



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



Estudo de Estratégias de Simulação do Modelo Dinâmico do Reator de Hidrotratamento a Parâmetros Distribuídos

Autor: Hiroyuki Marcelino Ishibashi

Orientador: Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Porto Alegre, dezembro de 16

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Processo de Hidrotratamento: Aspectos Gerais	3
2.1.1 Hidrodessulfurização	5
2.2 Reatores Trickle-Bed	6
2.3 Estratégias de Resolução do Sistema	7
2.3.1 Método das Linhas	8
2.3.2 Algoritmos de Integração	10
3 Metodologia	12
3.1 Modelo Dinâmico Implementado	12
3.2 Sistema de Equações Diferenciais Parciais	14
3.3 Discretização do Espaço	17
3.4 Aproximação das Derivadas	18
3.5 Sistema de Equações Diferenciais Ordinárias	19
3.6 Integradores Temporais	20
4 Resultados	22
4.1 Teste de Refinamento da Malha Espacial	22
4.2 Comparação entre Integradores Numéricos	23
4.3 Comparação da Aproximação das Derivadas	23
4.4 Comparação com os Resultados da Literatura	24
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	29
6 Referências	30
Apêndice A	33

Agradecimentos

À minha mãe, pelo amor, apoio incondicional e incentivo aos estudos, sendo um exemplo de caráter e superação para mim.

Ao meu orientador, prof. Pedro Rafael Bolognese Fernandes, pela compreensão, paciência, suporte e disponibilidade para atender às minhas dúvidas e auxiliar na elaboração deste trabalho.

Aos amigos, colegas e demais professores pela ajuda e ensinamentos compartilhados que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação, o meu muito obrigado.

Resumo

Em consequência das crescentes restrições ambientais e a demanda por produtos de qualidade, o processo de hidrotratamento tem sofrido mudanças nas suas condições operacionais a fim de reduzir o teor de impurezas, tais como enxofre, nitrogênio e metais, nas correntes de petróleo ao nível desejado. Neste contexto, o estudo da modelagem e simulação de reatores de HDT é essencial para a compreensão dos fenômenos envolvidos e para otimizar o desempenho do processo. Em particular, a implementação de modelos dinâmicos é útil para estabelecer estratégias de controle durante situações como paradas ou distúrbios na alimentação. Este trabalho visa avaliar diferentes estratégias de simulação aplicadas a um modelo dinâmico, heterogêneo e unidimensional para um reator *trickle-bed* de HDT previamente empregado por Abbasi e Fatemi (2009), a saber: a aplicação do método das linhas para discretização do espaço em conjunto com diferentes integradores numéricos. A implementação e simulação do modelo foi realizada em linguagem *Python* e os integradores considerados foram: o método BDF, o método de Adams-Moulton, os métodos de Dormand-Prince de ordem 4(5) e ordem 8(5,3). A influência das aproximações por diferenças finitas para derivadas de primeira e segunda ordem também foi estudada. Obtiveram-se resultados condizentes com a literatura com relação ao comportamento dos perfis de concentração no reator e pode-se verificar um tempo computacional igual a 11.40 segundos para a discretização do espaço com a integração numérica do tempo realizada com o método BDF e aproximação de derivadas de primeira ordem por meio da fórmula das diferenças centradas, o que correspondeu a aproximadamente um tempo dispendido 28 vezes menor que os demais métodos testados.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Fluxograma simplificado para o processo de hidrotratamento (extraído de Dietz, 2014).....	3
Figura 2.2: Esquema de um reator trickle-bed com fluxo concorrente descendente (extraído de Mederos et al., 2009).....	6
Figura 3.1: Resumo das considerações do sistema implementado (adaptado de Jiménez et al., 2007).	15
Figura 3.2: Representação da discretização do espaço no reator e elementos de um vetor fictício avaliado em cada nó.	17
Figura 4.1: Concentração de compostos organossulfurados (CS) na fase líquida em função do tempo na saída do reator, sendo (a) os resultados obtidos neste trabalho e (b) os obtidos por Abbasi e Fatemi (2009).	25
Figura 4.2: Concentração de sulfeto de hidrogênio na fase gasosa em função da posição para vários períodos de tempo, sendo (a) os resultados obtidos neste trabalho e (b) os obtidos por Abbasi e Fatemi (2009).	26
Figura 4.3: Concentração de compostos organossulfurados (CS) na fase líquida em função da posição para vários períodos de tempo, sendo (a) os resultados obtidos neste trabalho e (b) os obtidos por Abbasi e Fatemi (2009).	27
Figura 4.4: Concentração de sulfeto de hidrogênio na fase líquida em função da posição para vários períodos de tempo, sendo (a) os resultados obtidos neste trabalho e (b) os obtidos por Abbasi e Fatemi (2009).	28

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Teor máximo de enxofre no óleo diesel de acordo com a legislação brasileira.	1
Tabela 2.1: Exemplos de modelos cinéticos para a reação de HDS.....	5
Tabela 2.2: Principais vantagens e desvantagens de um reator trickle-bed com fluxo concorrente descendente de gás e líquido (extraído de Mederos e Ancheyta, 2007).....	7
Tabela 3.1: Condições de contorno para o sistema de equações.	16
Tabela 3.2: Condições iniciais do sistema de equações.....	16
Tabela 4.1: Resultados do teste de refinamento da malha espacial	22
Tabela 4.2: Valores de tempo de simulação e quantidade de nós nas malhas espacial e temporal.	23
Tabela 4.3: Integradores numéricos utilizados e o tempo dispendido por cada um.	23
Tabela 4.4: Aproximações utilizadas para as derivadas e o tempo dispendido por cada uma	24

Lista de Símbolos

a_L	Área superficial específica na interface gás-líquido (cm^{-1})
a_S	Área superficial específica na interface líquido-sólido (cm^{-1})
C_i^L	Concentração do componente “i” na fase líquida (mol.cm^{-3})
$(C_i^L)_0$	Concentração inicial do componente “i” na fase líquida (mol.cm^{-3})
C_i^S	Concentração do componente “i” na fase sólida (mol.cm^{-3})
$C_{H_2}^S$	Concentração de gás hidrogênio na fase sólida (mol.cm^{-3})
$C_{H_2S}^S$	Concentração de sulfeto de hidrogênio na fase sólida (mol.cm^{-3})
C_S^S	Concentração de compostos organossulfurados (enxofre total) na fase sólida (mol.cm^{-3})
D_a^L	Coefficiente de dispersão axial na fase líquida ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
h	Tamanho de passo
H_i	Coefficiente de Henry do componente “i” ($\text{MPa.cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
K_{HDS}	Constante da taxa de reação de HDS ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{(cm}^3.\text{mol}^{-1})^{0.45}$)
K_{H_2S}	Constante de equilíbrio de adsorção para sulfeto de hidrogênio ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
k_i^L	Coefficiente de transferência de massa do componente “i” na interface gás-líquido (cm.s^{-1})
k_i^S	Coefficiente de transferência de massa do componente “i” na interface líquido-sólido (cm.s^{-1})
K_0	Constante pré-exponencial de equilíbrio de adsorção para o sulfeto de hidrogênio ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
K_{H_2S}	Constante de equilíbrio de adsorção para sulfeto de hidrogênio ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
N	Número de nós na malha espacial
N_t	Número de nós na malha temporal
P_i^G	Pressão parcial do componente “i” na fase gasosa (MPa)
$(P_i^G)_0$	Pressão parcial inicial do componente “i” na fase gasosa (MPa)
Pe_L	Número de Peclet para dispersão axial mássica na fase líquida
R	Constante universal dos gases ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

t	Tempo (s)
T	Temperatura do processo (K)
T_G	Temperatura do processo na fase gasosa (K)
T_L	Temperatura do processo na fase líquida (K)
T_S	Temperatura do processo na fase sólida (K)
u_G	Velocidade superficial do gás (cm.s ⁻¹)
u_L	Velocidade superficial do líquido (cm.s ⁻¹)
z	Comprimento do reator (cm)
ϵ	Fração de vazios no leito
ϵ_G	<i>Gas holdup</i>
ϵ_L	<i>Liquid holdup</i>
ϵ_P	Porosidade da partícula
ζ	Fração de volume do leito catalítico diluído por partículas inertes
η_{HDS}	Fator de efetividade catalítica para a reação de HDS
ρ_B	Densidade <i>bulk</i> do catalisador (g.cm ³)
ϑ_{H_2}	Coeficiente estequiométrico do gás hidrogênio
ϑ_{HC}	Coeficiente estequiométrico dos hidrocarbonetos tratados
ϑ_{H_2S}	Coeficiente estequiométrico do sulfeto de hidrogênio
ϑ_S	Coeficiente estequiométrico dos compostos organossulfurados
ΔH_{ads}	Calor de adsorção do sulfeto de hidrogênio (J.mol ⁻¹)

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
BDF	<i>Backward Differentiation Formula</i>
CS	Compostos organossulfurados
EDOs	Equações diferenciais ordinárias
EDPs	Equações diferenciais parciais
HDA	Hidrogenação de aromáticos
HDH	Hidrodessalogenação
HDM	Hidrodessmetalização
HDN	Hidrodessnitrogenação
HDO	Hidrodessoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HO	Hidrogenação de olefinas
LHSV	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i>
MDL	Método das linhas
S-10	Concentração de compostos organossulfurados no diesel igual a 10 mg/kg
S-50	Concentração de compostos organossulfurados no diesel igual a 50 mg/kg
S-500	Concentração de compostos organossulfurados no diesel igual a 500 mg/kg
S-1800	Concentração de compostos organossulfurados no diesel igual a 1800 mg/kg
ULSD	<i>Ultra-low sulfur diesel</i>

1 Introdução

Em virtude da crescente demanda por combustíveis com baixo teor de impurezas e as restrições ambientais cada vez mais rigorosas com relação ao nível de emissão de poluentes na atmosfera, o estudo do processo de hidrotreatamento tornou-se crucial na indústria de refino de petróleo não só para a redução eficaz de contaminantes como compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio, metais, entre outros, mas também para a estabilização e especificação de produtos.

A presença de compostos organossulfurados em combustíveis fósseis pode comprometer a atividade de catalisadores automotivos por envenenamento, além de produzir materiais particulados e óxidos de enxofre na sua combustão, o que acarreta em danos econômicos e ambientais. Neste contexto, regulamentos ambientais têm sido adotados por diversos países para controlar a concentração de impurezas e obter combustíveis de melhor qualidade. Tal evolução nas especificações dos combustíveis é esperado e a tendência é a minimização da concentração de enxofre no diesel. Na Tabela 1.1, a título de exemplo, pode-se verificar o teor máximo de enxofre no óleo diesel permitido no Brasil, ao longo do tempo, imposto pela legislação.

Tabela 1.1: Teor máximo de enxofre no óleo diesel de acordo com a legislação brasileira.

Dispositivo Legal		Teor máximo de enxofre no óleo diesel				Início da comercialização
Legislação	Data	Limite (mg/kg)				
Resolução CNP n° 7	22/01/1980	13000				-
Portaria DNC n° 28	20/12/1993	A	B	C		-
		10000	5000	10000		
Portaria DNC n° 9	23/03/1996	A	B	C	D	-
		10000	5000	3000	10000	
Portaria ANP n° 310	27/12/2001	Metropolitano		Interior		-
		2000		3500		
Resolução ANP n° 32	16/10/2007	Fase P6 (S-50)				-
		50				
Resolução ANP n° 41	24/12/2008	Metropolitano		Interior		S-1800: 01/01/2009
		500		1800		
Resolução ANP n° 31	14/10/2009	Fase P7 (S-10)				-
		10				
Resolução ANP n° 42	16/12/2009	Tipo A e B				-
		S-50	S-500		S-1800	
		50	500		1800	
Resolução ANP n° 65	09/12/2011	Tipo A e B				S-50: 01/01/2012
		S-10	S-50	S-500	S-1800	
		10	50	500	1800	
		Metropolitano		Interior		S-10: 01/01/2013
		10/500		500/1800		
		Metropolitano		Interior		S-500: 01/01/2014
10/500		500				
Resolução ANP n° 50	23/12/2013	Tipo A e B				01/01/2014
		S-50		S-500		
		50		500		

Embora o baixo limite dos níveis de enxofre no diesel seja benéfico para a saúde e o ambiente, atender tais especificações representa um desafio econômico e operacional para o engenheiro químico e a indústria de petróleo, uma vez que é necessário aumentar a severidade das condições de operação no reator. Como resultado, o desenvolvimento e pesquisa a respeito de reações de hidrotratamento, em especial, a hidrodessulfurização, têm recebido grande interesse na área científica, de modo que tais avanços são instigados pelo desejo de compreender os diversos fatores que influenciam o processo, assim como a descoberta de novas rotas (Stanislaus *et al.*, 2010).

Neste sentido, o estudo da modelagem e simulação de reatores *Trickle-Bed* para o hidrotratamento de frações de petróleo em condições dinâmicas (estado transiente) é determinante para o controle do processo devido aos seguintes motivos (Mederos *et al.*, 2006):

- Possibilidade de estabelecer estratégias de controle adaptadas para a predição do comportamento dinâmico de reatores durante situações como *start-ups*, desligamentos, paradas ou distúrbios no processo.
- Planejamento das modificações necessárias nas condições de operação causadas por mudanças na alimentação ou na qualidade do produto a ser atendida.
- Automação e otimização de processos continuam a ser introduzidas na indústria em uma escala cada vez maior.
- Modelos pseudo-homogêneos não são capazes de descrever fenômenos importantes como o efeito de inibição do sulfeto de hidrogênio pela sua adsorção no catalisador e a transferência de massa entre fases.

