as simulações e as estimções de parâmetros, a entrada única de temperatura torna o modelo mais útil para utilização em linha, o maior número de pontos comparativos melhoram identificação do sistema real. Outras diferenças foram elucidadas ao longo deste trabalho, a estratégia de uso de dados está fortemente estabelecida na seção 5.3.

As saídas do modelo são mostradas na Figura 5.5 à Figura 5.7 como se o reator fosse constituído de um único leito contínuo. Os dados comparativos de planta são a fração de organossulfurados na fase líquida no efluente do reator e as leituras de temperaturas internas nos leitos, que são sinalizados por pontos em azul.

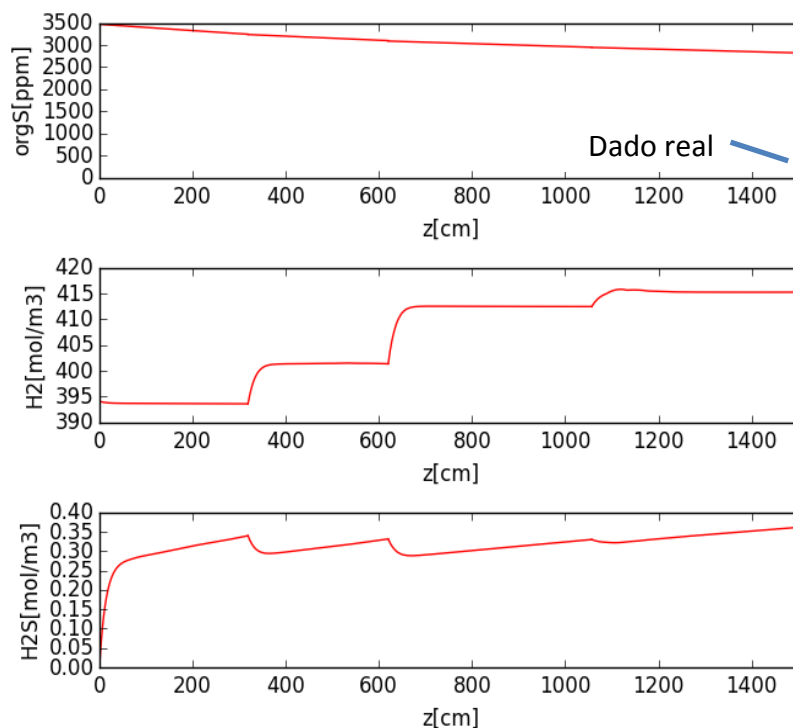


Figura 5.5: Concentrações simuladas na fase líquida ao longo dos reatores de organossulfurados (orgS), de hidrogênio (H₂) e de sulfeto de hidrogênio (H₂S). O ponto em azul representa a concentração final de organossulfurados dos dados reais de processo no período, as curvas em vermelho são os valores simulados.

O comportamento das grandezas se assemelha na porção inicial do reator ao do teste feito com leito único, as alterações para comprimentos maiores são devido aos *quenches* que aumentam a concentração de hidrogênio na fase líquida e na fase gasosa. Pode-se notar a passagem de um leito para outro pelas descontinuidades nas curvas de pressão de hidrogênio ou de sulfeto de hidrogênio da Figura 5.6. O quarto leito apresentou maior semelhança com os dados teóricos de Korsten e Hoffmann (1996), por apresentar um ponto de máximo próximo a 1100 cm para concentração de hidrogênio na fase líquida.

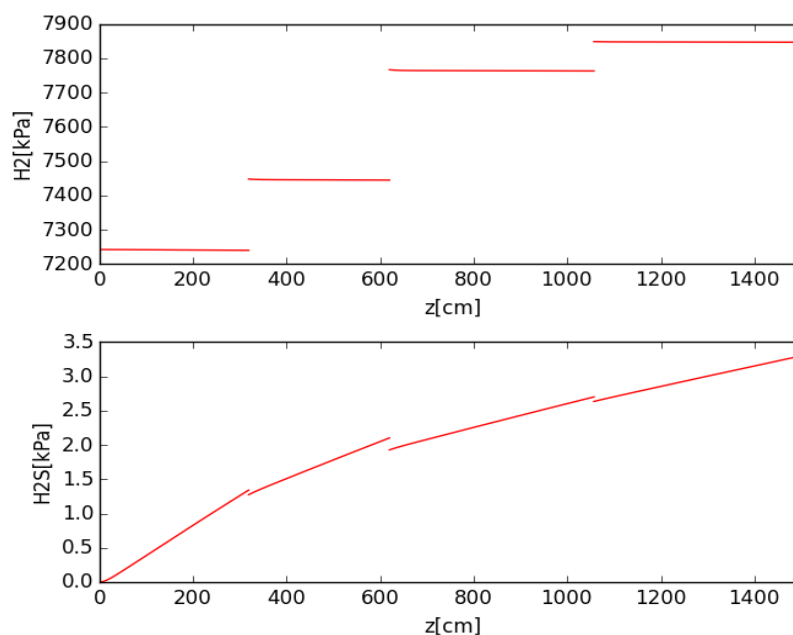


Figura 5.6: Pressões parciais simuladas da fase gasosa, de hidrogênio (H₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S).

Os resultados do conjunto mostraram-se coerentes, porém erros consideráveis em relação à temperatura e à concentração de saída de organossulfurados. Nas Figura 5.5 e Figura 5.7 podemos constatar a incompatibilidade do modelo teórico com os dados reais.

