

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE
HIDROTRATAMENTO DE DIESEL

ANTONIO TAVERNARD PEREIRA NETO

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

2013

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE HIDROTRATAMENTO DE DIESEL

ANTONIO TAVERNARD PEREIRA NETO



Tese apresentada à
Universidade Federal de
Campina Grande como parte
dos requisitos exigidos para
a obtenção do título de
Doutor em Engenharia
Química



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

P436m Pereira Neto, Antônio Tavernard.
Modelagem e simulação de reatores de hidrotreatmento de diesel /
Antônio Tavernard Pereira Neto. – 2013.
179 f. : il. Color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof. Dr. José Jâilson Nicácio Alves, Prof. Dr. Antônio
Carlos Brandão".
Referências.

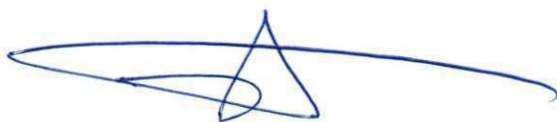
1. Modelagem. 2. Hidrotatamento. 3. HDT. 4. Diesel. I. Alves, José
Jâilson Nicácio. II. Brandão, Antônio Carlos. III. Título.

CDU 66.011 (043)

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE
HIDROTRATAMENTO DE DIESEL

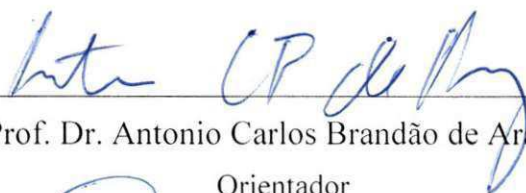
Antonio Tavernard Pereira Neto

Banca Examinadora



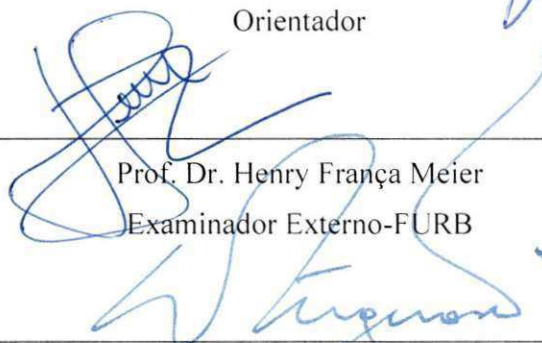
Prof. Dr. José Jaílson Nicácio Alves

Orientador



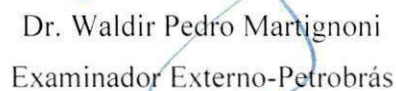
Prof. Dr. Antonio Carlos Brandão de Araújo

Orientador



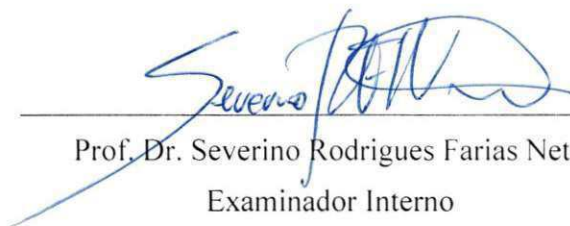
Prof. Dr. Henry França Meier

Examinador Externo-FURB



Dr. Waldir Pedro Martignoni

Examinador Externo-Petrobrás



Prof. Dr. Severino Rodrigues Farias Neto

Examinador Interno



Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos

Examinador Interno

AGRADECIMENTOS

À Petrobras pelo enorme incentivo dado à pesquisa.

À UFCG pelo incentivo à pesquisa.

À minha esposa Janiely Tavernard pela dedicação, amor e compreensão.

À José Jaílson Nicácio Alves pela compreensão, apoio, incentivo e orientação que sempre me concedeu e que me permitiu desenvolver este trabalho.

Aos coordenadores do DEQ por permitirem a dedicação do meu tempo no desenvolvimento do doutorado sempre que foi necessário.

Aos Professores Romildo e Brandão pelo apoio e incentivo.

Aos amigos, Sidnei, Heleno e Nilton pela amizade e companheirismo.

Resumo da Tese apresentada ao UAEQ/UFCG como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química (D.Sc.)

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE HIDROTRATAMENTO DE DIESEL

Antonio Tavernard Pereira Neto

Setembro/2013

Orientadores: José Jaílson Nicácio Alves

Antônio Carlos Brandão

Programa: Engenharia Química

O objetivo deste trabalho foi desenvolver modelos matemáticos para a previsão do comportamento de reatores de hidrotratamento (HDT) de diesel. Este estudo busca modelar a transferência de massa entre as fases gás-líquido e líquido-sólido bem como toda a cinética reacional envolvida, buscando um modelo numérico representativo do reator de HDT. Um total de 4 modelos foram formulados, o primeiro usou dados de planta piloto para a validação e serviu para a análise geral da metodologia usada. No segundo modelo foi melhorado a representação da cinética reacional, mantendo os demais parâmetros; No terceiro modelo foi novamente alterada a cinética reacional buscando melhor integração com o software PROII™ e, finalmente o quarto modelo foi desenvolvido em fluidodinâmica computacional (CFD) com cinética reacional simplificada. Todos apresentaram resultados satisfatórios e a validação foi alcançada a partir de dados experimentais e dados de planta de processo. Pôde-se confirmar a validade dos modelos por meio da boa aderência entre os dados experimentais e os perfis calculados. Os dados usados na validação foram o teor de enxofre residual, temperatura, pressão e concentração de H₂S. E finalmente o resultado do trabalho tem duas aplicações distintas: a primeira visa a aplicação em controle e otimização do reator e da planta de HDT pela criação da operação unitária de HDT dentro do PROII™; enquanto busca melhoria de projeto de reatores através do modelo desenvolvido em CFD.

Abstract of Dissertation presented to DEQ/UFCG as a partial fulfillment of the requirements for the degree of PhD of Science (D.Sc.)

MODELING AND SIMULATION OF DIESEL HYDROTREATING REACTORS

Antonio Tavernard Pereira Neto

September/2013

Advisors: José Jaílson Nicácio Alves
Antônio Carlos Brandão

Department: Engenharia Química

The aim of this study was to develop mathematical models for predicting the behavior of hydrotreating reactors (HDT) of diesel. Their study aims to model the mass transfer between phases gas-liquid and liquid-solid as well as all the reaction kinetics involved, seeking a numerical model representing the HDT reactor. A total of four models were created, the first pilot plant data used for validation and he served for the general analysis of the methodology used. In the second model was improved reaction kinetics, keeping the other parameters, the third model was again changed to kinetic reaction seeking better integration with software PROII™ and finally the fourth model was developed for computational fluid dynamics (CFD) with simplified reaction kinetics. All showed satisfactory results and validation was achieved from experimental data and data from process plant. We could confirm the validation of the models through the good adhesion between the experimental data and calculated profiles. The data were used to validate the residual sulfur content, temperature, pressure and concentration of H₂S. And finally the result of the work may have two distinct applications, the first application aims at controlling and optimization reactor and plant HDT through the creation of unit operation within the PROII™, while the second seeks improvement of reactor design through the model developed in CFD.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	<i>A unidade de Hidrotratamento - HDT</i>	1
1.2	<i>Motivação e Contribuição</i>	3
1.3	<i>Organização da Tese</i>	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	<i>Introdução</i>	5
2.2	<i>O Hidrotratamento</i>	5
2.2.1	Trabalhos CFD desenvolvidos para reatores gás-líquido "trickle bed"	14
3	CONCEITOS FUNDAMENTAIS	19
3.1	<i>Introdução</i>	19
3.2	<i>O Processo de Hidrotratamento</i>	19
3.3	<i>Reações de HDT</i>	26
3.3.1	HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS (HO)	27
3.3.2	HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS)	27
3.3.3	HIDRODESNITROGENAÇÃO (HDN)	29
3.3.4	HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS (HDA)	30
3.3.5	HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO)	31
3.3.6	HIDROCRAQUEAMENTO (HCC)	32
3.3.7	HIDRODESMETALIZAÇÃO (HDM)	34
3.4	<i>O Reator de HDT de Diesel</i>	35
4	MODELAGEM DO REATOR	37
4.1	<i>Introdução</i>	37
4.2	<i>Modelagem Matemática</i>	37
4.2.1	MODELO 1	38
4.2.2	MODELO 2	41
4.2.3	MODELO 3	50
4.2.4	MODELO 4	61
4.2.5	DESATIVAÇÃO CATALÍTICA	66
4.2.6	MODELAGEM DA ZONA DE QUENCH	68
4.2.7	CONDIÇÕES DE CONTORNO	70
4.2.8	PROPRIEDADES FÍSICAS E PARÂMETROS DO MODELO	77
4.2.9	MATERIAIS E MÉTODOS	81
4.2.10	METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO DOS MODELOS	82
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1	<i>Modelo 1</i>	87
5.1.1	Efeito da razão de alimentação gás/óleo	93
5.1.2	Efeito da Pressão	95
5.1.3	Efeito da temperatura	96
5.2	<i>Modelo 2</i>	97
5.2.1	Estudo Estatístico	105
5.3	<i>Modelo 3</i>	113
5.3.1	Estudo Estatístico	118
5.4	<i>Modelo 4</i>	125

5.4.1	ANÁLISE DE CONVERGÊNCIA DO MODELO	125
5.4.2	MALHA	128
5.5	COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS	136
6	CONCLUSÕES	139
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141
8	APÊNDICE I MODELO NUMÉRICO DESENVOLVIDO	148
9	ANEXO I Dados coletados da planta industrial	159

Lista de Figuras

Figura 1: Limites máximos para o diesel automotivo	2
Figura 2 Esquema de refino de petróleo.	5
Figura 3 fluxograma típico da seção de reação de uma unidade de hidrotratamento - HDT	24
Figura 4 Diferentes tipos de reatores "trickle bed" usados na indústria	25
Figura 5 Conversão das reações em função da severidade do processo.	26
Figura 6: Exemplo de reações de hidrogenação de olefinas.	27
Figura 7: Exemplo de reações de hidrodessulfurização.	28
Figura 8: mecanismos de HDS do tiofeno.	29
Figura 9: Exemplo de reações de hidrodessnitrogenação (HDN).	30
Figura 10: Relação entre o teor de aromáticos e o número de cetano do diesel	31
Figura 11: Exemplos de Reações de HDA.	31
Figura 12: Exemplos de reações de HDO.	32
Figura 13: Exemplos de Reações de hidrocraqueamento.	33
Figura 14: Representação de espécies metálicas presentes em frações pesadas do petróleo.	34
Figura 15: Esquema típico de um reator de HDT de Diesel.	36
Figura 16 Atividade catalítica versus tempo de campanha.....	67
Figura 17 Atividade catalítica versus período de 30 dias	68
Figura 18 Representação do sistema reacional utilizado.	69
Figura 19 Esquema do reator simulado – modelo 1	72
Figura 20 Esquema do reator simulado – modelo 2	73
Figura 21 Esquema do reator simulado – modelo 3	74
Figura 22 Esquema do reator simulado – modelo 4	75
Figura 23 Metodologia de resolução – modelo 1.....	83
Figura 24 Metodologia de resolução – modelo 2.....	83
Figura 25 Metodologia de resolução – modelo 3.....	84
Figura 26 Metodologia de resolução – modelo 4.	84
Figura 27 Concentração enxofre ao longo do reator.....	88
Figura 28 Perfil de Concentração de H ₂ e Pressão parcial em função da posição.....	89
Figura 29 Perfil de Concentração de H ₂ S e Pressão parcial em função da posição.....	89
Figura 30 Taxas de reação e transferência de massa da fase líquida para o H ₂ S.....	90
Figura 31 Taxas reação de transferência de massa da fase líquida para o H ₂	91
Figura 32 Taxa global transferência de massa da fase líquida.....	92
Figura 33 Vazão mássica das fases líquida e gasosa	92
Figura 34 Vazão mássica total no interior do reator	93

Figura 35 Efeito da razão gás/óleo na dessulfurização	93
Figura 36 Teor de enxofre e concentração de H ₂ S ao longo do reator	94
Figura 37 Efeito da pressão sobre a dessulfurização	95
Figura 38 Influência da temperatura na hidrodessulfurização	96
Figura 39 Teor de enxofre e perda de carga através do reator.....	97
Figura 40 Perfil de temperatura ao longo do reator	98
Figura 41 Taxas de reação e transferência de massa da fase líquida para o H ₂ S.....	99
Figura 42 Taxas de reação e transferência de massa da fase líquida para o H ₂	100
Figura 43 Balaço global de massa para a fase líquida	101
Figura 44 Perfil de Concentração e Pressão parcial do H ₂ em função da posição.....	102
Figura 45 Perfil de Concentração de H ₂ S e Pressão parcial em função da posição.....	102
Figura 46 Vazão mássica das fases líquida e gasosa	103
Figura 47 Vazão mássica total no interior do reator	103
Figura 48 Concentração dos componentes ao longo do reator	104
Figura 49 Concentração e pressão dos componentes ao longo do reator	105
Figura 50 Teor de enxofre na carga em função do tempo de campanha	107
Figura 51 Temperatura da carga em função do tempo de campanha	108
Figura 52 Teor de enxofre no produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação	109
Figura 53 Teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação	109
Figura 54 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação	110
Figura 55 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação	110
Figura 56 Análise estatística da teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação	111
Figura 57 Análise estatística da teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação	112
Figura 58 Análise estatística da temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação	112
Figura 59 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação	113
Figura 60 Modelo HDT implementado no PROII™	114
Figura 61 Concentração dos componentes reais ao longo do reator'	115
Figura 62 Teor de enxofre total ao longo do reator	116
Figura 63 Perfil de temperatura ao longo do reator	117
Figura 64 Perfil de pressão ao longo do reator	118

Figura 65 Teor de enxofre no produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação	120
Figura 66 Teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação	121
Figura 67 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação	121
Figura 68 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação	121
Figura 69 Análise estatística da teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação	122
Figura 70 Análise estatística da teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação	123
Figura 71 Análise estatística da temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação	124
Figura 72 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação	124
Figura 73 Resíduos de massa e momento em função do número de iteração.....	126
Figura 74 Resíduos da fração volumétrica do líquido e do gás em função do número de iteração	126
Figura 75 Resíduos de fração mássica dos componentes em função do número de iteração	127
Figura 76 Resíduos de fração mássica dos componentes em função do número de iteração	127
Figura 77 Resíduos de Entalpia da fase líquida e gás em função do número de iteração	128
Figura 78 Malha bidimensional para o 1º leito catalítico	129
Figura 79 Teor de enxofre ao longo do reator	130
Figura 80 Pressão parcial de H ₂ S ao longo do reator.....	131
Figura 81 Pressão parcial de H ₂ ao longo do reator	132
Figura 82 Campo de temperatura ao longo do reator	133
Figura 83 Planos de corte.....	134
Figura 84 Teor de enxofre ao longo do reator para diferentes posições radiais	135
Figura 85 Temperatura ao longo do reator para diferentes posições radiais	135
Figura 86 Comparação entre os modelos para o teor de enxofre ao longo do reator	137
Figura 87 Comparação entre os modelos para a temperatura ao longo do reator.....	138

Lista de Tabelas

Tabela 1 Magnitude relativa das resistências ao transporte de massa .	11
Tabela 2 Condições simuladas nos diferentes artigos.....	18
Tabela 3 Faixa típica de operação para o hidrorrefino,	20
Tabela 4 As reações de HDT e seus efeitos sobre os derivados	22
Tabela 5 Dados cinéticos das reações de hidrotratamento.....	47
Tabela 6 Coeficientes estequiométricos do modelo reacional.....	49
Tabela 7 Constante cinéticas do modelo de rede reacional	54
Tabela 8 Curva de destilação ASTM D-86.....	55
Tabela 9 Dados gerados pelo simulador PRO/II®	56
Tabela 10 Dados de composição.....	57
Tabela 11 Distribuição dos <i>lumps</i> de enxofre dentro dos <i>lumps</i> do simulador PRO/II™	59
Tabela 12 Distribuição dos <i>lumps</i> sem enxofre com os <i>lumps</i> do simulador PRO/II™	60
Tabela 13 Evolução dos modelos	65
Tabela 14 Parâmetros de desativação ajustados	66
Tabela 15 Condições de contorno – modelo 1.....	72
Tabela 16 Condições de contorno – modelo 2.....	73
Tabela 17 Condições de contorno – modelo 3.....	74
Tabela 18 Condições de contorno – modelo 4.....	75
Tabela 19 Especificações do Reator – Modelo 1.....	76
Tabela 20 Especificações do Reator – Modelo 2.....	76
Tabela 21 Especificações do Reator – Modelo 3.....	76
Tabela 22 Especificações do Reator – Modelo 4.....	76
Tabela 23 Especificações técnicas do servido	81
Tabela 24 Especificações do Reator e condições iniciais.....	87
Tabela 25 Condições de contorno – modelo 4.....	105
Tabela 26 Especificações do Reator – Modelo 3.....	107
Tabela 27 Condições de contorno – modelo 4.....	118
Tabela 28 Especificações do Reator – Modelo 3.....	119
Tabela 29 Teor de enxofre na carga da U-01, primeira campanha	159
Tabela 30 Teor de enxofre no produto da U-01, primeira campanha	160
Tabela 31 Temperatura de entrada dos reatores na unidade da U-01, primeira campanha	161
Tabela 32 Temperatura de saída dos reatores na unidade da U-01, primeira campanha	162

Nomenclatura

Letras Latinas

a	<i>Área específica</i>	[m]
D	<i>Diâmetro do leito</i>	[m]
C _p	<i>Capacidade calorífica</i>	[J/mol/K]
k	<i>Coefficiente de transferência de massa da interface para o líquidos, com base na concentração</i>	[m _L ³ /m _r ² s]
d _{15,6}	<i>Densidade da água a 15.6°C</i>	Kg/m ³
D _i	<i>Difusividade do componente i no óleo</i>	m ² /s
d _p	<i>Diâmetro de partícula</i>	[m]
E	<i>Constante de Ergun</i>	[-]
F	<i>Fluxo molar</i>	[mol/s]
f _p	<i>Fator de fricção</i>	[-]
G	<i>Fluxo mássico superficial</i>	Kg/m _r ² s
g	<i>gravidade</i>	[m/s ²]
H _i	<i>Constante de Henry</i>	[]
k ₀	<i>Constante de arrehenius</i>	[s ⁻¹]
k _{app}	<i>Constante de velocidade aparente</i>	[s ⁻¹]
k _{in}	<i>Constante de velocidade intrínseca</i>	[mol/m _r ³ s]
L	<i>Comprimento do reator</i>	[m]
LHSV	<i>Velocidade espacial</i>	[s ⁻¹]
P	<i>Pressão</i>	[MPa]
r	<i>Raio do reator</i>	[m]
Re	<i>Número de Reynolds</i>	[-]
u	<i>Velocidade Superficial</i>	[m/s]
C	<i>Concentração molar</i>	[mol/m ³]
k	<i>Constante de velocidade</i>	[s ⁻¹]
PM _i	<i>Massa molar</i>	[g/mol]
w _i	<i>Fração mássica</i>	[-]
V _c	<i>Volume de catalisador ativo</i>	[m _{cat} ³]
V _i	<i>Volume de partículas inertes</i>	[m _{ini} ³]
T	<i>Temperatura do reator</i>	[K]

a_s	<i>Área superficial específica do leito</i>	$[m_{cat}^2/m_r^3]$
A	<i>Parâmetros da correlação de Satterfield (1975)</i>	[-]
B	<i>Parâmetros da correlação de Satterfield (1975)</i>	[-]
E_A	<i>Energia de ativação</i>	$[J/mol\ K]$
SG	<i>Gravidade específica</i>	[-]
TB	<i>Ponto normal de bolha</i>	$[^{\circ}C]$
x_i	<i>Fração molar da fase líquida</i>	[-]

Letras gregas

α		[-]
β		[-]
ν_i	<i>Coefficiente estequiométrico</i>	[-]
ν	<i>Volume molar</i>	$[m^3/s]$
ρ	<i>densidade</i>	$[kg/m^3]$
λ_i	<i>Solubilidade do componente i no óleo</i>	$[NI/kg_{oleo}MPa]$
μ	<i>viscosidade</i>	$[mPa\ s]$
ν_c	<i>Volume molar crítico</i>	$[cm^3/mol]$
η	<i>Fator de efetividade do catalisador</i>	[-]
ξ	<i>Razão do leito catalítico diluído pelas partículas inertes</i>	[-]
ε	<i>Parâmetro do modelo k-ε</i>	[-]
Ω	<i>Área da seção transversal do reator</i>	$[m]$
ϕ	<i>Porosidade do leito catalítico</i>	

Superescritos

L	<i>Fase líquida</i>
G	<i>Fase gasosa</i>
S	<i>Fase líquida na superfície do catalisador</i>

Subscritos

L	<i>Líquido</i>
G	<i>Gás</i>
i	<i>Componente</i>
b	<i>Leito catalítico</i>

SIGLAS

A	<i>Aromáticos</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BPH	<i>bifenil</i>
BT	<i>Benzotiofeno</i>
CFD	<i>Fluidodinâmica Computacional</i>
CHB	<i>ciclohexilbenzeno</i>
DBT	<i>diBenzotiofeno</i>
DHBT	<i>diHidrobenzotiofeno</i>
DL	<i>diesel leve</i>
DMBPH	<i>4-6-dimetilbifenil</i>
DMBT	<i>4-6-dimetil-benzotiofeno</i>
DMCHB	<i>4-6-dimetilciclohexilbenzeno</i>
DMDBT	<i>4-6-dimetildibenzotiofeno</i>
DP	<i>diesel pesado</i>
EB	<i>Etilbenzeno</i>
FCC	<i>Fluid catalytic cracking</i>
GLP	<i>gás liquefeito de petróleo</i>
HCC	<i>Hidrocraqueamento</i>
HDA	<i>Hidrodesaromatização</i>
HDM	<i>Hidrodesmetalização</i>
HDN	<i>Hidrodesnitrogenação</i>
HDO	<i>hidrodesoxigenação</i>
HDR	<i>Hidrorrefino</i>
HDS	<i>Hidrodessulfurização</i>
HDT	<i>Hidrotratamento</i>
HO	<i>hidrogenação de olefinas</i>

JFTOT	<i>Jet Fuel Thermal Oxidation Test</i>
LCO	<i>Light Cycle Oil</i>
LHSV	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i>
N	<i>Naftênicos</i>
P	<i>Parafinas</i>
WHSV	<i>Weight Hourly Space Velocity</i>

1 INTRODUÇÃO

O principal desafio do refino de petróleo no Brasil é atender a crescente demanda e adequar o parque de refino às exigências ambientais relacionadas à qualidade dos combustíveis. Entre os diversos derivados produzidos nas refinarias brasileiras, o óleo diesel é o produto que vem exigindo os maiores investimentos, tanto para aumento da produção quanto para adequação da sua qualidade às novas especificações. O foco desta tese recai sobre a unidade de hidrotreatamento, também chamados de HDT, usada para a remoção de enxofre, nitrogênio, metais pesados, e saturação de duplas ligações das moléculas olefinicas e aromáticas, adequando o produto às normas ambientais vigentes.

1.1 A unidade de Hidrotreatamento - HDT

Desenvolvido para a remoção de impurezas de qualquer fração do petróleo, o hidrotreatamento tem importância do ponto de vista ambiental ao remover o enxofre dos combustíveis, contribuindo de forma definitiva para a redução das emissões dos óxidos de enxofre. O controle da emissão destes óxidos – os chamados SO_x , compostos principalmente de SO_2 e SO_3 – foi o grande motivador da evolução das especificações de qualidade dos combustíveis automotivos BONFÁ (2011).

Face à grande utilização do óleo diesel em sua matriz energética, os países europeus foram os pioneiros no movimento de aumento na qualidade do derivado, ao limitar o teor de enxofre em 2.000 ppm em massa (0,2%) no ano de 1994. Além da restrição ao enxofre, a medida também impôs o valor mínimo para o índice de cetano, parâmetro indicador da qualidade da combustão, que por sua vez influi na emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono (CO).

Rapidamente, os países europeus adotaram especificações cada vez mais restritivas, chegando à determinação de que, a partir de 2009, todo o óleo diesel comercializado na União Europeia teria teor de enxofre igual ou inferior a 10 ppm BONFÁ (2011). Semelhante movimento ocorreu no mercado norte-americano com a regulação a partir dos critérios da ASTM *International*, culminando com a definição, em 2006, pelo limite máximo de 15 ppm de enxofre no óleo diesel automotivo.

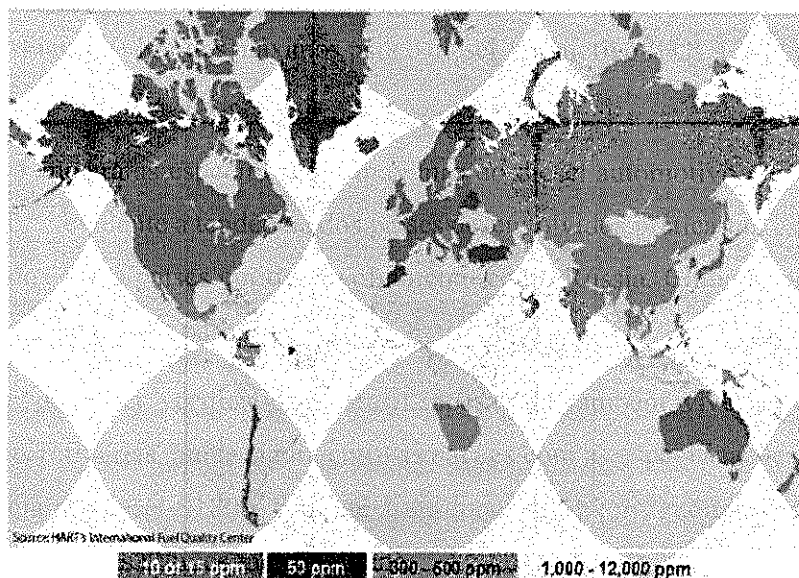


Figura 1: Limites máximos para o diesel automotivo IFQC (2011)

A Figura 1 mostra as especificações máximas do diesel automotivo em 2010 nas diversas regiões do mundo. É evidente a tendência dos países desenvolvidos praticarem especificações mais restritivas, seguidos pelos países em desenvolvimento como Rússia, China e Índia, que estão em processo de adequação do seu parque de refino.

Conforme pode ser verificado, o Brasil, apesar de também viver intenso processo de adequação de suas refinarias, ainda figura entre as nações com as especificações menos restritivas devido à existência do diesel S1800, com até 1.800 ppm de enxofre, combustível destinado para uso em rodovias e fora das regiões metropolitanas.

Em 2013 foi introduzido no mercado brasileiro o diesel S10, com até 10 ppm de enxofre e uma série de outras especificações igualmente rigorosas relacionadas à qualidade da combustão e à segurança no manuseio e armazenamento. A produção deste combustível a partir das correntes existentes nas refinarias brasileiras requer o uso intensivo de unidades de hidrotreamento, que exigirão catalisadores de elevada atividade e condições operacionais bastante severas.

Entre as principais unidades de conversão existentes nas refinarias brasileiras está o Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC). O mesmo tem o objetivo de converter o gasóleo, produto da destilação a vácuo, em GLP e gasolina, também produzindo uma corrente de faixa de destilação semelhante ao óleo diesel denominada LCO (do inglês "*Light Cycle Oil*").

O hidrotreamento é um processo no qual a carga – praticamente qualquer fração do petróleo – reage com hidrogênio em elevadas pressões e temperaturas na presença de um catalisador

heterogêneo, geralmente CoMo ou NiMo suportado em Al_2O_3 . As principais reações envolvidas são a remoção de impurezas como enxofre, nitrogênio e metais, e a saturação de duplas ligações das moléculas olefínicas e aromáticas. O processo ocorre em leito fixo, isto é, a mistura formada pela carga e pelo hidrogênio passa através de um ou mais leitos formados pelas partículas do catalisador, e no interior destas partículas é que se processam as reações. As unidades de hidrotratamento de diesel são projetadas para operar continuamente por cerca de dois a quatro anos, portanto o catalisador é mantido no interior dos reatores durante todo o período.

Existem, no entanto, limites para a elevação da temperatura de reação, geralmente relacionados às restrições metalúrgicas das unidades de hidrotratamento, mas também a questões relacionadas ao equilíbrio termodinâmico (COOPER e DONNIS, 1996). O acompanhamento da evolução da temperatura de reação – e portanto, da atividade catalítica – ao longo do tempo constitui atividade fundamental para garantir a correta utilização da unidade durante todo o tempo programado.

1.2 Motivação e Contribuição

Toda a motivação do trabalho teve início no desenvolvimento de uma planta de hidrotratamento (HDT) em simuladores de processo para estudos de controle e otimização da unidade, mais especificamente para os estudos de *plant wide control*. Nesses simuladores comerciais existentes, como por exemplo, o PROII™ não há modelos de reatores apropriados para representar o reator de HDT, neles, o que se usa são modelos simples de reatores com conversão especificada. Isto traz alguns prejuízos no modelo final desenvolvido, pois não tem-se como avaliar a influência de nenhuma variável sobre o desempenho do reator, conseqüentemente o estudos de controle e otimização da planta como um todo ficará prejudicada.

Assim o objetivo principal desta tese é desenvolver um modelo para reatores de hidrotratamento, ajustá-lo com dados experimentais, e interligá-lo ao simulador de processo PROII™ visando estudos futuros de controle e otimização. Como objetivos secundários tem-se:

- Buscar compreender como as variáveis de processo influenciam no hidrotratamento e também o comportamento das mesmas variáveis dentro do reator. Isto foi realizado com o estudo de modelos mais simplificados.
- Desenvolver um modelo em fluidodinâmica computacional (CFD) ajustado com dados experimentais para estudos futuros de projeto de reatores de HDT assim como melhoria dos equipamentos já existentes.

1.3 Organização da Tese

O presente trabalho está dividido da seguinte forma:

- ❖ No capítulo 1 temos uma breve introdução sobre o cenário do HDT no Brasil e no mundo.
- ❖ O capítulo 2 apresenta uma revisão da bibliográfica encontrada sobre os assuntos abordados na tese. São descritos conceitos e estudos realizados sobre o hidrotreatamento na indústria de refino de petróleo. Também são abordados os modelos relevantes ao estudo usados pelo software de fluidodinâmica computacional ANSYS-CFX.
- ❖ No capítulo 3 são apresentados os conceitos sobre o reator de HDT assim como a cinética reacional envolvida. É realizado também uma explanação sobre o processo de refino de petróleo e como o hidrotreatamento encontra-se inserido nele.
- ❖ No capítulo 4 são apresentadas as equações provenientes do balanço de massa e energia pertinente ao reator de HDT; todas as correlações usadas para estimar os parâmetros relevantes ao processo assim como os modelos cinéticos utilizados para os grupos de reações presentes no hidrotreatamento. É mostrado também a modelagem em fluidodinâmica computacional (CFD) e todas as condições de contorno inerentes ao processo.
- ❖ O capítulo 5 apresenta e discute os resultados dos modelos desenvolvidos no Matlab/FORTRAN e modelo fluidodinâmico computacional empregando a modelagem matemática descrita no capítulo 4.
- ❖ O capítulo 6 discute as conclusões obtidas e sugere futuros trabalhos para modelagem de HDT.
- ❖ E finalmente os anexos trazem todo o equacionamento obtidos no RIAZI, (2005) e usado na estimação das propriedade dos *lumps*. E o modelo numérico desenvolvido em MATLAB.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica encontrada sobre os assuntos abordados nesta tese. São descritos conceitos e estudos realizados sobre o hidrotreatamento na indústria de refino de petróleo. Também são abordados os modelos relevantes ao estudo usados pelo software de fluidodinâmica computacional ANSYS-CFX.