Em suma, este trabalho visa complementar os estudos realizados por Dietz (2014) e Gonçalves (2015), o qual consideraram a modelagem e simulação de um modelo unidimensional, heterogêneo e pseudo-estacionário de um reator de HDT, bem como a sua estimação de parâmetros. Assim, decidiu-se implementar um modelo dinâmico para o reator de HDT e abordar diferentes estratégias de simulação a fim de avaliar os principais fenômenos envolvidos no sistema, bem como determinar qual seria o método ou técnica mais indicado para sua resolução e, por conseguinte, para a redução do custo computacional.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo visa apresentar os principais conceitos pertinentes ao tema do trabalho a fim de fornecer um breve contexto a respeito dos conhecimentos agregados por estudos anteriores sobre o problema analisado e suas delimitações.

Deste modo, os seguintes tópicos serão apresentados: os aspectos gerais do processo de hidrotratamento, com ênfase nas reações de hidrodessulfurização; as características de operação de reatores *trickle-bed* aplicados, em especial, para as reações de hidrotratamento, visto que a sua modelagem matemática é responsável por gerar o sistema de equações a ser resolvido; por último, as estratégias de modelagem e simulação empregadas na literatura para sistemas semelhantes ao avaliado e suas conclusões.

2.1 Processo de Hidrotratamento: Aspectos Gerais

Aplicado principalmente na remoção de impurezas em combustíveis fósseis, o hidrotratamento catalítico (HDT) pode ser considerado atualmente um dos processos mais importantes na indústria de refino de petróleo sob os pontos de vista técnico, econômico e ambiental (Mederos *et al.*, 2006). No entanto, é interessante notar que, embora possua uma vasta gama de aplicações e seja usado no tratamento de várias frações de petróleo (abrangendo desde a nafta até resíduos atmosféricos), a maioria das unidades de HDT apresentam tipicamente a mesma estrutura e um fluxograma de processo de fácil compreensão, como é ilustrado na Figura 2.1.

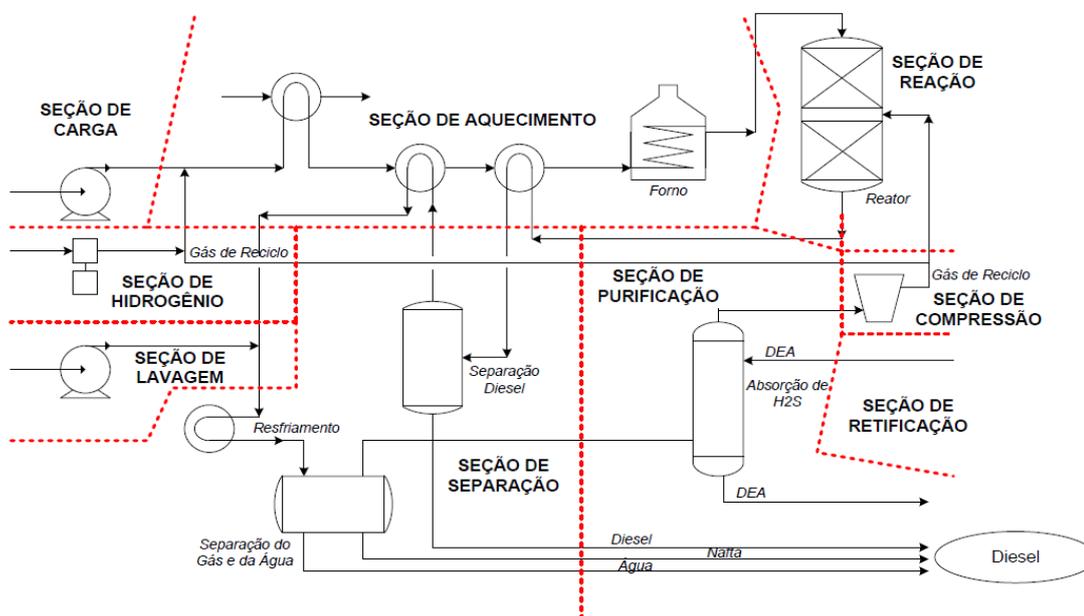


Figura 2.1: Fluxograma simplificado para o processo de hidrotratamento (extraído de Dietz, 2014).

Pode-se visualizar que há três subsistemas essenciais no esquema acima: o reator de leito fixo, os equipamentos de separação, compostos por unidades *flash*, e um sistema de recuperação de calor. Observa-se que o design de processos na indústria de refino de petróleo, tais como o hidrotratamento de diesel, é executado sequencialmente devido à sua natureza hierárquica, isto é, os cálculos de planejamento iniciam no reator, onde são estabelecidos os balanços de massa e energia que, deste modo, definem as condições

necessárias para o projeto dos sistemas de separação, aquecimento e resfriamento (Smith, 2005).

Em uma unidade industrial de HDT, o tratamento das correntes de hidrocarbonetos é realizado por meio de diversas reações com o hidrogênio (hidrogenólises e hidrogenações) em condições elevadas de pressão (1,4 – 13,8 Mpa) e temperatura (290 – 400 °C) na presença de um catalisador sólido, usualmente, sulfeto de molibdênio ou tungstênio suportado em γ -alumina (γ -Al₂O₃) e promovido por cobalto ou níquel (Kady *et al.*, 2010). Tais reações ocorrem simultaneamente para promover não só a redução da concentração de contaminantes, mas também a estabilização de compostos insaturados, e podem ser classificadas em grupos de acordo com o tipo de composto envolvido ou produto formado (Gruia, 2006), a saber:

- Hidrodessulfurização (HDS): remoção de enxofre, na qual os compostos orgânicos sulfurados são convertidos em sulfeto de hidrogênio.
- Hidrodesnitrogenação (HDN): remoção de nitrogênio, na qual os compostos orgânicos nitrogenados são convertidos em amônia.
- Hidrodesmetalização (HDM): remoção de metais pesados, na qual os compostos organometálicos são convertidos em seus respectivos sulfetos metálicos.
- Hidrodesoxigenação (HDO): remoção de oxigênio, na qual os compostos orgânicos oxigenados são convertidos em água.
- Hidrodesalogenação (HDH): remoção de halogênios, na qual haletos orgânicos são convertidos em haletos de hidrogênio.
- Hidrogenação de aromáticos (HDA): saturação de aromáticos, na qual alguns compostos aromáticos são convertidos em naftenos.
- Hidrogenação de olefinas (HO): saturação de olefinas, na qual os compostos orgânicos com ligações duplas são convertidos para seus compostos saturados homólogos.

De modo geral, quanto maior a severidade do processo, a qual é definida por parâmetros como tempo de residência, temperatura e pressão parcial de hidrogênio, maiores são as conversões obtidas para todas as reações de interesse (Krause, 2011).

Apesar de ser um método utilizado por mais de 70 anos na indústria, verifica-se que as condições operacionais do reator de HDT são sujeitas a constantes mudanças em consequência da demanda contínua por produtos de melhor qualidade e das crescentes restrições ambientais adotadas mundialmente. Particularmente, a fim de atender às rigorosas especificações quanto à concentração total de enxofre nos combustíveis, é necessário aumentar a severidade do processo, o que acarreta em alterações no desempenho e comportamento das unidades de HDT como, por exemplo, a eventual produção de frações leves de hidrocarbonetos, o aumento do consumo de gás hidrogênio, a modificação no gradiente de temperatura ao longo do reator, entre outros. Com o intuito de lidar com essa situação, o estudo da modelagem e simulação tem sido indispensável na compreensão dos fenômenos envolvidos no processo, na definição de condições ótimas de operação, na avaliação do efeito das variáveis sobre o sistema e na combinação com outras tecnologias emergentes (Mederos *et al.*, 2012).

2.1.1 Hidrodessulfurização

Sabe-se que a combustão de combustíveis fósseis contendo enxofre contribui para a emissão de óxidos de enxofre na atmosfera, os quais podem causar efeitos adversos na saúde, no ambiente e na economia. Como resultado, restrições ambientais cada vez mais exigentes foram introduzidas em muitos países ao redor do mundo para reduzir a sua concentração no diesel e na gasolina. Por exemplo, desde 2009, a União Europeia tem adotado o óleo diesel com baixo teor de enxofre ULSD (*Ultra-low sulfur diesel*), também denominado como diesel S-10 (teor máximo de enxofre de 10 mg/kg), enquanto o Brasil adotou o S-10 em substituição ao S-50 (teor máximo de enxofre de 50 mg/kg) em 2013, segundo a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores). Neste contexto, percebe-se o motivo pelo qual a hidrodessulfurização tornou-se o cerne de muitas pesquisas referentes ao processo de HDS e a sua relevância na busca por melhorias.

A conversão de compostos organossulfurados em sulfeto de hidrogênio é dependente da espécie envolvida e de sua concentração na corrente a ser tratada, essa última está associada intimamente com o tipo e a origem da alimentação. Segundo Gruia (2006), as seis classes nas quais podem ser classificados esses compostos, em ordem decrescente de facilidade de remoção, são: tióis, sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos.

Entretanto, a fim de explicar a cinética das reações de HDS, muitos modelos baseados em estudos com reatores em escala de laboratório consideram uma concentração total de enxofre com ordem de reação n ($n > 1$) para representar todos os compostos organossulfurados (Murali *et al.*, 2007). Bhaskar *et al.* (2004) e Rodríguez e Ancheyta (2004) aplicaram modelos cinéticos similares para HDS em simulações de desempenho de plantas comerciais com a obtenção de resultados satisfatórios. Outros modelos mais sofisticados dividem a concentração total de compostos organossulfurados nas suas devidas categorias para representar o comportamento da planta de modo mais acurado. Contudo, tais abordagens requerem o auxílio de equipamentos analíticos avançados para identificar as várias substâncias presentes no diesel, logo, o modelo simplificado que considera todos os compostos organossulfurados como uma única espécie é mais prático para simulações e otimizações da planta realizadas diariamente. Na Tabela 2.1, pode-se visualizar alguns exemplos dos modelos cinéticos simplificados e suas semelhanças.

Tabela 2.1: Exemplos de modelos cinéticos para a reação de HDS.

Referências	Modelos cinéticos para HDS
Korsten e Hoffmann (1996)	$r_{HDS} = K_{HDS} \frac{(C_S^S)^{1.0} (C_{H_2}^S)^{0.45}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2}$
Cheng <i>et al.</i> (2004)	$r_{HDS} = K_{HDS} \frac{(C_S^S)^{1.64} (C_{H_2}^S)^{0.55}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2}$
Murali <i>et al.</i> (2007)	$r_{HDS} = K_{HDS} \frac{(C_S^S)^{2.0} (C_{H_2}^S)^{0.6}}{1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S}$

2.2 Reatores *Trickle-Bed*

Em geral, o processo de hidrotratamento pode ser operado em reatores do tipo *trickle-bed*, reatores de leito de lama (reator *slurry*) e reatores de leito móvel, sendo que a sua seleção depende principalmente da fração de petróleo que é admitida como alimentação, pois a sua composição afeta a taxa de desativação do catalisador. O princípio de operação desses reatores é similar, porém há diferenças com relação a detalhes técnicos. Dentre os citados, os reatores *trickle-bed* são os mais empregados em operações de HDT para fins industriais devido à sua simplicidade e capacidade de adaptação para o tratamento de frações leves e pesadas de petróleo (Furimsky, 1998).

Não obstante, o desenvolvimento do seu projeto e o escalonamento (*scale-up*) não são tarefas triviais, visto que dependem de variáveis hidrodinâmicas, tais como: a saturação de líquido no leito sólido, o molhamento das partículas de catalisador e a distribuição gás-líquido. Essas variáveis são difíceis de serem determinadas experimentalmente e as suas interações ainda são pouco compreendidas (Atta *et al.*, 2007).

Em definição, reatores *trickle-bed* são reatores multifásicos de leito catalítico empacotado que podem ser operados com uma fase gasosa contínua e uma fase líquida distribuída (operação *trickle* ou de gotejamento), onde a maior parte da resistência à transferência de massa está situada na fase gasosa; ou a configuração inversa, uma fase líquida contínua e uma fase gasosa distribuída (operação bolha), onde a maior parte da resistência de massa está localizada na fase líquida (Mederos *et al.*, 2009). Neste trabalho, aborda-se a modelagem de um reator *trickle-bed* isotérmico com operação *trickle* e fluxo concorrente descendente de gás e líquido e, portanto, será discutido sucintamente nesta seção sobre seus principais aspectos. Na Figura 2.2, constata-se um exemplo deste tipo de reator.