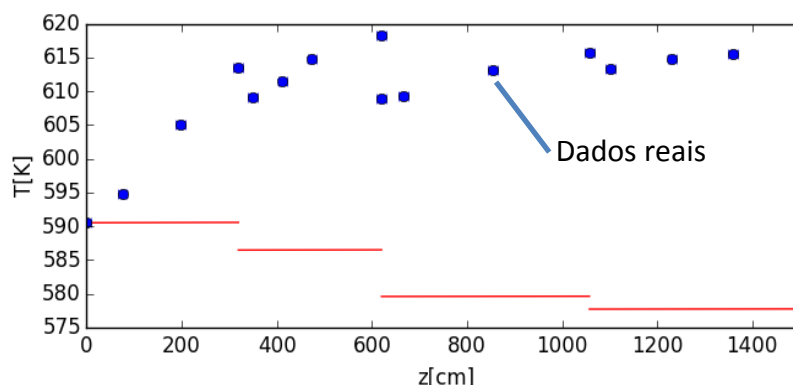


Figura 5.7: Perfil de temperatura nos reatores. Os pontos em azul representam as leituras reais de temperatura ao longo do leito, as curvas em vermelho são os valores simulados.

5.2.1 Estimação de Parâmetros

Para adequação do modelo aos dados de planta foram utilizados fatores de correção a fim de ajustar os parâmetros do mesmo. Foram escolhidos os parâmetros que possuíam impacto direto sobre o balanço de energia e o modelo cinético, mas também foram realizadas algumas análises preliminares de sensibilidade as respostas das simulações. Deste modo, foram selecionados parâmetros relacionados à taxa de reação e ao calor de reação, na forma de um fator de correção cinético e de fatores de correção da entalpia de reação para cada leito:

$$k_0 = f0 \times k_0^0 \quad (5.1)$$

$$(-\Delta H_R)_{leito\ 1} = f1 \times (-\Delta H_R)^0 \quad (5.2)$$

$$(-\Delta H_R)_{leito\ 2} = f2 \times (-\Delta H_R)^0 \quad (5.3)$$

$$(-\Delta H_R)_{leito\ 3} = f3 \times (-\Delta H_R)^0 \quad (5.4)$$

$$(-\Delta H_R)_{leito\ 4} = f4 \times (-\Delta H_R)^0 \quad (5.5)$$

A estimação de parâmetros foi feita através de um problema de otimização no qual se busca minimizar a função objetivo

$$F_{obj} = \sum_{i=0}^{18} \frac{(y_{i,modelo} - y_{i,real})^2}{y_{i,real}} \quad (5.6)$$

onde y_i corresponde às 16 temperaturas medidas no reator e as composições iniciais e finais de organossulfurados na unidade. O algoritmo segue o esquema representado na Figura 5.8. Em Dietz (2014), a implementação dos sub-modelos foi feita no EMSO, sendo que as conexões de entradas e saídas dos sub-modelos, além das otimizações e simulações ao longo do tempo, eram feitas no Matlab. O presente trabalho buscou integrar todo o sistema através da implementação em linguagem Python, o que tornou o algoritmo adaptável a diferentes configurações em um único ambiente, aumenta a robustez numérica e diminui o tempo computacional.

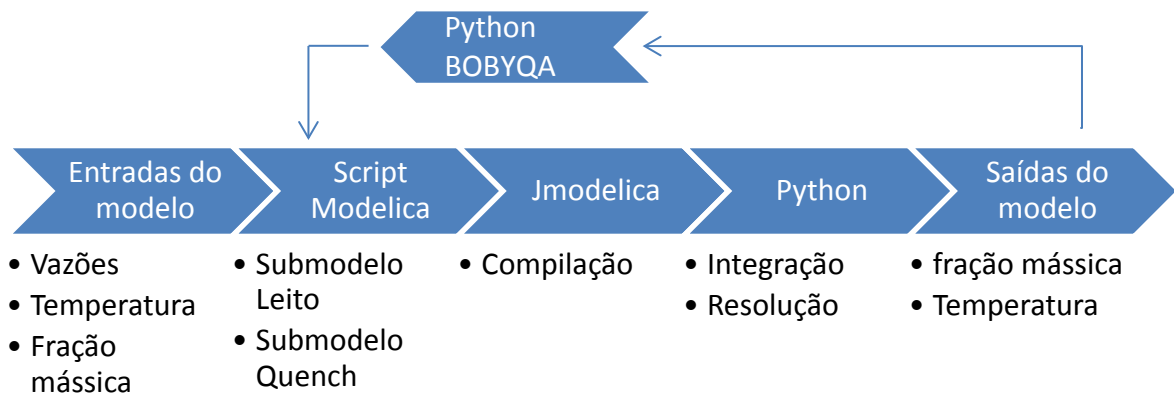


Figura 5.8: Algoritmo implementado para Otimização dos fatores de correção.

Foram testados diversos algoritmos de otimização, porém o BOBYQA com tolerância de 10^{-7} para as variáveis de decisão mostrou o melhor desempenho no caso estudado. Este algoritmo não utiliza gradientes, o que eleva o número de interações, mas é bem adequado para um sistema não linear com EDO's envolvidas, uma vez que não precisa avaliar as derivadas em relação aos parâmetros necessários quando se utiliza métodos baseados em gradiente e hessianas. As Figura 5.9 a Figura 5.11 mostram os resultados do modelo com os parâmetros otimizados, para uma janela de dados de 330 dias.