2.2 O Hidrotreatamento

O hidrotreatamento (HDT) consiste na reação de frações de petróleo com hidrogênio em presença de um catalisador heterogêneo e sob condições operacionais controladas. Atualmente, é aplicado a uma grande variedade de frações de petróleo como visto pela Figura 2, visando obter produtos mais adequados à aplicação a que se destinam, permitindo a sua utilização direta na formulação de derivados ou em processos catalíticos subsequentes.

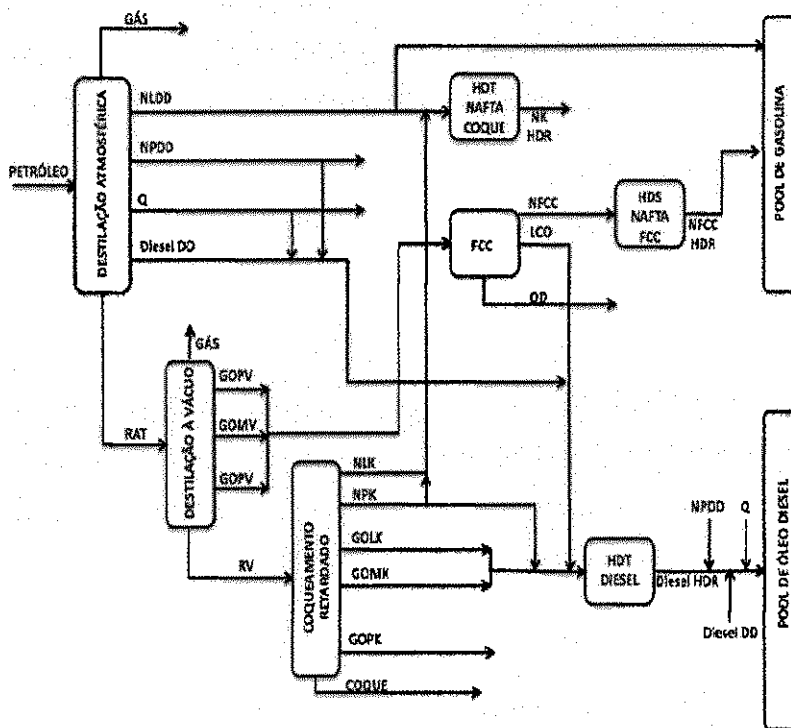


Figura 2 Esquema de refino de petróleo. Fonte: (SOUZA, 2011)

Sabe-se que uma questão crítica para a modelagem das reações de HDT de destilados médios¹ é a identificação e quantificação dos compostos envolvidos na reação. O petróleo e suas frações são misturas complexas, compostas principalmente por hidrocarbonetos simples e hidrocarbonetos com heteroátomos. As técnicas analíticas disponíveis, tais como cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta resolução, espectrometria de massas e espectrometria de ressonância magnética nuclear são capazes de identificar um grande número de compostos; tais técnicas, porém, ainda não são suficientes para caracterizá-los em nível molecular. Um dos problemas para aplicação de técnicas analíticas às frações de petróleo com faixa de ebulição elevada é a presença de compostos não voláteis que impedem a aplicação da técnica de cromatografia gasosa, enquanto a parte volátil gera uma grande quantidade de picos sobrepostos de difícil interpretação, devido ao grande número de moléculas presentes (NEUROCK, 1992).

A caracterização de frações de petróleo caminhou na direção da identificação de grupos de compostos. Devido ao grande número de moléculas presente, com estimativas que somente o número de isômeros parafínicos em destilados médios pode chegar a mais de 365.000 (AYE e ZHANG, 2005), o agrupamento de compostos é uma forma de viabilizar o tratamento matemático.

Segundo ECKERT e VANEK (2005) um número excessivo de compostos tornaria elevada a dimensão dos modelos cinéticos, uma vez que estes são dependentes do número de moléculas envolvidas, e limitações computacionais poderiam impossibilitar a resolução desses modelos. Além disso, a utilização de modelos com dimensão elevada limita-se a situações onde uma resposta rápida não é necessária, sendo de difícil aplicação em tempo real.

O agrupamento de moléculas deve ser feito de forma criteriosa e baseado na reatividade dos compostos em relação ao processo químico considerado. Assim, o agrupamento para modelagem das reações do processo de coqueamento retardado difere do agrupamento de moléculas da modelagem das reações de HDT.

A caracterização das frações de petróleo por classes de compostos é bem difundida. São exemplos os métodos SARA (S~saturados, A ~ aromáticos, R ~ resinas e A ~ asfaltenos) (AYE e ZHANG, 2005), PNA (P~Parafinas; N~naftênicos e A~aromáticos) (RIAZI, 2005) e a cromatografia em fluido supercrítico. No caso do método SARA, os compostos são identificados por sua propriedade de solubilidade, de forma que suas características moleculares não são bem

¹ Destilados médios abrange uma variedade de produtos comercializados, incluindo os produtos acabados, tais como: LCO, LGO, óleo diesel Gasóleo etc

definidas, sendo a separação dos compostos químicos com mesmo comportamento cinético realizada de maneira insatisfatória, bem aquém da necessária em modelagem de processos químicos (LIGURAS e ALLEN, 1987).

Outra forma de caracterização é a descrição por parâmetros estruturais, como percentagem de números de anéis aromáticos, percentagem mássica de átomos de carbonos em grupos CH₂ e razão carbono/hidrogênio, obtidos de métodos analíticos como espectrometria de ressonância magnética nuclear (NEUROCK, 1992). Porém, este método não fornece informações importantes. Um valor de 3,92 para média de carbono e cadeias alquílicas não especifica a distribuição desses carbonos, ou seja, se às cadeias as quais eles pertencem são longas ou curtas, o que ocasionaria mudanças significativas na predição das propriedades das misturas (LIGURAS e ALLEN, 1987).

Em derivados com ponto de ebulição entre 177°C e 527°C, as técnicas analíticas de cromatografia e espectrometria de massas possibilitam a caracterização molecular pelo conceito de séries homólogas e de classe molecular. Séries homólogas estruturais são formadas por compostos que possuem mesma classe, diferindo no número de átomos de carbono no radical alquila. Exemplo de séries homólogas estruturais presentes no petróleo são as n-parafinas e os n-alkil benzenos. Com a espectrometria de massas, toda a série de alquil benzenos pode ser medida como série homóloga mássica, entretanto sem informações do arranjo estrutural dos grupos substituintes. Todos os isômeros com mesmo número de carbono são agrupados, e o grupo alquila definido apenas pelo número total de carbonos (QUANN e JAFFE, 1996).

A identificação de compostos com heteroátomos pode ser realizada com certo grau de discriminação entre os diversos grupos. A técnica de cromatografia com a utilização de sensores especiais para identificação dos compostos sulfurados e nitrogenados é consolidada (von MUHLEN, *et al.* 2006); porém, o acesso à ela ainda é restrito. As técnicas com maior disponibilidade para identificação de enxofre e nitrogênio são a fluorescência de ultravioleta e a quimioluminescência, respectivamente (ASTM D5453 e D5762, 2009). Elas representam um extremo no agrupamento de compostos, uma vez que não há discriminação alguma entre os compostos. Em especial, para o processo de HDS e HDN é crucial a identificação dos diferentes compostos de enxofre e nitrogênio, uma vez que diferentes compostos de enxofre possuem diferentes reatividades.

Alguns algoritmos computacionais foram desenvolvidos para caracterização de destilados médios. A definição de pseudo-componentes a partir da curva de destilação para cálculo de flash pode ser considerada como uma das primeiras aplicações com esta finalidade (EDMISTER, 1955; KATZ e LEE, 1933 e HARIU e SAGE, 1969) e é a base de caracterização dos simuladores de

processos da área de refino. Possui como principal vantagem não ser um processo iterativo; porém, o método apresenta limitações: a não definição de características químicas fundamentais na modelagem de processos químicos; obtenção da maioria das propriedades físicas por correlações empíricas; impossibilidade de utilização de métodos de contribuição de grupos para cálculos de parâmetros e informações a respeito da natureza da mistura não podem ser fornecidas facilmente (ECKERT e VANEK, 2005).

As desvantagens do método de determinação de pseudo-componentes pelo ponto de ebulição, e a necessidade de modelar processos químicos de frações de petróleo levou ao desenvolvimento de metodologias matemáticas alternativas para lidar com a questão da caracterização de misturas complexas em nível molecular. Basicamente, todas procuram, a partir da informação composicional parcial da fração, definir e ajustar concentrações de grupos de compostos capazes de representar, em algum aspecto, o comportamento da mistura como um todo. As informações parciais utilizadas são as propriedades macroscópicas de fácil obtenção, tais como densidade, índice de refração, curva de destilação simulada, teores totais de enxofre e nitrogênio e/ou análises mais sofisticadas como cromatografia e espectrometria de massas. A validação da composição simulada é feita pelo cálculo das macropropriedades, a partir das moléculas que compõem o grupo proposto, sendo necessários modelos para cada uma que se deseja validar, e verificar se estão de acordo com as macropropriedades experimentais. Os compostos propostos representam um agrupamento (*lump*) para os quais se assumem comportamentos semelhantes (ECKERT e VANEK, 2005).

A ideia básica no agrupamento de compostos é a associação de uma propriedade (por exemplo: reatividade) com a identidade/propriedade do grupo. Em agrupamentos discretos a associação ocorre entre a taxa de reação com o ponto de ebulição ou com a solubilidade (NIGAM e KLEIN, 1933), ou outra propriedade ou grupos de propriedades, que possam representar a característica relevante ao processo considerado. Na teoria de misturas contínuas, um parâmetro (ou dois), como número de carbonos, fornecerá a medida da taxa de reação, e a integração em todo espaço de propriedade das misturas indicará seu comportamento global (ARIS, 1989).

QUANN e JAFFE (1996) utilizaram a identificação experimental de séries homólogas no desenvolvimento de método computacional de caracterização da mistura em uma abordagem que foi denominada SOL (“Structure Oriented Lumping”). SOL é um método de contribuição de grupos, com cada molécula sendo representada por um vetor, cujos elementos são os grupos estruturais que a formam. Assim, a composição da mistura é determinada pela ponderação de cada série homóloga, de forma que as propriedades macroscópicas da mistura simulada sejam coerentes com as da mistura real.

HUDEBINE e VERSTRAETE (2004) desenvolveram um método de reconstrução molecular de LCO a partir das análises macroscópicas da mistura. Este método consistiu, em uma primeira etapa, na transformação de uma distribuição paramétrica, otimizada por algoritmo de "recozimento simulado" (simulated annealing), em moléculas. Esta distribuição é dependente do conhecimento prévio das estruturas moleculares encontradas na mistura, como número de núcleos policíclicos e tamanho de cadeias. O ajuste das frações molares da mistura simulada foi determinado pela maximização da função entropia. O método se mostrou promissor, com a simulação substituindo análises de difícil obtenção como RMN (ressonância magnética nuclear).

Industrialmente a hidrogenação catalítica de destilados médios ocorre em reatores de leito fixo gotejante (*trickle bed* - TBR). Neste tipo de reator, a mistura gás-líquido é introduzida pelo topo, com o gás constituindo a fase contínua e o líquido a fase dispersa. Por ser um processo bifásico, a descrição matemática da fluidodinâmica do reator é complexa. O entendimento da fluidodinâmica deste tipo de reator é fundamental no levantamento de dados experimentais em planta-piloto. Segundo SIE e KRISHNA (1988) na maioria das vezes a simples redução de escala não é suficiente para representar adequadamente as condições industriais, e alterações são necessárias para conferir representatividade aos dados. A principal delas é a garantia da idealidade do escoamento. A idealidade do escoamento, ou seja a velocidade não varia radialmente, tem sido de grande interesse pelo fato de reatores com dimensões reduzidas apresentarem significativa dispersão, afastando-os do comportamento de reatores industriais. SIE e KRISHNA (1988) afirmam que o desvio da idealidade é, em parte, consequência da maior porosidade encontrada perto da parede. Quando partículas com grandes diâmetros são empacotadas em um cilindro, o líquido, ao descer pelo leito, assume velocidade zero na parede e, ao não encontrar resistência no espaço entre a parede e a superfície da primeira partícula pode atingir velocidades elevadas, desviando o fluxo do comportamento *plug-flow*.

TSAMATSOULIS e PAPAYANNAKOS (1988) utilizaram a diluição do leito com partículas de menor diâmetro como a principal medida para superar os problemas de escoamento em reatores de laboratório. O escoamento passa então a ser determinado pelas partículas de menor diâmetro, ficando próximo ao escoamento *plug-flow*. Nesse trabalho, os autores investigaram a obtenção dos parâmetros cinéticos intrínsecos de reações de hidrodessulfurização e de consumo de hidrogênio a partir de modelo *plug-flow* e de modelo com dispersão axial da fase líquida, utilizando três diferentes catalisadores. Os dados cinéticos estimados em ambos os modelos conseguiram prever os dados experimentais, e não houve alteração na ordem de atividade dos catalisadores obtida com as duas abordagens. Entretanto, verificou-se que, quando parâmetros cinéticos influenciados por

fenômenos de dispersão são utilizados para prever perfis de temperatura no reator em situações de conversão superiores a 90% de compostos sulfurados, utilizando modelos sem dispersão axial, as temperaturas são superestimadas em cerca de 12°C. Os autores recomendaram que o *scale-up* e a investigação da cinética intrínseca devem ser realizados considerando a dispersão axial. Em conversões menores o efeito da dispersão axial é menos pronunciado, porém, como a maioria das plantas industriais opera com conversões altas em relação à remoção de enxofre, a análise da dispersão axial é fortemente recomendada.

FUNK *et al.* (1990) estudaram a má distribuição de líquidos em reatores TBR. Os autores relataram que em reatores TBR todas as partículas devem estar recobertas por líquido enquanto gás passa através dos espaços vazios do leito. Em certas situações, como baixa velocidade superficial de líquido, como as encontradas em reatores de planta-piloto, pode ocorrer segregação entre a fase líquida e gasosa. Esse comportamento ocasiona um mau aproveitamento do leito, prejudicando o desempenho do processo.

SIE e KRISHNA (1988) ampliaram o conceito de "molhamento incompleto", usado para descrever a situação de má distribuição de líquido dentro do reator. Eles recomendam que o termo "molhamento incompleto" deve ser entendido não apenas como a ausência de recobrimento total da superfície do catalisador por líquido, mas também a não renovação apropriada do fluido em determinados pontos do leito catalítico. Estes locais dão origem a pontos quentes, já que as reações são exotérmicas, que podem danificar o catalisador. Assim, para otimizar o desempenho do leito, é necessário molhamento completo das partículas e fluxo superficial de líquido adequado.

No âmbito das plantas-piloto para obtenção de dados experimentais de hidrogenação de destilados médios, a operação em escoamento ascendente (*upflow*) aproxima a molhabilidade do leito à da observada industrialmente.

WIND *et al.* (1988) compararam o desempenho de reatores-piloto com escoamento ascendente e descendente. Nesse estudo foi concluído que a menor velocidade superficial em plantas-piloto altera a molhabilidade do leito em reatores TBR. Nos experimentos realizados com diferentes velocidades espaciais foi observado que não há aumento da saturação do leito em reatores *upflow*, sugerindo molhabilidade completa do catalisador, o que aproxima o desempenho dos reatores industriais, com a vantagem de se obter maior reprodutibilidade nos testes. Efeitos de dispersão (mais pronunciados em altas taxas de conversão) e má distribuição de líquido são atenuados em escoamento *upflow*. WIND *et al.* (1988) recomendam a adoção de escoamento *upflow* para obtenção de dados mais representativos do reator industrial. Reatores industriais operam adiabaticamente, enquanto uma quantidade considerável dos reatores-piloto são isotérmicos. Nos

levantamentos de dados em planta piloto, o procedimento consolidado para estabelecer uma correlação entre a temperatura isotérmica e o perfil de temperatura do industrial é o cálculo da WABT (*“Weight Average Bed Temperature”*), definida como um terço da temperatura de entrada somada a dois terços da temperatura de saída do reator industrial. PAPAYANNAKOS *et al.* (2005) correlacionaram a WABT ao tipo de reação que estiver sendo considerada. Assim o hidrodesulfurização e o hidrodesnitrogenação teriam diferentes fórmulas para correlacionar a temperatura adiabática do reator industrial e a temperatura isotérmica da unidade piloto.

A modelagem fenomenológica em reatores TBR exige a inclusão das resistências ao transporte de massa. SIE e KRISHNA (1988) estabeleceram a relação entre as diversas resistências ao transporte de massa em reações de hidrotreatamento, e constataram a predominância dos efeitos cinéticos e da resistência intra-partícula, como pode ser verificado na Tabela 1, onde estão as magnitudes relativas de cada resistência envolvida em condições de operação típica de HDT. Porém, apesar das indicações de que a não inclusão da transferência de massa não teria impacto considerável na descrição das reações, inúmeros trabalhos a incluem pela utilização de correlações empíricas.

Tabela 1 Magnitude relativa das resistências ao transporte de massa KORSTEN e HOFFMANN (1996).

<i>Resistência</i>	<i>% Total</i>
Do seio do gás a interface gás-líquido	Desprezível
Da interface gás-líquido ao seio do líquido	2
Do seio do líquido à superfície externa do catalisador	21
Difusão intra-partícula e reação	77

KORSTEN e HOFFMANN (1996) durante o desenvolvimento de modelos das reações de HDS do gasóleo de vácuo levantaram estas correlações, e tornaram-se referência para os trabalhos posteriores de modelagem pela abordagem heterogênea. O modelo de KORSTEN e HOFFMANN (1996) necessitou das seguintes informações para a resolução do sistema de equações diferenciais: (1) coeficiente de Henry, obtido pela correlação entre a solubilidade do composto no hidrocarboneto, do volume molar do gás nas condições padrão e densidade do hidrocarboneto nas condições do processo; (2) densidade nas condições de processo; (3) solubilidade de gases em hidrocarbonetos; (4) coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-gás; (5) estimativa da dependência da viscosidade com a temperatura; (6) difusividade molecular de gases em

hidrocarbonetos; (7) volume molar; (8) área superficial específica do leito; (9) equação cinética para reação de HDS. Pode ser observado que um grande número de correlações empíricas são utilizadas para o fechamento das equações do modelo, e a validade destas no sistema hidrogênio-hidrocarbonetos nas condições usuais de HDT nem sempre pode ser confirmada. Além disso, o sistema de equações que se obtêm é complexo, necessitando de métodos numéricos apropriados e recursos computacionais adequados.

CHOWDHURY *et al.* (2002) desenvolveram modelo fenomenológico para reações de HDS e HDA de óleo diesel. A equação cinética de Langmuir-Hinshelwood foi utilizada para descrever as reações de hidrodessulfurização e a concentração total de enxofre foi utilizada como entrada do modelo. A inibição da atividade catalítica pela presença de H₂S foi incorporada ao modelo. Os parâmetros cinéticos (E_a , k , n , m) foram obtidos pela análise diferencial em diferentes níveis de conversão, bem como a constante de adsorção do H₂S.

A concentração total de enxofre, dado de entrada do modelo, foi considerada como a concentração do seio do líquido. Isto porque o trabalho apenas incorporava as resistências de transferência de massa entre a fase gasosa e o líquido, desprezando as resistências de transferência de massa entre o líquido e o sólido e resistências intra-partículas. Uma vez que foi considerado que os compostos sulfurados não sofrem vaporização, a concentração total de enxofre na superfície externa do catalisador é a concentração do seio do líquido. Na determinação da concentração de hidrogênio e H₂S no líquido foi considerada a existência de transferência de massa entre a fase gasosa e a fase líquida, e os parâmetros de transferência de massa destes compostos foram obtidos utilizando as correlações apresentadas por (KORSTEN e HOFFMANN, 1996).

A modelagem das reações de HDS, HDN do gasóleo de vácuo, baseada na formulação de (KORSTEN e HOFFMANN, 1996) considerando a difusão molecular intra-particular, foi realizada por JIMENEZ *et al.* (2005). MEDEROS *et al.* (2006) empregaram uma abordagem heterogênea dinâmica para descrição das reações de HDT. Nesse trabalho, novamente, as correlações empíricas apresentadas por KORSTEN e HOFFMANN (1996) são utilizadas.

AL-DAHMAN e GUO (2004) propuseram um modelo sequencial para simulação do comportamento de reatores de leito fixo. Os autores acoplaram modelo de dispersão axial com modelos para predição de difusividade efetiva em pellet de catalisadores. Nesse método sequencial, uma vez estabelecidas e resolvidas (com difusividade efetiva inicial), as equações para o reator, resolver as equações do pellet para obtenção do perfil da concentração de reagentes no interior do catalisador. O modelo foi validado com experimentos de hidrogenação de alfa-metilestireno e de oxidação de fenol.

Em CHEN *et al.* (2011) foi modelado um reator de “*trickle bed*” unidimensional adiabático em estado estacionário, com o objetivo de verificar os efeitos do equilíbrio vapor-líquido (VLE) no hidrotratamento. Os cálculos VLE foram realizados em cada passo de integração do modelo. E foram observadas diferenças substanciais entre as conversões de hidrodesaromatização (HDA) e hidrodessulfurização (HDS) quando realizadas com e sem a contabilização de VLE, indicando a importância do VLE nas simulações de hidrotratamento. Foi Verificado que um aumento na temperatura de entrada do reator provoca também um aumento na conversão de HDS, mas reduz a conversão de HDA. Também verificou-se que um aumento pressão acarreta uma elevação nas conversões de HDS e HDA. E um aumento da razão de gás/óleo aumenta timidamente a conversão HDA, mas não altera significativamente a conversão HDS.

Em ANCHEYTA *et al.* (2009) foi modelado um sistema com vários reatores de leito fixo e uma corrente de *quench* entre os leitos. O modelo desenvolvido simulou o comportamento do processo com *quench* gasoso e líquido. As principais reações como hidrodessulfurização (HDS), hidrodensnitrogenação (HDN), hidrodemetalização (HDM), hidrodessaspaltização (HDAS) e hidrocraqueamento (HCR) foram consideradas. O modelo previu bem aos dados experimentais no intervalo das condições de operação estudadas. A análise foi estendida para simular e analisar diferentes configurações de *quenches* visando identificar o esquema mais econômico. E determinou-se que o esquema com *quench* líquido reduz o consumo de utilidades, assim como os custos totais da unidade, sem afetar a qualidade do produto.

O trabalho de ANCHEYTA *et al.* (2012) descreve um modelo de reator “*trickle bed*” unidimensional dinâmica utilizado para hidrotratamento catalítico de frações de petróleo. O modelo leva em consideração as principais reações que ocorrem no processo de hidrotratamento: hidrodessulfurização, hidrodensnitrogenação, hidrodesaromatização (mono-, di-, e poli-aromáticos), hidrogenação de olefinas e hidrocraqueamento (gasóleo, nafta, e gases). Os parâmetros cinéticos foram determinados a partir dos dados experimentais, obtidos em um reator de bancada isotérmico, e um catalisador comercial de CoMo. O modelo foi utilizado para prever o comportamento dinâmico do reator industrial dentro de uma ampla gama de condições reacionais. Alterações na concentração, pressão parcial dos gases, e nos perfis de temperatura foram avaliados. Os resultados obtidos com o modelo dinâmico proposto, apresentou boa concordância com dados experimentais.

No trabalho de CHACÓN *et al.* (2012) foi desenvolvido um modelo de reator com leito de recheio bifásico para descrever reações de hidrotratamento de gasóleo derivado de betume. O modelo incorporou a resistência de transferência de massa na interface gás-líquido e líquido-sólido e uma expressão cinético baseado no modelo de Langmuir-Hinshelwood. Foi usado três correlações para a determinação da solubilidade de hidrogénio (H_2), sulfureto de hidrogénio (H_2S) e amoníaco (NH_3), em misturas de hidrocarbonetos e o cálculo do fator de efetividade catalisador foi incluído. Dados experimentais obtidos na literatura foram usadas para determinar os parâmetros cinéticos (coeficientes estequiométricos, ordens de reação, a taxa de reação e as constantes de adsorção para HDS e HDN e validar o modelo sob várias condições de operação. Conclui-se que as constantes cinéticas das reações influenciam significativamente na conversão do reator; e as constantes de adsorção interferem pouco sobre a mesma. E o aumento da pressão total de entrada do reator causa um aumento nas conversões de HDS e HDN, no entanto, este efeito é mais forte sobre o HDN.

Em ANCHEYTA e SÁNCHEZ (2001) foi realizado um estudo experimental foi conduzido num reator piloto de leito fixo, a fim de avaliar o efeito de hidrotratamento catalítico na qualidade do diesel, usando cargas com diferentes quantidades de enxofre. Os experimentos foram realizados a pressão constante e razão óleo/hidrogénio de 5.3MPa e 356,2 mL mL⁻¹, respectivamente. O efeito da temperatura e do LHSV foram estudados na faixa de 613-633K e 1,5-2,0 h⁻¹ com catalisador comercial Ni-Mo. A informação experimental mostrou que as especificações diesel poderia ser alcançado através de um único estágio de hidrotratamento destas misturas em condições operacionais moderadas hidrotratamento. No entanto, conclui-se que para alcançar o teor de enxofre para <50wppm, “dessulfurização profunda”, a temperatura da reação aumenta entre 20-35K dependendo da qualidade da carga de alimentação do reator.

2.2.1 Trabalhos CFD desenvolvidos para reatores gás-líquido "trickle bed"

ATTOU *et al.* (1999) apresentaram um modelo unidimensional concorrente que envolve equações de balanço deduzidas a partir das leis de conservação de massa e momentum macroscópicas para cada fluido no sistema. As forças de interação Líquido-Sólido e Gás-Líquido são formuladas baseadas na equação Kozeny-Carman. Os cálculos da saturação líquido e gradiente de pressão a partir do modelo apresentaram boa concordância com dados experimentais obtidos em uma ampla gama de pressão de operação (0,1-10 MPa) para vários sistemas gás-líquido e tipos de recheios. Para os valores mais elevados da velocidade superficial de gás e pressão de operação o

modelo subestima a gradiente de pressão devido ao arrastamento de gotas e a regime de fluxo pulsante da interface gás-líquido que não são tidos em conta.

SUN *et al.* (2000) apresentaram um modelo multifásico que envolve as equações de Navier-Stokes com uma abordagem com modelo de mistura para resolver um escoamento gás-líquido em contracorrente através de um domínio poroso tridimensional. O coeficiente de arrasto líquido-gás é calculado e o efeito fluido-sólido pelo uso da lei de Darcy. A variação radial da porosidade é calculada pela equação de distribuição apresentada por VORTMEYER e SCHUSTER (1983). Uma expressão para o coeficiente de dispersão da fração volumétrica foi desenvolvida e incorporando modelo para ter em conta o espalhado do líquido dentro do reator. Usou-se o modelo de turbulência $k-\varepsilon$ para o gás e o líquido. A validade do modelo foi demonstrada comparando os resultados obtidos com dados experimentais para um reator de 0.6m de largura preenchido com anéis de 25 mm de diâmetro.

PROPP *et al.* (2000) assumiram que o escoamento nos reatores "Trickle bed" é governado pelas equações de fluxo no médio poroso como a lei de Darcy e equação de conservação de massa. Neste trabalho foram examinados os efeitos da equação da lei de Ergun, pressão capilar e a variação espacial da porosidade. Os autores não realizaram a validação explícita com resultados experimentais.

SOUADNIA e LATIFI (2001) desenvolveram um modelo fenomenológico unidimensional que foi resolvido pela técnica dos volumes finitos, onde as forças de arrasto são calculadas através das equações desenvolvidas por SÁEZ e CARBONELL (1985) e a porosidade no leito foi assumida constante e uniforme.

Em JIANG *et al.* (2001) o coeficiente forças de interação fluido - sólido foram obtidos usando o modelo de HOLUB *et al.* (1992) e o coeficiente de arrasto interfacial foi calculados pelo modelo de ATTOU *et al.* (1999). O efeito da umidade do leito sobre a distribuição de fluxo foi incorporado ao modelo através da pressão capilar avaliada para o sistema água-ar. Para o sistema gás - líquido concorrente a predição do modelo da queda de pressão e a saturação de líquido é comparável como os dados experimentais mostrados por SZADY e SUNDARESAN (1991).

Um modelo CFD baseado na abordagem com modelo de mistura foi desenvolvido por RANADE *et al.* (2003) para simular o escoamento concorrente gás - líquido em um reator "Trickle bed". Neste trabalho, os experimentos foram feitos para estudar a queda de pressão, o "hold-up" do líquido e a distribuição do tempo de residência (RTD) para um leito úmido e seco. As forças

interfaciais foram modeladas usando o modelo apresentado por ATTOU, *et al.* (1999), incorporando os efeitos da pressão capilar e variação da porosidade em geometrias 2D e 3D.

RANADE *et al.* (2005). Extensão de seu trabalho anterior. Neste trabalho o autor simulou um regime spray estudando a histerese na queda de pressão. Além disso, mostrou a capacidade do modelo de rodar com fluxos pulsantes (escoamentos periódicos). Os resultados obtidos estiveram razoavelmente de acordo com os dados experimentais. O autor sugeriu que a técnica CFD é uma ferramenta importante para projetar equipamentos.

YUANA *et al.* (2005). O autor avaliou um leito estruturado pela técnica CFD e experimentalmente. A queda de pressão e o "hold-up" do líquido foram simuladas para um escoamento Gás -Líquido em regime cruzado-contracorrente em uma coluna recheada usando a abordagem euleriano - euleriano bifásico resolvido no CFX4.4. O modelo de interação interfacial usado foi o apresentado por ATTOU *et al.* (1999) e a equação empírica usada para determinar a distribuição radial da porosidade foi a correlação apresentada por SHIJIE (2001). O autor comparou os resultados simulados com resultados experimentais para mesma geometria, ele reportou que a simulação representou bem os resultados experimentais.

RANADE e GUNJAL (2007). Esse artigo foi principalmente focado na avaliação do desempenho dos reatores de hidroprocessamento em escala comercial (1,9m de diâmetro 8m de comprimento) e laboratório (0,019 m de largura 0,5m de comprimento), utilizando modelos de CFD. O autor usou o modelo CFD para a predição dos parâmetros hidrodinâmicos para as duas escalas do reator estudadas incluindo a cinética química para quatro reações principais que acontecem no hidrotreatamento do diesel. Um modelo CFD bidimensional baseado no modelo de mistura foi utilizado para a simulação, onde os coeficientes de arrasto interfaciais foram calculados pelo modelo apresentado por ATTOU *et al.* (1999). O perfil de distribuição radial da porosidade foi calculado pela equação do GARY (1991). Neste trabalho reporta-se resultados de queda de pressão e saturação de líquido para diferentes tipos de leitos. Também se mostra resultados de conversão dos compostos de enxofre estudados e concentração de H₂S obtidos via simulação do modelo cinético desenvolvido por CHOWDHURY *et al.* (2002) para diferentes condições de operação do reator. Os resultados fluidodinâmicos do modelo para o reator comercial estiveram de acordo com os dados experimentais, caso diferente para os resultados obtidos para o reator a escala laboratório onde o autor reporta a falta de dados experimentais para comparação. Este é o único trabalho encontrado na literatura onde falam especificamente de simulação CFD de reatores de leito fixo para hidrotreatamento de Diesel.