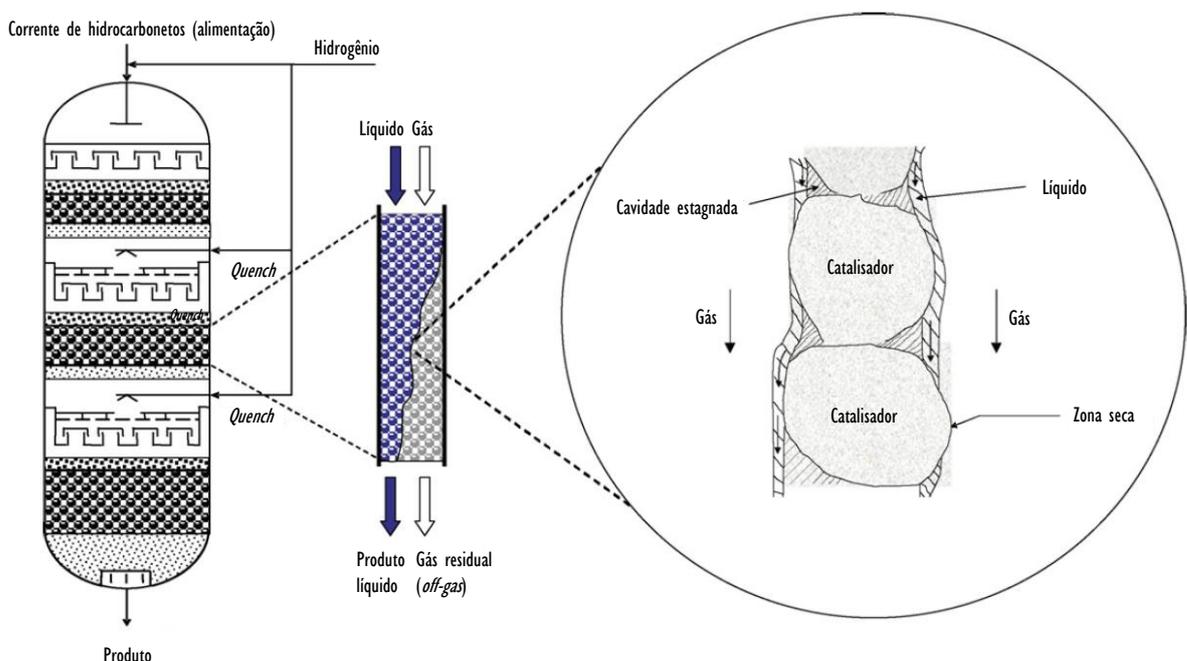


Figura 2.2: Esquema de um reator *trickle-bed* com fluxo concorrente descendente (extraído de Mederos *et al.*, 2009).

De acordo com Mederos e Ancheyta (2007), as vantagens presentes na adoção da configuração de fluxo concorrente descendente justificam o seu extensivo uso com relação ao fluxo contracorrente devido à melhoria obtida tanto na taxa de conversão (produtividade), como no rendimento do produto desejado (seletividade). Na Tabela 2.2, pode-se visualizar um comparativo das principais vantagens e desvantagens desse modo de operação.

Tabela 2.2: Principais vantagens e desvantagens de um reator *trickle-bed* com fluxo concorrente descendente de gás e líquido (extraído de Mederos e Ancheyta, 2007).

Vantagens	Desvantagens
Ausência de partes móveis e fácil design	Desmontagem do reator durante a substituição do catalisador
Baixa perda de catalisador e queda de pressão	Baixa efetividade catalítica
Escoamento de gás melhora a distribuição de líquido e não afeta a resistência à transferência de massa	Alto efeito de inibição no catalisador devido à produção de sulfeto de hidrogênio
Escoamento do líquido semelhante ao comportamento de escoamento empistonado (<i>plug-flow</i>)	Limitações para líquidos viscosos ou que produzam espumas

Como última consideração, nota-se que as velocidades superficiais e o número de Reynolds para ambas as fases líquida e gasosa são sempre menores nos reatores *trickle-bed* em escala de bancada do que em unidades comerciais. Neste sentido, baixas velocidades na fase líquida são usadas em pequenos reatores a fim de igualar a velocidade espacial LHSV (*Liquid Hourly Space Velocity*) observada em plantas comerciais. Além disso, devido à pequena resistência do escoamento líquido na parede, a velocidade linear próxima à parede é superior àquela verificada no centro do reator. Esta variação de velocidade causa um aumento na dispersão axial (Mederos *et al.*, 2009).

2.3 Estratégias de Resolução do Sistema

Em suma, foi possível verificar que os reatores do tipo *trickle-bed* têm sido alvo de investigação de diversos autores ao longo dos anos e, juntamente, a sua modelagem matemática foi desenvolvida para inúmeras aplicações. Todavia, no caso de reatores *trickle-bed* aplicados para reações de hidrotreatamento, a maioria dos artigos e relatórios descreve modelos heterogêneos ou pseudo-homogêneos em estado estacionário, enquanto os estudos referentes à modelagem dinâmica e sua simulação são escassos.

Mederos *et al.* (2012) descreveram um modelo dinâmico, heterogêneo e unidimensional que considera as reações de hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação, saturação de aromáticos e olefinas, além de hidrocraqueamento. O sistema de equações diferenciais parciais (EDPs) proveniente dos balanços de massa e energia do modelo do

reator foi resolvido pelo método das linhas. Logo, as EDPs foram convertidas em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) pela discretização das derivadas espaciais de primeira ordem, usando a fórmula das diferenças regressivas para tal. Posteriormente, o sistema de EDOs resultante foi solucionado com relação ao tempo por meio do método de Runge-Kutta de quarta ordem. Alvarez e Ancheyta (2012) abordaram a reação de hidrodessulfurização do processo de HDT e também empregaram a mesma rota de resolução.

Abbasi e Fatemi (2009) consideraram somente a reação de HDS em condições isotérmicas para um modelo dinâmico e, similarmente, aplicaram o método de Runge-Kutta de quarta ordem em conjunto com o método das linhas para discretizar o espaço.

Toledo *et al.* (2005) consideraram um modelo de reator semelhante, mas optaram por resolver o sistema de EDOs resultante do método das linhas pela integração do tempo com o método de Runge-Kutta Verner de sexta ordem para obter o comportamento dinâmico.

Dietz (2014) desenvolveu um modelo pseudo-estacionário, heterogêneo e unidimensional para as reações de HDS com a consideração de zonas de arrefecimento (*quench*) e de desativação do catalisador por meio da utilização de modelos empíricos, a fim de representar o reator de HDT. Gonçalves (2015) aplicou o mesmo modelo e complementou a sua implementação, permitindo uma melhor integração entre as simulações e as estimativas de parâmetros. Neste caso, a resolução das equações diferenciais ordinárias do sistema foi resolvido em relação ao espaço pela aplicação do método BDF (*Backward Differentiation Formula*), tendo como *solver* não linear o método de Newton, com ordem máxima 5.

Constatou-se que modelos do reator de HDT heterogêneos e em estado estacionário foram tratados por diversos autores e o sistema de EDOs resultante foi resolvido por métodos como: Runge-Kutta-Gill de quarta ordem com tamanho de passo variável (Jiménez *et al.*, 2007; Cotta *et al.*, 2000), método BDF (Murali *et al.*, 2007) e método de aproximações polinomiais (Novaes *et al.*, 2016).

Além disso, verificou-se que sistemas dinâmicos distintos como, por exemplo, reator *trickle-bed* aplicado para hidrogenação de açúcares (método das linhas e método BDF) de Durante *et al.* (2014), reator de filme líquido descendente para a sulfonação de tridecilbenzeno (método das linhas e Runge-Kutta) de Mendoza *et al.* (2014) e um reator com trocador de calor (método das linhas e método BDF) de Gallego *et al.* (2015) recorreram às mesmas estratégias de simulação citadas anteriormente.

2.3.1 Método das Linhas

O método das linhas (MDL) é uma abordagem numérica e computacional utilizada para solucionar equações diferenciais parciais ao discretizar o problema original em todas as dimensões, exceto em uma, geralmente o tempo. O problema de EDPs é posto na seguinte forma para fins práticos (Leszczynski e Matusik, 2016):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = f\left(t, C, x, \frac{\partial C}{\partial x}, \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \quad (1)$$

O procedimento consiste basicamente na aproximação da função em um domínio contínuo por um sistema de equações ordinárias num domínio discreto. Isto é, trata-se de uma técnica baseada no método das diferenças finitas, na qual as derivadas são aproximadas por diferenças algébricas obtidas a partir do truncamento das séries de Taylor. Abaixo, são demonstradas as relações resultantes que atuam como estimativas das derivadas.

- Expansão em série de Taylor:

$$f(x+h) = f(x) + \frac{f'(x)h}{1!} + \frac{f''(x)h^2}{2!} + \frac{f'''(x)h^3}{3!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x)h^n}{n!} \quad (2)$$

- Aproximação de derivadas de primeira ordem:

- (a) Fórmula das diferenças regressivas

$$f'(x) = \frac{f(x) - f(x-h)}{h} + O(h) \quad (3)$$

- (b) Fórmula das diferenças progressivas

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} + O(h) \quad (4)$$

- (c) Fórmula das diferenças centradas

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + O(h^2) \quad (5)$$

- Aproximação de derivadas de segunda ordem:

$$f''(x) = \frac{f(x-h) - 2f(x) + f(x+h)}{h^2} + O(h^2) \quad (6)$$

Naturalmente, quanto menor o tamanho de passo “h”, melhor a aproximação gerada, pois o termo de erro do truncamento é reduzido. Logo, ao aplicar esta técnica, o sistema de EDPs é transformado num sistema de EDOs que, então, pode ser resolvido com relação à dimensão restante (não discretizada) por um integrador adequado. Desse modo, uma das características do MDL é a utilização dos atuais e conhecidos métodos numéricos para EDOs.

Segundo Colnago (2012), o método das linhas apresenta as seguintes propriedades que justificam o seu uso:

- Eficiência computacional: o caráter semianalítico da formulação leva a um algoritmo simples e compacto, que produz resultados precisos com menos esforço computacional do que outras técnicas.

— Estabilidade numérica: separando a discretização do espaço e do tempo, é fácil estabelecer a estabilidade e convergência para uma ampla gama de problemas.

— Redução do esforço de programação: o esforço de programação pode ser substancialmente reduzido ao adotar integradores adequados para a resolução de EDOs.

Na prática, essa estratégia pode ser aplicada como uma ferramenta numérica na resolução de diversos tipos de EDPs: elípticas, hiperbólicas de segunda ordem, hiperbólicas-parabólicas mistas, entre outras. Entretanto, para tais sistemas, o MDL não garante convergência da solução aproximada para a exata quando o tamanho de passo “h” tende a zero, na verdade, valores muito pequenos de “h” podem até mesmo prejudicar na sua estabilidade (Kreyszig, 2010). Portanto, verifica-se que o MDL é mais adequado na resolução de EDPs parabólicas de acordo com Bartłomiejczyk e Leszczyński (2015).

2.3.2 Algoritmos de Integração

Segundo Brito (2010), a discretização espacial costuma conduzir à construção de um sistema rígido de EDOs, o que implica que alguns métodos explícitos revelam-se computacionalmente inadequados e torna-se necessário recorrer aos métodos implícitos como os métodos BDF ou Runge-Kutta implícitos. Por conseguinte, a escolha de um integrador para a EDO resultante é um aspecto essencial na utilização do MDL.

Nesta seção, será discutido brevemente as características dos algoritmos de integração empregados neste trabalho para resolver o sistema rígido resultante da modelagem do reator de HDT. Nota-se que a rigidez do sistema foi verificada via avaliação da matriz jacobiana do sistema de equações realizada pelos próprios *solvers* aplicados.

- Método BDF

Também denominado como fórmula de diferenciação regressiva (*Backward Differentiation Formula*), trata-se de um método implícito de múltiplos pontos, visto que se aumenta a ordem da aproximação por meio de informações obtidas em pontos anteriores. O método BDF pode ser representado pela seguinte equação geral (Suleiman *et al.*, 2013):

$$\sum_{k=0}^s \alpha_k y_{n+k} = h\beta f(t_{n+s}, y_{n+s}) \quad (7)$$

Onde os termos α_k , β e k são números reais, “h” representa o tamanho do passo e “s”, a ordem.

Logo, a cada passo, é necessário a solução de equações não lineares, as quais podem ser resolvidas pelo método de Newton, por exemplo.

- Método de Dormand-Prince

Este método é membro da família de métodos de Runge-Kutta utilizados na resolução de EDOs. Resumidamente, essa técnica consiste no cálculo de sete termos ($K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$ e K_7), os quais são usados em duas combinações lineares diferentes para encontrar duas

aproximações para o próximo ponto: uma das combinações apresenta ordem de erro na ordem de h^4 (quarta ordem), enquanto o outro possui erro na ordem de h^5 (quinta ordem). Neste estudo, foram aplicadas as ordens 4(5) e 8(5,3), cujas implementações estão disponíveis em FORTRAN.

- Método de Adams-Moulton

Neste método implícito de passo múltiplo, armazena-se as informações dos valores pré-calculados da função avaliada e, deste modo, gera-se um polinômio que aproxima a derivada da função. Observa-se que o método de Adams-Moulton procura ganhar eficiência ao armazenar as informações dos passos anteriores, ao contrário de Runge-Kutta, onde os valores são descartados.

A fórmula geral para esse método é dada pela seguinte expressão (Kreyszig, 2010):

$$y_{n+1} = y_n + \int_{x_n}^{x_{n+1}} \tilde{p}_3(x) dx \quad (8)$$

Onde, a função polinomial cúbica $p_3(x)$ utilizada para interpolação é dada por:

$$\tilde{p}_3(x) = f_{n+1} + r\nabla f_{n+1} + \frac{1}{2}r(r+1)\nabla^2 f_{n+1} + \frac{1}{6}(r+1)(r+2)\nabla^3 f_{n+1} \quad (9)$$

$$r = \frac{x - x_{n+1}}{h} \quad (10)$$

3 Metodologia

3.1 Modelo Dinâmico Implementado

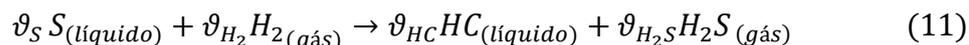
Dado que este trabalho apresenta como um dos seus objetivos complementar os estudos realizados por Dietz (2014) e Gonçalves (2015), decidiu-se adotar um modelo dinâmico na literatura cujas condições de operação fossem similares. Deste modo, optou-se por implementar o modelo descrito por Mederos *et al.* (2007), o qual foi baseado na pesquisa de Korsten e Hoffmann (1996) para reações de HDS em gasóleo de vácuo sob condições isotérmicas. Os resultados de simulação obtidos foram comparados com os de Abbasi e Fatemi (2009) por considerarem também condições isotérmicas no reator de HDT e por incluírem o efeito de dispersão axial, o qual é desconsiderado em outros estudos.