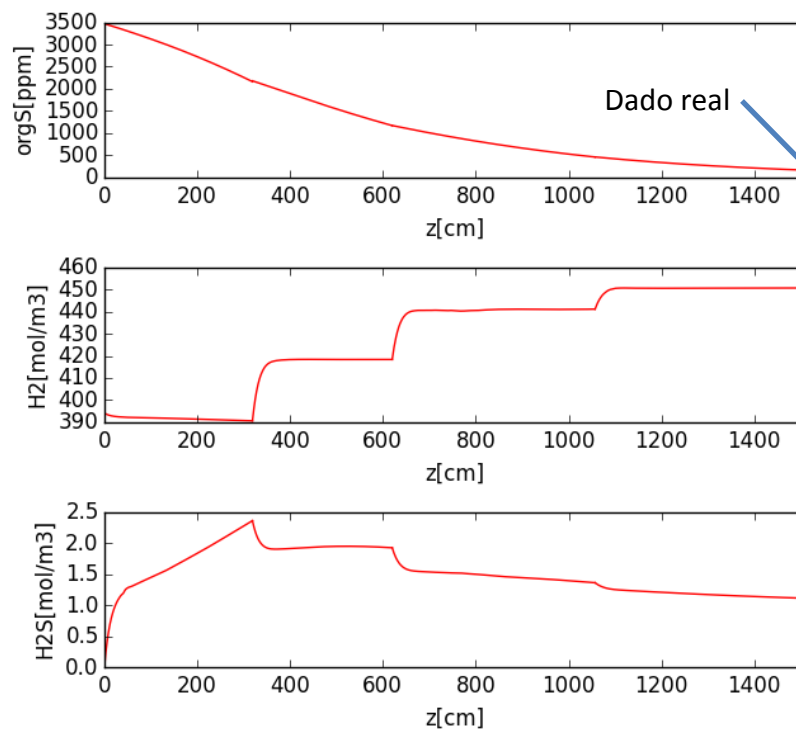


Figura 5.9: Concentrações na fase líquida com o modelo ajustado. O ponto em azul representa a concentração final de organossulfurados dos dados reais e processo.

Podemos perceber que grande parte da conversão se dá no primeiro leito, logo as variações de concentração e das pressões parciais dos produtos são maiores nesse leito.

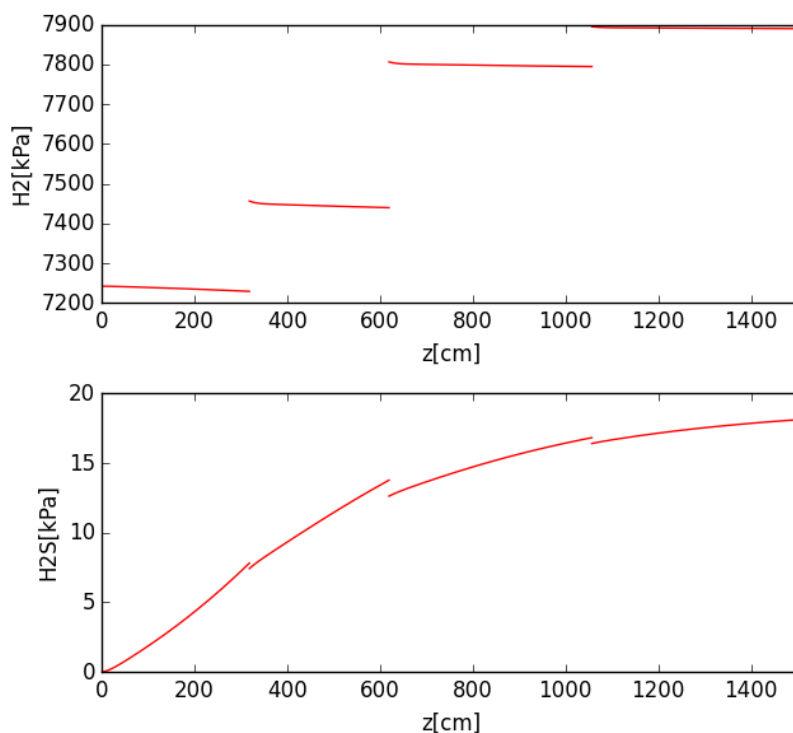


Figura 5.10: Concentrações na fase gasosa com o modelo ajustado.

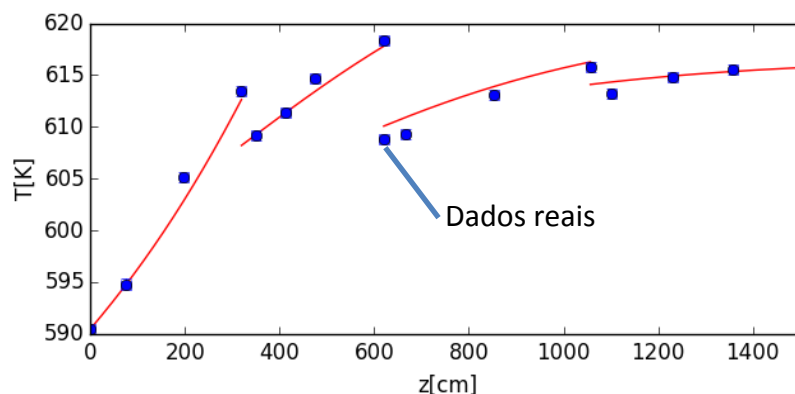


Figura 5.11: Temperatura no conjunto com fatores otimizados. Os pontos em azul correspondem aos dados reais de planta.

Assim como nas simulações anteriores, os resultados mostraram-se coerentes. Com auxílio dos fatores de correção ajustados é possível adequar a maioria dos dados do modelo aos de planta. Todavia a escolha do chute inicial não é simples, e o problema apresenta muitos mínimos locais. A estratégia adotada para se obter um bom chute inicial foi estimar os parâmetros do modelo empregando um perfil arbitrado de temperatura nos reatores, baseado na interpolação de dados de planta, de forma que o balanço energético pudesse ser desconsiderado. Os parâmetros obtidos deste modo foram empregados como chute inicial para modelo completo.

5.3 Estimação dos parâmetros em janelas móveis

Com o intuito de verificar a possibilidade de uso do modelo em tempo real para predição do comportamento do reator, foi feita a estimação dos parâmetros do modelo através de janelas móveis de tempo, utilizando de dados passados para formar as janelas.

Cada janela tem um conjunto de entradas (vazões, temperaturas, fração de enxofre, entre outros) para o modelo, que gera um conjunto de saída. A estimação de parâmetros é realizada e se obtém um conjunto de fatores de correção para cada janela. O tamanho e tempo de atualização da janela que apresentaram menor erro médio de estimação foram 81 e 27 dias, respectivamente. A Figura 5.12 exemplifica a estratégia utilizada, que percorreu todos os dados da primeira campanha, totalizando 1296 dias. Os dados da segunda campanha apresentaram comportamento discrepante da primeira campanha, portanto não foram avaliados neste trabalho.