Em ATTA *et al.* (2007) o objetivo desse estudo foi desenvolver um modelo CFD para previsão dos parâmetros hidrodinâmicos queda de pressão e saturação de líquido ("*Hold-up*" do líquido) em um reator gás - líquido de leito fixo concorrente. O modelo apresentado é um modelo de mistura bifásico formulado para um escoamento através de um domínio poroso bidimensional onde as interações interfaciais foram calculadas usando o conceito de permeabilidade relativa apresentado por SÁEZ e CARBONELL (1985). O autor comparou os resultados obtidos pelo modelo com dados experimentais disponíveis na literatura SZADY e SUNDARESAN (1991), mostrando a capacidade deste modelo para prever os parâmetros de *hold-up* de líquido e queda de pressão. ATTA *et al.* (2010). Extensão de seu trabalho anterior desenvolvido para comparar diferentes correlações que usam o conceito de permeabilidade relativa apresentado pela primeira vez por SÁEZ e CARBONELL (1985).

Em BAZMIA *et al.* (2011) foi apresentado uma simulação de um escoamento bifásico usando a abordagem com modelo de mistura para um escoamento monofásico de nitrogênio e para um sistema bifásico nitrogênio - água através de dois leitos construídos de forma diferente (o autor os chama de denso e meio) aonde as interações interfaciais foram calculadas usando o modelo interfacial apresentado por ATTOU *et al.* (1999). Os cálculos foram feitos em uma malha tridimensional de 200.000,00 volumes de controle para uma geometria cilíndrica de 15 cm de largura e 100 cm de comprimento. Os resultados obtidos nesta simulação foram comparados com dados experimentais e resultados apresentados por NGUYENA *et al.* (2005).

Na Tabela 2 são mostrados os detalhes das condições da geometria e da modelagem dos principais artigos desenvolvidos para reatores de leito fixo em CFD.

Tabela 2 Condições simuladas nos diferentes artigos

	<i>Sun et al. (2000)</i>	<i>Ranade et al. (2005)</i>	<i>Yuan et al. (2005)</i>	<i>Ranade et al. (2007)</i>	<i>Bazmi et al. (2011)</i>
Geometria	3D simetria	2D simetria	2D	2D simetria	3D
Diâmetro leito(m)	0,6	0,114 - 0,194	0,3	0,019 -1,9	0,14
Comprimento leito(m)	3	1	1	0,5 - 8	1
Tipo recheio	Anéis	Esferas vidro	Estruturado-Esferas	Esferas	trilobe
Diâmetro partícula(m)	0,0025	0,003-0,006	0,005	0,002	0,003
Porosidade	0,94	0,36-0,37	0,4	0,5	0,4
Distribuidor	Sim	Não	Chicanas 25mm	Não	Sim
Condições de operação					
Sistema	Ar - água Ar-Isopar	Ar- água	Ar- água	Hidrogênio-Diesel	Nitrogênio- água
Fluxo gás	0.47-1.13 kg/m2s	0,22-0,44 m/s	0 - 1 m/s	200 (Vg/Vl)	0.01-0.15m/s
Fluxo Líquido	4.78 kg/m2s	0 - 10 kg/m2s	0,005m/s	1-5 LHSV	1-10 L/min
Regime	Contracorrente	Concorrente	Contracorrente	Concorrente	Concorrente
Pressão de operação	1 atm	1atm	1atm	20-28 MPa	1 Bar
Temperatura de operação	25°C	25°C	25°C	573-693°F	25°C
Modelo matemático e método numérico					
Abordagem multifásica	Modelo de mistura	Modelo de mistura	Modelo de mistura	Modelo de mistura	Modelo de mistura
Modelo interfacial	Slit	Attou et al. (1999)	Attou et al. (1999)	Attou et al. (1999)	Attou et al. (1999)
Modelo turbulência	k-ε	Laminar	k-ε gás - laminar líquido	Laminar	Não menciona
Malha	Hexaédrica	Quadro 2D	Quadro 2D	Quadro 2D	200000 volumes
Solver	CFX-4	Fluent 6.1	CFX 4.4	Fluent 6.2	Não especifica
Acoplamento P-V	SIMPLE	não especifica	SIMPLEC	não especifica	SIMPLE
Interpolação	Upwind	não especifica	não especifica	não especifica	Upwind
Critério Convergência	não especifica	não especifica	não especifica	não especifica	1,00E-05
Passo de tempo	não especifica	0,005s	não especifica	0.005s	0.001s
condição contorno Topo	Velocidade prescrita	Velocidade prescrita	Velocidade prescrita	Velocidade prescrita	Velocidade prescrita
condição contorno Fundo	Fluxo mássico	Pressão prescrita	Fluxo mássico	Pressão prescrita	Pressão prescrita

3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os conceitos sobre os temas abordados neste trabalho. É realizada uma explanação sobre o processo de refino e como o hidrotreatamento encontra-se inserido nele.

3.2 O Processo de Hidrotreatamento

Um processo de Hidrorrefino (HDR), também conhecido como Hidroprocessamento, consiste na mistura de frações de petróleo com hidrogênio em presença de um catalisador, sob certas condições operacionais determinadas em função do objetivo que se tem com esta etapa do refino.

As unidades de hidrogenação são classificadas na literatura de acordo com a sua finalidade em:

- Unidades de hidrotreatamento
- Unidades de hidroconversão.

As unidades de hidrotreatamento (HDT) têm como finalidade melhorar as propriedades da carga a ser hidrogenada e proteger catalisadores dos processos subsequentes. O produto da unidade tem essencialmente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção secundária de produtos mais leves por hidrocraqueamento. As cargas típicas destas unidades variam desde a faixa da nafta até de gasóleo pesado de vácuo.

As unidades de hidroconversão (HC) tem como objetivo produzir frações mais leves do que a carga e eventualmente melhorar a qualidade da fração não convertida. As primeiras unidades de hidroconversão construídas foram as de hidrocraqueamento de alta severidade (HCC). Posteriormente, surgiram as unidades de hidrocraqueamento brando (MHC) com condições operacionais menos severas. As cargas típicas de HC ficam na faixa de gasóleo pesado de vácuo e resíduo.

O hidrotreatamento (HDT) consiste na reação de frações de petróleo com hidrogênio em presença de um catalisador heterogêneo e sob condições operacionais controladas. Atualmente, é aplicado a uma grande variedade de frações de petróleo, visando obter produtos mais adequados à

aplicação a que se destinam (SILVA, 2007), permitindo a sua utilização direta na formulação de derivados ou em processos catalíticos subsequentes.

Os processos de Hidrorrefino englobam o processamento de uma grande variedade de frações do petróleo, visando obter um produto mais adequado. Estas cargas incluem derivados leves como naftas e querosene de aviação, médios como gasóleos leves e lubrificantes, bem como pesados da faixa de gasóleos pesados e resíduos. A Tabela 3 apresenta a faixa típica de operação em hidrorrefino para as diversas correntes usadas, bem como o corte de destilação em que estas normalmente se encontram.

Tabela 3 Faixa típica de operação para o hidrorrefino, (FIGUEIREDO e MARTINS NETO, 1986)

CARGA	FAIXA DE DESTILAÇÃO TÍPICA (°C)	ORIGEM DA FRAÇÃO	PRINCIPAIS REAÇÕES	P_{H_2} (kgf/cm ²)	R H ₂ /HC (Nm ³ /m ³)	LHSV (h ⁻¹)	TEMP. (°C)
Nafta	60(90) - 120(200) 60(90) - 120(200)	Destilação Atmosférica Coqueamento Retardado	HDS HDT	14-32 20-40	50- 80 150-200	5-12 2- 6	300-360 340-360
Querosene de aviação	120(170)-250(300)	Destilação Atmosférica	HDS HDT	20-40	80-100	4- 6	320-360
Gasóleo Leve	150(200)-300(400) 300(350)-400(450) 150(200)-300(400) 150(200)-300(400)	Destilação Atmosférica Destilação a Vácuo Coqueamento Retardado FCC	HDS HDS HDT HDT	10-20 30-40 50-100 20-60	80-120 200-400 300-700 150-500	3-6 1-3 0.5-2 1-4	320-380 360-400 360-400 340-380
Gasóleo Pesado	250(300)-350(400) 250(300)-350(400) 250(300)-350(400) 400(450)-500(580) 400(450)-500(580)	Destilação Atmosférica Coqueamento Retardado FCC Destilação a Vácuo Destilação a Vácuo	HDS HDT HDT HDS HCC	15-25 50-100 20-60 30-40 70-120	150-200 300-700 150-500 200-400 500-1500	2-4 0.5-1.0 1-2 1-3 0.5-1	340-400 360-400 340-380 360-400 360-400
Lubrificantes	múltipla		HDF HDT	10-40 80-120	100-300 400-1000	0.5-2 0.3-1	260-350 260-380
Parafinas	múltipla		HDT	40-100	400-1000	0.3-1	260-350
Obs.: os valores entre parênteses são máximos; R H ₂ /HC é relação H ₂ por carga de hidrocarboneto; LHSV é velocidade espacial; P _{H₂} é pressão parcial de hidrogénio; FCC é Craqueamento Catalítico Fluido.							

As naftas usadas como carga de reforma catalítica passam por um pré-tratamento, cujo objetivo é a remoção de enxofre, nitrogénio e metais, os quais envenenam catalisadores metálicos como os do processo de Reforma Catalítica. Por outro lado, a nafta de coque precisa sofrer tratamento para remoção de enxofre e nitrogénio, bem como para hidrogenação de olefinas, uma vez que estes compostos são presentes nesta fração em grande quantidade, comparando-a com os outros cortes de nafta da refinaria. A nafta de pirólise deve ser tratada principalmente para melhorar a sua estabilidade à oxidação, neste caso a hidrogenação de olefinas é primordial, embora paralelamente seja vantajosa a remoção de enxofre e nitrogénio.

A redução do teor de enxofre é o principal objetivo do tratamento das correntes de gasóleos leve e pesado da destilação, também chamados de diesel leve (DL) e diesel pesado (DP). O gasóleo leve de destilação a vácuo (OOL) que é incorporado ao "pool" de diesel, também deve ser tratado para remoção de enxofre; esta corrente possui um teor mais alto de compostos organo-nitrogenados e aromáticos polinucleares do que as correntes anteriores. Desta forma, a hidrogenação de aromáticos polinucleares e a remoção de nitrogênio torna-se importante para especificação do diesel. As correntes de gasóleo leve de coqueamento retardado e gasóleo leve de craqueamento catalítico (óleo leve de reciclo - LCO), também conhecidas como frações instáveis por se oxidarem facilmente, podem ser adicionadas ao "pool" de diesel e, por isso, devem ser tratadas a fim de adequarem-se quanto a estabilidade à oxidação e número de cetano. Desta forma, as reações de remoção de enxofre e nitrogênio, e ainda, de hidrogenação de olefinas e aromáticos polinucleares são igualmente importantes no tratamento.

Quando se deseja realizar um pré-tratamento da carga de gasóleo pesado de destilação a vácuo (OOP) ou de gasóleo pesado coqueamento retardado, que alimentará a unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC), algumas das reações mais importantes são as de remoção de nitrogênio, enxofre e metais, especialmente Ni e V, que causam envenenamento do catalisador de FCC; o nitrogênio também é nocivo a catalisadores de sítios ácidos como os deste processo. Além disso, outras reações também muito importantes neste pré-tratamento são as de hidrogenação de aromáticos polinucleares, pois somente os anéis saturados são craqueáveis. Portanto, os objetivos nesse caso são de reduzir custos com catalisadores, aumentar os rendimentos dos produtos nobres (OLP e gasolina), diminuir problemas com corrosão e reduzir emissão de gases e formação de coque.

Os gasóleos pesados de destilação a vácuo e/ou de coqueamento retardado também poderiam ser convertidos em destilados médios e leves, onde ocorreriam então, não somente as reações de hidrogenação de aromáticos, remoção de enxofre e nitrogênio, como também reações de hidrocraqueamento com quebra de moléculas de hidrocarbonetos. Na rota de produção de lubrificantes via Hidroprocessamento, usa-se o gasóleo pesado de vácuo como carga da unidade, onde ocorrem reações de remoção de enxofre e nitrogênio, hidrogenação de aromáticos e hidrocraqueamento.

Finalmente pode-se dizer que a indústria de refino realiza o hidrotratamento de cargas basicamente por dois motivos:

- Obter a especificação de produtos, por meio de reações de hidrodessulfurização, hidrodessnitrogenação, hidrogenação de aromáticos e de olefinas, dependendo das características da corrente a ser hidrogenada. A Tabela 4 mostra um resumo dos efeitos de diversas destas reações sobre os derivados de petróleo;
- Obter a proteção de catalisadores de diversos processos através do pré-tratamento da carga. O nitrogênio envenena catalisadores que possuem sítios ácidos como os de Reforma Catalítica, Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e Hidrocraqueamento (HCC). O enxofre é veneno para o catalisador de Reforma Catalítica e os metais como Ni e V envenenam catalisadores de FCC.

Tabela 4 As reações de HDT e seus efeitos sobre os derivados

REAÇÕES	DERIVADOS	EFEITOS
HDS	Nafta para Reforma Catalítica	Remoção de N e S que envenenam catalisadores de reforma catalítica
	Querosene de Aviação(QAV)	Especificação quanto ao teor de S e corrosividade.
	Diesel	Especificação quanto ao teor de S e corrosividade.
	Lubrificantes	Especificação quanto ao teor de S e corrosividade.
HDN	Querosene de Aviação (QAV)	Melhora a especificação quanto a cor e aumenta a estabilidade à oxidação.
	Diesel	Melhora a especificação quanto a cor e aumenta a estabilidade à oxidação.
	Lubrificantes	Melhora a especificação quanto a cor e aumenta a estabilidade à oxidação.
HDA	Querosene de Aviação (QAV)	Melhora o ponto de fuligem.
	Diesel	Aumenta o ponto de anilina, densidade API e índice de cetano.
	Lubrificantes	Aumenta o índice de viscosidade de óleos lubrificantes básicos.
HO	Nafta de Coque	Aumenta a estabilidade à oxidação.
	Diesel	Aumenta a estabilidade à oxidação.

As condições operacionais das unidades de hidrotratamento variam dentro de uma faixa ampla, dependendo do tipo de carga e da extensão do tratamento desejado. A temperatura de reator pode variar de 250°C no caso de cargas mais leves como a nafta em início de campanha até a 400°C para cargas pesadas como gasóleo pesado de vácuo em final de campanha. Ao longo do tempo de operação, a atividade do catalisador vai caindo, levando à necessidade de se aumentar a temperatura do reator para manter a mesma conversão. A pressão parcial de hidrogênio pode variar de 15 a 120

kgf/cm², e a pressão aumenta quando maior severidade é exigida. Velocidade espacial mais baixa indica tempo de reação mais longo, desta forma quando se trabalha com cargas leves as velocidades espaciais são mais altas do que com cargas pesadas, pois estas últimas exigem maior severidade.

A Figura 3 mostra um fluxograma típico da seção de reação de uma unidade de hidrotreatamento sem *quench* (zona de resfriamento) no reator. Os sistemas tornam-se mais elaborados à medida que aumenta a severidade do tratamento em virtude das características da carga, pois com maiores teores de enxofre e nitrogênio a serem removidos e com as reações de hidrogenação de olefinas e aromáticos, o calor liberado aumenta devido à exotermicidade destas reações e passa a exigir um controle maior com estudos específicos de recuperação de calor, com necessidade de subdivisão do leito catalítico para a remoção intermediária de calor.

A seção de reação é composta basicamente de uma bateria de: pré-aquecimento de carga; de um forno, de um reator de leito fixo; do sistema de "flash" do hidrogênio; e do sistema de recirculação de hidrogênio realizado por compressor. Se a carga entra parcialmente vaporizada ou totalmente líquida, compondo um sistema trifásico com a corrente de hidrogênio e catalisador, o reator de leito fixo é do tipo "trickle bed", como mostrado na Figura 4. A carga é preaquecida na bateria de trocadores de calor pelo efluente do reator, recuperando parte do calor liberado pela reação no reator. O forno fornece a quantidade de calor restante, que é necessária para levar o óleo e hidrogênio à temperatura de entrada do reator. Na entrada de cada passo do forno existe a possibilidade de injeção de vapor de média pressão (~10 kgf/cm²) para a operação de descoqueamento das serpentinas. A presença de oxigênio dissolvido na carga da unidade de hidrogenação pode levar a reações de polimerização e formar depósitos nos equipamentos a montante do reator, principalmente nos trocadores de calor. Assim, o oxigênio contido na corrente deve ser removido antes da carga passar pela bateria de preaquecimento.

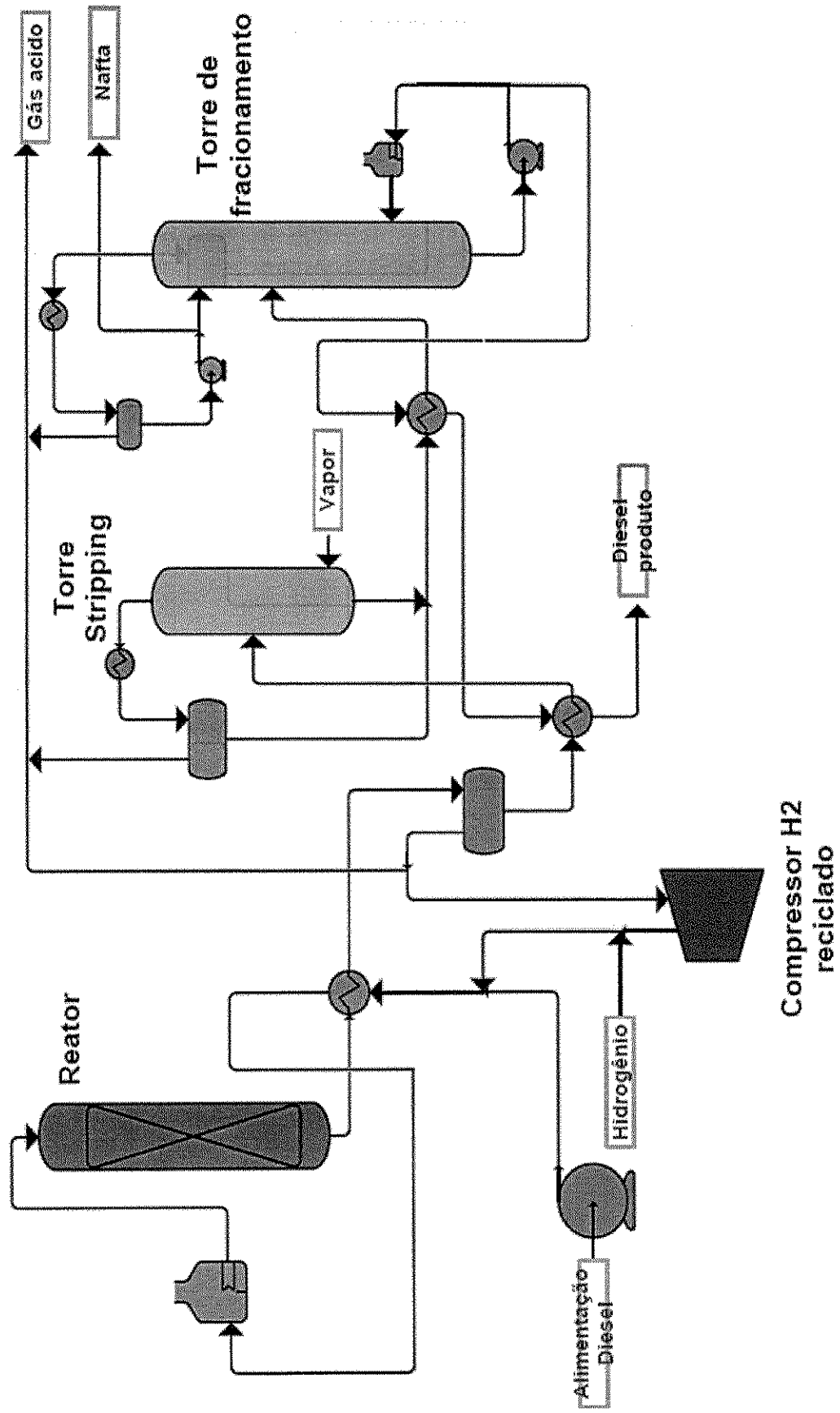


Figura 3 fluxograma típico da seção de reação de uma unidade de hidrotratamento - HDT

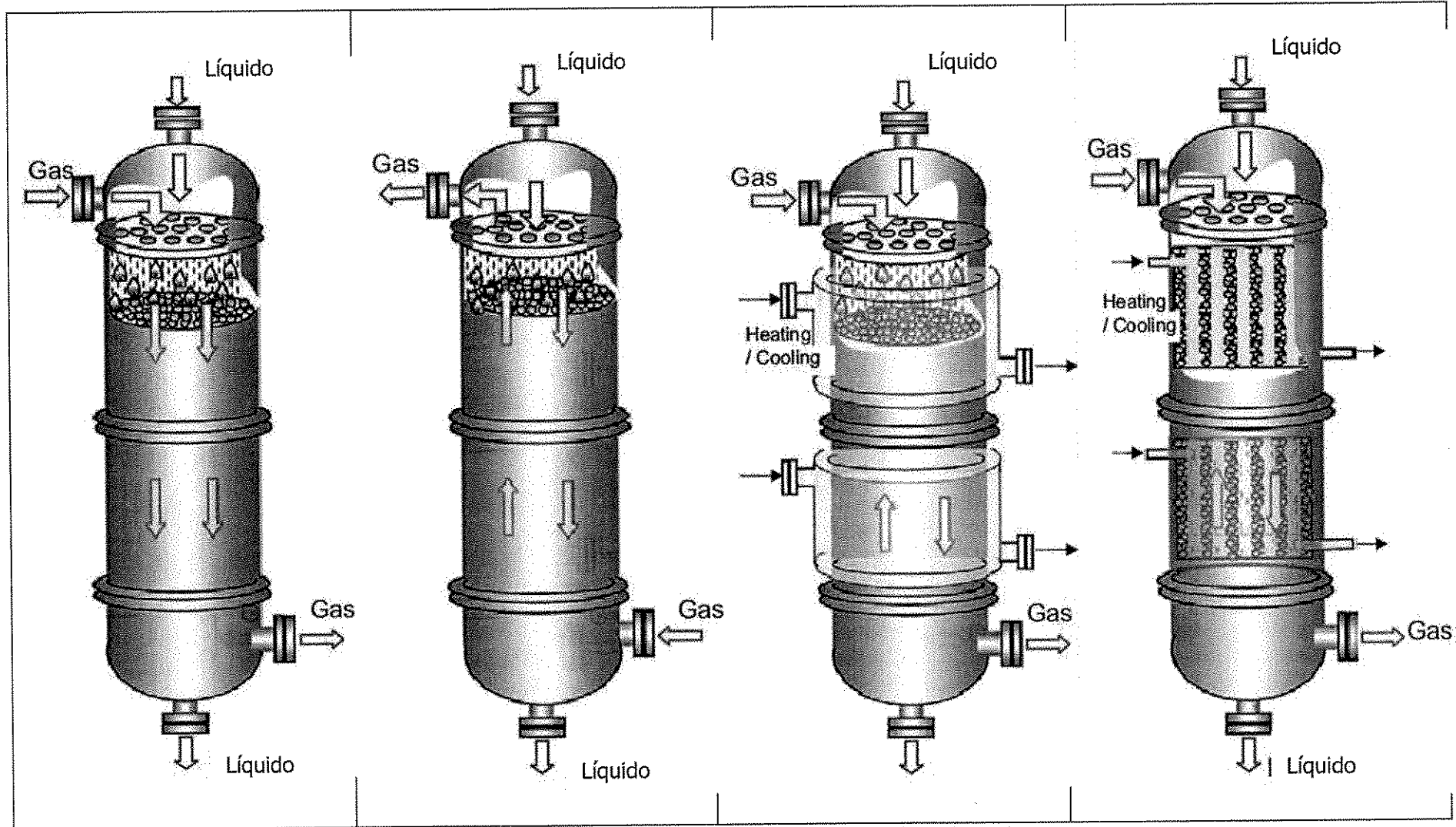


Figura 4 Diferentes tipos de reatores "trickle bed" usados na indústria

3.3 Reações de HDT

Numa unidade industrial de HDT ocorrem simultaneamente, milhares de reações, sendo classificadas em grupos de acordo com o tipo de composto envolvido e de produto formado. As principais reações que ocorrem em uma unidade tradicional de HDT são; em ordem de conversão: hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrogenação de aromáticos (HDA), hidro craqueamento (HC), hidrodesoxigenação (HDO) e hidrodesmetalização (HDM).

A conversão obtida de cada reação é função de um conjunto de condições que define a severidade de uma unidade de hidrotreatamento:

- Temperatura.
- Pressão parcial de hidrogênio.
- Tempo de residência, que é o inverso da velocidade espacial (LHSV – *Liquid Hourly Space Velocity*).

De maneira geral, quanto maiores os valores dos parâmetros temperatura, pressão e tempo de residência, isto é, quanto maior a severidade da unidade, maiores serão as conversões para todas as reações de interesse. A hidrogenação de olefinas costuma obter grandes conversões, sempre próximas de 100% nos processos convencionais. Por outro lado, as demais reações exigem maiores severidades para obter um mesmo grau de conversão, conforme ilustrado pela Figura 5.

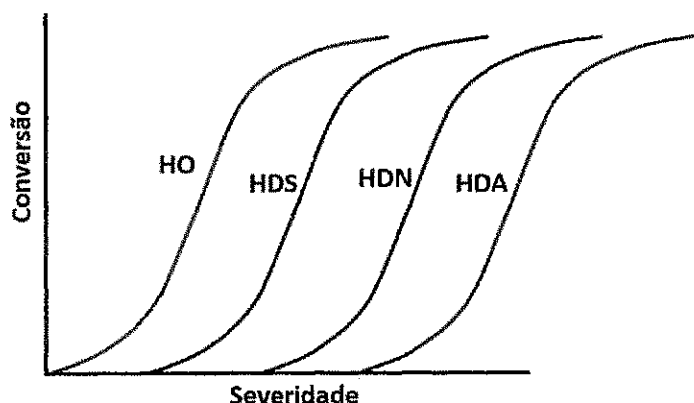


Figura 5 Conversão das reações em função da severidade do processo. Fonte: (CHOWDHURY *et al.* 2002)

3.3.1 HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS (HO)

Formadas principalmente em processos que envolvem quebra de moléculas, como o craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e o Coqueamento Retardado, as olefinas e diolefinas causam grande instabilidade se incorporadas em produtos como o óleo diesel. Em contato com o ar, sofrem oxidação e formam compostos poliméricos, conhecidos como goma. As olefinas também possuem elevada resistência à combustão espontânea mesmo a altas temperaturas, prejudicando o índice de cetano do óleo diesel, e portanto a qualidade da combustão nos motores.

a) Hidrogenação parcial de diolefinas conjugadas:



b) Saturação de olefinas:

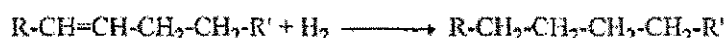


Figura 6: Exemplo de reações de hidrogenação de olefinas. Fonte: (CID, 1990)

As reações de hidrogenação de olefinas e diolefinas são altamente exotérmicas, SCHWEITZER *et al.* (2010). Caso o teor desses compostos na carga seja alto, é necessário que haja um rigoroso controle na temperatura do reator para evitar a ocorrência de disparos de temperatura, que podem levar à perda acelerada da atividade do catalisador e, em casos mais graves, comprometer a segurança da unidade. A conversão desse grupo de componentes geralmente é total nos processos de HDT de diesel, porém sua importância é grande devido à elevada exotermicidade da reação. A Figura 6 apresenta alguns exemplos de reações de hidrogenação de olefinas.

3.3.2 HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS)

Associada à redução das emissões veiculares, a principal reação de interesse no processo de hidrotratamento é o HDS, na qual o enxofre presente nas moléculas organo-sulfuradas é adsorvido no catalisador e reage com o hidrogênio, formando sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o hidrocarboneto livre de heteroátomos.

A hidrodessulfurização de mercaptanas, sulfetos e dissulfetos alifáticos é mais fácil,

enquanto que os sulfetos aromáticos exigem condições mais severas, alguns exemplo pode ser visto na Figura 7. Segundo dados fornecidos por TARHAN (1983), para as reações de HDS, pode-se considerar um consumo médio de H₂ de cerca de 2 mol de H₂/mol de S removido, e uma geração média de calor de 32 kcal/mol H₂ consumido.

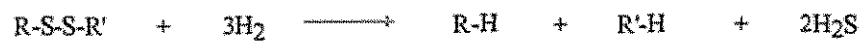
Mercaptans



Sulfetos



Dissulfetos



Tiofenos



Benzotiofenos



Dibenzotiofenos

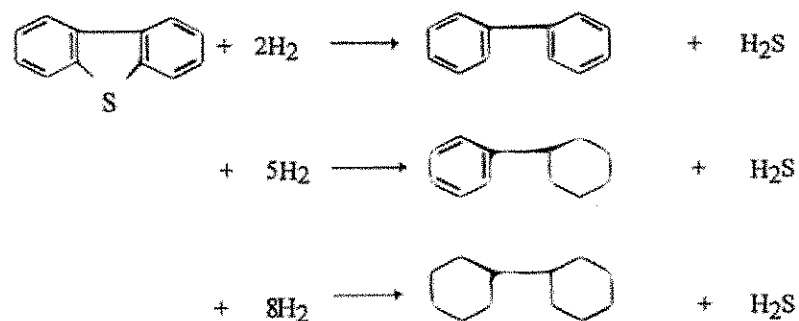


Figura 7: Exemplo de reações de hidrodessulfurização. Fonte: CID (1990)

As reações de HDS são exotérmicas e irreversíveis (PACHECO, 2008), sendo que seu mecanismo envolve reações de hidrogenólise, quebra da ligação C-S, e de hidrogenação, saturação das duplas ligações, (Figura 8). Existem divergências na literatura sobre o mecanismo, sendo que

(GIRGIS e GATES, 1991) consideram que as reações de hidrogenação e de hidrogenólise ocorrem em sítios separados, ou seja, o enxofre e o H₂S são adsorvidos competitivamente em um sítio e o hidrogênio é adsorvido em outro.

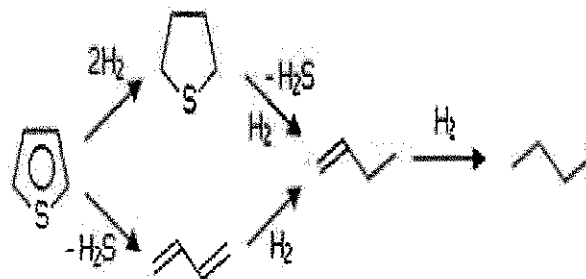


Figura 8: mecanismos de HDS do tiofeno.