O modelo matemático utilizado para descrever o processo assume as seguintes hipóteses e considerações:

1. Operação do reator em estado transiente (dinâmico).
2. Escoamento de gás e líquido concorrentes.
3. Operação realizada sob condições isotérmicas.
4. Gradientes de concentração e temperatura radiais desprezados.
5. Processo de difusão interna nas partículas do catalisador negligenciado.
6. Velocidades superficiais de gás e líquido constantes ao longo do reator.
7. Densidade das fases gasosa e líquida constante.
8. Atividade catalítica constante, ou seja, a desativação do catalisador não é considerada.
9. Mudanças de fase como condensação e vaporização do óleo tratado não são consideradas.
10. As reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador sólido.
11. Resistência à transferência de massa no seio da fase gasosa da interface gás-líquido pode ser desprezada.
12. Pressão constante ao longo do reator, isto é, queda de pressão desprezível.
13. Reações reversíveis são negligenciadas.
14. Fator de efetividade do catalisador constante ao longo do reator.
15. Como a concentração de hidrocarbonetos não é alterada significativamente ao longo do processo por ser o principal componente da corrente de alimentação, essa é considerada constante nas simulações.

Este modelo é baseado na teoria de dois filmes, na qual a taxa de transferência de massa entre duas fases é controlada pela taxa de difusão através da fase em cada lado da interface. De modo geral, há três etapas: transferência de massa do seio (*bulk*) de uma fase para a superfície interfacial; em seguida a massa é transferida através interface para a segunda fase. E finalmente, ocorre a transferência de massa para o seio (*bulk*) da segunda fase (Filho, 2013).

Salienta-se que somente a reação de hidrodessulfurização (HDS) foi avaliada, a qual pode ser representada pela seguinte expressão (Korsten e Hoffmann, 1996):



Onde ϑ_S , ϑ_{H_2} , ϑ_{HC} , ϑ_{H_2S} são, respectivamente, os coeficientes estequiométricos dos compostos organossulfurados, gás hidrogênio, hidrocarbonetos tratados (sem a presença de enxofre) e sulfeto de hidrogênio.

Com relação à cinética de reação, foi considerada uma equação do tipo Langmuir-Hinshelwood empregada também por vários outros autores (Korsten e Hoffmann, 1996; Mederos et al., 2006; Chacon et al., 2012):

$$r_{HDS} = K_{HDS} \frac{(C_S^S)^{1,0} (C_{H_2}^S)^{0,45}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^{2,0}} \quad (12)$$

Onde:

r_{HDS} é a taxa de reação para a HDS;

C_S^S , $C_{H_2}^S$, $C_{H_2S}^S$ são, respectivamente, a concentração na fase sólida de compostos organossulfurados, gás hidrogênio e sulfeto de hidrogênio;

K_{HDS} é a constante de reação para a HDS.

Observa-se que este modelo cinético inclui também uma constante de equilíbrio de adsorção do sulfeto de hidrogênio na superfície do catalisador representada por K_{H_2S} , o qual considera a influência da temperatura na adsorção conforme a equação de van't Hoff:

$$K_{H_2S} = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (13)$$

Onde:

K_0 é a constante pré-exponencial de equilíbrio de adsorção para o sulfeto de hidrogênio;

ΔH_{ads} é o calor de adsorção do sulfeto de hidrogênio;

T é a temperatura de operação;

R é a constante universal dos gases.

3.2 Sistema de Equações Diferenciais Parciais

Como a temperatura e a pressão são consideradas constantes ao longo do reator, não é necessário aplicar o balanço de energia e quantidade de movimento ao volume de controle analisado. Logo, o sistema de equações diferenciais parciais é proveniente somente do balanço de massa nas três fases (sólido, líquido e gás) para cada componente e das correlações para a determinação de propriedades físico-químicas. Abaixo, serão apresentadas as equações para cada fase e componente pertinentes ao sistema a ser resolvido:

— Fase Gasosa:

- Equação válida para as seguintes espécies: sulfeto de hidrogênio e gás hidrogênio.

$$\frac{\varepsilon_G}{RT_G} \frac{\partial P_i^G}{\partial t} = -\frac{u_G}{RT_G} \frac{\partial P_i^G}{\partial z} - k_i^L a_L \left(\frac{P_i^G}{H_i} - C_i^L \right) \quad (14)$$

Onde ε_G é o *gas holdup*, T_G é a temperatura do processo na fase gasosa, u_G é a velocidade superficial do gás, k_i^L é o coeficiente de transferência de massa do componente “i” na interface gás-líquido, a_L é a área superficial específica na interface gás-líquido, H_i é o coeficiente de Henry do componente “i”, t é o tempo de simulação e z é o comprimento do reator. P_i^G e C_i^L representam, respectivamente, a pressão parcial do componente “i” na fase gasosa e a sua concentração na fase líquida.

— Fase Líquida:

- Equação válida para as seguintes espécies: sulfeto de hidrogênio e gás hidrogênio.

$$\varepsilon_L \frac{\partial C_i^L}{\partial t} = -u_L \frac{\partial C_i^L}{\partial z} + \varepsilon_L D_a^L \frac{\partial^2 C_i^L}{\partial z^2} + k_i^L a_L \left(\frac{P_i^G}{H_i} - C_i^L \right) - k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \quad (15)$$

Onde ε_L é o *liquid holdup*, D_a^L é o coeficiente de dispersão axial na fase líquida, u_L é a velocidade superficial do líquido, k_i^S é o coeficiente de transferência de massa do componente “i” na interface líquido-sólido, a_S é a área superficial específica na interface líquido-sólido e C_i^S é a concentração do componente “i” na fase sólida.

- Equação válida para as seguintes espécies: compostos organossulfurados.

$$\varepsilon_L \frac{\partial C_i^L}{\partial t} = -u_L \frac{\partial C_i^L}{\partial z} + \varepsilon_L D_a^L \frac{\partial^2 C_i^L}{\partial z^2} - k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \quad (16)$$

— Fase Sólida:

- Equação válida para as seguintes espécies: sulfeto de hidrogênio.

$$\varepsilon_p (1 - \epsilon) \frac{\partial C_i^S}{\partial t} = k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) + \rho_B \zeta \eta_{HDS} r_{HDS} (C_i^S, \dots, T_S) \quad (17)$$

Onde ε_p é a porosidade da partícula, ϵ é a fração de vazios no leito, ρ_B é a densidade *bulk* do catalisador, ζ é a fração de volume do leito catalítico diluído por partículas inertes,

η_{HDS} é o fator de efetividade catalítica para a reação de HDS e T_S é a temperatura do processo na fase sólida.

- Equação válida para as seguintes espécies: compostos organossulfurados e gás hidrogênio.

$$\varepsilon_p(1 - \epsilon) \frac{\partial C_i^S}{\partial t} = k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) - \rho_B \zeta \eta_{HDS} r_{HDS}(C_i^S, \dots, T_S) \quad (18)$$

As correlações para a determinação de propriedades físico-químicas, tais como: solubilidade dos gases, coeficiente de Henry, densidade do óleo diesel, coeficientes de transferência de massa gás-líquido e sólido-líquido, dispersão axial, *liquid holdup*, viscosidade dinâmica do óleo, difusividade das substâncias, entre outros, seguiram as equações dadas em Abbasi e Fatemi (2009). Um resumo das principais considerações a respeito do modelo e da simulação, bem como os dados necessários e as ferramentas utilizadas é apresentado na Figura 3.1.

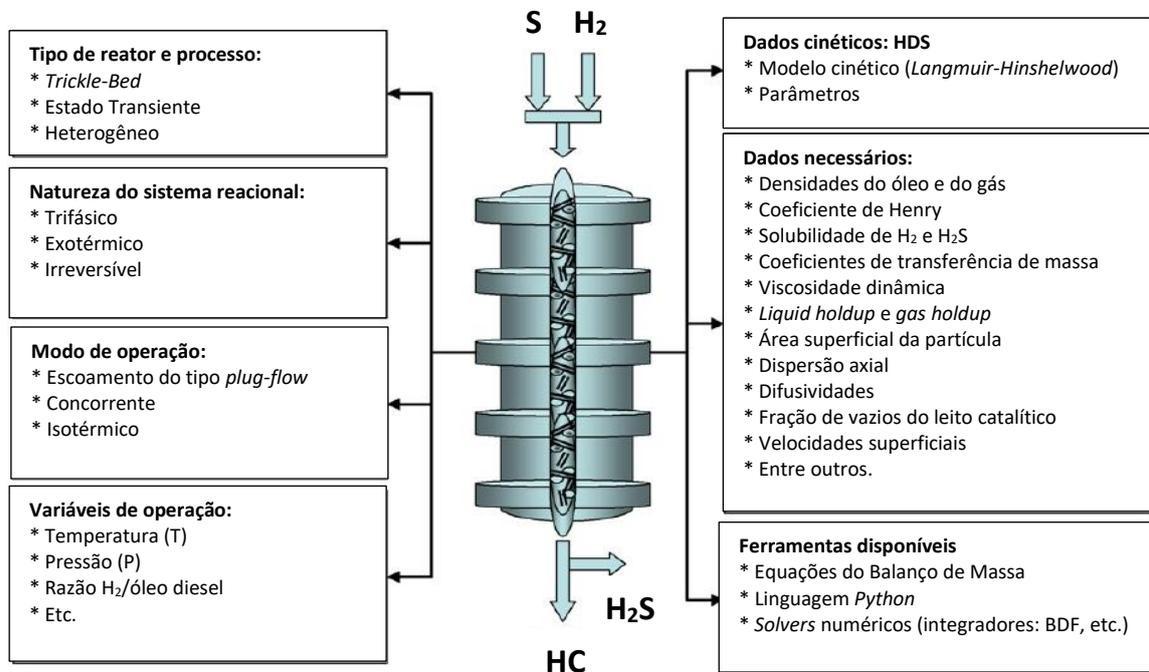


Figura 3.1: Resumo das considerações do sistema implementado (adaptado de Jiménez *et al.*, 2007).

Como o sistema trata-se de um conjunto de EDPs com as coordenadas espaço e tempo como variáveis independentes, é preciso definir as condições de contorno e iniciais, as quais podem ser constatadas nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1: Condições de contorno para o sistema de equações.

Tempo e posição	Condição de contorno	Espécies
Para $t > 0$ e $z = 0$	$P_i^G = (P_i^G)_0$	H ₂ e H ₂ S
Para $t > 0$ e $z = 0$	$C_i^L = (C_i^L)_0$	H ₂ , H ₂ S e compostos organossulfurados
Para $t > 0$ e $z = 0$	$C_i^S = 0$	H ₂ , H ₂ S e compostos organossulfurados
Para $t > 0$ e $z = 0$	$T_G = T_L = T_S = T_0$	-
Para $t > 0$ e $z = L$	$\frac{\partial C_i^L}{\partial z} = 0$	H ₂ , H ₂ S e compostos organossulfurados

Tabela 3.2: Condições iniciais do sistema de equações.

Tempo e posição	Condição Inicial	Espécies
Para $t = 0$ e $z = 0$	$P_i^G = (P_i^G)_0$	H ₂ e H ₂ S
Para $t = 0$ e $z = 0$	$C_i^L = (C_i^L)_0$	H ₂ , H ₂ S e compostos organossulfurados
Para $t = 0$ e $z = 0$	$C_i^S = 0$	H ₂ , H ₂ S e compostos organossulfurados
Para $t = 0$ e $z = 0$	$T_G = T_L = T_S = T_0$	-
Para $t = 0$ e $0 < z < L$	$P_i^G = 0$	H ₂ e H ₂ S
Para $t = 0$ e $0 < z < L$	$C_i^L = 0$	H ₂ , H ₂ S e compostos organossulfurados
Para $t = 0$ e $0 < z < L$	$C_i^S = 0$	H ₂ , H ₂ S e compostos organossulfurados
Para $t = 0$ e $0 < z < L$	$T_G = T_L = T_S = T_0$	-
Para $t = 0$ e $z = L$	$P_i^G = 0$	H ₂ e H ₂ S
Para $t = 0$ e $z = L$	$C_i^L = 0$	H ₂ , H ₂ S e compostos organossulfurados
Para $t = 0$ e $z = L$	$C_i^S = 0$	H ₂ , H ₂ S e compostos organossulfurados
Para $t = 0$ e $z = L$	$T_G = T_L = T_S = T_0$	-

3.3 Discretização do Espaço

Ao aplicar o método das linhas no conjunto de equações descritas na seção anterior, isto é, ao substituir as derivadas das funções (pressão parcial, concentrações na fase líquida e sólida) com relação ao espaço por diferenças finitas, obtém-se um sistema de EDOs cuja única variável independente é o tempo.

Com essa finalidade, o reator foi dividido em $(N-1)$ partes iguais de tamanho Δz (passo de espaço), de maneira que foi estruturada uma malha espacial contendo N nós. Em cada nó, o sistema de EDOs é aplicado e as equações avaliadas tornam-se função dos pontos anteriores e/ou posteriores. Em consequência, as derivadas e as variáveis dependentes podem ser introduzidas como vetores, na qual cada elemento representa o seu valor em um nó da malha. A Figura 3.2 ilustra a técnica de discretização do espaço para o reator analisado.