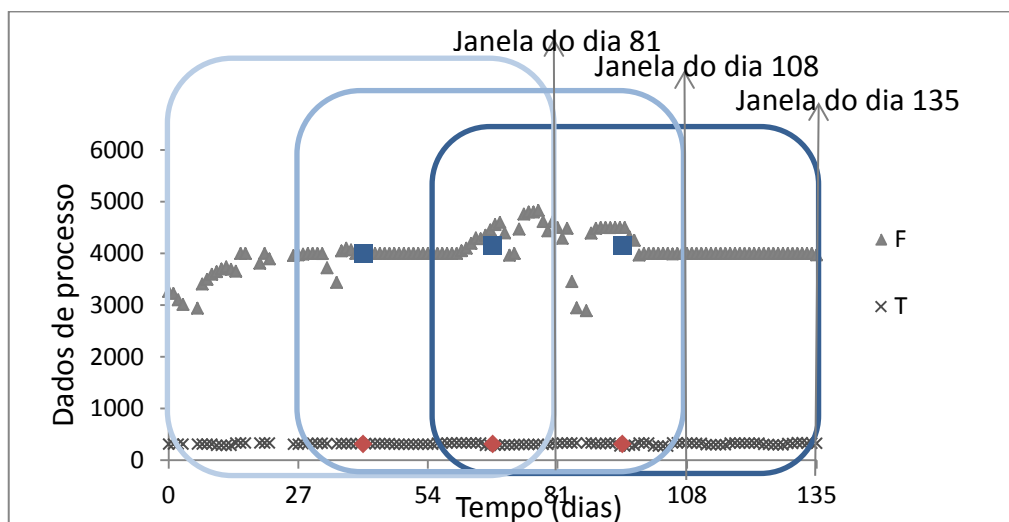


Figura 5.12: Exemplo de funcionamento de uma janela móvel com tamanho de 81 dias e atualização a cada 27 dias, cada retângulo corresponde a uma janela.

Este é um dos pontos de diferenciação do estudo de Dietz (2014) que analisava períodos extensos que dificultam a identificação de comportamentos e podem gerar curvas não suaves.

Os fatores relacionados ao segundo, terceiro e quarto leitos não apresentaram tendência identificável, servindo apenas para ajuste fino aos dados de planta, e provavelmente apenas incorporam distúrbios de processo, erros de medida, etc. Com isto, não se tornam úteis para prever o comportamento da planta. Os fatores f_0 e f_1 , por outro lado, apresentaram tendência clara, como pode ser visto na Figura 5.13 e na Figura 5.14, onde cada ponto corresponde à estimação realizada a partir dos dados de uma janela.

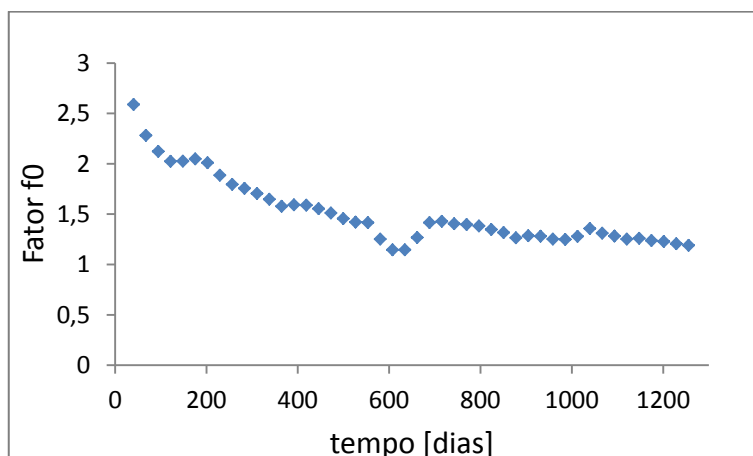


Figura 5.13: Fator de correção cinética (f_0) em função do tempo.

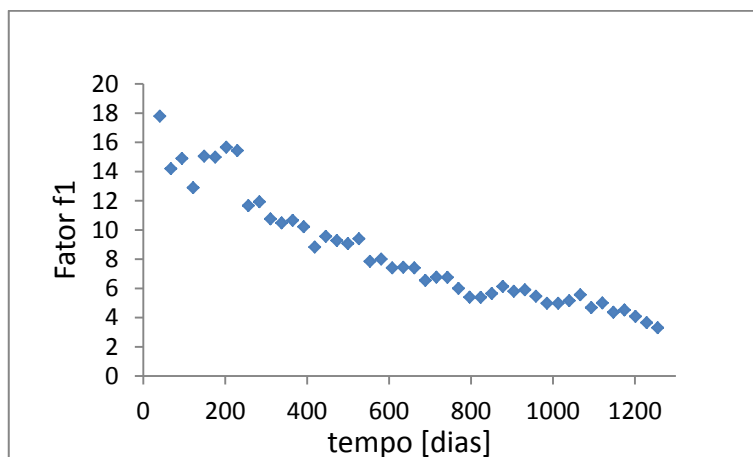


Figura 5.14: Fator entálpico do primeiro leito (f1) em função do tempo.

Os fatores f_0 e f_1 apresentaram certa correlação, o que pode ser evidenciado pela razão dos dois fatores apresentada na Figura 5.15. Conforme pode ser visto na Equação (5.1), o fator cinético f_0 pode ser associado à desativação do catalisador.