Segundo TOPSOE *et al.* (1996), caso a adsorção ocorra pela ligação π , a reação será iniciada pela etapa de hidrogenação. Porém, se a adsorção ocorrer através do átomo de enxofre, a primeira etapa será a de hidrogenólise. O HDS sofre inibição pela presença de H₂S e de compostos nitrogenados básicos (SILVA, 2007). Por isto, unidades de HDT de alta severidade possuem facilidades para purificar o hidrogênio de reciclo, de forma a manter o teor de H₂S em níveis suficientemente baixos.

3.3.3 HIDRODESNIROGENAÇÃO (HDN)

A remoção dos compostos nitrogenados é de elevado interesse principalmente no tratamento do querosene, dado que tais compostos podem causar oxidação térmica a altas temperaturas. Daí o interesse em se realizar ensaios como o JFTOT (“*Jet Fuel Thermal Oxidation Test*”) para garantir a especificação deste derivado. Além das questões relacionadas à estabilidade, para o óleo diesel o interesse nas reações de HDN também está associado à inibição causada pelos compostos nitrogenados na reação de HDS, esta sim a principal reação de interesse.

As reações de HDN também são exotérmicas e irreversíveis. Ao contrário do que ocorre para o HDS, a maioria dos autores concorda que, no HDN de compostos contendo o heteroátomo como parte do anel aromático, vide Figura 9, a primeira etapa da reação é a hidrogenação do anel, seguida da reação de hidrogenólise da ligação C-N (SILVA, 2007). Por isto, para obter altas conversões de HDN é necessária uma elevada pressão parcial de hidrogênio, garantindo um

equilíbrio químico favorável à hidrogenação.

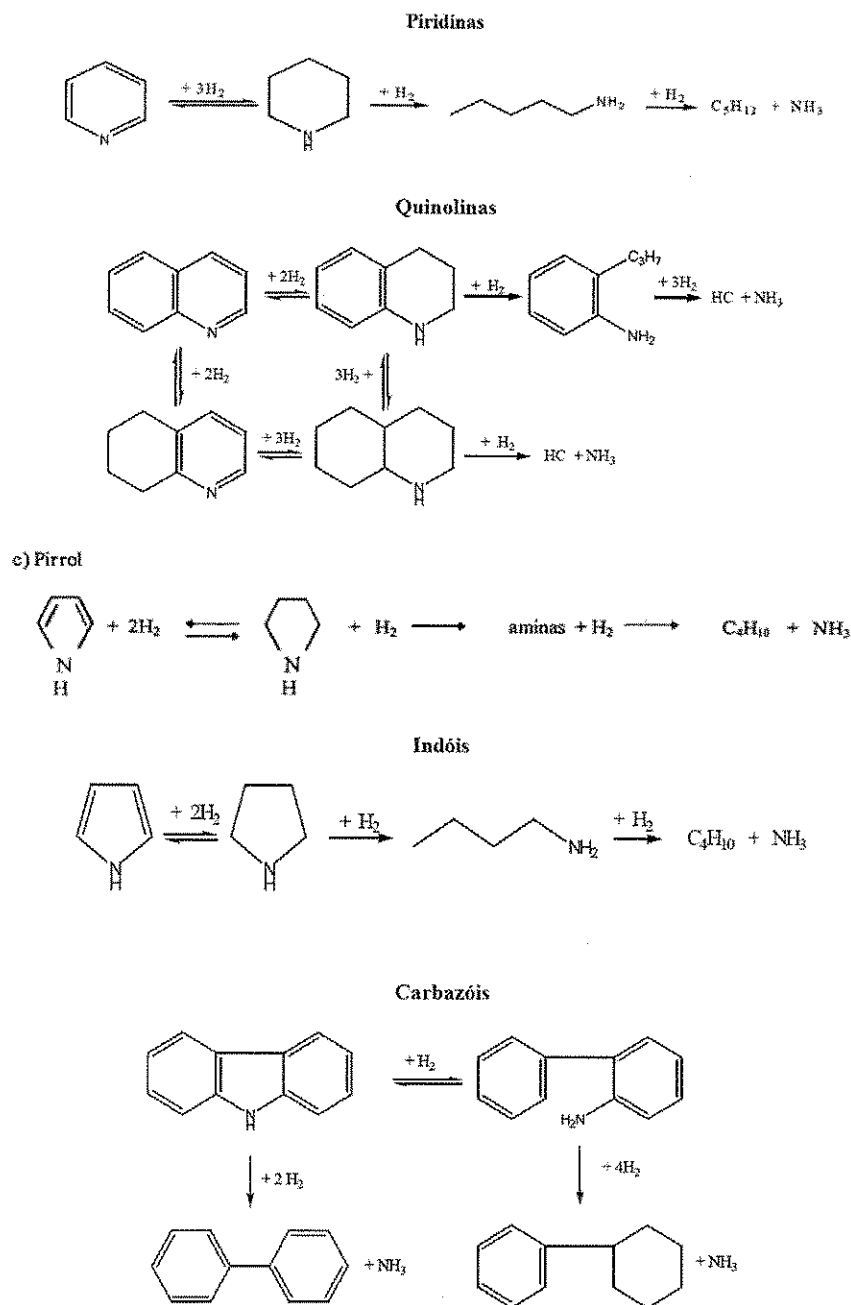


Figura 9: Exemplo de reações de hidrodessnitrogenação (HDN). Fonte: CID (1990)

3.3.4 HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS (HDA)

A redução dos teores de compostos aromáticos no óleo diesel está associada a um interesse principal: melhorar a qualidade da combustão no interior do motor. A principal medida desta qualidade no ciclo diesel é o número de cetano. De maneira geral, quanto mais parafínico o

hidrocarboneto, maior o seu número de cetano. Inversamente, compostos aromáticos possuem números de cetano bastante baixos, Figura 10, causando atraso na queima desde o momento da sua injeção nos cilindros, gerando vibração, ruído e baixa performance do motor. Hidrocarbonetos aromáticos também possuem elevada viscosidade, gerando problemas de atomização nos bicos injetores (SILVA, 2007).

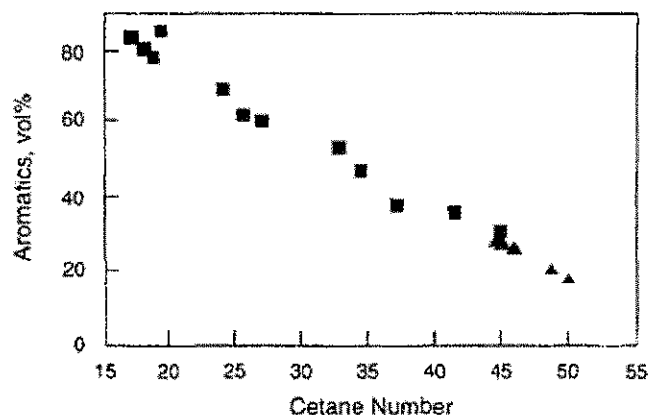


Figura 10: Relação entre o teor de aromáticos e o número de cetano do diesel COOPER e DONNIS (1996).

Exotérmicas e reversíveis, as reações de HDA, Figura 11, têm seu equilíbrio dependente da temperatura e da pressão parcial de H₂. De maneira geral, quanto mais elevada a pressão parcial de H₂, maiores as conversões de HDA (PACHECO, 2008). Temperaturas muito elevadas, no entanto, além de favorecerem a reação inversa, levam a uma maior desativação do catalisador por coqueamento.

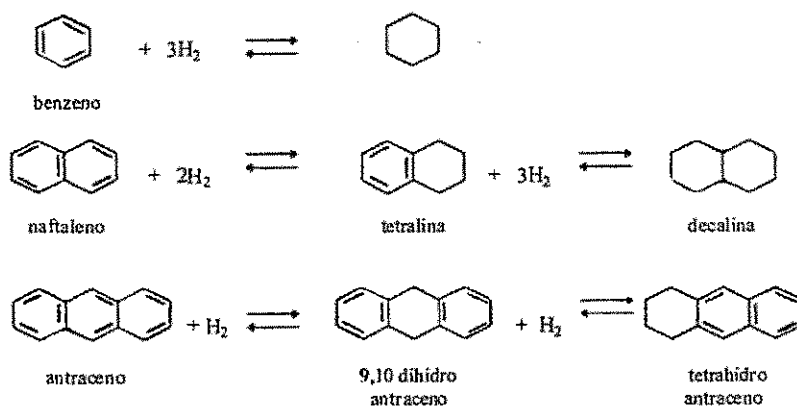


Figura 11: Exemplos de Reações de HDA. Fonte: (CID, 1990)

3.3.5 HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO)

Compostos oxigenados existem em pequenas quantidades nos derivados de petróleo, dificilmente atingindo mais de 0,5% em massa na sua composição (PACHECO, 2008). No entanto,

as reações de hidrodessoxigenação vêm ganhando importância na medida em que cresce o interesse pelo co-processamento, nas unidades de HDT, de óleos vegetais (BONFÁ, 2011), conforme ocorreu de maneira experimental com o processo denominado H-BIO em algumas refinarias brasileiras. Rápidas, exotérmicas e irreversíveis, as reações de HDO podem ocorrer tanto através da hidrogenação do anel insaturado quanto através da hidrogenólise direta (PACHECO, 2008).

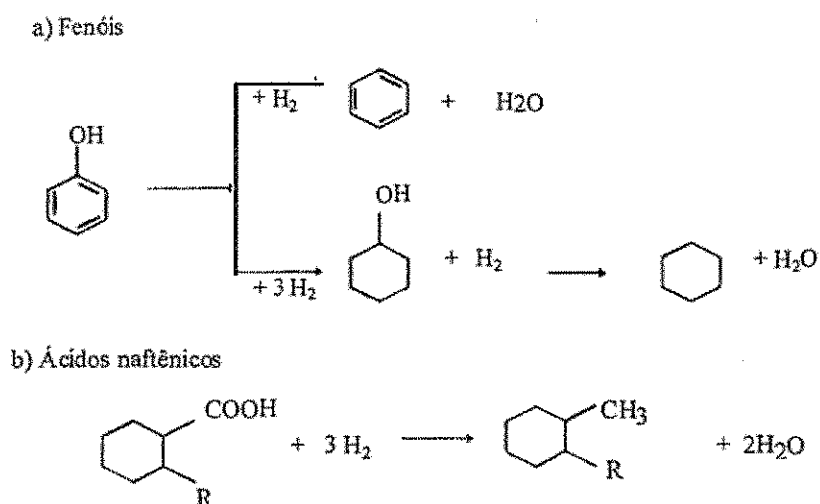


Figura 12: Exemplos de reações de HDO. Fonte: CID (1990)

3.3.6 HIDROCRAQUEAMENTO (HCC)

Existem várias reações de hidrocraqueamento, e a Figura 13 mostra as mais importantes. Sabe-se que nestas reações o tipo de catalisador e as condições operacionais são fundamentais na distribuição de produtos. Convém ressaltar que a abertura do anel aromático só pode ocorrer depois da saturação do anel transformando-o em naftênico.

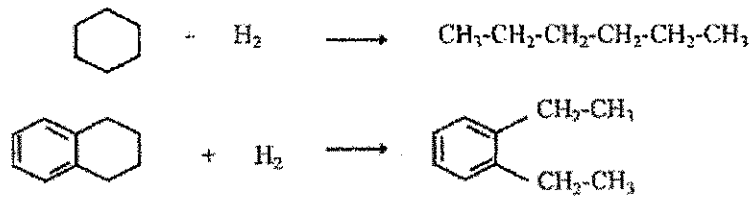
a) Hidrocraqueamento de parafinas:



b) Hidrodesalcoilação:



c) Abertura de anel naftênico:



d) Hidroisomerização de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos:

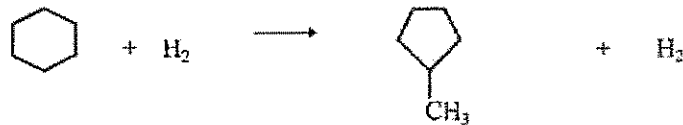
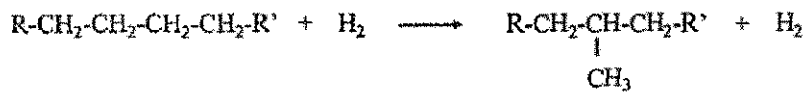


Figura 13: Exemplos de Reações de hidrocraqueamento. Fonte: CID (1990)

3.3.7 HIDRODESMETALIZAÇÃO (HDM)

As reações de remoção de metais, Figura 14, são especialmente importantes no hidrotreatamento de resíduos e no HCC, quando as cargas possuem teores expressivos destes contaminantes.

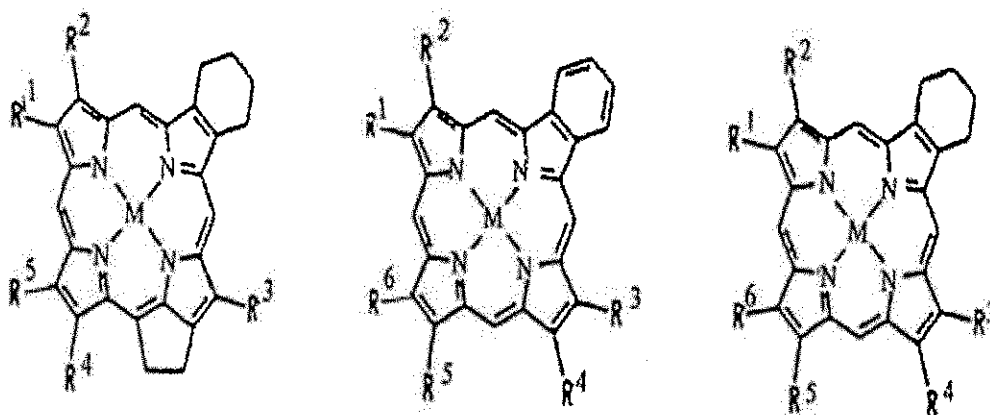


Figura 14: Representação de espécies metálicas presentes em frações pesadas do petróleo. Fonte: FURIMSKY e MASSOTH (1999)

Geralmente o HDM ocorre logo nos primeiros leitos do reator, desativando fortemente o catalisador caso o teor de metais seja alto, como no caso dos gasóleos de vácuo de determinados petróleos. Para controlar esta desativação, são utilizados leitos de guarda, ou seja, catalisadores de menor atividade e suportados em partículas de maior diâmetro do que o catalisador principal. Entre outras funções, os leitos de guarda são responsáveis por remover os metais presentes na carga antes que o leito principal seja alcançado, mantendo a atividade deste ao longo da campanha.

3.4 O Reator de HDT de Diesel

O sistema reacional de uma unidade de hidrotratamento consiste em um ou mais reatores, geralmente em série, onde ocorre o contato entre a carga, o hidrogênio e o catalisador, em condições controladas de temperatura e pressão. Nas unidades industriais atualmente em operação, o escoamento sempre se dá no sentido descendente. Para o óleo diesel, geralmente os reatores operam no regime de leito gotejante – “*trickle bed*” – no qual a carga se encontra predominantemente em fase líquida e forma, com o hidrogênio gasoso e o catalisador sólido, um sistema tipicamente trifásico. Embora as duas fases (líquida e gasosa) escoem pelo reator, as reações ocorrem na fase líquida (uma película de líquido envolve as partículas de catalisador).

Como o reator opera em condição adiabática e as reações são altamente exotérmicas, o volume total de catalisador precisa ser dividido em leitos, sendo o número de leitos catalíticos definidos em função de um diferencial de temperatura máximo por leito que garanta a atividade e estabilidade do catalisador. Entre os leitos, para se reduzir a temperatura de reação, utiliza-se a injeção de “*quench*”, usualmente gás de reciclo (rico em H_2) ou produto líquido hidrogenado. A Figura 15 apresenta um desenho esquemático de um reator industrial típico de HDT de Diesel com as principais seções e internos.

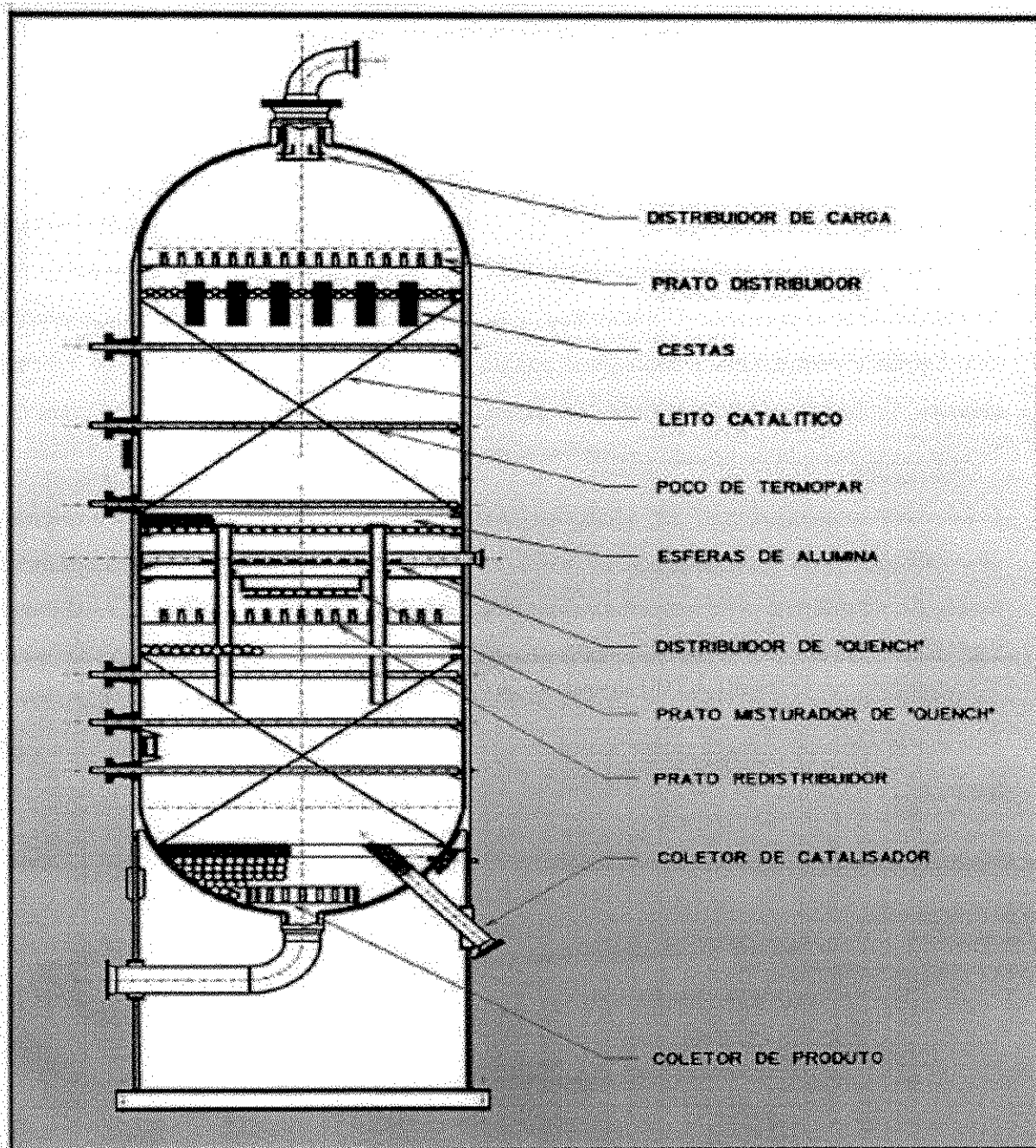


Figura 15: Esquema típico de um reator de HDT de Diesel.

4 MODELAGEM DO REATOR

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas as equações provenientes do balanço de massa e energia pertinente ao Reator de HDT, assim como, os modelos cinéticos utilizados para os grupos de reações presentes no hidrotratamento.

4.2 Modelagem Matemática

Modelar um problema de forma tridimensional, em coordenadas cilíndricas, significaria considerar a existência de gradientes nas direções axial, tangencial e radial. Entretanto, os gradientes radiais são gerado basicamente por diferenças das variáveis nas paredes do reator. Mas em uma unidade industrial de HDT, o reator é completamente isolado, minimizando a existência de transferência de calor do centro para as paredes. De fato, verifica-se que a temperatura do lado externo de um reator industrial é próxima a ambiente, evidenciando que não há perda de calor significativa.

A existência de distribuidores de líquido no topo de cada leito tem como objetivo garantir com que o escoamento se dê de forma uniforme, independentemente da posição radial, sendo possível assumir que o reator industrial de hidrotratamento se comporta como um reator tubular de fluxo pistonado.

Na prática, observam-se diversos eventos de fluxo preferencial em leitos catalíticos, os quais, dependendo da gravidade, podem gerar uma série de problemas operacionais e inclusive ocasionar a parada da unidade. Casos de fluxo preferencial, no entanto, geralmente se dão por problemas nos distribuidores ou por deficiência no carregamento do leito, e podem ocorrer em qualquer ponto do reator, independentemente da posição radial. Assim, pode-se simplificar o estudo reator para um modelo unidimensional sem muita perda de generalidade. O estudo 3D torna-se necessário quando o interesse é simular os efeitos do fluxo preferencial devido aos problemas já mencionados acima.

4.2.1 MODELO 1

4.2.1.1 BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA

Toda a modelagem matemática deste primeiro modelo está baseada na descrita por KORSTEN e HOFFMANN (1996), usado na simulação do hidrotreatamento de gasóleo leve de vácuo. Neste modelo as seguintes premissas foram consideradas para elaboração do balanço de massa e energia:

- A velocidade da fase líquida é constante ao longo de todo o sistema reacional.
- A velocidade da fase gasosa é variável e dependente da pressão e temperatura.
- Foi desprezado o hidrocraqueamento, a formação de hidrocarbonetos leves e a sua consequente passagem para a fase gasosa.
- Não há gradientes radiais de concentração e temperatura.
- A vaporização da carga é desconsiderada.
- A reação química ocorre somente na superfície do catalisador e dos seus poros.
- Há somente a reação de dessulfurização;
- Os coeficientes são ajustados para representar o real consumo de hidrogênio do HDT.
- A temperatura é homogênea entre as três fases;
- Não há desativação catalítica;
- Molhabilidade completa da partícula;
- Não há perda de carga, dado que trata-se de um reator de bancada.

Para os componentes da fase gasosa, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio, o balanço de massa é descrito pela Equação (4.1) abaixo, na qual u^G é a velocidade superficial do gás, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, p_i^G é a pressão parcial do componente (H_2 ou H_2S), k_i^L representa o coeficiente de transferência de massa entre as fases gasosa e líquida e a^L a área específica desta transferência de massa, H_i é a constante de Henry para cada componente e C_i^L é a concentração do componente na fase líquida em mol/m^3 . Exceto quando indicado, todas as unidades utilizadas são do sistema internacional (SI).

$$\frac{u^G}{RT} \frac{dp_i^G}{dz} + k_i^L a^L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) = 0 \quad (4.1)$$

na qual $p_i^G = C_i^G RT$.

Os componentes gasosos dissolvidos na fase líquida são transportados para a superfície do catalisador, e a transferência de massa é descrita pelo último termo da Equação (4.2), com k_i^S representando o coeficiente de transferência de massa entre a fase líquida e superfície do catalisador e, a^S é a área específica desta transferência de massa. O comportamento destes componentes na fase líquida é descrito pela mesma equação, na qual C_i^S é a concentração em fase líquida do componente na superfície do catalisador em mol/m³.

$$u^L \frac{dC_i^L}{dz} - k_i^L a^L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) + k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (4.2)$$

Os componentes presentes na fase líquida são os sulfurados e dessulfurados, e os mesmos são considerados não voláteis. Logo, ocorre somente a passagem da fase líquida para a superfície do catalisador, não havendo transferência de massa para a fase gasosa. A Equação (4.3) descreve o comportamento destes componentes.

$$u^L \frac{dC_i^L}{dz} + k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (4.3)$$

Todos os componentes são transportados entre a fase líquida e a superfície do catalisador, sendo consumidos ou produzidos por reação química. Na Equação (4.4), r_{HDS} é a taxa de dessulfurização por massa de catalisador e $\nu_{i,HDS}$ é o coeficiente estequiométrico do componente i nesta reação.

$$k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = -\rho_b \cdot \xi \cdot \eta \cdot \nu_{i,HDS} \cdot r_{HDS} \quad (4.4)$$

Onde ρ_b é a densidade do leito, η é o fator de efetividade do catalisador e ξ é um fator de diluição de definido por:

$$\xi = \frac{V_c}{V_c + V_i} \quad (4.5)$$

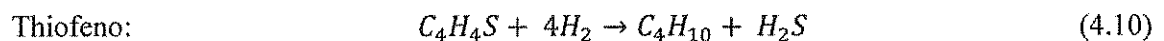
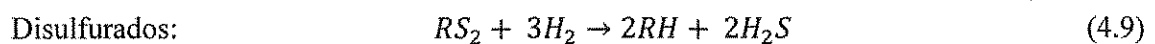
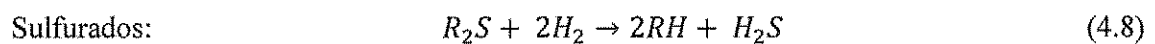
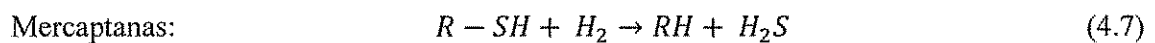
Onde V_c é volume de catalisador ativo e V_i é o volume de partículas inertes.

As reações envolvidas no processo de hidrotreatamento são exotérmicas, levando a um aumento significativo de temperatura ao longo do percurso do reator. Este aumento influencia diretamente na conversão dos compostos sulfurados e não pode ser negligenciado. O balanço de energia é descrito pela Equação (4.6), conforme apresentado por ALVAREZ e ANCHEYTA (2008), na qual T é a temperatura em K, C_p são as capacidades caloríficas do líquido e do gás em kJ/kgK, ρ são as massas específicas do líquido e do gás em kg/m³. O termo ΔH_{HDS} é a entalpia de reação do HDS. As capacidades caloríficas foram consideradas constantes para todos os componentes do sistema.

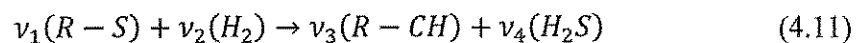
$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{u^G \rho^G C_p^G + u^L \rho^L C_p^L} \Delta H_{HDS} r_{HDS} \quad (4.6)$$

4.2.1.2 MODELO CINÉTICO REACIONAL

Neste modelo a dessulfurização foi aqui representada por um único pseudo-componentes ou *lump* de enxofre que engloba todas as reações de enxofre como nos exemplos abaixo.



Agrupando todas as reações de enxofre num único *lump*, tem-se a reação genérica conforme a Equação (4.11):



Onde $R - S$ representa todos os compostos de enxofre e $R - CH$ os dessulfurados; e ν são os coeficientes estequiométricos, onde são usados valores experimentais de acordo com KORSTEN e HOFFMANN (1996). A lei cinética do HDS utilizada será baseada no modelo de Langmuir - Hinshelwood que presume-se ser irreversível (CHOWDHURY, *et al.* 2002):

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_S C_{H_2}^{0.5}}{1 + K_{ads}^{H_2S} C_{H_2S}} \quad (4.12)$$

Onde C_S é a concentração dos componentes sulfurados e $K_{ads}^{H_2S}$ é a constante de equilíbrio de adsorção do H_2S .

4.2.2 MODELO 2

4.2.2.1 BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA

A modelagem matemática está baseada nos trabalhos de KORSTEN e HOFFMANN (1996), ALVAREZ e ANCHEYTA (2008), FROMENT (1991) e BHASKAR, *et al.* (2004). As seguintes premissas foram consideradas para elaboração do balanço de massa e energia:

- A vazão volumétrica da fase líquida e gasosa varia devido às mudanças de temperatura, pressão, taxa de reação química e transferência de massas entre as fases;
- São considerados cinco grupos reacionais, tais como: hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação, hidrodesaromatização; saturação de olefinas e hidrocraqueamento;
- Não há gradientes radiais de concentração e temperatura;
- A vaporização da carga é desconsiderada;
- As reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador e dos seus poros;
- A temperatura é homogênea entre as três fases;
- Não há desativação catalítica;
- Molhabilidade completa da partícula.

Como o fluxo volumétrico pode variar devido à reação e a transferência de massa, a diferencial do balanço de massa realizada anteriormente fica na forma mais geral, dado por:

$$\frac{1}{\Omega} \frac{dF_i^G}{dz} + k_i^L a^L \left(\frac{C_i^G}{H_i} - C_i^L \right) = 0 \quad (4.13)$$

Onde Ω é a área de seção transversal do reator, H_i é a constante de Henry, F_i^G é a vazão mássica do componente i no gás, C_i^G é a concentração do componente i no gás, k_i^L é o coeficiente de transferência gás-líquido e a^L é a área interfacial entre o gás e o líquido.

Para os componentes da fase gasosa, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio, o balanço de massa é representado pela Equação (4.13), agora com a diferencial em função do fluxo molar, na qual Ω é área de seção transversal do reator. Os componentes gasosos dissolvidos na fase líquida são transportados para a superfície do catalisador, e a transferência de massa é quantificada pelo termo $k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S)$ da Equação (4.14).

$$\frac{1}{\Omega} \frac{dF_i^L}{dz} - k_i^L a^L \left(\frac{C_i^G}{H_i} - C_i^L \right) + k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (4.14)$$

Os componentes líquidos, que são os *lumps* do diesel, ocorre somente a passagem da fase líquida para a superfície do catalisador, uma vez que estes componentes são considerados na modelagem como não voláteis, ou seja, não passam para a fase gasosa. A Equação (4.15) descreve a variação axial destes componentes.

$$\frac{dF_i^L}{dz} + k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (4.15)$$

Para o fechamento das Equações (4.13) a (4.15) é necessário o cálculo de outras variáveis durante a integração do modelo, pois a concentração é função do fluxo molar. Seguem as equações utilizadas:

$$\text{Fluxo Mássico Total} \quad W = \sum_{i=1}^{nc} F_i^L PM_i \quad (4.16)$$

Onde F^L é o fluxo molar da fase líquida e PM é o peso molecular

$$\text{Vazão Volumétrica de líquido} \quad v = \frac{W}{\rho_{oil}} \quad (4.17)$$

Onde ρ_{oil} é a massa específica do óleo

$$\text{Concentração Molar} \quad C_i^L = \frac{F_i^L}{v} \quad (4.18)$$

Todos os componentes são transportados entre a fase líquida e a superfície do catalisador, sendo consumidos ou produzidos pelas reações químicas, dado pela Equação (4.19) para n reações:

$$k_i^s a^s (C_i^L - C_i^S) = -\rho_b \cdot \xi \cdot \eta \sum_j v_{i,j} r_j \quad (4.19)$$

Onde C_i^L e C_i^S são as concentrações do componente i no líquido e na superfície do catalisador; ρ_b é densidade do leito reacional, ξ é a fração entre partícula ativas e inertes, η é o fator de efetividade, $v_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j .