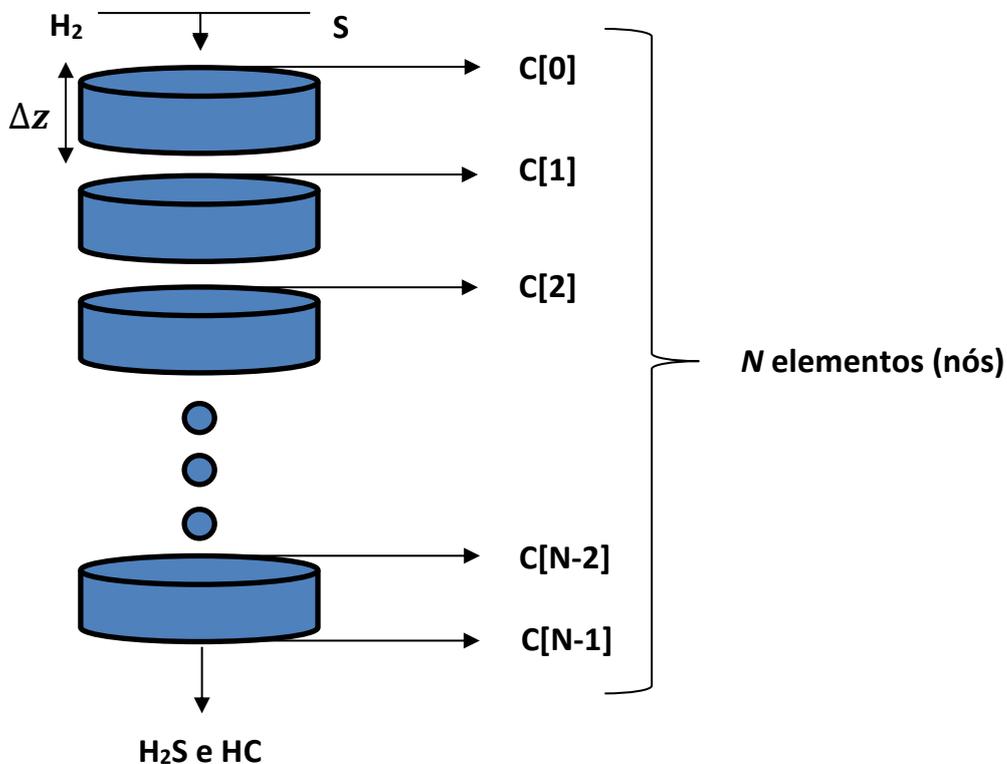


Figura 3.2: Representação da discretização do espaço no reator e elementos de um vetor fictício avaliado em cada nó.

Durante a implementação do modelo, decidiu-se alocar os elementos do vetor de cada variável dependente para todos os componentes com o intuito de simplificar o sistema. A título de exemplo, o vetor de concentração na fase líquida (C_i^L) conterá $3N$ elementos, visto que há três componentes a serem analisados em N nós da malha, sendo que:

- Elementos 0 a $N-1$ correspondem aos valores de concentração para o gás hidrogênio.
- Elementos N a $2N-1$ correspondem aos valores de concentração para o sulfeto de hidrogênio.

— Elementos $2N$ a $3N-1$ correspondem aos valores de concentração para os compostos organossulfurados.

Nota-se que, por exemplo, o elemento N corresponde ao valor de concentração no início do reator (primeiro nó) para o sulfeto de hidrogênio. Conseqüentemente, há uma redução de variáveis, pois não é necessário empregar um vetor para cada componente.

Ao longo da resolução do sistema de EDOs, é necessário concatenar os três vetores das derivadas das variáveis dependentes em um único vetor para empregar os integradores temporais. Deste modo, o vetor resultante possui dimensão igual a:

$$N_{elementos} = \sum N_{eq} N_{comp} N = 2N + 3N + 3N = 8N \quad (19)$$

$$\underbrace{\quad}_{\frac{\partial P_i^G}{\partial t}} \quad \underbrace{\quad}_{\frac{\partial C_i^L}{\partial t}} \quad \underbrace{\quad}_{\frac{\partial C_i^S}{\partial t}}$$

3.4 Aproximação das Derivadas

Como o artigo de Abbasi e Fatemi (2009) é usado como base neste estudo, aplicaram-se inicialmente as mesmas considerações para aproximar as derivadas, visto que pretende-se realizar a comparação dos resultados de simulação. Nos tópicos a seguir, serão abordadas as diferenças finitas empregadas para substituir as derivadas de primeira e segunda ordem com relação ao espaço.

- Derivada de primeira ordem:

Tanto o artigo-base (Abbasi e Fatemi, 2009), como outras referências utilizam a fórmula das diferenças regressivas para aproximar a derivada de primeira ordem, de tal forma que:

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial z}(x) \cong \frac{C_i^L(x) - C_i^L(x - \Delta z)}{\Delta z} \quad (20)$$

Verifica-se que o erro associado está na ordem do tamanho do passo (Δz), portanto, resolveu-se avaliar também a fórmula das diferenças centradas, pois o erro de truncamento é menor, na ordem de (Δz^2) , e averiguar se há diferenças expressivas na simulação (tempo computacional ou número de iterações) que justifiquem a sua falta de uso. No caso de diferença centradas, tem-se que:

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial z}(x) \cong \frac{C_i^L(x + \Delta z) - C_i^L(x - \Delta z)}{2\Delta z} \quad (21)$$

- Derivada de segunda ordem:

A derivada de segunda ordem foi aproximada pela seguinte fórmula:

$$\frac{\partial^2 C_i^L}{\partial z^2}(x) \cong \frac{C_i^L(x - \Delta z) - 2C_i^L(x) + C_i^L(x + \Delta z)}{\Delta z^2} \quad (22)$$

Assim como na derivada de primeira ordem, decidiu-se adotar outra estratégia de aproximação para posterior comparação. Deste modo, realizou-se uma redução na ordem da derivada via substituição como ilustrado a seguir:

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial z}(x) = A(x) \therefore \frac{\partial^2 C_i^L}{\partial z^2}(x) = \frac{\partial A}{\partial z}(x) \cong \frac{A(x+\Delta z) - A(x-\Delta z)}{2\Delta z} \quad (23)$$

É interessante observar que devido a condição de contorno ($\frac{\partial C_i^L}{\partial z} = 0$) em $t > 0$ e $z = L$, torna-se necessário adotar um procedimento um pouco diferente ao final do reator. No último nó da malha espacial (considerando N como último nó como exemplo), percebe-se que:

$$\frac{\partial^2 C_i^L}{\partial z^2}(N) \cong \frac{C_i^L(N-\Delta z) - 2C_i^L(N) + C_i^L(N+\Delta z)}{\Delta z^2} \quad (24)$$

Entretanto, o termo $C_i^L(N + \Delta z)$ não pertence a malha construída. Logo, considera-se o seguinte artifício com a condição de contorno:

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial z}(N) \cong \frac{C_i^L(N+\Delta z) - C_i^L(N-\Delta z)}{2\Delta z} = 0 \therefore C_i^L(N + \Delta z) = C_i^L(N - \Delta z) \quad (25)$$

Emprega-se a fórmula das diferenças centradas para manter a ordem de erro relativa ao truncamento. Consequentemente, a derivada de segunda ordem ao final do reator admite a seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 C_i^L}{\partial z^2}(N) \cong \frac{2C_i^L(N-\Delta z) - 2C_i^L(N)}{\Delta z^2} \quad (26)$$

3.5 Sistema de Equações Diferenciais Ordinárias

Portanto, o sistema de EDPs é convertido num sistema de $(8N-8)$ equações diferenciais ordinárias. Abaixo, as EDOs podem ser visualizadas para o caso de reprodução dos resultados de Abbasi e Fatemi (2009):

— Fase Gasosa:

- Equação válida para as seguintes espécies: sulfeto de hidrogênio e gás hidrogênio.

$$\frac{\partial P_i^G}{\partial t}(x) = \frac{\left[-\frac{u_G}{RT_G} \left(\frac{P_i^G(x) - P_i^G(x-\Delta z)}{\Delta z} \right) - k_i^L a_L \left(\frac{P_i^G(x)}{H_i} - C_i^L(x) \right) \right]}{\frac{\varepsilon_G}{RT_G}}, \quad x = 1, \dots, N-1 \quad (27)$$

— Fase Líquida:

- Equação válida para as seguintes espécies: sulfeto de hidrogênio e gás hidrogênio.

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial t}(x) = \frac{\left[-u_L \left(\frac{C_i^L(x) - C_i^L(x-\Delta z)}{\Delta z} \right) + \varepsilon_L D_a^L \left(\frac{C_i^L(x-\Delta z) - 2C_i^L(x) + C_i^L(x+\Delta z)}{\Delta z^2} \right) + k_i^L a_L \left(\frac{P_i^G(x)}{H_i} - C_i^L(x) \right) - k_i^S a_S (C_i^L(x) - C_i^S(x)) \right]}{\varepsilon_L}, \quad (28)$$

$$x = 1, \dots, N - 1$$

- Equação válida para as seguintes espécies: compostos sulfurados.

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial t}(x) = \frac{\left[-u_L \left(\frac{C_i^L(x) - C_i^L(x - \Delta z)}{\Delta z} \right) + \varepsilon_L D_a^L \left(\frac{C_i^L(x - \Delta z) - 2C_i^L(x) + C_i^L(x + \Delta z)}{\Delta z^2} \right) - k_i^S a_S (C_i^L(x) - C_i^S(x)) \right]}{\varepsilon_L}, \quad (29)$$

$$x = 1, \dots, N - 1$$

— Fase Sólida:

- Equação válida para as seguintes espécies: sulfeto de hidrogênio.

$$\frac{\partial C_i^S}{\partial t}(x) = \frac{\left[k_i^S a_S (C_i^L(x) - C_i^S(x)) + \rho_B \zeta \eta_{HDS} r_{HDS} (C_i^S(x), \dots, T_S) \right]}{\varepsilon_p (1 - \epsilon)}, \quad x = 1, \dots, N - 1 \quad (30)$$

- Equação válida para as seguintes espécies: sulfeto de hidrogênio e gás hidrogênio.

$$\frac{\partial C_i^S}{\partial t}(x) = \frac{\left[k_i^S a_S (C_i^L(x) - C_i^S(x)) - \rho_B \zeta \eta_{HDS} r_{HDS} (C_i^S(x), \dots, T_S) \right]}{\varepsilon_p (1 - \epsilon)}, \quad x = 1, \dots, N - 1 \quad (31)$$

3.6 Integradores Temporais

Ao final, o sistema de EDOs foi resolvido ao aplicar integradores com relação ao tempo, os quais recebem como dados de entrada: o período de simulação e o vetor de derivadas. Adotou-se um tempo de simulação igual a 7000 segundos, o qual foi suficiente para que todas as variáveis dependentes atingissem o estado estacionário.

Os integradores utilizados foram: o método BDF, Adams implícito (Adams-Moulton), Método de Dormand-Prince de ordens 4(5) e 8(5,3). Tais métodos foram aplicados a partir de módulos e bibliotecas matemáticas presentes em *Python* (*SciPy* e *Odespy*), sendo que algumas são baseadas em FORTRAN (caso do ODEPACK). Especificamente, utilizou-se os seguintes *solvers*:

- LSODA: implementa automaticamente o método de Adams preditor-corretor (para sistemas não-rígidos) e o método BDF (para sistemas rígidos). No caso de sistema rígidos, considera a matriz jacobiana como uma matriz do tipo banda ou não esparsa. Sistemas lineares são resolvidos por métodos diretos como decomposição LU.
- VODE: Semelhante ao LSODA, no entanto, é preciso optar manualmente entre o método de Adams ou BDF. Emprega métodos de coeficiente variável ao invés de interpolação com passo fixo.
- DOPRI5: implementa o método de Dormand-Prince de ordem 4(5).
- DOP853: implementa o método de Dormand-Prince de ordem 8(5,3).

A matriz-solução gerada contém os valores das variáveis dependentes, na qual o número de linhas representa os nós da malha temporal (N_t), enquanto o número de colunas é equivalente ao número de nós na malha espacial (N) para cada componente. A tolerância dos resultados foi mantida no seu valor padrão de aproximadamente 10^{-8} .

4 Resultados

As simulações do modelo foram realizadas com a linguagem de programação *Python*, utilizando a aplicação *Jupyter Notebook* como interface. Considerou-se os mesmos dados de entrada e correlações mencionados em Abbasi e Fatemi (2009), com exceção dos cálculos para a determinação de *liquid holdup*, *gas holdup*, porosidade da partícula e fração de vazio no leito fixo, uma vez que não foram fornecidos.

O cálculo de *liquid holdup* e *gas holdup* foi baseado em Schwartz *et al.* (1976), contudo utilizou-se apenas como aproximação a correlação para partículas esféricas, pois não foi possível encontrar equações destinadas ao formato trifólio (esquema de três anéis sobrepostos) do catalisador usado. A porosidade da partícula e a fração de vazios no leito fixo foram obtidos de Dietz (2014) como estimativa de seus valores.

4.1 Teste de Refinamento da Malha Espacial

Com o intuito de conhecer até que ponto compensaria aumentar o número de nós na malha espacial a fim de se obter uma resposta mais acurada, foi realizado um teste de refinamento, no qual foi analisado o valor de compostos organossulfurados ao final do reator na fase líquida. Considerou-se que seria desnecessário aumentar o valor de “Nt” para diferenças absolutas de concentração menores que $1,3 \cdot 10^{-8}$. Na tabela 4.1, pode-se visualizar os resultados obtidos no teste.