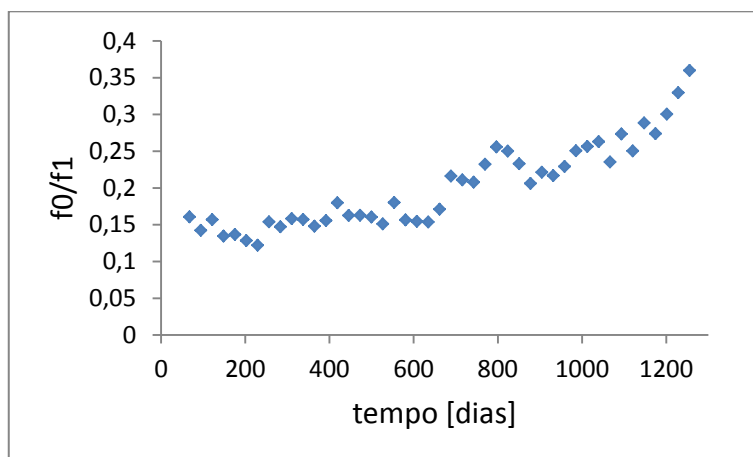


Figura 5.15: Razão entre os fatores f_0 e f_1

5.3.1 Estimação do modelo de desativação do catalisador

A fim de realizar esta análise, os valores de f_0 foram normalizados pelo seu maior valor. Os valores normalizados correspondem à atividade relativa do catalisador, conforme descrito anteriormente. Diversas funções sugeridas por Froment e Bischoff (1991), foram testadas. A função de desativação que apresentou melhor resultado foi a seguinte:

$$a(t) = (1 - \alpha t)^{-N} \quad (5.7)$$

Os valores dos parâmetros foram ajustados aos dados de atividade, resultando em $N = 0,264$ e $\alpha = 0,041 \text{ dia}^{-1}$, com coeficiente correlação igual a 0,967 para os primeiros 1161 dias. A Figura 5.16 apresenta os dados de atividade e a curva estimada.

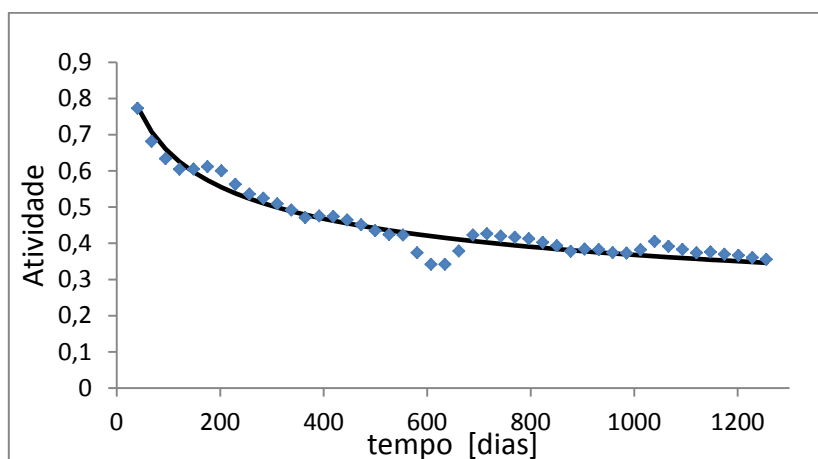


Figura 5.16: Atividade do catalisador, obtida pela normalização do fator cinético e modelo da Eq.(5.7).

A fim de validar o modelo de atividade, os valores dos fatores de correção ajustados para os dias 1161 a 1296, não empregados no ajuste da curva, foram comparados com os valores da curva. Os erros relativos são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Erro da curva referente ao período avaliado.

Tempo [dias]	Atividade	
	Erro relativo	Erro absoluto
1161	3,05%	0,011
1188	4,23%	0,016
1215	3,19%	0,012
1242	2,90%	0,011
1269	1,80%	0,006
1296	1,03%	0,004

5.3.2 Predição do modelo

Utilizando os mesmos períodos da validação da curva de atividade, o modelo completo do reator foi simulado empregando o fator de correção cinético igual à atividade prevista no tempo (Eq. (5.7)) e os fatores entálpicos médios das últimas 5 janelas. Os erros encontrados nessa predição foram divididos em erros de concentração final de organossulfurados e temperatura, este correspondendo ao somatório dos erros de 16 pontos de temperatura, e estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Erros de predição do modelo

Tempo [dias]	Temperatura		Concentração		Erro relativo Total
	Erro relativo	Erro absoluto (K)	Erro relativo	Erro absoluto (ppm)	
1161	3,39%	21,93	14,80%	7,08	18,19%
1188	4,85%	31,38	5,77%	3,36	10,62%
1215	4,99%	32,12	67,29%	38,79	72,28%
1242	2,93%	18,84	40,72%	23,07	43,64%
1269	3,36%	21,69	2,09%	1,15	5,45%
1296	2,66%	17,21	0,42%	0,25	3,09%

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

O modelo fenomenológico desenvolvido neste trabalho busca estimar a concentração final dos compostos organossulfurados, o nível de desativação do catalisador e as temperaturas dos leitos de um reator de HDT. Este modelo pode servir como um analisador virtual, que foi o principal objetivo deste estudo. Para tanto, o modelo foi simulado diversas vezes com entradas diferentes (janelas móveis de períodos de 81 dias). A estimação de parâmetros permitiu a adaptação do modelo à maioria dos cenários apresentados e o decaimento do fator de correção cinética pode ser interpretado como a desativação do catalisador. No entanto, a previsão da concentração final de organossulfurados e das temperaturas dos leitos apresentou erros consideráveis, e seriam necessários dados de novas campanhas para melhor avaliação.

O modelo considera somente a reação de hidrodessulfurização, o que se demonstrou ser insuficiente para previsão da concentração final de organossulfurados e das temperaturas nos leitos. A remoção de enxofre está fortemente ligada à temperatura do leito, contudo o aumento da temperatura somente devido à reação de HDS não alcança as temperaturas de planta. Desta maneira, os fatores de correção entálpicos provavelmente incorporam as entalpias das outras reações de hidrotratamento que ocorrem no reator real, mas não são consideradas no modelo, tais como reações de HDA e de HDN, que possuem entalpias próximas a da HDS como pode ser visto em Mederos, Ancheyta e Chen (2009).