A equação para o balanço de energia do presente modelo corresponde a Equação (4.6). A forma generalizada desta equação para n reações:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{G^G C_p^G + G^L C_p^L} \rho_b \sum_{i=1}^{nc} \Delta H_i r_i \quad (4.20)$$

Onde G^G e G^L são o fluxo mássico superficial do gás e líquido, respectivamente, definido por $G = W/\Omega$, onde W é a vazão mássica e Ω é a área de seção transversal do reator;

A perda de carga total no leito recheado do reator foi calculada a partir das perdas de cargas individuais do líquido e do gás dada por LARKINS *et al.* (1961)

$$-\frac{dp_T}{dz} = (\delta_G + \delta_L)10^b \quad (4.21)$$

Onde:

$$b = \frac{0.416}{0.666 + \left(\log_{10}(\sqrt{\delta_L/\delta_G})\right)^2} \quad (4.22)$$

Com δ_L e δ_G dados pela equação de Ergun para a perda de carga individual de cada uma das fases, definidos por.

Fase líquida:

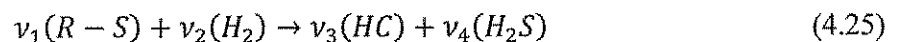
$$\delta_L = 150 \frac{\mu G_L (1-\varepsilon)^2}{g \rho_L d_p \varepsilon^3} + 1.75 \frac{G_L^2 (1-\varepsilon)}{g \rho_L d_p \varepsilon^3} \quad (4.23)$$

Fase Gasosa:

$$\delta_G = 150 \frac{\mu G_G (1-\varepsilon)^2}{g \rho_G d_p \varepsilon^3} + 1.75 \frac{G_G^2 (1-\varepsilon)}{g \rho_G d_p \varepsilon^3} \quad (4.24)$$

4.2.2.2 MODELO CINÉTICO REACIONAL

A lei cinética do HDS utilizada é baseada no modelo de Langmuir – Hinshelwood dado por CHOWDHURY *et al.* (2002). As ordens de reação de enxofre e hidrogênio, ν_S , e ν_{H_2} , respectivamente, foram estimadas entre 1,0 e 2,0 para o enxofre, dependendo do tipo de alimentação, bem como da quantidade e tipo de compostos de enxofre presentes. E entre 0,5 e 1,0 para o hidrogênio. De acordo com a dissociação química do hidrogênio molecular na superfície do catalisador, os valores teóricos de ν_S e ν_{H_2} devem ser de 1,0 e 0,5, respectivamente CHENG, *et al.* (2004).



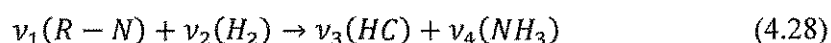
$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_S C_{H_2}^{0.5}}{1 + K_{ads}^{H_2S} C_{H_2S}} \quad (4.26)$$

Onde a constante de equilíbrio de adsorção do H₂S é função da temperatura e pode ser estimado pela equação de Van't Hoff:

$$K_{ads}(T) = K_{0ads} \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (4.27)$$

Onde K_{0ads} é o fator de frequência e ΔH_{ads} é o calor de adsorção do H₂S

A cinética da HDN foi representada como uma reação direta de ordem 1,0 em relação ao teor de nitrogênio dado por BEJ *et al.* (2001), para o nitrogênio não-básico:



$$r_{HDN} = k_{HDN} C_N \quad (4.29)$$

O modelo cinético e as taxas de reação de HDA utilizados na modelagem foram obtidos a partir do trabalho de BHASKAR *et al.* (2004):



$$r_{HDAPA} = -k_{PA} \left(C_{PA} - \frac{C_{DA}}{K_{PA}} \right) \quad (4.33)$$

$$r_{HDADA} = -k_{DA} \left(C_{DA} - \frac{C_{MA}}{K_{DA}} \right) + k_{PA} \left(C_{PA} - \frac{C_{DA}}{K_{PA}} \right) \quad (4.34)$$

$$r_{HDAMA} = k_{DA} \left(C_{DA} - \frac{C_{MA}}{K_{DA}} \right) - k_{MA} \left(C_{MA} - \frac{C_{NT}}{K_{MA}} \right) \quad (4.35)$$

$$r_{HDANT} = k_{MA} \left(C_{MA} - \frac{C_{NT}}{K_{MA}} \right) \quad (4.36)$$

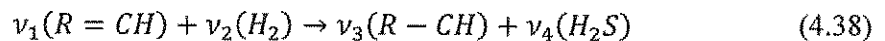
Onde PA, DA, MA e NT são os componentes poliaromáticos, diaromáticos, monoaromáticos e naftênicos respectivamente. As constantes de equilíbrio K_{PA} , K_{DA} , K_{MA} e K_{NT} foram avaliadas

pela equação de Van't Hoff conforme o trabalho de CHOWDHURY *et al.* (2002)

$$\frac{d(\ln K_i)}{dT} = \frac{\Delta H_i}{RT^2} \quad (4.37)$$

Onde ΔH_i representa o calor de reação de desaromatização, que foi utilizado o valor de 67 kJ/mol_{H_2} consumido, determinado por CHOWDHURY *et al.* (2002).

As olefinas reagem com hidrogênio para formar hidrocarbonetos saturados. A seguinte equação estequiométrica foi assumida para representar a saturação das olefinas:



Com a cinética:

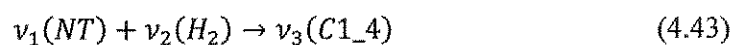
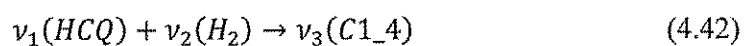
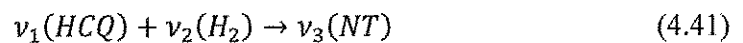
$$r_{HGO} = k_{HGO} C_{OF} \quad (4.39)$$

Onde o teor de olefinas pode ser estimado por:

$$C_{OF} = \frac{BrNo. \rho_{oil}}{100 PM_{Br}} \quad (4.40)$$

Onde $BrNo$ é o número de bromo e PM_{Br} é o massa molar do bromo

A cinética da reação do hidrocraqueamento que ocorre durante hidrotratamento foi modelada considerando as três reações:



As reações tem cinética simples de pseudo-primeira ordem como proposto por BHASKAR *et al.* (2004):

$$r_{HCQ} = -k_1 C_{CK} - k_2 C_{OIL} \quad (4.44)$$

$$r_{NT} = k_1 C_{LGO} - k_2 C_{LGO} \quad (4.45)$$

$$r_{C1_4} = k_1 C_{LGO} + k_2 C_{NT} \quad (4.46)$$

Onde a concentração de óleo craqueável pode ser estimado pela expressão:

$$C_{CK} = \frac{\rho_{oil}}{PM_{oil}} \quad (4.47)$$

Um resumo dos modelos cinéticos usados juntamente com seus parâmetros são apresentados na Tabela 5:

Tabela 5 Dados cinéticos das reações de hidrotratamento

Reação	Modelo Cinético	k_0^a	E_A (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)
HDS	$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_S C_{H2}^{0.5}}{1 + K_{ads}^{H2S} C_{H2S}}$	5,450E+05	7,250E+04	2,510E+05
HDN	$r_{HDN} = k_{HDN} C_N$	1,767E+01	1,118E+07	6,420E+04
HO	$r_{HGO} = k_{HGO} C_{OP}$	3,749E-01	6,862E+06	2,000E+04
HDA				
Direta	$r_{HDAPA} = -k_{PA} \left(C_{PA} - \frac{C_{DA}}{K_{PA}} \right)$	1,080E-03	4,943E+06	4,100E+04
Equilíbrio		K_{PA}		
Direta	$r_{HDADA} = -k_{DA} \left(C_{DA} - \frac{C_{MA}}{K_{DA}} \right) + k_{PA} \left(C_{PA} - \frac{C_{DA}}{K_{PA}} \right)$	3,000E-07	4,157E+06	4,100E+04
Equilíbrio		K_{DA}		
Direta	$r_{HDAMA} = k_{DA} \left(C_{DA} - \frac{C_{MA}}{K_{DA}} \right) - k_{MA} \left(C_{MA} - \frac{C_{NT}}{K_{MA}} \right)$	1,370E+00	9,833E+06	4,100E+04
Equilíbrio		K_{MA}		

HCC	$r_1 = -k_1 C_{LGO}$	2,220E+08	2,943E+07	6,700E+04
	$r_2 = -k_1 C_{LGO}$	1,490E+06	2,435E+07	1,340E+05
	$r_3 = -k_1 C_{LGO}$	6,360E+05	2,424E+07	2,010E+05

^aUnidade do k_0 ; HDS, $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s} (\text{cm}^3/\text{mol})^{0.45}$; HDN, $\text{s}^{-1}(\text{wt}\%)^{-0.5}$

Para o fechamento do balanço de massa no reator são necessários os coeficientes estequiométricos das reações que são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Coeficientes estequiométricos do modelo reacional

	v_S	v_N	v_{OF}	v_{CK}	v_{H_2}	v_{PA}	v_{DA}	v_{MA}	v_{C14}	v_{H_2S}	v_{NH_3}	v_{WN}	v_{NT}	v_{RH}
$v_S(R - S) + v_{H_2}(H_2) \rightarrow v_{RH}(HC) + v_{H_2S}(H_2S)$	-1	0	0	0	-1.5	0	0	0	0	1	0	0	0	1
$v_N(R - N) + v_{H_2}(H_2) \rightarrow v_{RH}(HC) + v_{NH_3}(NH_3)$	0	-1	0	0	-2	0	0	0	0	0	1	0	0	1
$v_{OF}(R = CH) + v_{H_2}(H_2) \rightarrow v_{RH}(R - CH)$	0	0	-1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
$v_{CK}(CK) + v_{H_2}(H_2) \rightarrow v_{WN}(WN)$	0	0	0	-1	-1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
$v_{CK}(CK) + v_{H_2}(H_2) \rightarrow v_{C14}(C1_4)$	0	0	0	-1	-9	0	0	0	10	0	0	0	0	0
$v_{WN}(WN) + v_{H_2}(H_2) \rightarrow v_{C14}(C1_4)$	0	0	0	0	-8	0	0	0	10	0	0	-1	0	0
$v_{PA}(PA) + v_{H_2}(H_2) \rightleftharpoons v_{DA}(DA)$	0	0	0	0	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
$v_{DA}(DA) + v_{H_2}(H_2) \rightleftharpoons v_{MA}(MA)$	0	0	0	0	-2	0	-1	1	0	0	0	0	0	0
$v_{MA}(MA) + v_{H_2}(H_2) \rightleftharpoons v_{NT}(NT)$	0	0	0	0	-3	0	0	-1	0	0	0	0	1	0

4.2.3 MODELO 3

Os simuladores de processos são cada vez mais usados na indústria e na academia pela sua facilidade de uso, rapidez e confiabilidade de resultados e economia de custos. A maioria dos trabalhos desenvolvidos estão relacionados a controle de processos e otimização. Pensando nisto, um modelo representativo de uma planta de HDT para a realização dos estudos em questão necessita de um modelo validado do reator de HDT, algo que os simuladores dificilmente têm embarcados no software, somente modelos simples de reatores estão disponíveis aos usuários, como exemplo, PFR, CSTR e reator de Gibbs.

Entretanto, para um estudo acurado de controle e otimização necessita-se de modelos de todas as operações unitárias que compõe a unidade em questão. Assim o desenvolvimento de um modelo de reator de HDT torna-se necessário para o estudo da planta de HDT. Sabendo disto, o trabalho seria implementar os dois modelos mostrados anteriormente dentro do simulador, no entanto, a entrada de dados dos modelos anteriores como composição da carga baseado em grupo de componentes não são condizentes com a entrada de dados dos simuladores comerciais, baseados em curvas de destilação. Assim, surge uma lacuna a ser corrigida devido a esta discrepância. O simulador não entende o “teor de enxofre” como um *lump*, assim como foi adotado nos modelos anteriores.

Logo, precisa-se desenvolver um modelo com a entrada de dados adequada aos simuladores de processos, ou seja, o modelo precisa “entender” os dados passados pelo simulador, integrar todas as equações diferenciais e retornar os dados ao software. Na seção 4.2.3.2 está exposta a metodologia desenvolvida.

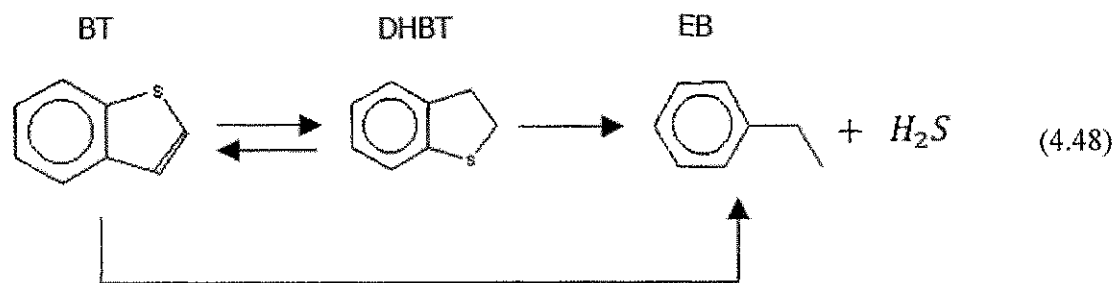
4.2.3.1 BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA

A modelagem matemática dos balanços de massa e energia é a mesma utilizada do tópico 4.2.2.1 desta tese. As premissas que foram consideradas para elaboração destes balanços foram:

- A vazão volumétrica da fase líquida e gasosa varia devido às mudanças de temperatura, pressão, taxa de reação química e transferência de massas entre as fases;
- Não há gradientes radiais de concentração e temperatura.
- A vaporização da carga é desconsiderada.
- As reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador e dos seus poros.
- A temperatura é homogênea entre as três fases;
- Não há desativação catalítica;
- Molhabilidade completa da partícula.

4.2.3.2 MODELO CINÉTICO REACIONAL

O modelo cinético adotado usou-se os componentes reais para representar os *lumps* do simulador e foi baseado do trabalho desenvolvido por FROMENT *et al.* (1994). Neste estudo, o componente Benzotiofeno (BT) é dessulfurizado em etilbenzeno (EB) por dois caminhos: hidrogenólise direta; e hidrogenação para dihidrobenzotiofeno (DHBT) seguido de hidrogenólise para etilbenzeno (EB), como mostrado a seguir.



As taxas de reação da cinética reacional foram obtidos do mesmo trabalho e são reproduzidas pelas Equações (4.49) a (4.51).

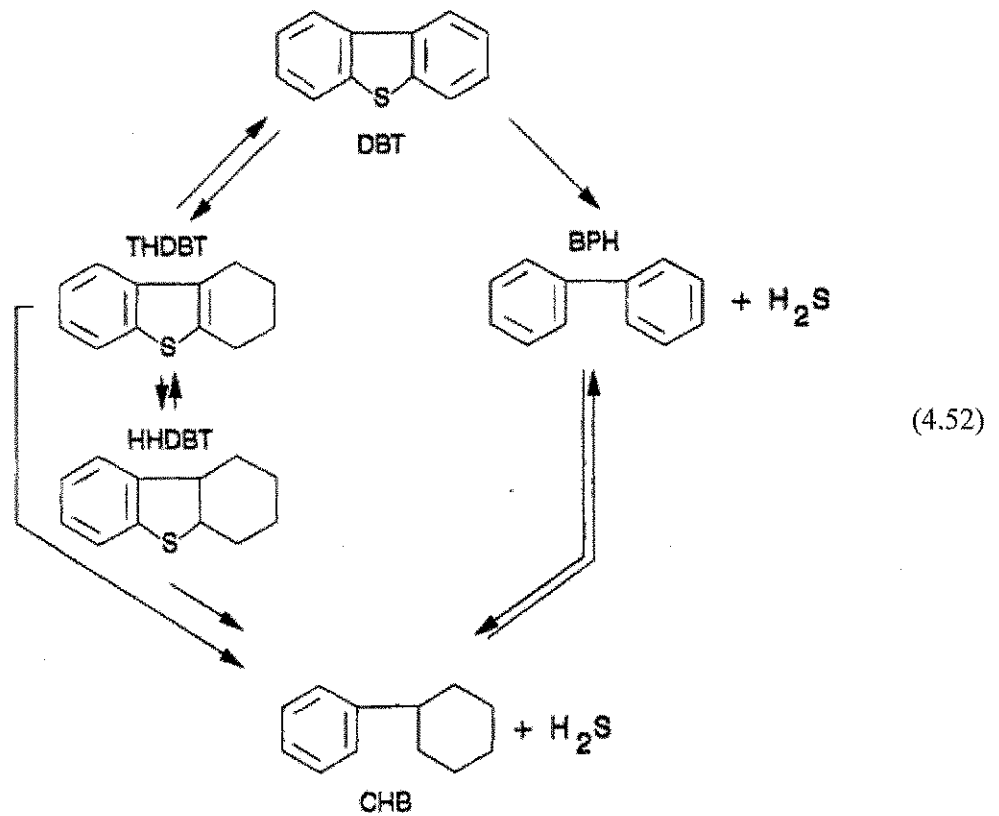
$$r_{BT \rightarrow DHBT} = \left(C_{BT} C_{H_2} - 10^{-3} \frac{C_{DHBT}}{K} \right) \quad (4.49)$$

$$r_{BT \rightarrow EB} = \frac{k_{BT} C_{BT} C_{H_2}}{(1 + K_{BT} C_{BT} + K_{H_2S} C_{H_2S})} \quad (4.50)$$

$$r_{DHBT \rightarrow EB} = \frac{k_{DHBT} C_{DHBT} C_{H_2}}{(1 + K_{BT} C_{BT} + K_{H_2S} C_{H_2S})} \quad (4.51)$$

Onde C_i , k_i e K_i é a concentração, constante de velocidade e constante de equilíbrio da espécie i , representados pelos subscritos BT para Benzotiofeno, $DHBT$ para dihidro-dibenzotiofeno, EB para etilbenzeno, H_2 para hidrogênio e H_2S para ácido sulfídrico.

O mecanismo cinético para a hidrodessulfurização do dibenzotiofeno por hidrogenólise direta para a produção do bifenil e por hidrogenação para produção de ciclohexilbenzeno (CHB) é dado por:



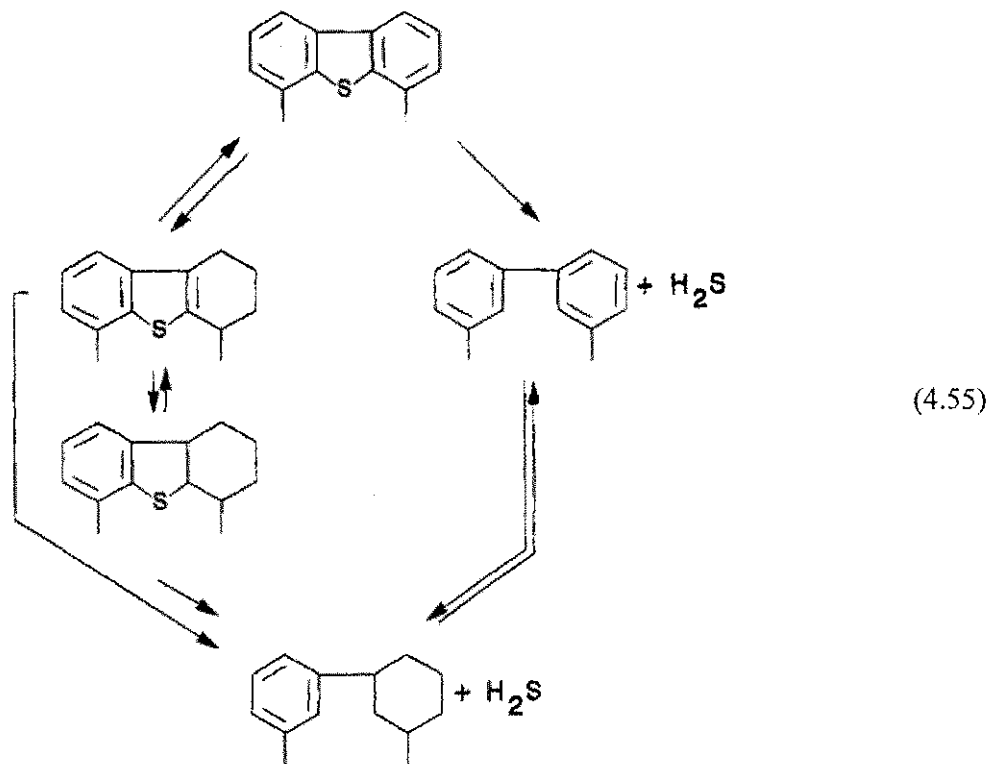
As taxas de reação para o mecanismo apresentado na Equação (4.52), foi proposto por FROMENT, *et al.* (1994) e são representados por:

$$r_{DBT \rightarrow BPH} = \frac{k_1 K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2S} C_{H_2}} + K_{H_2S} \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2}}\right)^3} \quad (4.53)$$

$$r_{DBT \rightarrow CHB} = \frac{k_2 K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT}\right)^3} \quad (4.54)$$

Onde C_i é a concentração da espécie i , representados pelos subscritos DBT para Dibenzotiofeno, BPH para bifenil e CHB para ciclohexilbenzeno.

O mecanismo de hidrodessulfurização do 4-6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) dado pela Equação (4.55), com suas taxas de reações definidas nas Equação (4.56) e (4.57).



De acordo com HOUALLA *et al.* (1980) as taxas de hidrodessulfurização do 4-6-dimetil-dibenzotiofeno são iguais a 1/15 das taxas de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno apresentadas pelas Equações (4.53) e (4.54) a temperatura de 573K, conforme exposto.

$$r_{DMDBT \rightarrow DMBPH} = \frac{1}{15} \frac{k_1 K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2S} C_{H_2}} + K_{H_2S} \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2}}\right)^3} \quad (4.56)$$

$$r_{DMDBT \rightarrow DMCHB} = \frac{1}{15} \frac{k_2 K_{DBT} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT}\right)^3} \quad (4.57)$$

Todas as constantes cinéticas das equações referentes ao modelo cinético descrito conforme Equações de (4.49) a (4.57) são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 Constante cinéticas do modelo de rede reacional

	$k_{BT,\tau} = 0.436 \times 10^{-6} \frac{m^6}{mol \text{ kg}_{cat} s}$
$r_{BT \rightarrow DHBT}$	$K_{H_2S} = 0.0114 \frac{m^3}{mol}$
$r_{BT \rightarrow EB}$	
$r_{DHBT \rightarrow EB}$	$K_{BT,\sigma} = 0.0194 \frac{m^3}{mol \text{ kg}_{cat} s}$
	$k_{DHBT,\sigma} = 2.44 \times 10^{-6} \frac{m^6}{mol \text{ kg}_{cat} s}$
	$k_1 = 7.84 \times 10^8 \exp(-158000/RT) \text{ kmol}/(\text{kg}_{cat} s)$
$r_{DBT \rightarrow BPH}$	$K_{H_2} = 4.02 \frac{m^3}{kmol}$
$r_{DBT \rightarrow CHB}$	$K_{H_2S} = 1.72$
$r_{DMBT \rightarrow DMBPH}$	
$r_{DMBT \rightarrow DMCHB}$	$k_2 = 4.17 \times 10^3 \exp(-99100/RT) \frac{m^3}{\text{kg}_{cat} s}$
	$K_{DBT} = 3.97 \times 10 \exp(-14100/RT) m^3/kmol$

4.2.3.3 METODOLOGIA PARA COMPATIBILIZAÇÃO DE LUMPS (PROII - MODELO TESE)

Nos modelos anteriores a composição da carga era representada por *lumps*, onde cada *lump* é composto por tipos de componentes presentes no petróleo, por exemplo: teor de enxofre, nitrogênio, aromático etc. Sendo que estes dados não são de fácil obtenção, já que precisa-se de equipamentos sofisticados para a análise o óleo.

Então, para que o modelo seja passível de uso dentro da indústria ou em simuladores de processos comerciais é necessário ajustar os dados de entrada do modelo a uma informação que caracterize o petróleo e seja de fácil obtenção. O tipo de dado em questão é chamado de curva de destilação, e existem dois tipos usuais de curvas, que são: TBP, (do inglês, "True Boiling Point") e ASTM D-86.

O método ASTM D-86, é um dos métodos mais simples e mais antiga de medir e determinar pontos de ebulição de frações de petróleo e é conduzida principalmente para produtos tais como naftas, gasolinas, querosenes, gasóleos, óleos combustíveis, e outros semelhantes. O teste é conduzido a pressão atmosférica, com 100 mL de amostra e os resultados são mostrados como uma curva de destilação de volume vaporizado 0%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, e 100% versus temperaturas de ebulição, a exemplo do que é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 Curva de destilação ASTM D-86

0 vol %	164 °C
5 vol %	234 °C
10 vol %	247 °C
20 vol %	264 °C
30 vol %	275 °C
50 vol %	294 °C
70 vol %	316 °C
80 vol %	331 °C
90 vol %	350 °C
100 vol %	370 °C

Como este modelo é desenvolvido para o simuladores de processo, PRO/II®. Nas simulação de petróleo e derivados, o usuário informa ao simulador os dados de curva de destilação, Tabela 8, e o simulador usa os dados para criar *lumps* baseado no método da quadratura de Gauss. Os *lumps* gerados têm as seguintes propriedades: peso molecular, fração mássica/molar, ponto de bolha e

densidade, (INVENSYS, 2010).

Em seguida, o modelo proposto precisa obtêm as informações advindas do PRO/II® e estimar os teores de enxofre, nitrogênio, parafinas, naftênicos e aromáticos, caso não sejam informados. Todas as correlações usadas para estimar as propriedades foram retiradas de RIAZI, (2005) e estão presentes nas rotinas apresentadas no APÊNDICE I. Na Tabela 9 é mostrado os *lumps* gerados pelo simulador e suas propriedades a partir dos dados de curva de destilação fornecidas pelo usuário, Tabela 8. O método usado pelo software baseia-se na quadratura de Gauss

Tabela 9 Dados gerados pelo simulador PRO/II®

$lump_i$	x_i	PM_i (g/mol)	ρ_i (kg/m ³)	SG	TB (K)
1	0,001885	135,545	789,991	0,790781	438,745
2	0,074441	150,446	803,678	0,804482	461,946
3	0,06398	180,106	826,918	0,827745	503,19
4	0,007692	195,362	837,266	0,838103	522,319
5	0,052644	205,904	843,915	0,844759	534,861
6	0,201346	224,867	855,017	0,855872	556,249
7	0,113579	238,488	862,429	0,863291	570,84
8	0,094114	255,457	871,143	0,872014	588,32
9	0,108218	272,322	879,369	0,880248	605,143
10	0,13445	290,059	887,706	0,888594	622,519
11	0,06557	309,994	896,926	0,897823	642,117
12	0,042106	330,4	906,579	0,907486	663,072
13	0,007335	344,646	911,896	0,912808	674,81
14	0,032641	355,299	915,482	0,916397	682,801

Onde x_i é a fração molar, PM_i é a massa molar, ρ_i é a massa específica, SG é a gravidade específica e TB é a temperatura normal de bolha.

O modelo numérico desenvolvido captura os dados da Tabela 9 vindos do simulador e calcula a composição de cada *lump* em termos de PNA e também o teor de enxofre. Considera-se que cada *lump* é composto por apenas três grupos de componentes que são parafínicos (P), naftênicos (N) e aromáticos (A) como exemplificado por RIAZI, (2005). A Tabela 10 ilustra as frações de PNA e enxofre de cada *lump* juntamente com seu peso molecular. Ela também apresenta como o teor enxofre é distribuído dentro do PNA do mesmo *lump* (coluna 6); e o teor de enxofre global de cada espécie (coluna 7).

Tabela 10 Dados de composição

$lump_i$	x_i	x_P	PM_P	$x_{S_{lump}}$ wt %	x_{SP}	x_{SPi}
		x_N	PM_N		x_{SN}	x_{SNI}
		x_A	PM_A		x_{SA}	x_{SAi}
1	0,001885	0,4408	144,2788	0,8856	0,390372	0,000736
		0,2711	131,0065		0,240086	0,000453
		0,2881	115,8982		0,255141	0,000481
2	0,074441	0,3947	165,6448	0,9167	0,361821	0,026934
		0,2839	140,2611		0,260251	0,019373
		0,3214	129,248		0,294627	0,021932
3	0,06398	0,3226	187,6962	1,1254	0,363054	0,023228
		0,2958	165,368		0,332893	0,021299
		0,3816	170,7312		0,429453	0,027476
4	0,007692	0,2934	200,1294	1,2946	0,379836	0,002922
		0,2965	187,1691		0,383849	0,002953
		0,4101	182,732		0,530915	0,004084
5	0,052644	0,5858	212,7729	1,2506	0,732601	0,038567
		0,2809	191,1864		0,351294	0,018493
		0,1333	182,732		0,166705	0,008776
6	0,201346	0,5498	229,9128	1,4791	0,813209	0,163736
		0,2964	208,6249		0,438405	0,088271
		0,1537	211,6979		0,227338	0,045774
7	0,113579	0,5249	244,7555	1,6253	0,85312	0,096897
		0,3073	220,0189		0,499455	0,056728
		0,1679	226,2485		0,272888	0,030994
8	0,094114	0,4946	261,5349	1,7899	0,885285	0,083318
		0,3205	238,6207		0,573663	0,05399
		0,1849	242,7909		0,330953	0,031147
9	0,108218	0,4652	279,2655	1,9377	0,901418	0,09755
		0,3335	255,6599		0,646223	0,069933
		0,2013	260,3798		0,390059	0,042211
10	0,13445	0,4346	299,6562	2,0798	0,903881	0,121527
		0,3471	271,4091		0,721899	0,097059
		0,2183	280,7475		0,45402	0,061043
11	0,06557	0,3977	323,6175	2,4953	0,992381	0,06507
		0,3562	289,1023		0,888826	0,05828
		0,2461	304,8773		0,614093	0,040266
12	0,042106	0,3601	344,269	2,7169	0,978356	0,041195
		0,3709	316,9312		1,007698	0,04243
		0,2689	325,8475		0,730574	0,030762
13	0,007335	0,3392	357,3566	2,8299	0,959902	0,007041
		0,3792	334,9199		1,073098	0,007871
		0,2815	339,222		0,796617	0,005843
14	0,032641	0,3251	368,3254	2,902	0,94344	0,030795
		0,3849	345,6597		1,11698	0,036459
		0,29	350,4831		0,84158	0,02747

Voltando ao desenvolvimento da cinética, este modelo está baseado novamente em *lumps*, mas com uma nova abordagem, onde cada *lump* agora é representado por um componente real. Mas qual componente real é mais apropriado para representar um *lump*? A escolha foi baseada na cinética de hidrodessulfurização, onde buscou-se os componentes do óleo que têm enxofre na composição e que sejam de difícil remoção em relação aos demais componentes com enxofre no mesmo *lump*. Segundo FROMENT (1991), os aromáticos sulfurados são componentes de difícil remoção em relação aos demais grupos, como parafinas e naftênicos. Logo, nesse modelo cinético foi considerado apenas a existência de aromáticos sulfurados dado que eles representam a etapa limitante da hidrodessulfurização. Os componentes aromáticos sulfurados sugeridos no trabalho do FROMENT, *et al.* (1994) foram utilizados para representar os *lumps*, (vale ressaltar que, a rede reacional implementada neste modelo é somente da hidrodessulfurização).