Tabela 4.1: Resultados do teste de refinamento da malha espacial

Número de nós da malha espacial (Nt)	Diferença absoluta de concentração com relação ao sistema com (Nt-1) nós
17	$1,81 \cdot 10^{-8}$
18	$1,58 \cdot 10^{-8}$
19	$1,39 \cdot 10^{-8}$
20	$1,23 \cdot 10^{-8}$

Portanto, nota-se que a partir do valor de “Nt” igual a 20, a precisão obtida pelo aumento do número de nós não seria tão vantajosa.

Valores para especificações como tempo de simulação e quantidade de nós nas malhas espacial e temporal podem ser visualizados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de tempo de simulação e quantidade de nós nas malhas espacial e temporal.

Tempo de simulação	7000 s
Total de pontos na malha espacial (N)	20
Total de pontos na malha temporal (N_t)	30

Observa-se que certos valores de N e N_t , os quais influenciam diretamente no tamanho de passo de espaço e de tempo, respectivamente, tornam o sistema instável e oscilatório. De modo que se evitou a utilização de tamanhos do passo de tempo maiores que o tamanho do passo de espaço.

4.2 Comparação entre Integradores Numéricos

As mesmas condições de simulação (tamanho do passo de tempo e espaço) foram estabelecidas para todos os integradores a fim de comparar os resultados obtidos. Coerentemente, as soluções obtidas numericamente são similares, portanto, foram estudados: o tempo dispendido e o número máximo de passos internos necessários. A Tabela 4.3 agrupa os resultados com relação ao tempo dispendido por cada integrador.

Tabela 4.3: Integradores numéricos utilizados e o tempo dispendido por cada um.

Integradores numéricos	Tempo dispendido (s)
Método BDF (LSODA)	11,40
Método de Adams implícito (VODE)	421,21
Método de Dormand-Prince de ordem 4(5) (DOPRI5)	319,83
Método de Dormand-Prince de ordem 8(5,3) (DOP853)	331,25

Nota-se que existem flutuações no tempo dispendido para cada integrador, no entanto, é possível observar que há diferenças expressivas para realizar comparações, de modo que pode-se concluir que o método BDF via *solver* LSODA é o que menos consome tempo computacional e o mais indicado para a resolução de sistemas rígidos, como o caso em estudo, devido também a sua estabilidade.

É interessante notar que todos os integradores usaram o número máximo de passos internos padrão equivalente a 500, com exceção do método de Adams implícito, onde foi necessário ajustar o valor para 3000 a fim de não gerar erros na simulação.

4.3 Comparação da Aproximação das Derivadas

As observações com relação às aproximações das derivadas de primeira e segunda ordem podem ser observadas na Tabela 4.4. Utilizou-se o método BDF para a integração,

visto que, como foi constatado no item anterior, é a técnica que consome menos tempo e obtém uma solução satisfatória.

Tabela 4.4: Aproximações utilizadas para as derivadas e o tempo dispendido por cada uma.

Aproximação	Tempo dispendido (s)
Derivada de primeira ordem – Fórmula das diferenças regressivas	11.40
Derivada de primeira ordem – Fórmula das diferenças centradas	10.75
Derivada de segunda ordem – Fórmula das diferenças finitas	11.40
Derivada de segunda ordem – Substituição de variável	12.01

Com relação à derivada segunda, não foi obtido diferenças expressivas para a solução na substituição de variável ou na aplicação da formula das diferenças centradas, de modo que não há motivos para o seu uso nesse sistema. Pode-se concluir também que tal aumento no tempo consumido na simulação deve-se a introdução de uma nova variável ao sistema.

Já a introdução da derivada com diferenças centradas consome menos tempo computacional. Acredita-se que esse resultado seja consequência do seu cálculo no último nó da malha espacial, o qual deve retornar o valor zero para respeitar a condição de contorno, simplificando a sua determinação para todas as equações na saída do reator e reduzindo o número de cálculos necessários.

Logo, verifica-se que o emprego da formula das diferenças centradas para a derivada de primeira ordem e sem substituição da derivada de segunda ordem é o mais recomendável. Por fim, percebe-se que a dispersão axial não pode ser desprezada (número de Peclet, $Pe_L > 100$) e, logo, a derivada de segunda ordem desempenha um papel fundamental na descrição do sistema.

4.4 Comparação com os Resultados da Literatura

Os resultados a seguir foram obtidos por meio do método que consumiu menos tempo computacional, ou seja, o método BDF com diferenças centradas para aproximação da derivada de primeira ordem. A Figura 4.1, mostra o perfil obtido para concentração de compostos organossulfurados em função do tempo ao final do reator. Nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, pode-se constatar os perfis de concentração ao longo do reator obtidos como resultados de simulação neste trabalho. A Figura 4.2 apresenta o perfil de concentração de sulfeto de hidrogênio na fase gasosa, enquanto as Figuras 4.3 e 4.4 mostram o perfil de

concentração na fase líquida para os compostos organossulfurados e o sulfeto de hidrogênio, respectivamente.

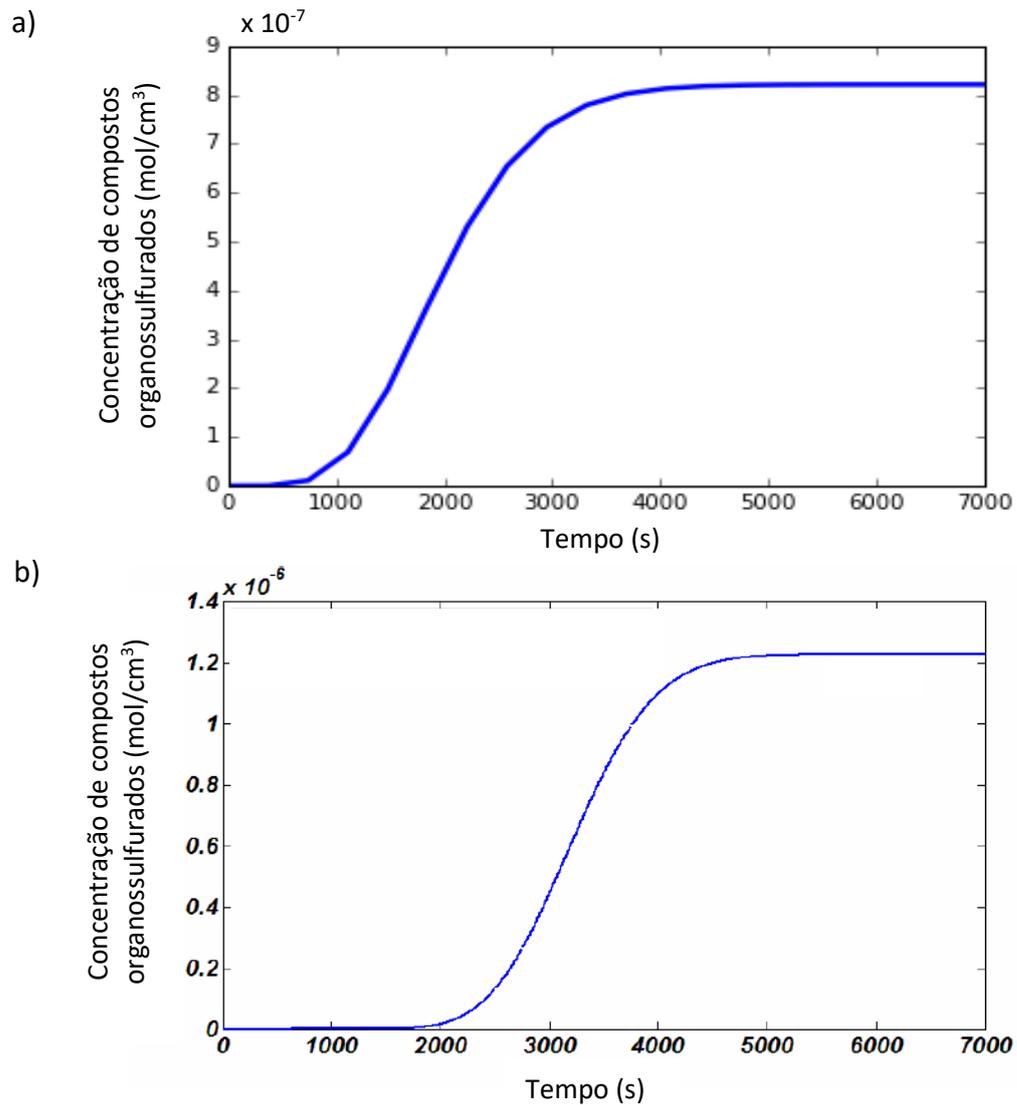


Figura 4.1: Concentração de compostos organossulfurados (CS) na fase líquida em função do tempo na saída do reator, sendo (a) os resultados obtidos neste trabalho e (b) os obtidos por Abbasi e Fatemi (2009).

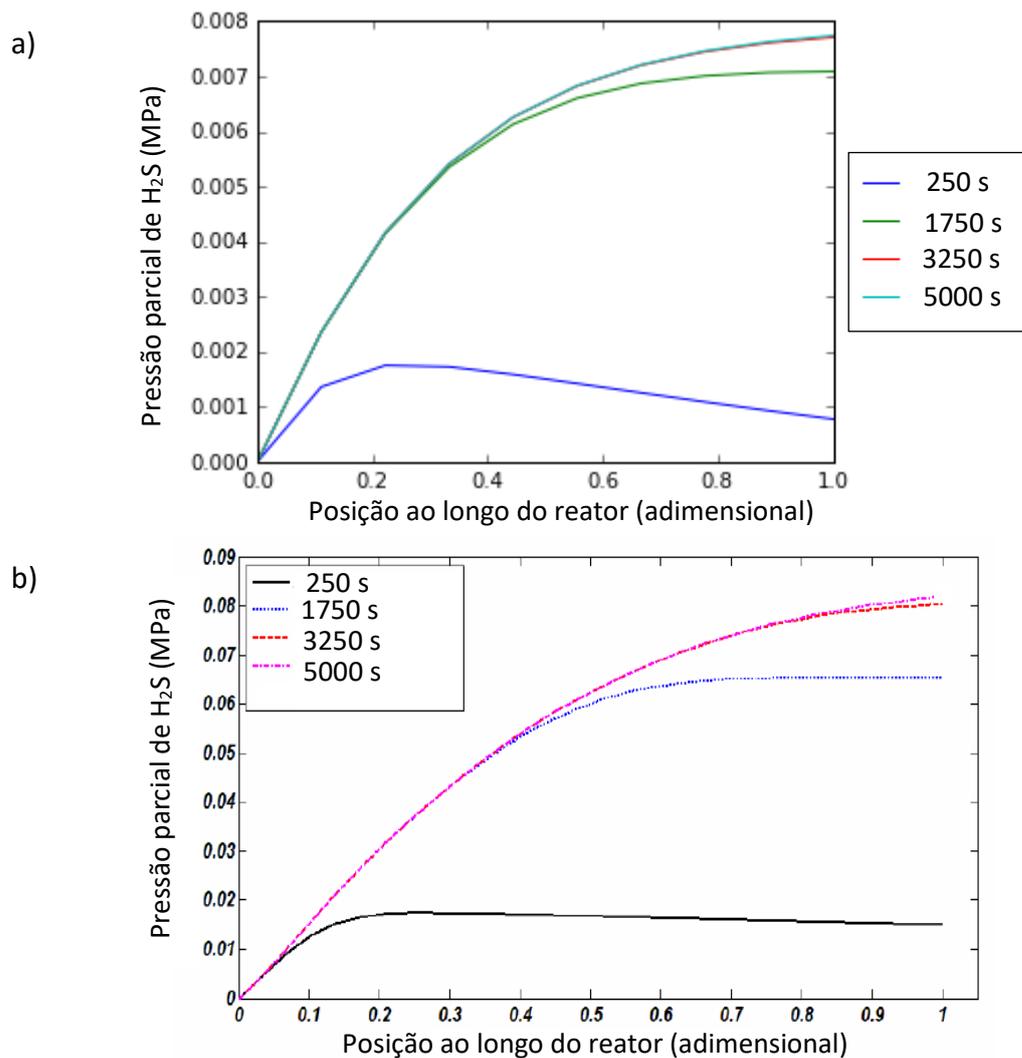


Figura 4.2: Concentração de sulfeto de hidrogênio na fase gasosa em função da posição para vários períodos de tempo, sendo (a) os resultados obtidos neste trabalho e (b) os obtidos por Abbasi e Fatemi (2009).