O perfil de desativação do catalisador pode ser determinado para a primeira parte de uma campanha, o que seria útil para planejamento de parada. Os dados da segunda campanha obtidos não eram suficientes para determinação da desativação. Na segunda campanha, o catalisador foi trocado por outro com especificações diferentes o que torna diferente do perfil de desativação encontrado anteriormente.

A implementação do sistema mostrou-se bastante eficiente com auxílio das ferramentas em Python e a plataforma Jmodelica. A resolução do sistema de equações foi robusta, com baixos tempos computacionais, e as alterações dos dados de processo e unidade podem ser introduzidas facilmente. A otimização demanda certo tempo computacional, o que é compreensível diante da complexidade do modelo e ao fato do otimizador não usar derivadas. No entanto, o chute inicial tornou-se um problema, pois a função objetivo possui mínimos locais, uma vez que os fatores de correção possuem certo grau de correlação e as não linearidades do próprio modelo.

Em trabalhos futuros, a reação de hidrodensnitrificação deve estar incluída no modelo, e se possível, a de hidrodesaromatização, para que a simulação retorne as temperaturas com maior acuracidade e com os parâmetros adequados ao sistema. Seria também interessante possui mais informações a respeito da carga, tais como concentração de olefinas e aromáticos, classes de organossulfurados e organonitrogenados, ou ainda a proporção de diesel leve, diesel pesado e gasóleo de vácuo.

7 Referências

Abbasi, R.; Fatemi. Modeling and optimization of gas oil H.D.S. in trickle bed reactor. 8th World Congress of Chemical Engineering: Incorporating the 59th Canadian Chemical Engineering Conference and the 24th Interamerican Congress of Chemical Engineering, 2009.

Alvarez-Majmutov, A.; Chen, J. Modeling and Simulation of a Multibed Industrial Hydrotreater with Vapor–Liquid Equilibrium. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 26, p. 10566-10575, 2014/07/02 2014. ISSN 0888-5885.

Ancheyta, J. Modeling and Simulation of Fluidized-Bed Catalytic Cracking Converters. In: (Ed.). **Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining**: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p.368-473. ISBN 9780470933565.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Dados de Produção e legislativos. Disponível em : <http://www.anp.gov.br/>.

Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 17-60, 4/30/ 2001. ISSN 0926-860X.

Bhaskar, M. et al. Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors sustaining hydrotreating reactions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 21, p. 6654-6669, 2004.

Chacón, R. et al. Modeling of a three-phase reactor for bitumen-derived gas oil hydrotreating. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 135-146, 2012. ISSN 0104-6632.

Dietz, A. Modelagem Simulação de Reatores de Hidrotratamento (HDT) de Correntes de Diesel, 2014, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

Dudukovic, M. P.; Larachi, F.; Mills, P. L. Multiphase reactors – revisited. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 13–14, p. 1975-1995, 7// 1999. ISSN 0009-2509.

Froment, G. F. Modeling in the development of hydrotreatment processes. **Catalysis Today**, v. 98, n. 1–2, p. 43-54, 11/24/ 2004. ISSN 0920-5861.

Froment, G. F.; Bischoff, K.B. **Chemical Reactor Analysis and Design**, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1991

Gruia, A. Hydrotreating. In: Jones, D. J. S. e Pujadó, P. (Ed.). **Handbook of Petroleum Processing**: Springer Netherlands, 2006. cap. 8, p.321-354. ISBN 978-1-4020-2819-9.

Korsten, H.; Hoffmann, U. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. **AIChE Journal**, v. 42, n. 5, p. 1350-1360, 1996. ISSN 1547-5905.

Mederos, F. S.; Ancheyta, J.; Chen, J. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1–2, p. 1-19, 2/28/2009. ISSN 0926-860X.

Mederos, F. S. et al. Dynamic Modeling and Simulation of Catalytic Hydrotreating Reactors. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 936-945, 2006/05/01 2006. ISSN 0887-0624.

Apêndice A

Relações constitutivas

A concentração de inicial de compostos organossulfurados pode ser obtida segundo a Eq. (A.1), onde ρ_L é a massa específica da fase líquida, que depende da temperatura e pressão do reator, e pode ser calculada como na Eq. (A.2), M_L corresponde à massa molar média do líquido que pode ser considerada próxima a dos compostos organossulfurados, a fração mássica na fase líquida (w_i) é obtida nos dados laboratoriais do estudo de caso.

$$C_i^L = \frac{\rho_L}{M_L} w_i \quad (\text{A.1})$$

A massa específica da corrente líquida na temperatura do processo pode ser calculada pela equação de Standing-Katz, que considera a contribuição de três termos distintos, conforme a Eq. (A.2). O primeiro deles, ρ_0 , é a massa específica da fase líquida (em kg/m³) a 15,6°C e 1 atm. Os outros dois termos, $\Delta\rho_P$ e $\Delta\rho_T$, consideram as contribuições da variação de pressão e temperatura, respectivamente, para a massa específica.

$$\rho_L(P, T_e) = \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \quad (\text{A.2})$$

A primeira correlação é apenas dependente de ρ_0 e P (pressão do processo, em psia). Já, a segunda conta ainda com a contribuição da variação que a pressão do processo exerce sobre a massa específica.

$$\Delta\rho_P = [0,167 + (16,181 \times 10^{-0,0425\rho_0})]\rho_0 + \Delta\rho_P \left(\frac{P}{1000}\right) - 0,01[0,299 + (263 \times 10^{-0,0603\rho_0})] \left(\frac{P}{1000}\right)^2 \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta\rho_T = [0,0133 + 152,4(\rho_0 + \Delta\rho_P)^{-2,45}](T - 520) - [8,1 \times 10^{-6} - 0,0622 \times 10^{-0,764(\rho_0 + \Delta\rho_P)}](T_e - 520)^2 \quad (\text{A.4})$$