No entanto, cada componente real representa um ou mais *lumps* do simulador, e eles são distribuídos baseado no ponto de bolha do componente real. A média aritmética entre os pontos de bolha dos componentes reais define os pontos de corte conforme tabela abaixo. Exemplo; o ponto de bolha dos componentes Benztiofeno (BT) e dihidro-benztiofeno (DHBT) são 494,0K e 506.5K, respectivamente, e sua média aritmética vale 500,3K. Logo vemos que na Tabela 11 temos um ponto de corte entre os *lumps* 2 e 3 com temperatura de bolha de 461,94K e 503,19K respectivamente. Assim, todos os *lumps* do simulador com temperatura abaixo de 500,3K são representados pelo BT; e os *lumps* com temperatura maior que 500,3K e menor que a média aritmética entre DHBT e DBT são representados pelo DHBT, e assim sucessivamente para os demais *lumps*.

Agora com relação ao teor de enxofre usado, ele não é o teor de enxofre total do *lump*. Mas somente a parcela referente ao enxofre contido nos aromático calculados a partir das correlações do RIAZI, (2005) apresentados na Tabela 10. Seus valores foram reescritos na coluna três da Tabela 11. Assim, por exemplo, a fração mássica de BT na carga é dados pela soma da fração de enxofre aromático dos *lumps* 1 e 2; a soma da fração mássica dos *lumps* de 3 a 5 representa o dihidrobenztiofeno (DHBT), assim sucessivamente para os demais componentes.

Tabela 11 Distribuição dos *lumps* de enxofre dentro dos *lumps* do simulador PRO/II™

$lump_i$	x_i	x_{SAi}	TB (K)	
1	0,001885	0,000481	438,745	BT
2	0,074441	0,021932	461,946	
3	0,06398	0,027476	503,19	DHBT
4	0,007692	0,004084	522,319	
5	0,052644	0,008776	534,861	
6	0,201346	0,045774	556,249	DBT
7	0,113579	0,030994	570,84	
8	0,094114	0,031147	588,32	
9	0,108218	0,042211	605,143	
10	0,13445	0,061043	622,519	DMDBT
11	0,06557	0,040266	642,117	
12	0,042106	0,030762	663,072	
13	0,007335	0,005843	674,81	
14	0,032641	0,02747	682,801	

Seguindo a mesma sistemática do agrupamento dos *lumps* de enxofre como mostrado na Tabela 11, os componentes reais sem enxofre que foram produzidos nas reações são incorporados num dado *lump* do simulador baseado no seu ponto normal de bolha. Para a carga em estudo, esta distribuição ficou expressa na Tabela 12. Assim tem-se que a curva de destilação fica alterada após o processo reativo.

Tabela 12 Distribuição dos *lumps* sem enxofre com os lumps do simulador PRO/II™

$lump_i$	x_i	x_{SAi}	TB (K)	
1	0,001885	0,000481	438,745	
2	0,074441	0,021932	461,946	EB
3	0,06398	0,027476	503,19	
4	0,007692	0,004084	522,319	CHB
5	0,052644	0,008776	534,861	BPH
6	0,201346	0,045774	556,249	
7	0,113579	0,030994	570,84	DMCHB
8	0,094114	0,031147	588,32	
9	0,108218	0,042211	605,143	
10	0,13445	0,061043	622,519	
11	0,06557	0,040266	642,117	DMBPH
12	0,042106	0,030762	663,072	
13	0,007335	0,005843	674,81	
14	0,032641	0,02747	682,801	

A metodologia descrita acima apresenta algumas vantagens em relação às anteriores, como por exemplo:

- A taxa de reação é dada por componentes reais passíveis de mensuração;
- Cada grupo de *lumps* é representado por um componente real diferente e com taxas de reações diferenciadas entre eles, ou seja, quanto mais pesado o *lump*, mais lenta é a reação de hidrodessulfurização;
- Cada *lump* tem um teor de enxofre diferenciado, aumentado com o aumento do peso molecular, como em um óleo real, conforme visto na Tabela 10;
- Caso haja mudanças nas características da carga, isso alterará todo o processo de criação dos *lump* e conseqüentemente as reações, ou seja, as reações envolvidas são dependentes da carga.

4.2.4 MODELO 4

Neste último modelo dá-se um enfoque novamente diferente dos demais. O modelo empregou fluidodinâmica computacional (CFD) a partir da modelagem matemática disponibilizada no pacote comercial ANSYS CFX, visando seu uso futuro para projetos de novos reatores ou melhoria dos reatores existentes.

4.2.4.1 BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA

Na modelagem matemática dos balanços de massa e energia, usou-se as rotinas disponibilizadas pelo CFX. Entretanto, algumas premissas foram adotadas para a formulação adequada do modelo dentro no CFX:

- Líquido e Gás são fases contínuas. (modelo de mistura);
- Regime de escoamento permanente;
- Assume-se fluidos incompressíveis;
- O gás está em escoamento turbulento e o Líquido em escoamento laminar;
- Existe reação química e transferência de massa entre as fases;
- Meio poroso isotrópico, propriedades não mudam com a direção do escoamento;
- A temperatura é homogênea entre as fases;
- Não há desativação catalítica;
- A vaporização da carga é desconsiderada;
- Foram considerados apenas os leitos reacionais, as zonas de *quench* não foram consideradas. O reator completo foi simulado da seguinte forma: o fluxo de saída do primeiro leito é uma condição inicial para o segundo leito e assim sucessivamente.

As equações de balanço usadas pelo software são apresentadas de forma resumida, dado a vasta literatura existente sobre o assunto, tais como: MALISKA, (2004), RANADE *et al.*, (2011), ISHII e HIBIKI, (2010) e CHUNG, (2010). Outra boa referência sobre as equações utilizadas pode ser encontrada nos próprios manuais do software ANSYS CFX ANSYS (2009a) e ANSYS (2009b). Seguem as equações:

Equação de continuidade para a fase α ,

$$\nabla \cdot (\phi \gamma_\alpha \rho_\alpha \bar{\mathbf{u}}_\alpha) = 0 \quad (4.58)$$

Onde ϕ é a porosidade, γ_α é fração volumétrica da fase α , ρ_α é a massa específica da fase α e $\bar{\mathbf{u}}$ é o vetor velocidade.

Balanço de massa dos componentes para a fase α

$$\nabla \cdot \{ \gamma_\alpha [\rho_\alpha \bar{\mathbf{u}}_\alpha y_{i,\alpha} - \rho_\alpha D_{i,\alpha} (\nabla y_{i,\alpha})] \} = S_{i,\alpha} \quad (4.59)$$

Balanço de energia do sistema para a fase α

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\gamma_\alpha \rho_\alpha \bar{\mathbf{u}}_\alpha U_\alpha) &= \nabla \cdot (\phi \gamma_\alpha \lambda_\alpha T_\alpha) + \gamma_\alpha \tau_\alpha : \nabla \bar{\mathbf{u}}_\alpha + Q_\alpha \\ &+ \sum_{\beta=1}^{N_P} (\Gamma_{\alpha\beta}^+ U_{\beta s} - \Gamma_{\beta\alpha}^- U_{\alpha s}) \end{aligned} \quad (4.60)$$

Equação de conservação de momentum para a fase α

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [\varepsilon_\alpha \rho_\alpha (\mathbf{K} \cdot \bar{\mathbf{u}}) \otimes \bar{\mathbf{u}}] &= \nabla \cdot \{ \phi \gamma_\alpha \mu_{\alpha\beta} \mathbf{K} [\nabla \bar{\mathbf{u}} + (\nabla \bar{\mathbf{u}})^T] \} + \phi \gamma_\alpha \rho_\alpha \bar{\mathbf{g}} + \bar{\mathbf{M}}_\alpha \\ &+ \sum_{\beta=1}^{N_P} (\Gamma_{\alpha\beta}^+ \bar{\mathbf{u}} - \Gamma_{\beta\alpha}^- \bar{\mathbf{u}}) \end{aligned} \quad (4.61)$$

Onde, \mathbf{K} o tensor de permeabilidade e $\bar{\mathbf{M}}_\alpha$ é dado por:

$$\bar{\mathbf{M}}_\alpha = C_D \rho_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta} |\bar{\mathbf{u}}_\beta - \bar{\mathbf{u}}_\alpha| (\bar{\mathbf{u}}_\beta - \bar{\mathbf{u}}_\alpha) \quad (4.62)$$

Onde $A_{\alpha\beta}$ é dado por

$$A_{\alpha\beta} = \frac{\gamma_\alpha \gamma_\beta}{d_{\alpha\beta}} \quad (4.63)$$

E $d_{\alpha\beta}$ é a escala de comprimento interfacial.

Para um escoamento bifásico líquido - gás através do meio poroso tem-se a seguinte restrição:

$$\gamma_\alpha + \gamma_\beta = 1 \quad (4.64)$$

Para a fase gasosa.

$$\mu_{ek} = \mu_G + \mu_{GT} \quad (4.65)$$

Onde μ_{GT} é a viscosidade turbulenta, que é calculada pelo modelo de turbulência $k - \varepsilon$

$$\mu_{GT} = C_\mu \rho_G \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (4.66)$$

Onde C_μ é uma constante de valor 0.09.

Os valores de k e ε são obtidos através das equações de transporte para energia cinética equação (4.67) e sua taxa de dissipação turbulenta (4.68):

$$\nabla \cdot (\gamma_G \rho_G U_G k_G) = \nabla \cdot \left[\gamma_G \left(\mu_G + \frac{\mu_{GT}}{\sigma_k} \right) \nabla k_G \right] + \gamma_G G_{kG} - \gamma_G G_{kG} \quad (4.67)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\gamma_G \rho_G U_G \varepsilon_G) &= \nabla \cdot \left[\gamma_G \left(\mu_G + \frac{\mu_{GT}}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon_G \right] \\ &+ \gamma_G \frac{\varepsilon_G}{k_G} (C_{1\varepsilon} C_{kG} + C_{2\varepsilon} \rho_G \varepsilon_G) \end{aligned} \quad (4.68)$$

Onde $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, σ_ε e σ_k são parâmetros do modelo de valor 1,44 , 1,92, 1,3 e 1 respectivamente.

4.2.4.2 MODELO CINÉTICO REACIONAL

O modelo cinético utilizado foi o mesmo descrito na Seção 4.2.1.2, sendo que este foi

primeiro modelo desenvolvido com cinética simplificada. A escolha de uma cinética com apenas uma reação foi uma estratégia para evitar um gasto de tempo excessivo no solver do software, pois cada *lump* adicional no modelo representa mais uma equação no balanço de massa. E o desafio principal foi formular um modelo bifásico em CFD com transferência de massa entre as fases líquida e gasosa e reação química na fase líquida. Dado que o modelo com cinética simplificada esteja funcionando e validado, uma mudança na geometria ou a inserção de uma cinética elaborada torna-se uma tarefa relativamente fácil.

Um resumo com todas as premissas adotadas mostrando a evolução dos modelos formulados é encontrado na Tabela 13.

Tabela 13 Evolução dos modelos

<p>Modelo 1</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ A velocidade da fase líquida é constante ao longo de todo o sistema reacional. ■ A velocidade da fase gasosa é variável e dependente da pressão e temperatura. ■ Será desprezado o hidrocraqueamento, a formação de hidrocarbonetos leves e a sua consequente passagem para a fase gasosa. ■ Não há gradientes radiais de concentração e temperatura. ■ A vaporização da carga é desconsiderada. ■ As reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador e dos seus poros. ■ Há somente um grupo de reação, a dessulfurização; ■ Os coeficientes estequiométricos são ajustados para representar o real consumo de hidrogênio do HDT. ■ A temperatura é homogênea entre as três fases; ■ Não há desativação catalítica; ■ Molhabilidade completa da partícula; ■ Não Há perda de carga. 	<p>Modelo 2</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ A velocidade da fase líquida é constante ao longo de todo o sistema reacional. ■ A velocidade da fase gasosa é variável e dependente da pressão e temperatura. ■ Será desprezado o hidrocraqueamento, a formação de hidrocarbonetos leves e a sua consequente passagem para a fase gasosa. ■ Não há gradientes radiais de concentração e temperatura. ■ A vaporização da carga é desconsiderada. ■ As reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador e dos seus poros. ■ Há somente um grupo de reação, a dessulfurização; ■ Os coeficientes estequiométricos são ajustados para representar o real consumo de hidrogênio do HDT. ■ A temperatura é homogênea entre as três fases; ■ Não há desativação catalítica; ■ Molhabilidade completa da partícula; ■ Não Há perda de carga.
<p>Modelo 3</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ A velocidade da fase líquida é constante ao longo de todo o sistema reacional. ■ A velocidade da fase gasosa é variável e dependente da pressão e temperatura. ■ Será desprezado o hidrocraqueamento, a formação de hidrocarbonetos leves e a sua consequente passagem para a fase gasosa. ■ Não há gradientes radiais de concentração e temperatura. ■ A vaporização da carga é desconsiderada. ■ As reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador e dos seus poros. ■ Há uma rede reacional para a hidrodessulfurização; ■ Os coeficientes estequiométricos são ajustados para representar o real consumo de hidrogênio do HDT. ■ A temperatura é homogênea entre as três fases; ■ Não há desativação catalítica; ■ Molhabilidade completa da partícula; ■ Não Há perda de carga. 	<p>Modelo 4</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Existe gradientes radiais de concentração e temperatura. ■ Líquido e Gás são fases contínuas. (modelo de mistura); ■ Assume-se fluidos incompressíveis; ■ O gás está em escoamento turbulento e Líquido em escoamento laminar; ■ Existe reação química e transferência de massa entre as fases; ■ Meio poroso isotrópico; ■ A temperatura é homogênea entre as fases; ■ Não há desativação catalítica; ■ A vaporização da carga é desconsiderada; ■ As zonas de <i>quench</i> não serão consideradas.

4.2.5 DESATIVAÇÃO CATALÍTICA

No modelo de desativação adotado considerou-se que cada molécula de um dado composto precursor de coque é consumida a partir da reação de coqueamento e gera uma molécula de coque. Assim, é possível calcular a variação da massa de coque no catalisador ao longo do tempo de campanha a partir do consumo dos precursores. A concentração de precursores na fase líquida, porém, não é um dado de fácil obtenção, e por isto, um modelo descrito por KRAUSE (2011) foi usados neste trabalho. Ao contrário dos produtos das reações de HDS, o produto da reação de coqueamento não segue com o diesel através do reator, mas fica retido na superfície do catalisador, sendo acumulado ao longo do tempo conforme Equação (4.69).

$$\frac{dC_K^S}{dt} = AC(t)k_{PK}C_{PK}^S \quad (4.69)$$

Onde C_K^S , C_{PK}^S são as concentrações de coque e precursores de coque respectivamente, $AC(t)$ é a atividade catalítica e k_{PK} é a taxa de reação.

O modelo de YAMAMOTO et al. (1988), relaciona este teor com a atividade catalítica, conforme Equação (4.70).

$$AC(t) = 1 - a(\%K)^b \quad (4.70)$$

Onde a e b são parâmetros estimados a partir de dados experimentais e $\%K$ é o teor de coque no catalisador dado pela Equação (4.71).

$$\%K = \frac{C_K^S PM_L R_{C/H}}{\rho_L} \quad (4.71)$$

Onde ρ_L é a massa específica do óleo, PM_L é a massa molar do óleo, $R_{C/H}$ é a razão carbono-hidrogênio dos hidrocarbonetos do óleo e C_K^S é a concentração de coque na superfície do catalisador.

Em KRAUSE (2011) foi realizado o ajuste dos parâmetros a , b , k_{PK} e Ea_{PK} a partir dos dados experimentais reproduzidos no ANEXO I. Logo, neste trabalho utilizou-se os parâmetros de desativação apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 Parâmetros de desativação ajustados KRAUSE (2011)

a	0,0085	
b	1,65	
k_{OPK}	$1,10 \times 10^7$	
$E_{\alpha_{PK}}$	50,0	kJ/mol

De acordo com os dados da Tabela 14, a atividade catalítica em função do tempo de campanha foi calculada usando a Equação (4.67), e é apresentada na Figura 16, e como é esperado, ela diminui ao longo do tempo devido a deposição de coque sobre o catalisador. No entanto, em curtos espaços de tempo a atividade catalítica pode considerada constante, conforme apresentado pela Figura 17. Assim, resolveu-se um modelo pseudo-transiente onde, para cada instante de tempo simulado, considerou-se a atividade catalítica constante e calculada com os parâmetros da Tabela 14

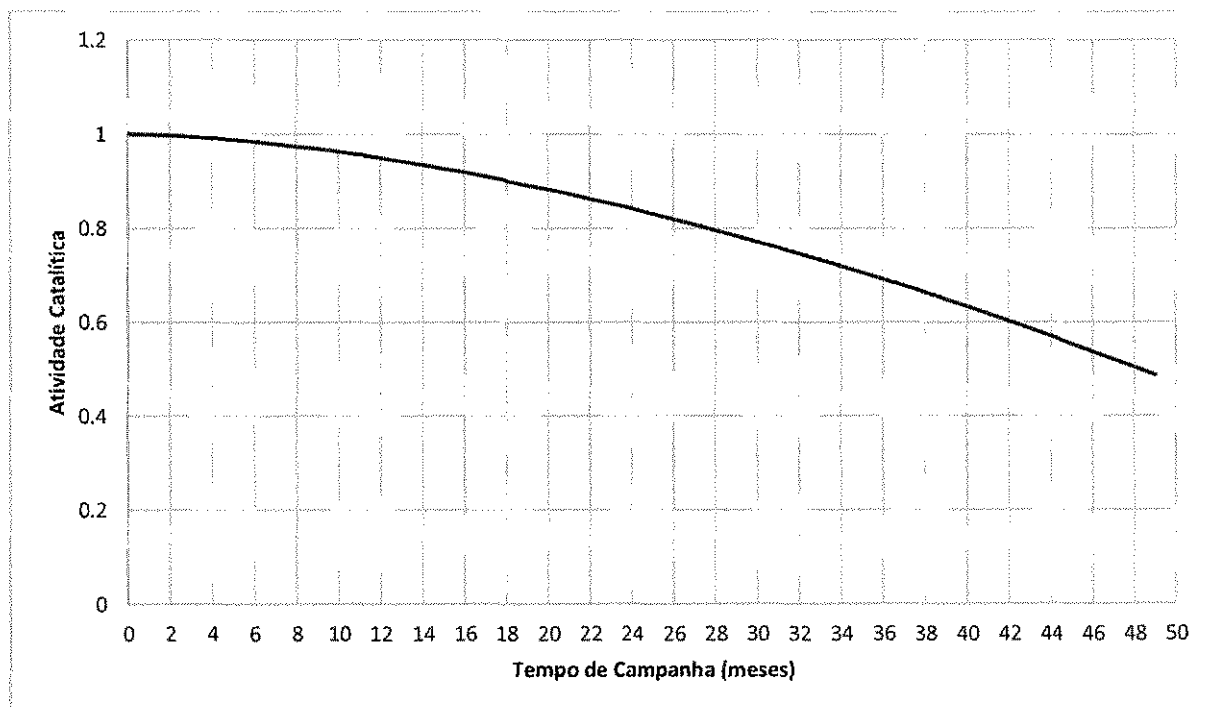


Figura 16 Atividade catalítica versus tempo de campanha

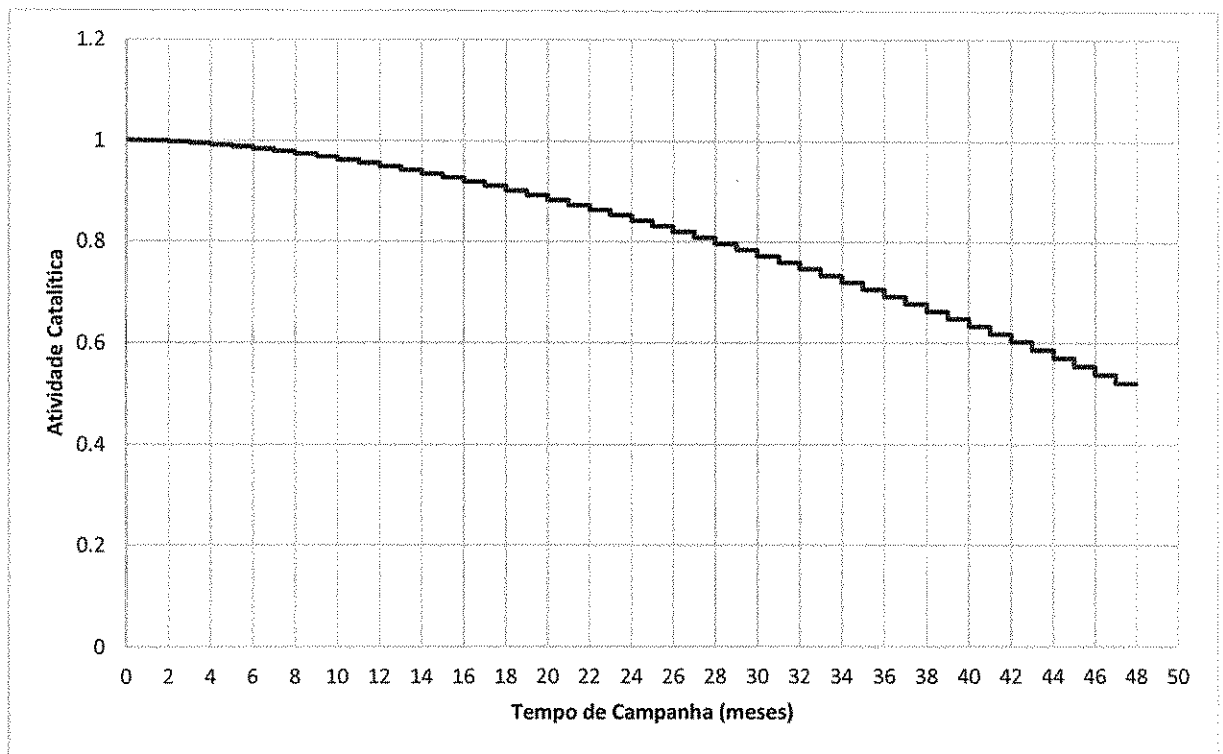


Figura 17 Atividade catalítica adotada versus tempo de campanha

4.2.6 MODELAGEM DA ZONA DE QUENCH

Os *quenchs* foram representados como reduções pontuais de temperatura, ocorrendo entre os leitos catalíticos dos reatores e entre os reatores, caso haja mais de um, a Figura 18 mostra o esquema do reator com seus *quenchs* e seu balanço.

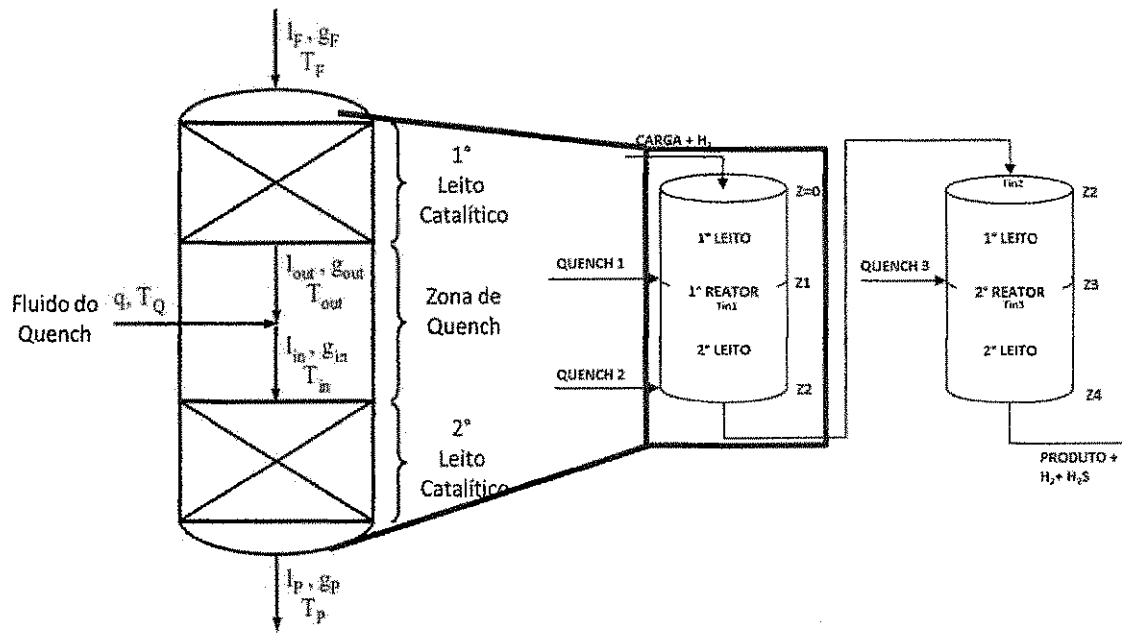


Figura 18 Representação do sistema reacional utilizado.

As condições de contorno desenvolvidas a partir do esquema visto na Figura 18, na qual são representados os dois reatores e seus leitos como se fossem uma tubulação contínua, interrompida apenas pelas injeções de hidrogênio, com os *quenches*, entre os leitos.

A zona de quench foi modelada com um misturador entre a corrente de *quench* e a corrente de saída do 1º leito catalítico, como mostrado pela Figura 18. As Equações de (4.72) a (4.75) abaixo descrevem a zona do *quench*.

Balço total de massa:
$$q + l_{out} + g_{out} = l_{in} + g_{in} \quad (4.72)$$

Balço de massa do gás:
$$qv + g_{out} = g_{in} \quad (4.73)$$

Balço de massa do líquido:
$$q(1 - v) + l_{out} = l_{in} \quad (4.74)$$

Balço de energia:
$$\int_{T_{out}}^{T_{in}} l_{out} C_p^L dT + \int_{T_{out}}^{T_{in}} g_{out} C_p^G dT + \int_{T_q}^{T_{in}} q C_p^q dT = 0 \quad (4.75)$$

Onde q , l e g são os fluxos molares da corrente de alimentação no *quench*, corrente líquida e

corrente de gases respectivamente. Os subíndices *in* e *out* representam fluxos de entrada e fluxo de saída na zona do *quench*

4.2.7 CONDIÇÕES DE CONTORNO

Os valores numéricos para todas as condições dos modelos desenvolvidos, assim como os esquemas dos reatores simulados serão apresentados no final desta seção. No entanto, de forma genérica elas serão apresentadas a seguir.

Como condições de contorno na entrada do sistema reacional para todos os modelos descritos acima, para $z = 0$ tem-se que as concentrações de compostos sulfurados são iguais às concentrações medidas da carga, que podem variar em função das correntes que compõem o óleo processado.

$$C_{S,L} = C_{S0} \quad (4.76)$$

$$C_{N,L} = C_{N0} \quad (4.77)$$

Onde C_{S0} e C_{N0} são calculados a partir da fração mássica de enxofre e nitrogênio presentes na carga conforme Equação (4.91).

A pressão parcial de hidrogênio é igual à pressão na entrada do reator, o que é basicamente uma aproximação de que o gás na entrada do reator é formado apenas por hidrogênio. Portanto, a pressão parcial dos demais componentes gasosos são iguais a zero na entrada do reator.

$$P_{H_2}^G = P_0 \quad (4.78)$$

$$P_{H_2S}^G = 0 \quad (4.79)$$

Em $z = 0$,

$$P_{NH_3}^G = 0 \quad (4.80)$$

$$P_{C1_4}^G = 0 \quad (4.81)$$

Onde P é a pressão e o subíndice $C1_4$ representa os gases leves.

A concentração de H_2 na fase líquida foi considerada como sendo igual àquela em equilíbrio com a pressão parcial na fase gasosa, conforme descrito pela lei de Henry dado pela Equação (4.95).

Novamente, a concentração de H_2S na fase líquida é zero na entrada do sistema reacional.

$$C_{H_2}^L = \frac{P_{H_2}^G}{H_{H_2}} \quad (4.82)$$

Em $z = 0$,

$$C_{H_2S}^L = 0 \quad (4.83)$$

$$C_{NH_3}^L = 0 \quad (4.84)$$

$$C_{C_{1,4}}^L = 0 \quad (4.85)$$

Outras duas condições de contorno em $z = 0$ dizem respeito à temperatura de entrada e pressão de operação. Onde é assumido que a temperatura e pressão de entrada do reator é igual a temperatura e pressão da carga de óleo, como mostrado pelas equações abaixo.

Em $z = 0$,

$$T = T_{carga} \quad (4.86)$$

$$P = P_{carga} \quad (4.87)$$

As condições de contorno dos *quenchs* são dados de processo, onde representam temperaturas de *set point* do sistema de controle do reator de HDT. Elas são as temperaturas desejadas de alimentação nos leitos catalíticos, dados por T_{in} na Equação (4.75) mostrada anteriormente. Logo, a variável manipulada usada para atingir o *set point* (*sp*) é o fluxo mássico de gás do *quench*, q , e seu valor pode ser calculado novamente pela Equação (4.75). Assim, conforme a Figura 18 as condições de contorno são:

$$T_{z1} = T_{in1} \quad (4.88)$$

$$T_{z2} = T_{in2} \quad (4.89)$$

$$T_{z3} = T_{in3} \quad (4.90)$$

Todas as condições de contorno e as especificações dos reatores para os 4 modelos desenvolvidos são apresentados pelas Tabela 15 a Tabela 22. Assim como os esquemas dos processos modelados e simulados estão apresentados pelas Figura 19 a Figura 22.