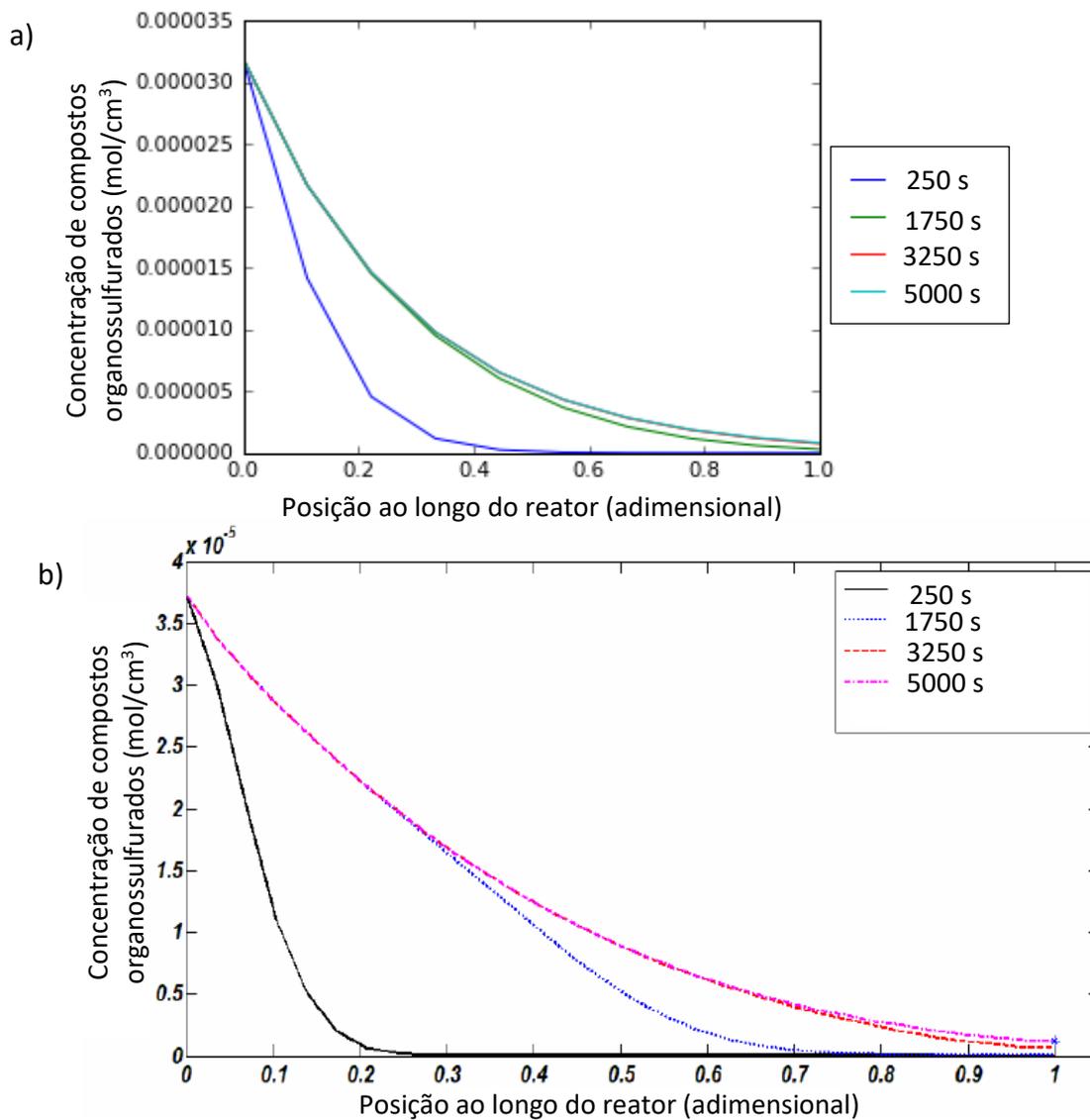


Figura 4.3: Concentração de compostos organossulfurados (CS) na fase líquida em função da posição para vários períodos de tempo, sendo (a) os resultados obtidos neste trabalho e (b) os obtidos por Abbasi e Fatemi (2009).

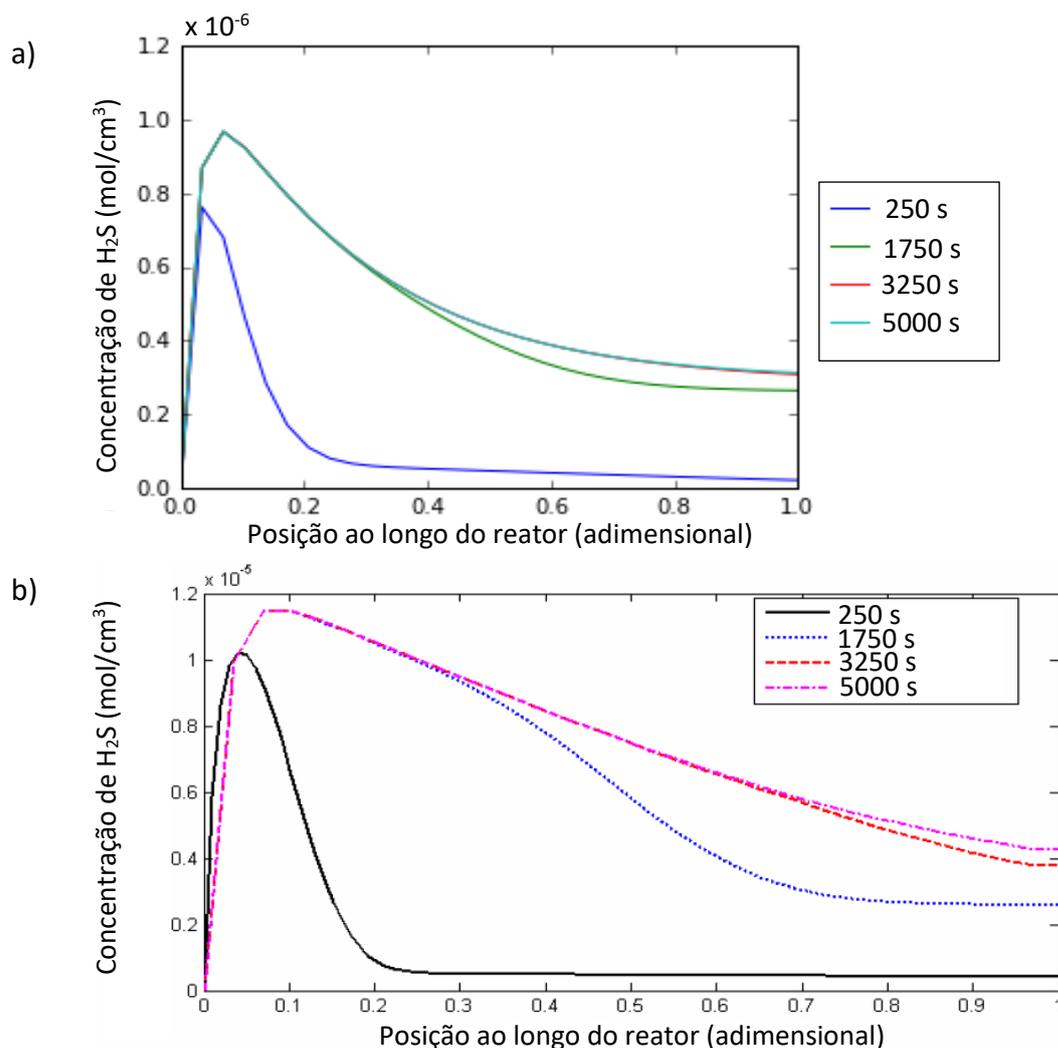


Figura 4.4: Concentração de sulfeto de hidrogênio na fase líquida em função da posição para vários períodos de tempo, sendo (a) os resultados obtidos neste trabalho e (b) os obtidos por Abbasi e Fatemi (2009).

Observa-se que o estado estacionário é atingido num tempo similar ao obtido por Abbasi e Fatemi (2009), conforme pode ser verificado na Figura 6, onde o valor de concentração de compostos organossulfurados se estabiliza em torno 5060 segundos.

Constata-se que o comportamento das curvas geradas apresenta boa concordância com o artigo-base, embora haja diferenças nos valores finais de concentração para cada componente. Acredita-se que tal discrepância seja resultante dos valores atribuídos para os parâmetros não fornecidos pelo artigo, mas que exercem grande influência sobre o comportamento do reator como a fração de vazios no leito e o *liquid holdup*.

Conforme esperado, a concentração total de enxofre é reduzida ao longo do reator, enquanto a pressão parcial de sulfeto de hidrogênio, cujo perfil é proveniente do balanço entre a taxa de reação e a transferência de massa entre as fases, atinge seu máximo na saída do reator. Como a formação de sulfeto de hidrogênio na superfície do catalisador e sua transferência da fase sólida para a líquida é mais rápida do que sua transferência de massa da fase líquida para a gasosa, observa-se altas concentrações dessa substância próxima ao início do reator na corrente de hidrocarbonetos. Tal comportamento é confirmado por outros autores para operações de HDS concorrente (Rodríguez e Ancheyta, 2004).

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O modelo implementado neste trabalho teve como propósito descrever o comportamento dinâmico do processo multivariável de um reator trifásico do tipo *Trickle-Bed* aplicado ao hidrotreatamento de correntes de petróleo sob condições isotérmicas. Sabe-se que a avaliação em condições dinâmicas é fundamental para a compreensão dos fenômenos de transferência de massa e energia envolvidos, bem como para a elaboração de estratégias de controle para situações como *start-ups* ou paradas no processo.

O sistema estudado é constituído de uma equação cinética não linear referente à reação de hidrodessulfurização acoplada a equações diferenciais parciais que representam o balanço de massa no volume de controle estudado para as fases gasosa, líquida e sólida. Ao longo das simulações, verificou-se que o sistema em questão é, de fato, rígido e, portanto, a maioria dos métodos explícitos de resolução mostraram-se inadequados devido a sua pequena região de estabilidade absoluta.

Constatou-se que o emprego do método das linhas para a discretização do espaço e a aplicação de um integrador numérico para a resolução do sistema de EDPs foi adequado para compreender o comportamento dos perfis de concentração das substâncias envolvidas, apesar dos valores obtidos no estado estacionário não terem sido correspondentes ao artigo utilizado como referência. Deve-se ressaltar que um dos principais motivos para essa discrepância é a atribuição de valores para parâmetros não fornecidos pelo artigo-base, mas que possuem grande relevância na caracterização do reator e, portanto, no seu comportamento dinâmico.

Em virtude dos resultados mencionados, verificou-se que, dentre os integradores numéricos analisados com o auxílio da linguagem *Python*, o método BDF (via *solver* LSODA) é o mais aconselhável para o caso em estudo, visto que a solução desejada é atingida num menor período de tempo e com boa estabilidade para diversas combinações de passo de tempo e espaço. Com relação à aproximação de derivadas por diferenças finitas, notou-se que a fórmula de diferenças centradas para derivadas de primeira ordem consome menos tempo computacional e representa também um erro de truncamento menor, na ordem do quadrado do tamanho de passo de espaço utilizado. Já a derivada segunda deve seguir a fórmula por diferenças finitas, pois a substituição por outra variável não é vantajosa. Salienta-se que, embora a economia de tempo possa parecer irrisória para esse caso, tais medidas fazem diferença no custo computacional, principalmente em um sistema mais complexo com maior número de reações e balanço de energia.

Em trabalhos futuros, seria interessante a implementação de outras estratégias de simulação como, por exemplo, Crank-Nicolson, a qual implicaria na discretização conjunta das duas dimensões do sistema, gerando uma malha espaço-temporal (segunda ordem no espaço e no tempo). A vantagem deste método está na sua estabilidade numérica, embora a sua implementação seja um pouco complicada para esse tipo de equações devido a não-linearidade dada pela equação cinética. Pode-se também complementar o modelo dinâmico ao adicionar o balanço de energia e outras reações que tomam parte no hidrotreatamento, tais como a hidrodessulfurização e a hidrodessnitrogenação.

6 Referências

Abbasi, R., & Fatemi, S., 2009. Mathematical Modeling of Gas Oil HDS and Optimization of Operational Conditions in Trickle Bed Reactor by Genetic, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 7.

Alvarez, A., & Ancheyta, J., 2012. Transient behavior of residual oil front-end hydrodemetallization in a trickle-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 197, 204–214. doi.org/10.1016/j.ces.2012.05.028

Atta, A., Roy, S., & Nigam, K. D. P., 2007. Prediction of pressure drop and liquid holdup in trickle bed reactor using relative permeability concept in CFD, 62, 5870–5879. doi.org/10.1016/j.ces.2007.06.008

Bartłomiejczyk, A., & Leszczynski, H., 2015. Method of lines for physiologically structured models with diffusion, 94, 140–148. doi.org/10.1016/j.apnum.2015.03.006

Bhaskar, M., Valavarasu, G., Sairam, B., Balaraman, K. S., & Balu, K., 2004. Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors sustaining hydrotreating reactions. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 43, n. 21, p. 6654-6669.

Brito, P., 2010. Métodos numéricos adaptativos para a resolução de modelos multidimensionais em engenharia química, Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade de Coimbra, Portugal.

Cheng Z., Fanga X., Zeng R., Han B., Huang L. and Yuan W., 2004, Deep removal of sulphur and aromatics from diesel through two-stage cocurrently and countercurrently operated fixed-bed reactors, *Chemical Engineering Science*, 59, 5465-5472.

Colnago, M., 2012. Estudo da Estabilidade do Método das Linhas Usando a Dinâmica de um Cabo Flexível, Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada e Computacional) - Pós-Graduação em Matemática Aplicada e Computacional da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP, Brasil.

Cotta, R. M., Wolf-maciel, M. R., & Filho, R. M., 2000. A cape of HDT industrial reactor for middle distillates, *Computers & Chemical Engineering*, 24, 1731-1735.

Dietz, A. Modelagem e 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.

Durante, D., Kilpiö, T., Suominen, P., Sifontes, V., Wärnå, J., Canu, P., & Salmi, T., 2014. Modeling and simulation of a small-scale trickle bed reactor for sugar hydrogenation. *Computers and Chemical Engineering*, 66, 22–35. doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.02.025

Filho, L. F. S., 2013. Avaliação e Modelagem da Absorção de H₂S do Gás Natural em Coluna de Leito Estagnado, Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

Furimsky, E., 1998. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Applied Catalysis A : General*, 171, p. 177-206.