As constantes de Henry do H₂ e H₂S são estimadas através dos seus respectivos coeficiente de solubilidade, λ_i , de seus volumes molares v_M nas condições padrões, 22.710 cm³/mol, e da massa específica do líquido, ρ_L , conforme mostrado na Eq. (A.5).

$$\mathcal{H}_i = \frac{v_M}{\lambda_i \rho_L} \quad (\text{A.5})$$

O coeficiente de solubilidade, λ_i , dado em [NL·kg⁻¹·MPa⁻¹], é calculado através de correlações específicas para cada substância. Para o hidrogênio, a correlação é da forma dada na Eq. (A.6)

$$\lambda_{H_2} = a_0 + a_1 T_e + a_2 \left(\frac{T_e}{\rho_{20}}\right) + a_3 T_e^2 + \left(\frac{a_4}{\rho_{20}^2}\right) \quad (\text{A.6})$$

Onde:

$$a_0 = -0,559729$$

$$a_1 = -0,42947 \times 10^{-3}$$

$$a_2 = 3,07539 \times 10^{-3}$$

$$a_3 = 1,94593 \times 10^{-6}$$

$$a_4 = 0,835783$$

Onde ρ_{20} é massa específica do líquido a 20°C em [g/cm³], e também de T_e , temperatura em [°C] dados extraídos do estudo de caso.

A correlação para o coeficiente de solubilidade do sulfeto de hidrogênio assume que esta depende apenas da temperatura, em [°C].

$$\lambda_{H_2S} = \exp(3,367 - 0,00847 T_e) \quad (\text{A.7})$$

O coeficiente de transferência de massa gás-líquido, $k_i^L a_L$, é função do fluxo mássico da corrente líquida, G_L , em [g·cm⁻²·s⁻¹]:

$$\frac{k_i^L a_L}{D_i^L} = \alpha_1 \left(\frac{G_L}{\mu_L}\right)^{\alpha_2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L}\right)^{1/2} \quad (\text{A.8})$$

Onde o termo μ_L é a viscosidade da fase líquida em [cP], D_i^L é a difusividade do componente i na corrente líquida. Os coeficientes, α_1 e α_2 , são funções do diâmetro da partícula do catalisador, os quais no trabalho de Korsten e Hoffmann (1996) foram considerados $\alpha_1 = 7 \text{ cm}^{-1,6}$ e $\alpha_2 = 0,4$, para um catalisador com diâmetro de partícula equivalente (d_p) igual a 1,72 mm. Como no presente estudo de caso, o valor da partícula é semelhante, o valor dessas constantes será mantido com o mesmo valor, visto que não traria mudanças significativas no resultado. O fluxo mássico é obtido pela multiplicação entre a velocidade e a massa específica da fase líquida:

$$G_L = u_L \cdot \rho_L \quad (\text{A.9})$$

A correlação de Glaso, Eqs. (A.10) e (A.11), foi empregada para estimar a viscosidade do óleo. Nessa correlação, T_e é dada em R, e a densidade API é dada em °API.

$$\mu_L = 3,141 \times 10^{10} (T_e - 460)^{-3,444} [\log_{10}(API)]^a \quad (\text{A.10})$$

$$a = 10,313 [\log_{10}(T_e - 460)] - 36,447.11$$

A difusividade molar do soluto i na corrente líquida, D_i^L , em cm²/s, necessária à Eq. (A.8) para determinar o coeficiente de transferência de massa gás-líquido, pode ser estimada pela correlação de Tyn-Calus, assumindo-se diluição infinita:

$$D_i^L = 8,93 \times 10^{-8} \left(\frac{v_L^{0,267}}{v_i^{0,433}}\right) \left(\frac{T_e}{\mu_L}\right) \quad (\text{A.12})$$

Onde T_e é a temperatura de entrada no leito em K e μ_L representa a viscosidade do solvente em [mP·s]. O volume molar do soluto em sua temperatura de ebulição normal, v_c , e do solvente, v_L , pode ser estimado pela correção que segue, em [cm³/mol]:

$$v = 0,285 v_c^{1,048} \quad (\text{A.13})$$

O volume crítico específico v_c dos compostos gasosos (H₂ e H₂S) é tabelado, enquanto para os componentes líquidos esta característica pode ser obtida pela correlação de Riazi-Daubert:

$$v_c^m = 7,5214 \times 10^{-3} T_M^{0,2896} d_{15,6}^{-0,7666} \quad (\text{A.14})$$

Onde v_c^m é o volume específico crítico em [ft³/lb], T_M representa o ponto de ebulição médio em R e $d_{15,6}$ é a densidade específica a 15,6°C. A transformação de v_c^m para v_c pode ser realizada por multiplicação pelo peso molar, M_L .

$$v_c = M_L v_c^m \quad (\text{A.15})$$

O coeficiente de transferência de massa sólido-líquido pode ser estimado pela equação de van Krevelen-Krekels:

$$\frac{k_i^S}{D_i^L a_S} = 1,8 \left(\frac{G_L}{a_S \mu_L} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L} \right)^{1/3} \quad (\text{A.16})$$

Onde a_S é a área superficial específica do leito empacotado:

$$a_S = \left(\frac{6}{d_p} \right) (1 - \epsilon) \quad (\text{A.17})$$

Na expressão acima, ϵ é a fração de vazios do leito catalítico fornecido nos dados da unidade.