Tabela 15 Condições de contorno – modelo 1

Vazão Carga	1.90E-4	[m ³ /h]
$W_{S,L}$	1.1	[%]
P_{carga}	10	[Mpa]
T_{carga}	380	[°C]
$P_{H_2}^G$	10	[Mpa]
$P_{H_2S}^G$	0.0	[Mpa]

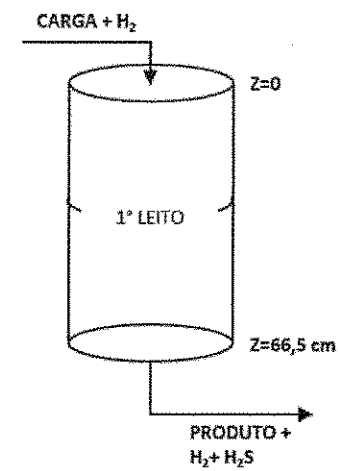


Figura 19 Esquema do reator simulado – modelo 1

Tabela 16 Condições de contorno – modelo 2

Vazão Carga	4500	[m ³ /h]
$W_{S,L}$	1,1	[%]
$W_{N,L}$	0,012	[%]
$W_{OF,L}$	6,1	[%]
W_{PAL}	3,2	[%]
W_{DAL}	9,3	[%]
W_{MAL}	22,1	[%]
$W_{NT,L}$	17,8	[%]
$W_{CK,L}$	40,2	[%]
P_{carga}	10	[Mpa]
T_{Carga}	380	[°C]
$P_{H_2}^G$	10	[Mpa]
$P_{H_2S}^G, P_{NH_3}^G, P_{C14}^G$	0	[Mpa]
T_{in1}	382	[°C]
T_{in2}	386	[°C]
T_{in3}	391	[°C]

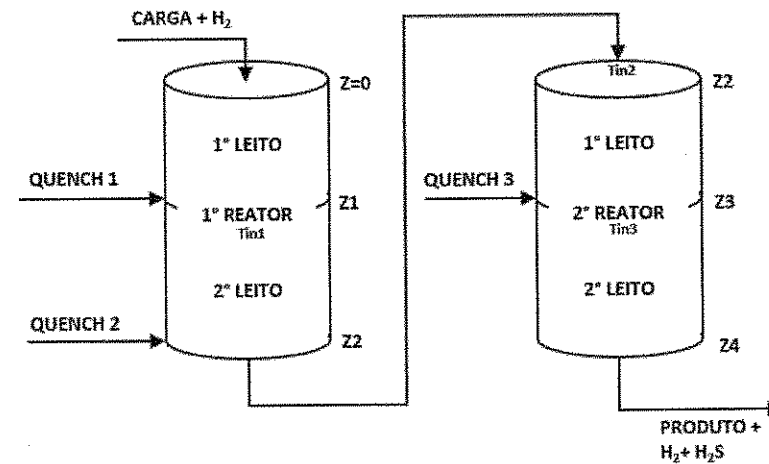


Figura 20 Esquema do reator simulado – modelo 2

Tabela 17 Condições de contorno – modelo 3

Vazão Carga	4500	[m ³ /h]
$W_{BT,L}$	0.12	[%]
$W_{DHBT,L}$	0.23	[%]
$W_{DBT,L}$	0.35	[%]
$W_{DMDBT,L}$	0.41	[%]
P_{carga}	10	[Mpa]
T_{carga}	380	[°C]
$P_{H_2}^G$	10	[Mpa]
$P_{H_2S}^G$	0	[Mpa]
T_{in1}	382	[°C]
T_{in2}	386	[°C]
T_{in3}	391	[°C]

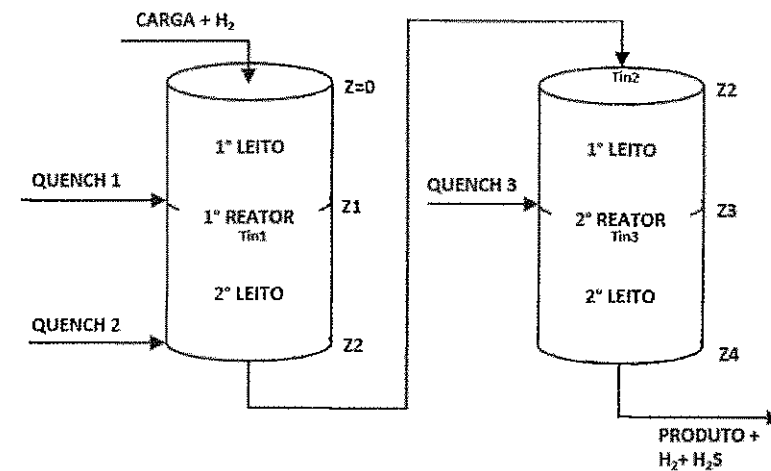


Figura 21 Esquema do reator simulado – modelo 3

Tabela 18 Condições de contorno – modelo 4

Vazão Carga	4500	[m ³ /h]
$w_{S,L}$	1.1	[%]
P_{carga}	10	[Mpa]
T_{carga}	380	[°C]
$P_{H_2}^G$	10	[Mpa]
$P_{H_2S}^G$	0	[Mpa]
T_{in1}	382	[°C]
T_{in2}	386	[°C]
T_{in3}	391	[°C]

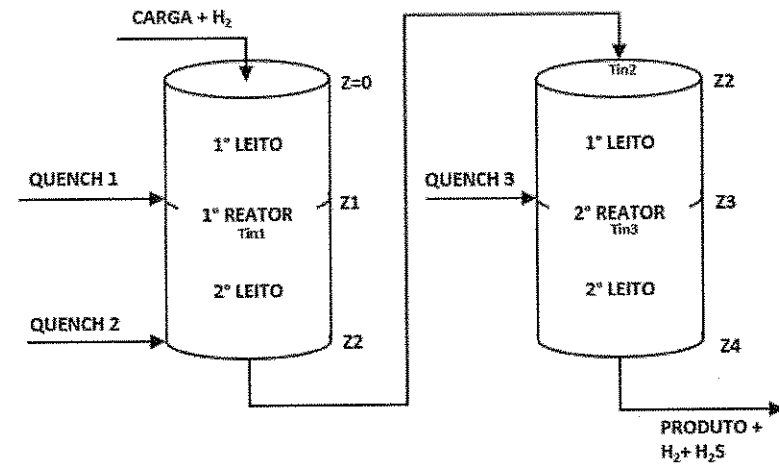


Figura 22 Esquema do reator simulado – modelo 4

Tabela 19 Especificações do Reator – Modelo 1

Relação H ₂ /Oil [Nm ³ /kg]	1.090
WHSV	0.90
Diâmetro do leito [cm]	3.0
Comprimento do leito [cm]	66.5
Diâmetro da partícula [mm]	1.65
Porosidade da partícula	0.45
Densidade do leito [g/cm ³]	0.42

Tabela 20 Especificações do Reator – Modelo 2

Diâmetro do reator	3.0	m
Altura Z1	1.56	m
Altura Z2	5.94	m
Altura Z3	12.0	m
Altura Z4	18.1	m
Diâmetro da partícula	1.72	mm
Porosidade da partícula	0.52	
Densidade do leito	0.34	g/cm ³

Tabela 21 Especificações do Reator – Modelo 3

Diâmetro do reator	3.0	m
Altura Z1	1.56	m
Altura Z2	5.94	m
Altura Z3	12.0	m
Altura Z4	18.1	m
Diâmetro da partícula	1.72	mm
Porosidade da partícula	0.52	
Densidade do leito	0.34	g/cm ³

Tabela 22 Especificações do Reator – Modelo 4

Diâmetro do reator	3.0	m
Altura Z1	1.56	m
Altura Z2	5.94	m
Altura Z3	12.0	m
Altura Z4	18.1	m
Diâmetro da partícula	1.72	mm
Porosidade da partícula	0.52	
Densidade do leito	0.34	g/cm ³

4.2.8 PROPRIEDADES FÍSICAS E PARÂMETROS DO MODELO

Como o óleo diesel é uma mistura de diversos tipos de hidrocarbonetos e heterocompostos, é possível considerar que os compostos sulfurados, nitrogenados, aromáticos, olefinas e craqueáveis possuem propriedades (massa específica e massa molar) similares às da mistura. Assim, é possível calcular a sua concentração na fase líquida a partir da sua fração mássica w_i , mais facilmente determinável por meio de métodos laboratoriais utilizados no dia a dia de uma refinaria, conforme Equação (4.91).

$$C_{i0}^L = \frac{\rho^L}{PM^L} w_i \quad (4.91)$$

Onde ρ^L , PM^L e w_i são, respectivamente, a massa específica do líquido, o peso molecular e a fração mássica do componente i .

A massa específica do óleo nas condições de processo pode ser determinada pela correlação de Standing-Katz como mostrado em AHMED (1989), conforme Equação (4.92) abaixo, na qual ρ_0 representa a massa específica em kg/m^3 a $15,6^\circ\text{C}$ e 1 atm.

$$\rho^L = \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \quad (4.92)$$

Onde $\Delta\rho_P$ e $\Delta\rho_T$ são as influências da pressão e da temperatura sobre a massa específica do óleo respectivamente.

A influência da pressão na massa específica pode ser estimada a partir da Equação (4.93), na qual P é a pressão em psia. E a variação da massa específica com relação a temperatura é descrita pela Equação (4.94), na qual T é a temperatura em $^\circ\text{R}$.

$$\Delta\rho_P = (0.167 + 16.181 \times 10^{-0.0425\rho_0}) \left(\frac{P}{1000} \right) - 0.01(0.299 + 263 \times 10^{-0.0603\rho_0}) \left(\frac{P}{1000} \right)^2 \quad (4.93)$$

$$\Delta\rho_T = [0.0133 + 152.4(\rho_0 + \Delta\rho_P)^{-2.45}](T - 520) - [8.1 \times 10^{-6} - 0.0622 \times 10^{-0.764(\rho_0 + \Delta\rho_P)}](T - 520)^2 \quad (4.94)$$

O balanço de massa para a fase gasosa está baseado na consideração de que o equilíbrio líquido-gás pode ser descrito pela lei de Henry, conforme Equação (4.95).

$$H_i = \frac{v_M}{\lambda_i \rho_L} \quad (4.95)$$

Onde v_M é o volume molar dos gases na condição padrão e ρ_L é a massa específica na condição de operação e λ_i é a solubilidade do componente i do gás no líquido.

O cálculo do coeficiente de solubilidade do hidrogênio em função da temperatura é dado a partir da Equação (4.96) (KORSTEN e HOFFMANN, 1996).

$$\lambda_{H_2} = a_0 + a_1 T + a_2 \frac{T}{\rho_{20}} + a_3 T^2 + a_4 \frac{1}{\rho_{20}^2} \quad (4.96)$$

Onde T é a temperatura em °C, ρ_{20} é a massa específica do líquido a 20°C em g/cm³ e a solubilidade é dada em $(NL_{H_2})/[(kg\acute{o}leo) \cdot (MPa)]$.

As constantes são (KORSTEN e HOFFMANN, 1996):

$$\begin{aligned} a_0 &= -0.559729 & a_3 &= 1.94593 \times 10^{-6} \\ a_1 &= -0.42947 \times 10^{-3} & a_4 &= 0.835783 \\ a_2 &= 3.07539 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Para o sulfeto de hidrogênio, a solubilidade é calculada pela Equação (4.97), na qual T é a temperatura em °C e a solubilidade é dada em $(NL_{H_2S})/[(kg\acute{o}leo) \cdot (MPa)]$.

$$\lambda_{H_2S} = \exp(3.367 - 0.00847T) \quad (4.97)$$

O coeficiente de transferência de massa gás-líquido k_i^L é calculado pela correlação (4.98), conforme publicado por GOTO e SMITH (1975) na qual G^L é o fluxo de massa da fase líquida, μ^L é a viscosidade do líquido em cP e D_i^L é a difusividade molecular do componente i na mistura líquida.

As constantes α_1 e α_2 são funções do diâmetro das partículas de catalisador. Como neste trabalho o diâmetro médio dos pellets (2mm) é muito similar ao utilizado por KORSTEN e HOFFMANN (1996), utilizou-se os mesmos valores para as constantes, $\alpha_1 = 7 \text{ cm}^{-1.6}$ e $\alpha_2 = 0.4$. A sensibilidade dos resultados a estas constantes é muito pequena, portanto a consideração não leva a erro significativo.

$$\frac{k_i^L a^L}{D_i^L} = \alpha_1 \left(\frac{G^L}{\mu^L} \right)^{\alpha_2} \left(\frac{\mu^L}{\rho^L D_i^L} \right)^{1/2} \quad (4.98)$$

A dependência da viscosidade dinâmica do líquido com a temperatura pode ser estimada a partir da Equação (4.99) publicado por REID *et al.*, (1987). A constante $c1$ é determinada a partir da Equação (4.100).

$$\mu^L = 3.141 \times 10^{10} (T - 460)^{-3.444} (\log_{10} API)^{c1} \quad (4.99)$$

$$c1 = 10.313 [\log_{10}(T - 460)] - 36.447 \quad (4.100)$$

Onde T é a temperatura em °R, API é a densidade do óleo em °API e μ^L é a viscosidade em cP .

A difusividade molecular D_i^L do soluto i na mistura, em m^2/s é calculada a partir da Equação (4.101), correlação de Tyn-Calus conforme publicada por REID *et al.*, (1987). Para os cálculos, foi assumido que os compostos sulfurados, nitrogenados, olefinas e aromáticos possuem as mesmas propriedades da mistura que forma o óleo, tais como: densidade, massa molar, viscosidade, difusividade e volume molar. Quando os componentes são substâncias reais, os dados usados foram os da própria substância.

$$D_i^L = 8.94 \times 10^{-8} \frac{v^L^{0.267} T}{v_i^{0.433} \mu^L} \quad (4.101)$$

Onde T é a temperatura em K e μ^L é a viscosidade em cP , v_i é o volume molar do componente i e v^L é o volume molar do óleo.

Tanto o volume molar do soluto v_i quanto o da mistura v^L podem ser calculados a partir da Equação (4.102) PERRY e GREEN, (1984), na qual os volumes molares são dados em cm^3/mol .

$$v = 0.285v_c^{1.048} \quad (4.102)$$

Os volumes molares críticos v_c dos solutos gasosos, H_2 e H_2S , são tabelados e disponíveis na literatura. Foram utilizados os valores de $0,3009 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para o H_2 AIR LIQUIDE e de $0,349 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para o H_2S CONCOA (2011). Os demais componentes sulfurados e não sulfurados usados no modelo descrito na Seção 4.2.3.2, tais como: DBT, DHBT, BPH, CHB, DMDBT, DMBPH e DMCHB tiveram suas propriedades obtidas a partir do banco de dados do software comercial ASPEN PLUS®. As propriedades do diesel foram obtidas pela correlação de Riazi-Daubert (KORSTEN e HOFFMANN, 1996), conforme Equação (4.103).

$$v_c = PM^L \cdot 7.5214 \times 10^{-3} T_{50\%}^{0.2896} d_{60}^{-0.766} \quad (4.103)$$

Onde $T_{50\%}$ é a temperatura com 50% evaporados pelo método ASTM D-86 em °R, d_{60} é a densidade do líquido a 60°F e PM^L é a massa molar do óleo diesel.

O coeficiente de transferência de massa líquido-sólido é calculado a partir da correlação de Krevelen-Krekels (FROMENT e BISCHOFF, 1990), Equação (4.104).

$$\frac{k_i^S}{D_i^L a^S} = 1.8 \left(\frac{G^L}{a^S \mu^L} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu^L}{\rho^L D_i^L} \right)^{1/3} \quad (4.104)$$

Onde a^S é a área específica do leito catalítico em m^{-1} (m^2/m^3), D_i^L é a difusividade do componente i no óleo, ρ^L é a massa específica do óleo, μ^L é a viscosidade do óleo e G^L é o fluxo mássico superficial.

$$\alpha^S = \frac{6}{d_p} (1 - \phi) \quad (4.105)$$

Onde d_p é o diâmetro médio das partículas do catalisador e ϕ é a porosidade do leito, que no caso estudado é de 40%, valor típico para carregamento denso.

A capacidade calorífica do óleo diesel nas condições de operação foi calculada a partir da Equação (4.106) ALVAREZ e ANCHEYTA (2008).

$$Cp^L = 4.1868 \left[\frac{0.415}{\sqrt{\rho_0}} + 0.0009(T - 288.15) \right] \quad (4.106)$$

Onde ρ_0 é a massa específica do líquido a 60°F (aproximadamente 15,6 °C) e T é a temperatura em Kelvin.

Finalmente, o efeito da molhabilidade da partícula sobre a taxa de reação é dada pela Equação (4.107), conforme (SATTERFIELD, 1975)

$$\frac{1}{k_{app}} - \frac{1}{k_{in}} = \frac{A}{G_L^B} \quad (4.107)$$

Onde G^L é o fluxo mássico superficial k_{app} é a taxa de reação aparente e k_{in} é a taxa de reação intrínseca.

Sabe-se que a conversão em reatores “*trickle bed*” depende fortemente da eficiência de molhagem, logo, esta equação calcula a taxa de reação aparente a partir do seu valor intrínseco. Onde A e B constantes dadas por SATTERFIELD (1975) e G_L é o fluxo mássico superficial do reator. A equação fornece valores de $k_{app}/k_{in} > 0.7-1.0$ para reatores industriais e $k_{app}/k_{in} = 0.12-0.6$ para reatores de bancada.

4.2.9 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as foram realizadas em servidores Dell PowerEdge R420 com as seguintes especificações técnicas:

Tabela 23 Especificações técnicas do servido

Processador	Intel® Xeon® E5-2400 8 núcleos
Meméria RAM	16GB
Armazenamento	SATA 3,5" de 500GB
Sistema Operacional	Windows Server 2008

Para resolver os modelos desenvolvidos neste trabalho tinha-se que resolver um sistema de equações diferenciais parciais em função do tempo e da posição axial do reator. Entretanto considerou-se a atividade catalítica constante em cada mês, assim os modelos em questão são do tipo pseudo-transiente com atividade catalítica fixa para cada simulação.

O método numérico utilizado para resolução do sistema algébrico diferencial foi o ODE15s do pacote computacional MATLAB. Ele baseia-se numa metodologia de passo quasi-constante implementada em termos de diferenças atrasadas de Klopfenstein-Shampine. Método que faz parte da família de problemas chamados de (NDFs) “*numerical differentiation formulas*”(SHAMPINE e REICHELT (1997).

Para o INTEL FORTRAN fez-se uso da rotina de domínio público DASSL que pode encontrada em netlib.org. Nesta rotina, as derivadas são aproximadas pelo método (BDF) “*backward differentiation formulae*” e geram um sistema não linear em cada passo de integração que é resolvido pelo método de Newton (PETZOLD, *et al.*, (1989).

Os dados experimentais e dados de planta de processo usados para a comparação neste foram retirados dos trabalhos KORSTEN e HOFFMANN (1996), esses foram usados para verificação da validades equações e correlações usadas nos modelos desenvolvidos. Os dados do trabalho de KRAUSE (2011) e dados de planta de processo foram utilizados para corroboração da validade dos modelos implementados.

4.2.10 METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO DOS MODELOS

Em cada modelo desenvolvido usou-se uma metodologia diferente para sua resolução, as Figura 23 a Figura 26 apresentam de forma esquemática a lógica utilizada para a resolução dos 4 modelos desenvolvidos. Fale ressaltar que todas as propriedades físicas do óleo e dos gases são recalculadas em cada passo de integração do modelo, dado que a temperatura e pressão variam ao longo do reator.

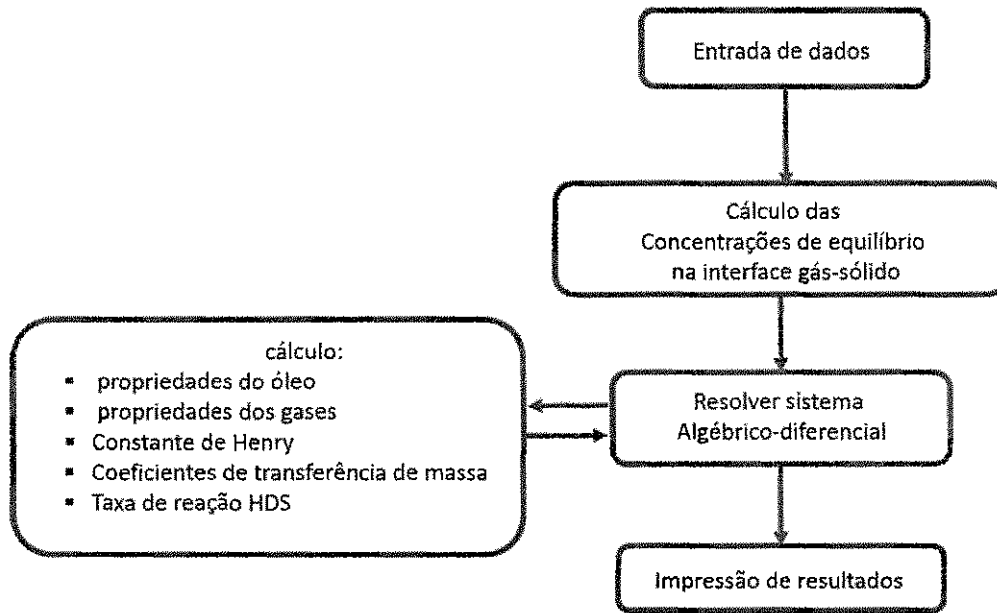


Figura 23 Metodologia de resolução – modelo 1

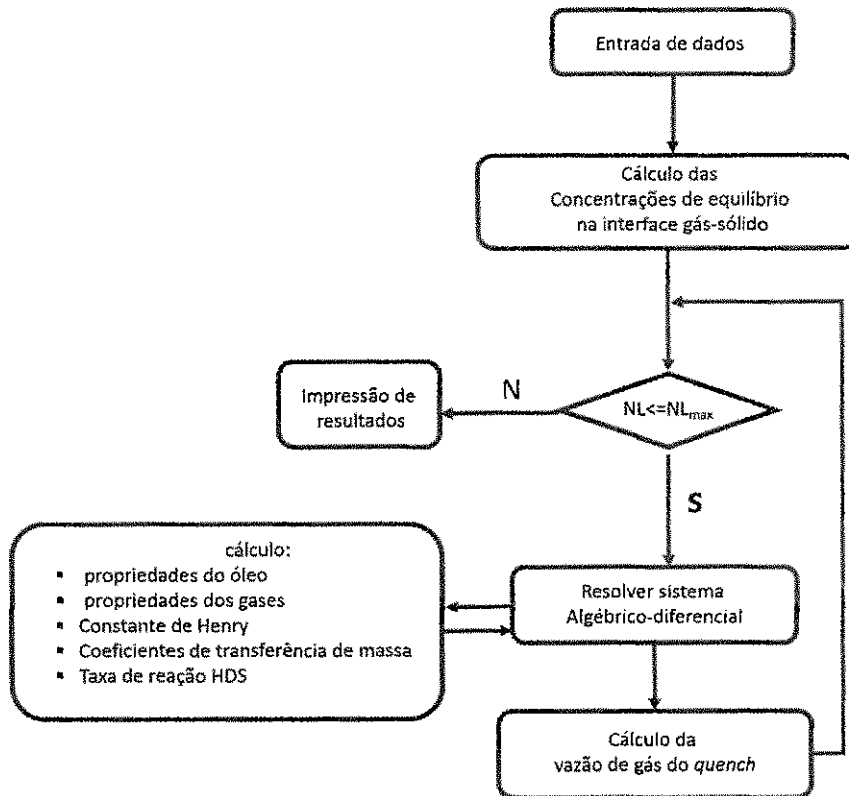


Figura 24 Metodologia de resolução – modelo 2

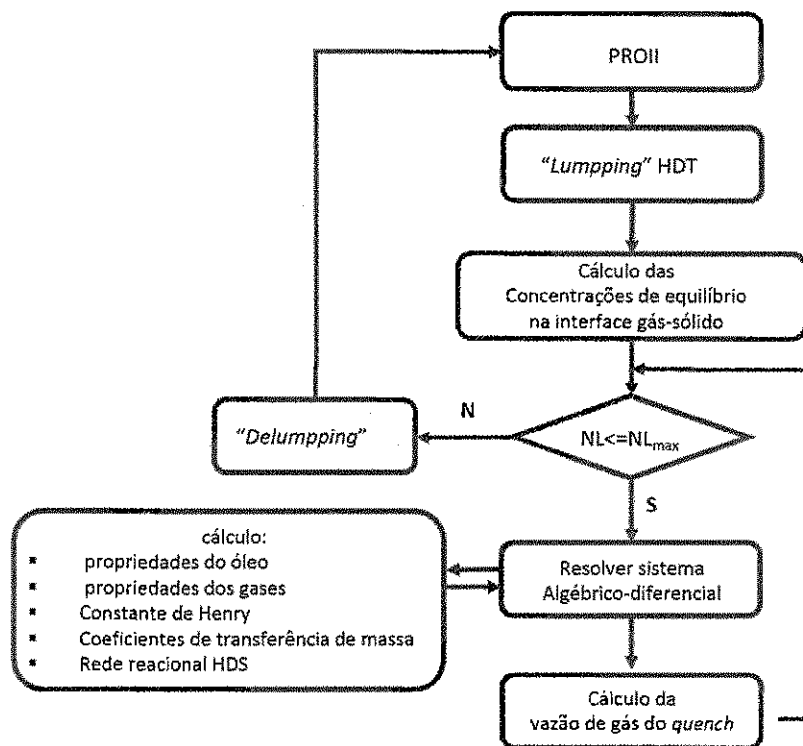


Figura 25 Metodologia de resolução – modelo 3

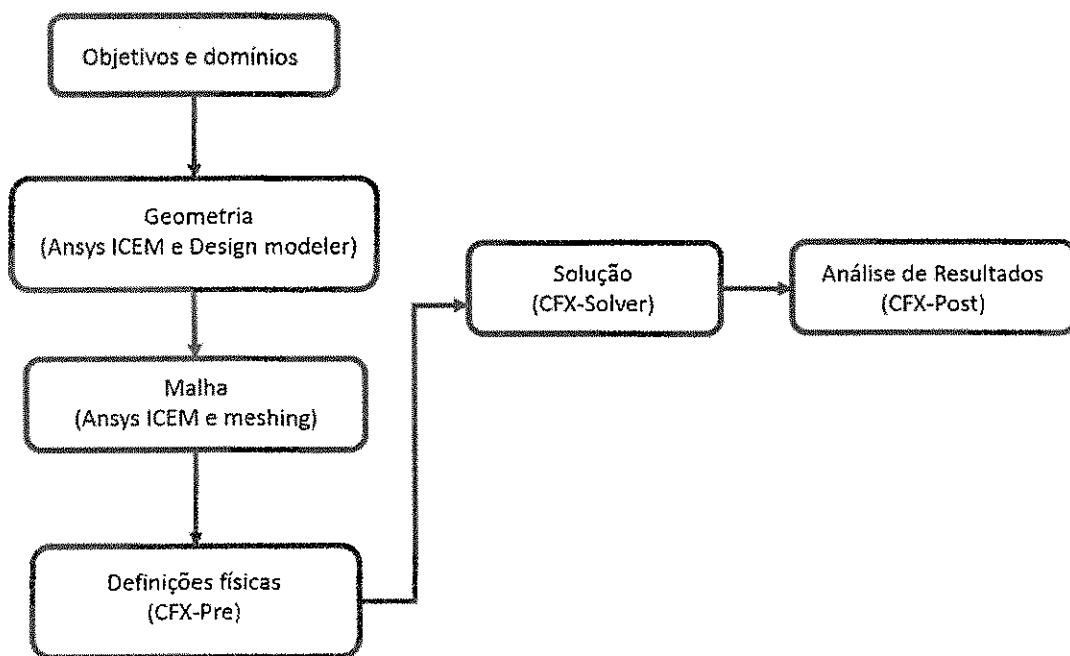


Figura 26 Metodologia de resolução – modelo 4. Adaptado de RANADE e GUNJAL (2007), ANSYS (2009a)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção apresenta-se o estudo dos modelos 1-D desenvolvido no Matlab/FORTRAN e modelo fluidodinâmico computacional empregando a modelagem matemática descrita no capítulo 4. Logo, a discussão dos resultados será dividida da seguinte forma:

- Modelo unidimensional baseado no trabalho de KORSTEN e HOFFMANN (1996), validado com dados experimentais e considerando as seguintes premissas: A velocidade da fase líquida é constante ao longo de todo o sistema reacional; a velocidade da fase gasosa é variável e dependente da pressão e temperatura; foi desprezado o hidrocraqueamento, a formação de hidrocarbonetos leves e a sua conseqüente passagem para a fase gasosa; não há gradientes radiais de concentração e temperatura; a vaporização da carga é desconsiderada e as reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador e dos seus poros.
- Modelo unidimensional com parâmetros cinéticos retirados do trabalho de ALVAREZ e ANCHEYTA (2008), validado com dados de planta de processo e considerando as seguintes premissas: As vazões volumétricas das fases líquida e gasosa variam devido às mudanças de temperatura, pressão, taxa de reação química e transferência de massas entre as fases; será considerado cinco grupo de reações tais como: hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação, hidrodesaromatização; saturação de olefinas e hidrocraqueamento; não há gradientes radiais de concentração e temperatura; a vaporização da carga foi desconsiderada e as reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador e dos seus poros.
- Modelo unidimensional com parâmetros cinéticos retirados do trabalho de FROMENT (2008), validado com dados de planta de processo e considerando as seguintes premissas: As vazões volumétricas das fases líquida e gasosa variam devido às mudanças de temperatura, pressão, taxa de reação química e transferência de massas entre as fases; modelo com rede reacional de enxofre conforme descrito na Seção 4.2.3.2 considerando o efeito da composição da carga nos parâmetros reacionais do modelo; não há gradientes

radiais de concentração e temperatura; a vaporização da carga é desconsiderada e as reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador e dos seus poros.

- Modelo bidimensional desenvolvido em CFD com o pacote comercial ANSYS CFX com parâmetros cinéticos retirados do trabalho de KORSTEN e HOFFMANN (1996) validado com dados de planta de processo e considerando as seguintes premissas: as quatro seções de leito foram simuladas individualmente, sendo que o resultado na saída do leito 1 foi posto como condição de contorno do leito seguinte; líquido e gás são fases contínuas. (modelo de mistura); escoamento em regime "*Trickle bed*"; as partículas do catalisador estão completamente molhadas; assumem-se fluidos incompressíveis; o gás está em escoamento turbulento e o líquido em escoamento laminar; ocorre transferência de massa entre as fases de acordo com as correlações descritas na Seção 4.2.8; o meio poroso é isotrópico, propriedades não mudam com a direção do escoamento e a vaporização da carga é desconsiderada.

5.1 Modelo 1

Este primeiro modelo tem como objetivo geral avaliar principalmente a validade das correlações descritas na Seção 4.2.8, pois estas mesmas correlações foram usadas nos demais modelos, alterando somente o modelo cinético adotado. Uma boa concordância do modelo aos dados experimentais sugere que tanto o modelo quanto as correlações são apropriadas. Logo, para a validação usou-se os dados experimentais do trabalho desenvolvido por KORSTEN e HOFFMANN (1996) assim como os dados reacionais e de processos. A Tabela 24 apresenta essas informações.

Vazão Carga [m ³ /h]	1.90E-4
Teor de enxofre [%]	1.1
Pressão [Mpa]	10
Temperatura [°C]	380
Relação H ₂ /Oil [Nm ³ /kg]	1.090
WHSV	0.90
Diâmetro do leito [cm]	3.0
Comprimento do leito [cm]	66.5
Diâmetro da partícula [mm]	1.72
Porosidade da partícula	0.5
Densidade do leito [g/cm ³]	0.34

Primeiramente é importante ressaltar que não há nenhum dado experimental na literatura com medidas de concentração ou fração mássica no interior do reator de HDT, já que o mesmo opera em condições muito severas, tal como pressões elevadas. Logo, só tem-se medições de concentração na entrada e na saída do reator. As medições internas disponíveis são somente de temperatura e pressão.

Na Figura 27 está representado o comportamento da concentração de enxofre no líquido e na superfície do catalisador em função da posição axial z no reator. Pode-se ver também que o modelo adotado previu bem ao dado experimental como visto pelo gráfico. E também pode-se concluir que o coeficiente de transferência de massa para o componente sulfurado é muito maior que sua taxa de reação, já que as curvas estão sobrepostas. Assim, logo que a reação ocorre,

rapidamente tem-se a difusão do componente sulfurado entre a superfície do catalisador e o seio da solução líquida.