Gallego, J. C. M., Maget, N. O., Hetreux, G., Gabas, N., & Cabassud, M., 2015. Towards the Modelling of a Heat - Exchanger Reactor by a Dynamic Approach, 93, 451–464. doi.org/10.1002/cjce.22119

Gonçalves, B. T. Modelagem, Simulação e Estimação de Parâmetros de um Reator de Hidrodessulfurização, 2015, Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Programa de Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

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

Jiménez, F., Kafarov, Kafarov, V., & Nunez, M., 2007. Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions, 134, 200–208. doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.080

Kady, F. Y. A. El, Whed, M. G. A. El, Shaban, S., & Naga, A. O. A. El, 2010. Hydrotreating of heavy gas oil using CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared by equilibrium deposition filtration. *Fuel*, 89(11), 3193–3206. doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.024

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

Krause, B. B. Simulação da Desativação de Catalisadores NiMo/Al₂O₃ em uma Unidade Industrial de Hidrotratamento, 2011, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

Kreyszig, E., *Advanced Engineering Mathematics*, John Wiley & Sons, Inc., 2010.

Leszczynski, H., & Matusik, M., 2016. Method of lines for parabolic functional differential equations on cylindrical domains, 67–82. doi.org/10.1007/s10092-015-0137-0

Mederos, S., & Ancheyta, J., 2007. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors : Cocurrent versus countercurrent operations, 332, 8–21. doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.028

Mederos, S., Ancheyta, J., & Chen, J., 2009. *Applied Catalysis A : General Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors*, 355, 1–19. doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.018

Mederos, F. S., Ancheyta, J., & Elizalde, I., 2012. *Applied Catalysis A : General Dynamic modeling and simulation of hydrotreating of gas oil obtained from heavy crude oil. Applied Catalysis A : General*, 425–426, 13–27. doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.034

Mederos, F. S., Rodríguez, M. A., Ancheyta, J., Arce, E., 2006. Dynamic Modeling and Simulation of Catalytic Hydrotreating Reactors. *Energy & Fuels*, 20, 936–945.

Mendoza, N. A. G., Dobrosz-gómez, I., & García, M. A. G., 2014. Modeling and simulation of an industrial falling film reactor using the method of lines with adaptive mesh. Study case : Industrial sulfonation of tridecylbenzene. *Computers and Chemical Engineering*, 68, 233–241. doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.05.023

Murali, C., Voolapalli, R. K., Ravichander, N., Gokak, D. T., & Choudary, N. V., 2007. Trickle bed reactor model to simulate the performance of commercial diesel hydrotreating unit, 86, 1176–1184. doi.org/10.1016/j.fuel.2006.09.019

Novaes, L. R., Salim, M. M., Secchi, A. R. Modelagem, Simulação e Estimação dos Parâmetros Cinéticos de um Processo de Hidrotratamento em uma Planta Piloto. XXI Congresso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química.

Rodríguez M. A., Ancheyta J., 2004, Modeling of Hydrodesulphurization (HDS), Hydrodenitrogenation (HDN), and the Hydrogenation of Aromatics (HDA) in a Vacuum Gas Oil Hydrotreater, *Energy & Fuels*, 18, 789-794.

Schwartz, J. G., Weger, E., & Dudokovic, M. P., 1976. Liquid Holdup and Dispersion in Trickle-Bed Reactors, 22(5), 953–956.

Smith, R. *Chemical Process Design and Integration*, McGraw Hill, Chichester, 2005.

Suleiman, M. B., Musa, H., Ismail, F., & Senu, N., 2013. A new variable step size block backward differentiation formula for solving stiff initial value problems, 90(11), 2391–2408.

Stanislaus, A., Marafi, A., & Rana, M. S., 2010. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. 153, 1–68. doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011

Toledo, E. C. V, Meyer, J. F., Filho, R. M., 2005. Modelagem Dinâmica de um Reator de Hidrotratamento, 3 Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, Brasil.

Apêndice A

Resolução do Modelo Dinâmico

Dados dimensionais sobre o reator

L = 66.5 # Comprimento do reator (cm)

D = 3.0 # Diâmetro do reator (cm)

Dados para a construção da malha espacial

Xo = 0.0 # Posição inicial (cm)

Z = L # Tamanho total do espaço estudado no eixo axial (cm)

N = 20 # Número de pontos a discretizar no espaço

X = np.linspace(Xo, Z, N) # Posição axial ao longo do reator (vetor espacial)

delta_Z = Z/(N - 1) # Tamanho do passo espacial (cm)

Resolução do Sistema (Aplicação do Método das Linhas)

def reactor_odeint(variables, t):

Pi = variables[0:2*(N)] # vetor de pressões parciais ao longo do leito

Cl = variables[2*(N):5*(N)] # vetor de concentrações da fase líquida ao longo do leito

Cs = variables[5*(N):8*(N)] # vetor de concentrações da fase sólida ao longo do leito

Definição de matrizes para o agrupamento dos parâmetros e variáveis:

H = np.ones(2)

H[0] = H_b

H[1] = H_d

kl_al = np.ones(2)

kl_al[0] = kl_al_b

kl_al[1] = kl_al_d

```
ks = np.ones(3)
```

```
ks[0] = ks_b
```

```
ks[1] = ks_d
```

```
ks[2] = ks_a
```

```
dPidt = np.empty((2*N,))
```

```
dClDt = np.empty((3*N,))
```

```
dCsdt = np.empty((3*N,))
```

```
r_HDS = np.empty((N,))
```

```
# Condição de contorno no início da malha espacial
```

```
dPidt[0] = 0.0
```

```
dPidt[N]=0.0
```

```
dClDt[0] = 0.0
```

```
dClDt[N] = 0.0
```

```
dClDt[2*N] = 0.0
```

```
dCsdt[0] = 0.0
```

```
dCsdt[N] = 0.0
```

```
dCsdt[2*N] = 0.0
```

```
# Calculo dos nós internos da malha
```

```
for j in range(0, Nc):
```

```
for k in range(1, N):
```

```
# Expressão para a taxa de reação (HDS):
```

```
r_HDS[k]=K_HDS*((abs(Cs[(N)*2+k])**m1)*(abs(Cs[(N)*0+k])**m2))/(abs(1+K_d_ads*Cs[(N)*1+k])**2)
```

Equações aplicadas para o gás hidrogênio (Espécie B)

if j == 0 and k <= N-2:

$$dPidt[(N)^{j+k}] = ((-u_g/(R*T_g))^*((Pi[(N)^{j+k}]-Pi[(N)^{j+k-1}])/delta_Z)-kl_al[j]*((Pi[(N)^{j+k}]/H[j])-Cl[(N)^{j+k}])/(e_g/(R*T_g)))$$

$$dClDt[(N)^{j+k}] = (-u_l*((Cl[(N)^{j+k}]-Cl[(N)^{j+k-1}])/delta_Z)+e_l*Da*((Cl[(N)^{j+k+1}]-2*Cl[(N)^{j+k}]+Cl[(N)^{j+k-1}])/(delta_Z**2))+kl_al[j]*((Pi[(N)^{j+k}]/H[j])-Cl[(N)^{j+k}])-ks[j]*a_s*(Cl[(N)^{j+k}]-Cs[(N)^{j+k}])/(e_l)$$

$$dCsdt[(N)^{j+k}] = (ks[j]*a_s*(Cl[(N)^{j+k}]-Cs[(N)^{j+k}])-mp*Z_HDS*n_HDS*r_HDS[k]/(v_pore*(1-e_p))$$

if j == 0 and k == N-1

$$dPidt[(N)^{j+k}] = ((-u_g/(R*T_g))^*((Pi[(N)^{j+k}]-Pi[(N)^{j+k-1}])/delta_Z)-kl_al[j]*((Pi[(N)^{j+k}]/H[j])-Cl[(N)^{j+k}])/(e_g/(R*T_g)))$$

$$dClDt[(N)^{j+k}] = (-u_l*((Cl[(N)^{j+k}]-Cl[(N)^{j+k-1}])/delta_Z)+e_l*Da*((-Cl[(N)^{j+k}]+Cl[(N)^{j+k-1}])/(delta_Z**2))+kl_al[j]*((Pi[(N)^{j+k}]/H[j])-Cl[(N)^{j+k}])-ks[j]*a_s*(Cl[(N)^{j+k}]-Cs[(N)^{j+k}])/(e_l)$$

$$dCsdt[(N)^{j+k}] = (ks[j]*a_s*(Cl[(N)^{j+k}]-Cs[(N)^{j+k}])-mp*Z_HDS*n_HDS*r_HDS[k]/(v_pore*(1-e_p))$$

Equações aplicadas para o sulfeto de hidrogênio (Espécie D)

if j == 1 and k <= N-2:

$$dPidt[(N)^{j+k}] = ((-u_g/(R*T_g))^*((Pi[(N)^{j+k}]-Pi[(N)^{j+k-1}])/delta_Z)-kl_al[j]*((Pi[(N)^{j+k}]/H[j])-Cl[(N)^{j+k}])/(e_g/(R*T_g)))$$

$$dClDt[(N)^{j+k}] = (-u_l*((Cl[(N)^{j+k}]-Cl[(N)^{j+k-1}])/delta_Z)+e_l*Da*((Cl[(N)^{j+k+1}]-2*Cl[(N)^{j+k}]+Cl[(N)^{j+k-1}])/(delta_Z**2))+kl_al[j]*((Pi[(N)^{j+k}]/H[j])-Cl[(N)^{j+k}])-ks[j]*a_s*(Cl[(N)^{j+k}]-Cs[(N)^{j+k}])/(e_l)$$

$$dCsdt[(N)^{j+k}] = (ks[j]*a_s*(Cl[(N)^{j+k}]-Cs[(N)^{j+k}])+mp*Z_HDS*n_HDS*r_HDS[k]/(v_pore*(1-e_p))$$

if j == 1 and k == N-1:

$$dPidt[(N)^{j+k}] = ((-u_g/(R*T_g))^*((Pi[(N)^{j+k}]-Pi[(N)^{j+k-1}])/delta_Z)-kl_al[j]*((Pi[(N)^{j+k}]/H[j])-Cl[(N)^{j+k}])/(e_g/(R*T_g)))$$

$$dClDt[(N)^{j+k}] = (-u_l*((Cl[(N)^{j+k}]-Cl[(N)^{j+k-1}])/delta_Z)+e_l*Da*((-Cl[(N)^{j+k}]+Cl[(N)^{j+k-1}])/(delta_Z**2))+kl_al[j]*((Pi[(N)^{j+k}]/H[j])-Cl[(N)^{j+k}])-ks[j]*a_s*(Cl[(N)^{j+k}]-Cs[(N)^{j+k}])/(e_l)$$

$$dCsdt[(N)^{j+k}] = (ks[j]*a_s*(Cl[(N)^{j+k}]-Cs[(N)^{j+k}])+mp*Z_HDS*n_HDS*r_HDS[k]/(v_pore*(1-e_p))$$

Equações aplicadas para os compostos sulfurados (Espécie A)

if j == 2 and k <= N-2:

$$dClDt[(N)^*j+k] = (-u_l*((Cl[(N)^*j+k]-Cl[(N)^*j+k-1])/delta_Z)+e_l*Da*((Cl[(N)^*j+k+1]-2*Cl[(N)^*j+k]+Cl[(N)^*j+k-1])/(delta_Z**2))-ks[j]*a_s*(Cl[(N)^*j+k]-Cs[(N)^*j+k]))/(e_l)$$

$$dCsdt[(N)^*j+k] = (ks[j]*a_s*(Cl[(N)^*j+k]-Cs[(N)^*j+k])-mp*Z_HDS*n_HDS*r_HDS[k])/(v_pore*(1-e_p))$$

if j == 2 and k == N-1:

$$dClDt[(N)^*j+k] = (-u_l*((Cl[(N)^*j+k]-Cl[(N)^*j+k-1])/delta_Z)+e_l*Da*((-Cl[(N)^*j+k]+Cl[(N)^*j+k-1])/(delta_Z**2))-ks[j]*a_s*(Cl[(N)^*j+k]-Cs[(N)^*j+k]))/(e_l)$$

$$dCsdt[(N)^*j+k] = (ks[j]*a_s*(Cl[(N)^*j+k]-Cs[(N)^*j+k])-mp*Z_HDS*n_HDS*r_HDS[k])/(v_pore*(1-e_p))$$

dCdt = np.concatenate((dPidt, dClDt, dCsdt),0)

return dCdt

Construção do vetor de condições iniciais para o sistema:

Initial_conditions = np.zeros(8*N)

Pio = Initial_conditions[0:2*(N)] # vetor de pressões parciais ao longo do leito no tempo inicial

Clo = Initial_conditions[2*(N):5*(N)] # vetor de concentrações na fase líquida ao longo do leito no tempo inicial

Cso = Initial_conditions[5*(N):8*(N)] # vetor de concentrações na fase sólida ao longo do leito no tempo inicial

Condições iniciais para os gás hidrogênio (Espécie B)

Pio[0] = Pg_bo

Clo[0] = Cl_bo

Cso[0] = Cs_bo

Condições iniciais para o sulfeto de hidrogênio (Espécie D)

Pio[N] = Pg_do

Clo[N] = Cl_do

Cso[N] = Cs_do

Condições iniciais para os compostos sulfurados (Espécie A)

Clo[2*N] = Cl_ao

Cso[2*N] = Cs_ao

t0 = 0.0 # Tempo inicial de simulação (s)

tf = 7000 # Tempo final de simulação (s)

Nt = 30 # Número de pontos a discretizar no tempo

t = np.linspace(t0, tf, Nt) # Posição temporal ao longo do reator (vetor temporal)

delta_t = (tf-t0)/(Nt - 1) # Tamanho do passo temporal (s)

Resolução do sistema de EDOs via integrador adotado

y, info = odeint(reactor_odeint, Initial_conditions, t, full_output=True)