A capacidade calorífica da corrente de diesel é obtida através da Eq. (A.18), na qual ρ_0 é a massa específica do líquido a 60°F (aproximadamente 15,6 °C) e \bar{T} é a temperatura média no leito em Kelvin:

$$\bar{c}_p^L = 4,1868 \left[\frac{0,415}{\sqrt{\rho_0}} + 0,0009(\bar{T} - 288,15) \right] \quad (\text{A.18})$$

Apêndice B

Submodelo do Leito

```
model HDSTL
```

```
//PARAMETERS
```

```
parameter Real ug=19.388340632319117;  
parameter Real ul=0.9240305342822783;  
parameter Real R=8.31e6;  
parameter Real k2la1=0.072578254545782622;  
parameter Real k4la1=0.066546087858750227;  
parameter Real k5la1=0.066546087858750227;  
parameter Real H2=18374896591.682854;  
parameter Real H4=15271926732.445961;  
parameter Real k2s=0.011694708384252862;  
parameter Real k4s=0.0098315369534049176;  
parameter Real k1s=0.0034553670518796954;  
parameter Real aS=21.976744186046513;  
parameter Real rhob=0.75;  
parameter Real rhog=2.9e-3;  
parameter Real rho1=0.7541441621340075;  
parameter Real K4=73319.332514862224;  
parameter Real ni2=-15;  
parameter Real ni4=9;  
parameter Real ni1=-1;  
parameter Real deltaHHDS=251000;  
parameter Real Cpg=14.5;  
parameter Real Cpl=2.974716570970903;
```

```
//PARAMETERS OF DECISION
```

```
parameter Real f0 = 1.;  
parameter Real f1 = 1.;
```

```
//Initial Conditions
```

```
parameter Real p2g0=724130;  
parameter Real p4g0=0;  
parameter Real c1l0=0.0000105998;  
parameter Real c2l0=0.00039414;  
parameter Real c4l0=0;  
parameter Real Tk0=590.51;
```

```
//Outputs
```

```
Real p2g(fixed=true,start=p2g0);  
Real p4g(fixed=true,start=p4g0);  
Real c1l(fixed=true,start=c1l0);  
Real c2l(fixed=true,start=c2l0);  
Real c4l(fixed=true,start=c4l0);  
Real c1s;  
Real c2s;  
Real c4s;  
Real rc;  
Real T(fixed=true,start=Tk0);  
Real conv;  
Real KHDS;
```

```

equation
//Balanço de massa para os componentes gasosos na fase gás
((ug/(R*T))*der(p2g))+k21a1*((p2g/H2)-c21)=0;
((ug/(R*T))*der(p4g))+k41a1*((p4g/H4)-c41)=0;

//Balanço de massa para os componentes gasosos na fase líquida
(ul*der(c21))-(k21a1*((p2g/H2)-c21))+k2s*aS*(c21-c2s)=0;
(ul*der(c41))-(k41a1*((p4g/H4)-c41))+k4s*aS*(c41-c4s)=0;

//Balanço de massa dos componentes sulfurados e hidrocarbonetos na fase líquida
(ul*der(c11))+k1s*aS*(c11-c1s)=0;

//Taxa de reação
rc=kHDS*((c1s*(c2s^0.45))/((1+(f1*K4*c4s))^2));

//Reações químicas
k2s*aS*(c21-c2s)= -ni2*rhob*rc;
k4s*aS*(c41-c4s)= -ni4*rhob*rc;
k1s*aS*(c11-c1s)= -ni1*rhob*rc;

//Balanço de energia
der(T)=f1*(1/(ug*rhog*Cpg+ul*rhol*Cpl))*deltaHHDS*rhob*rc;
conv=(c110-c11)/c110;
kHDS=f0*4.266e9*exp(-131993/(8.31*T));

end HDSTL;

```

Submodelo da zona de arrefecimento (quench)

```

model mix

//PARAMETERS
parameter Real R = 8.31e6;
parameter Real Cpg = 14.5;
parameter Real Cpl = 3.06213;
parameter Real Cpq = 5.0557;
parameter Real q = 44434.;
parameter Real x = 1.;
parameter Real p2gq = 7.24213e6;
parameter Real c1lq = 0.;
parameter Real c2lq = 0.;
parameter Real c4lq = 0.;
parameter Real Tq = 321.756;
parameter Real g = 990017.;
parameter Real l = 47343.1;
parameter Real p2g = 7.24213e6;
parameter Real p4g = 0.00264118;
parameter Real c1l = 0.000633747;
parameter Real c2l = 7.47671e-7;
parameter Real c4l = 7.09209e-6;
parameter Real T = 613.;

//Initial Conditions

//Outputs
Real gM; // Vazão de entrada do R1L2 da fase gasosa
Real lM; // Vazão de entrada do R1L2 da fase líquida
Real TM; // Temperatura de entrada do R1L2
Real c1lM; // Concentração de compostos organo-sulfurados na fase líquida
Real c2lM; // Concentração de hidrogênio na fase líquida
Real c4lM; // Concentração de sulfeto de hidrogênio na fase líquida
Real p2gM; // Pressão parcial de hidrogênio na fase gasosa
Real p4gM; // Pressão parcial de sulfeto de hidrogênio na fase gasosa

equation
//Balanço de massa GLOBAL para a fase líquida
lM=(q*(1-x))+l;

//Balanço de massa de S para a fase líquida
lM*c1lM=(q*(1-x)*c1lq)+(l*c1l);

//Balanço de massa de H2 para a fase líquida
lM*c2lM=(q*(1-x)*c2lq)+(l*c2l);

//Balanço de massa de H2S para a fase líquida
lM*c4lM=(q*(1-x)*c4lq)+(l*c4l);

//Balanço de energia
(l*Cpl*(TM-T))+(g*Cpg*(TM-T))+(q*Cpq*(TM-Tq))=0;

//Balanço de massa GLOBAL para a fase gás
gM=g+q;

//Balanço de massa para H2 da fase gás
(p2gM/(R*TM))*gM=((p2g/(R*T))*g)+((p2gq/(R*Tq))*q);

//Balanço de massa para H2S Da fase gás
(p4gM/(R*TM))*gM=p4g/(R*T)*g;

end mix;

```