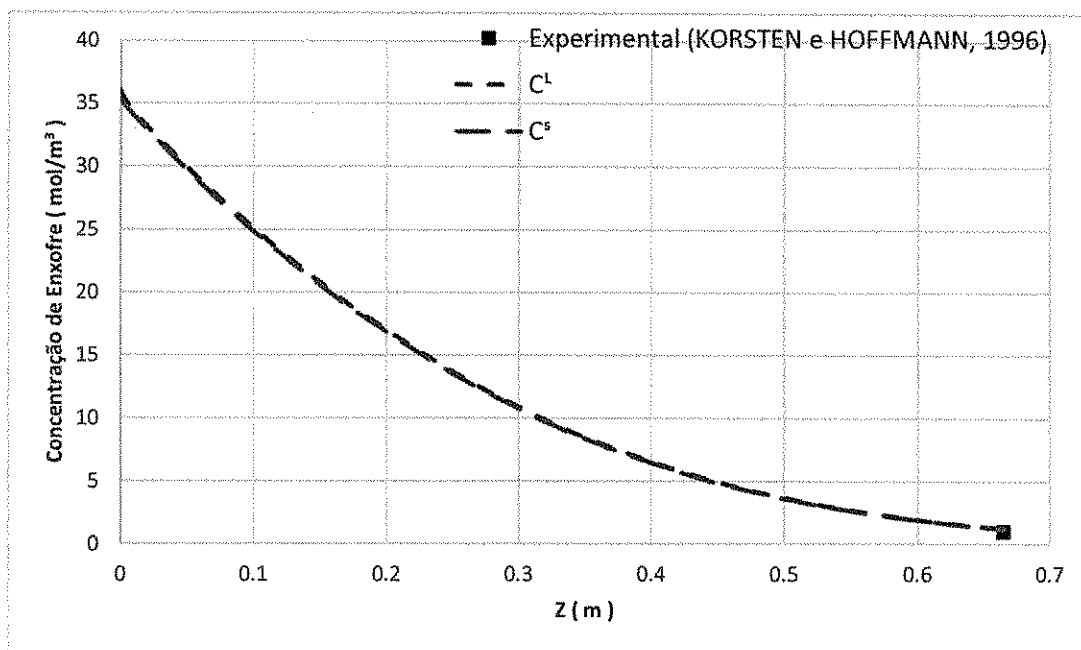


Figura 27 Concentração enxofre ao longo do reator

As Figura 28 e Figura 29 mostram as concentrações na fase líquida para o H_2 e H_2S no óleo e na superfície do catalisador ao longo do reator. Estes dois componentes apresentam uma significativa diferença entre suas concentrações nas fases líquidas e sólida. O balanço entre a taxa de reação e o coeficiente de transferência de massa é o que determina a forma global das curvas. A concentração de H_2S cresce rapidamente e a de H_2 decresce, este fato é devido a alta taxa de reação na parte inicial do leito catalítico. Dado que a reação de HDS é inibida por H_2S , este efeito de inibição deixou a reação mais lenta até um ponto em que o coeficiente de transferência de massa ficou significativamente maior e as curvas se uniram na parte final do reator. Pode-se ver também que o modelo conseguiu prever de forma bem satisfatória o dado experimental da concentração de enxofre na saída do reator conforme Figura 29.

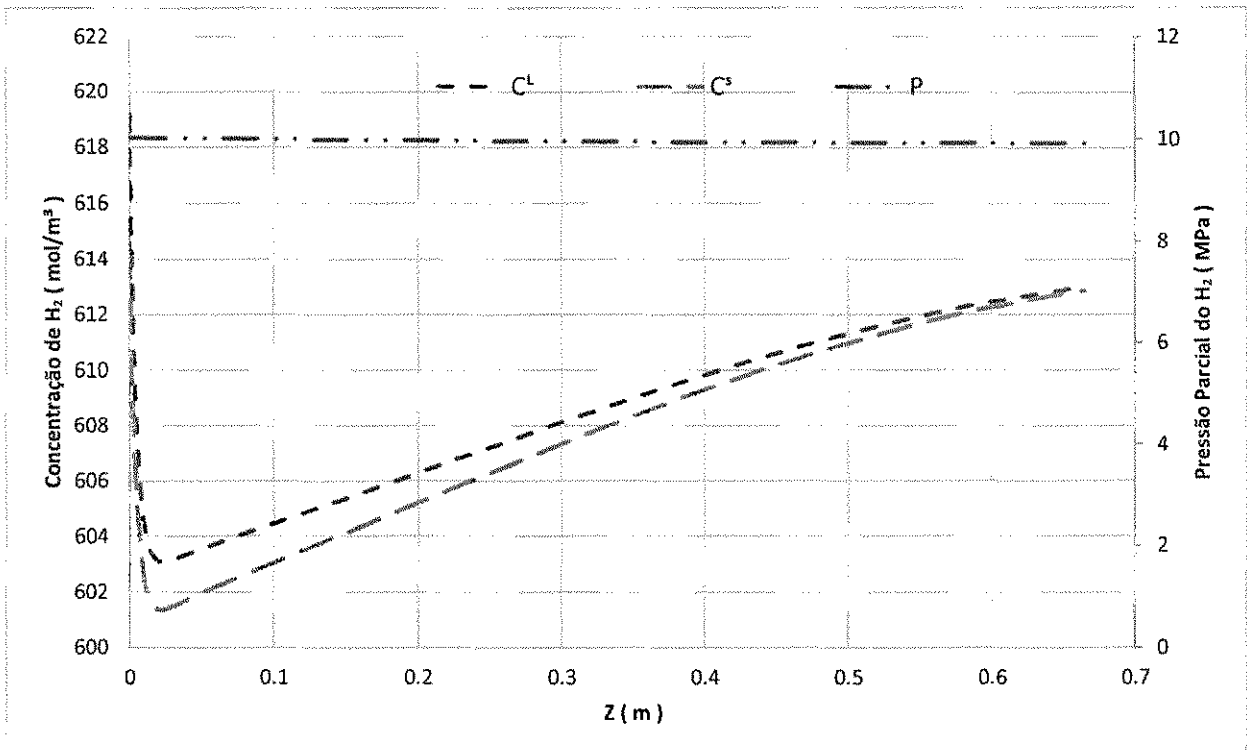


Figura 28 Perfil de Concentração de H_2 e Pressão parcial em função da posição

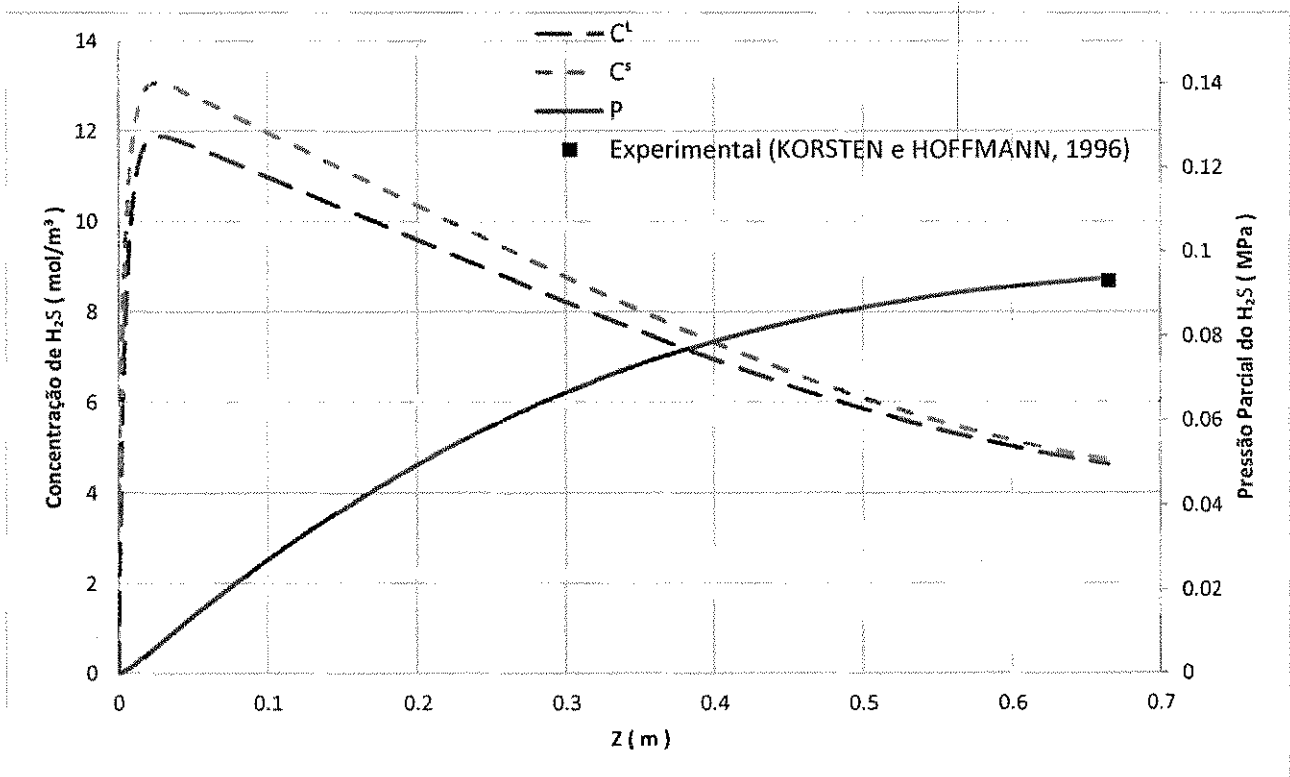


Figura 29 Perfil de Concentração de H_2S e Pressão parcial em função da posição

Analisando as Figura 28 e Figura 29 pode-se questionar o comportamento da concentração de hidrogênio dado que sua concentração aumenta ao longo de quase todo o reator, mas numa análise mais criteriosa, pode-se concluir que mais hidrogênio é transferido da fase gasosa para a líquida do que seu consumo devido à reação. Assim, apesar da reação, a concentração de hidrogênio no líquido aumenta ao longo do reator.

A Figura 30 apresenta os resultados do balanço de massa do componente H_2S na fase líquida em função da posição axial no reator. Ela mostra as curvas de taxas de transferência de massa da superfície do sólido para o líquido, $k^S a^S (C^L - C^S)$, da fase líquida para a fase gasosa, $k^L a^L (C^G/H - C^L)$ e a taxa de reação para o componente H_2S . Valores positivos indicam que está havendo acúmulo de massa no líquido e vice-versa. Pode-se notar que, conforme esperado, as curvas de taxa de reação e taxa de transferência para o líquido são idênticas e positivas, pois conforme premissa, não há acúmulo de massa na superfície do catalisador e o H_2S é um produto da reação. A transferência é negativa, mostrando que o H_2S produzido é transferido para o gás conforme era esperado.

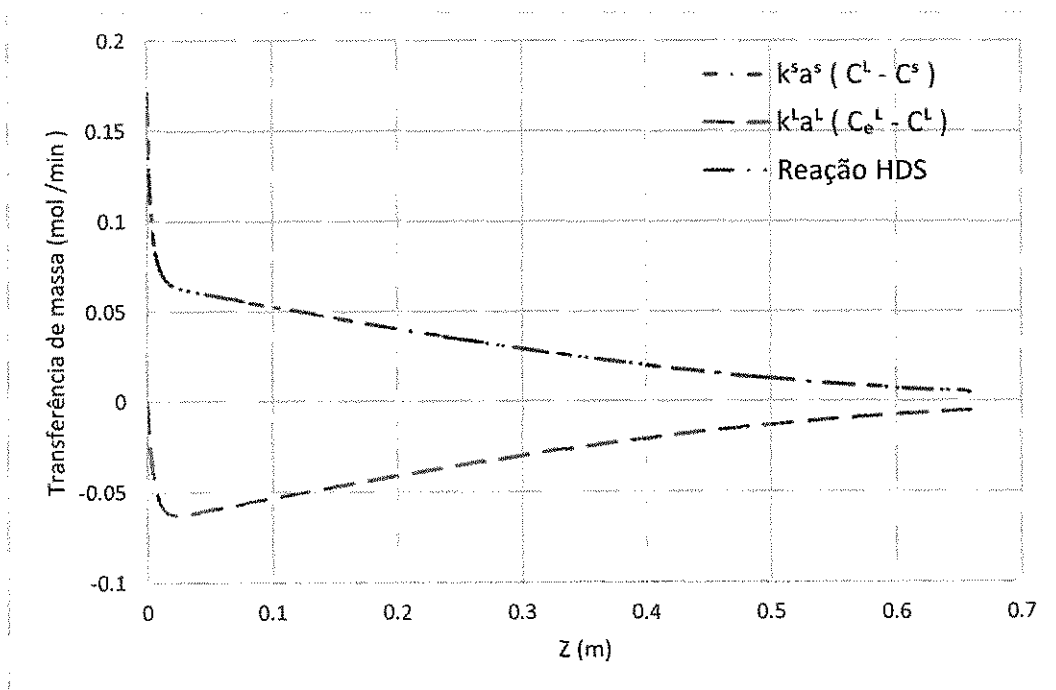


Figura 30 Taxas de reação e transferência de massa da fase líquida para o H_2S

Analogamente, a Figura 31 apresenta os resultados do balanço de massa do componente H_2 na fase líquida. Ela também mostra as curvas de taxas de transferência de massa da superfície do sólido para o líquido, $k^S a^S (C^L - C^S)$, da fase líquida para a fase gasosa, $k^L a^L (C^G/H - C^L)$ e a taxa de reação para o componente H_2 . Pode-se verificar que as curvas para o H_2 tem um

comportamento inverso ao apresentado pela Figura 30 para o H_2S ; algo que já era esperado, dado que o hidrogênio é um reagente e o ácido sulfídrico é um produto. As curvas de taxa de reação e taxa de transferência para o líquido são idênticas e negativa, dado o H_2 é um reagente. A transferência do gás para o líquido é positiva, mostrando que o H_2 é transferido para o líquido a medida que ele é consumido pela reação.

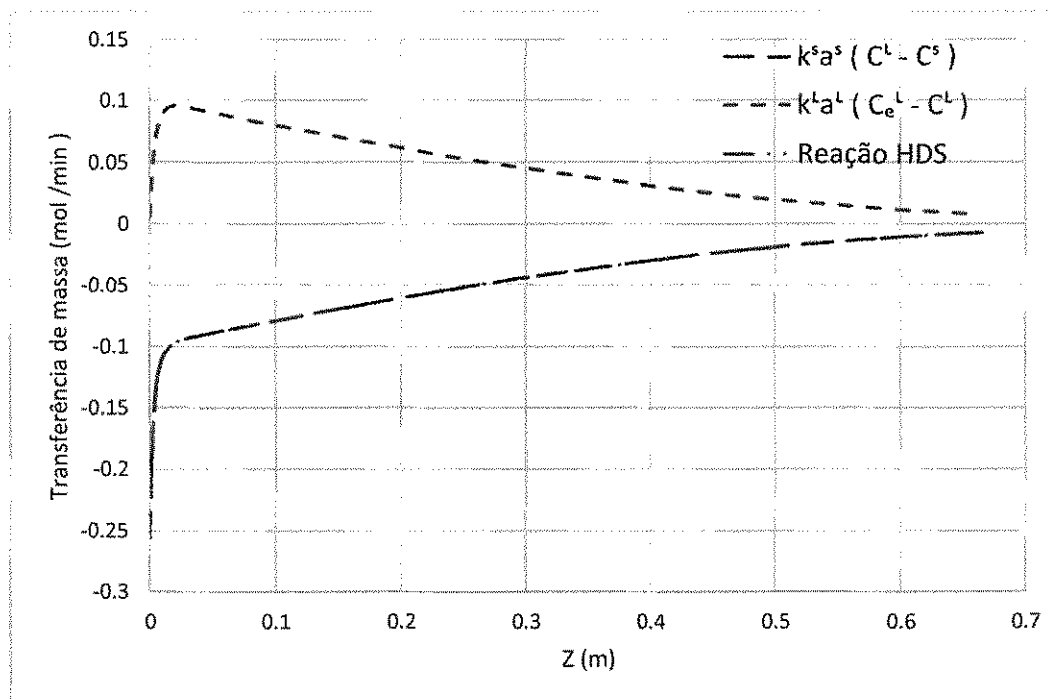


Figura 31 Taxas reação de transferência de massa da fase líquida para o H_2

A taxa de transferência global, representa o acúmulo de massa na fase líquida, conforme mostrado pela Figura 32. As curvas do H_2S e H_2 são dadas pelo somatório das curvas de $k^s a^s (C^L - C^S)$ e $k^L a^L (C_e^L / H - C^L)$ nas Figura 30 e Figura 31 respectivamente. Assim, pela Figura 32 pode-se concluir que para o H_2 é transferido do gás para o líquido mais rapidamente do que é consumido pela reação química dado que sua curva é positiva. Isto explica o comportamento da Figura 28 onde a concentração de hidrogênio aumenta no líquido apesar do seu consumo.

Para o H_2S tem-se um comportamento inverso ao do H_2 , ou seja, o H_2S é transferido da fase líquida para a fase gasosa mais rapidamente do que é produzido pela reação química dado que sua curva é negativa. Isto esclarece o comportamento da Figura 29 dado que a concentração de H_2S diminui no líquido apesar da sua produção.

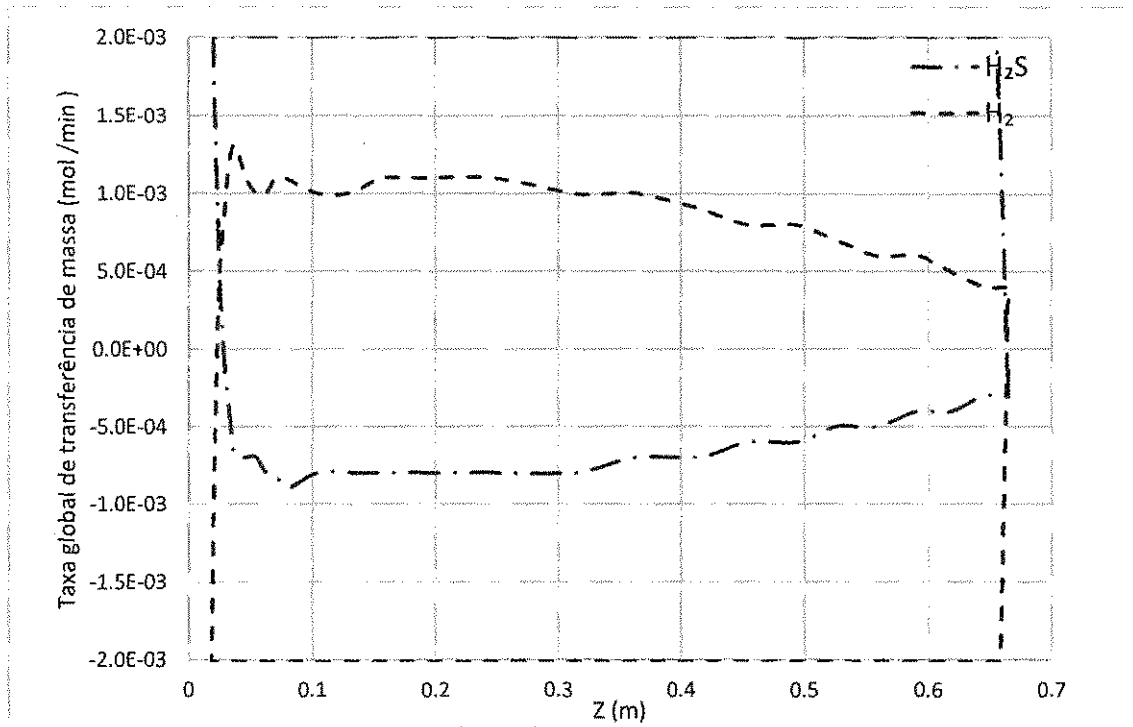


Figura 32 Taxa global transferência de massa da fase líquida

A Figura 33 apresenta a vazão mássica total da fase líquida e da fase gasosa em função da posição axial no reator. Nesta figura pode-se notar que as curvas são complementares, ou seja, o seu somatório gera uma reta, conforme Figura 34. Logo, pode-se concluir que a massa é transferida de uma fase para a outra, no entanto, a vazão massa total é constante no interior do reator.

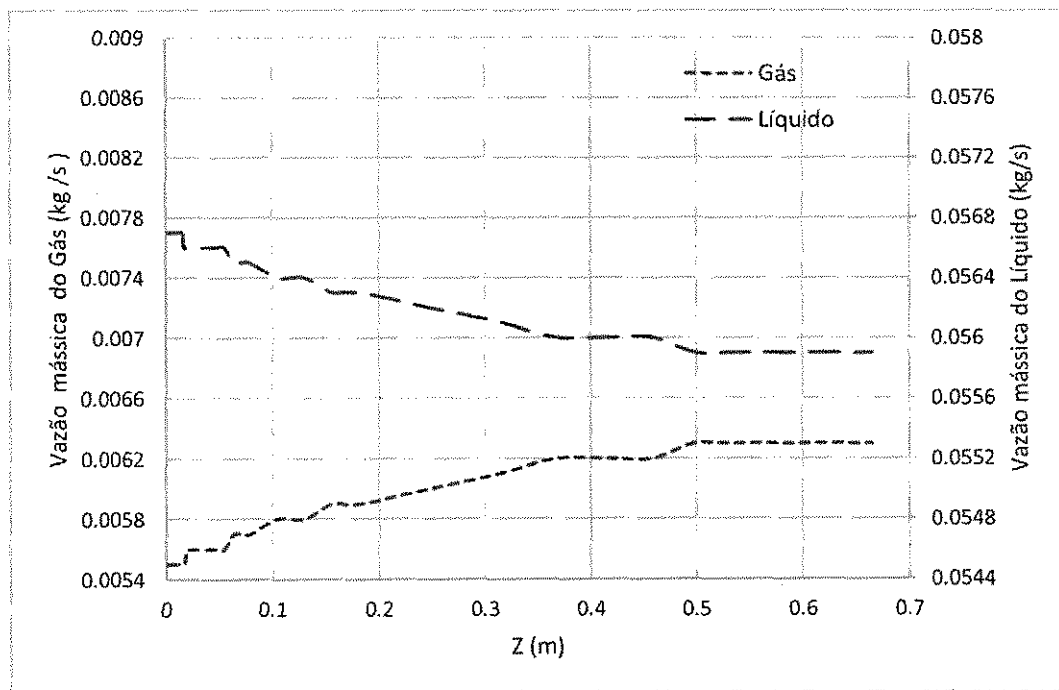


Figura 33 Vazão mássica das fases líquida e gasosa

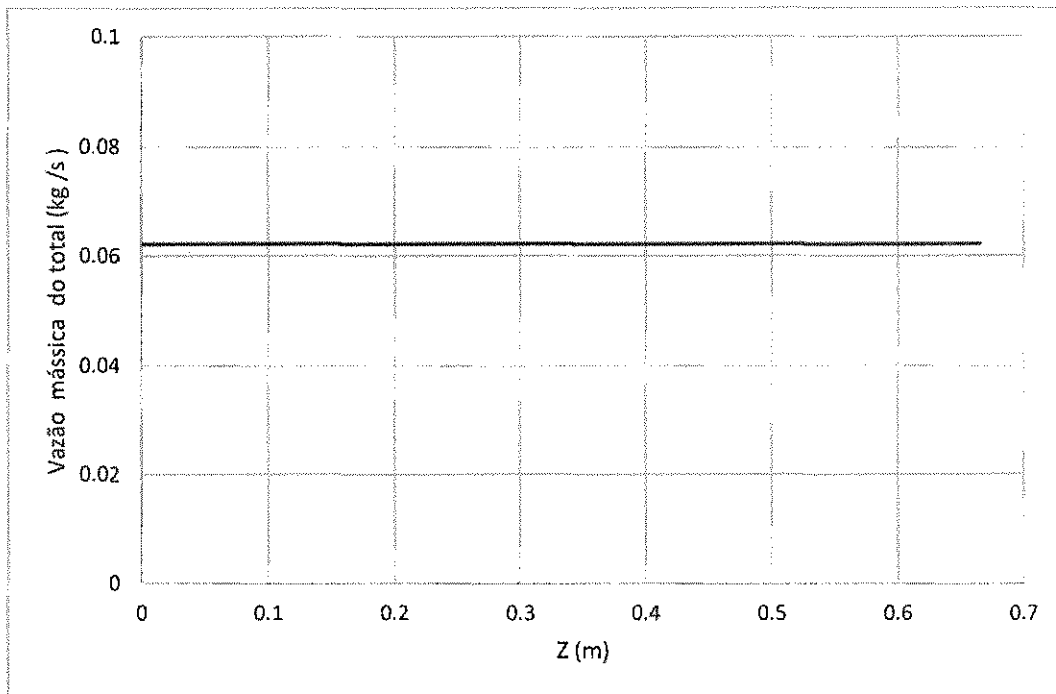


Figura 34 Vazão mássica total no interior do reator

5.1.1 Efeito da razão de alimentação gás/óleo

O gráfico do teor de enxofre na saída do reator em função da razão de alimentação gás/óleo é apresentada na Figura 35 para dois valores distintos de velocidade espacial.

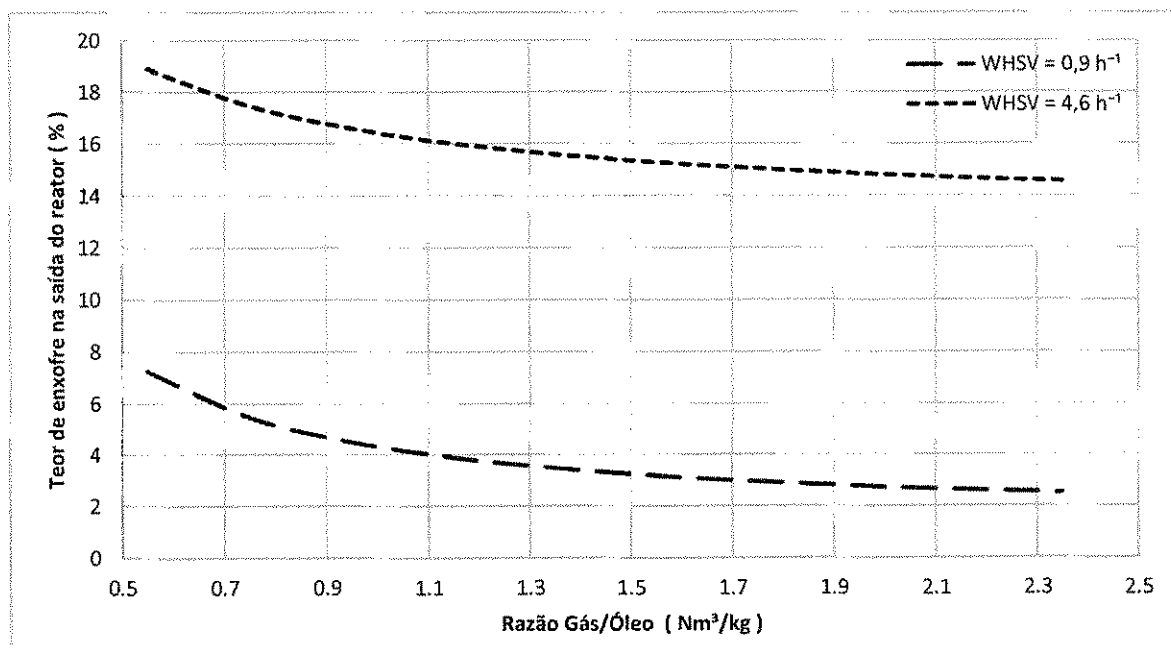


Figura 35 Efeito da razão gás/óleo na dessulfurização

Como pode ser visto a partir da Figura 35, a razão de gás / óleo tem um forte efeito sobre o teor de enxofre final do produto líquido. A hidrodessulfurização é inibida por H_2S que é um produto da reação. Assim, o excesso de hidrogênio é importante para evitar a inibição da reação devido ao H_2S . Logo, com o aumento da razão gás / óleo, a concentração de H_2S diminui e como resultado têm-se um incremento na remoção de enxofre. Além disso, a diluição do H_2S causa um aumento do fluxo de gás que eleva a transferência de massa entre as fases. Neste caso, pode-se esperar que o hidrodesaromatização seja melhorada como também o hidrocraqueamento, pelo aumento da razão gás / óleo.

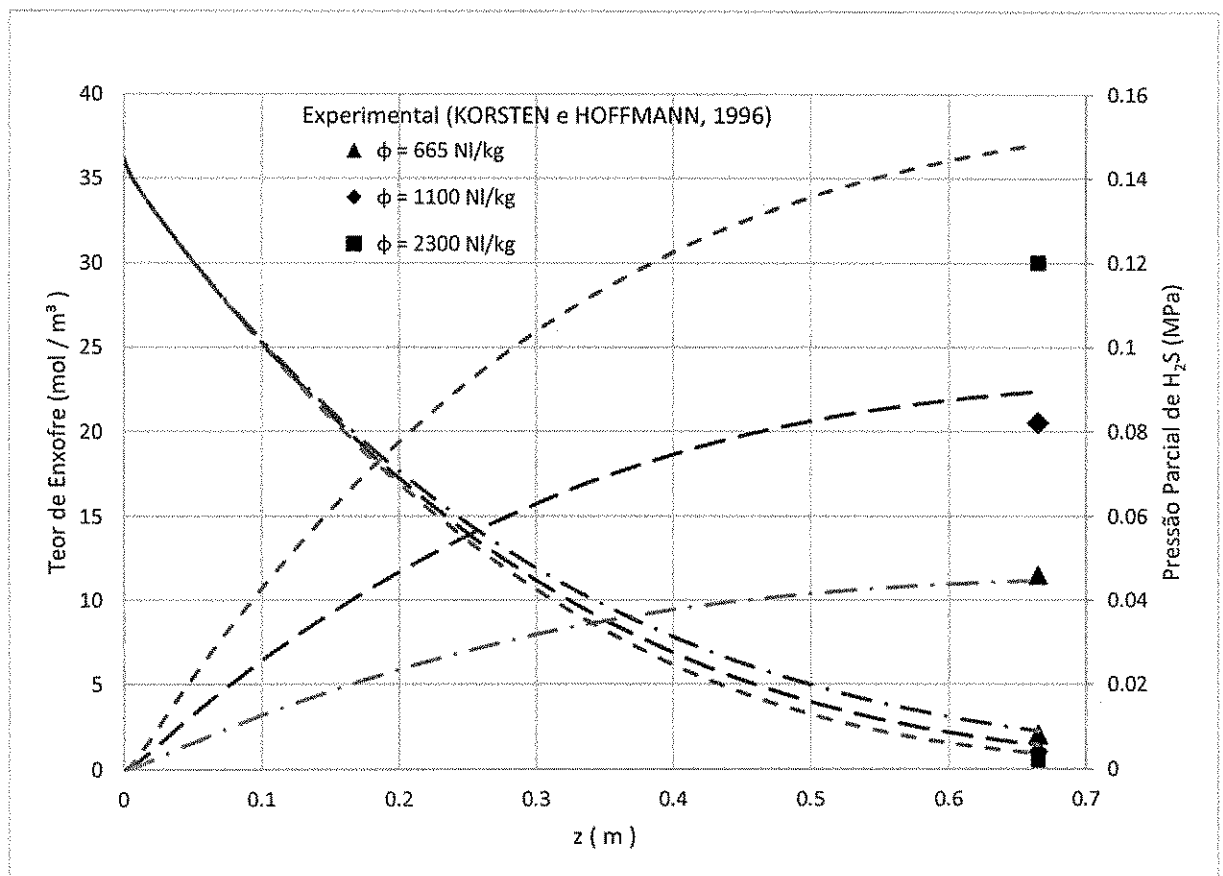


Figura 36 Teor de enxofre e concentração de H_2S ao longo do reator

A Figura 36 apresenta o teor de enxofre e a pressão parcial de ácido sulfídrico ao longo do reator. Nela pode-se visualizar que a pressão parcial de H_2S aumenta ao longo do reator, e a taxa de dessulfurização é maior com o aumento da razão gás/óleo. Pode-se notar que para altos valores de razão gás/óleo, o modelo não prevê bem a pressão parcial de H_2S , isto advém do uso da lei de Henry que só é perfeitamente válida para baixas concentrações de soluto. Entretanto, nos casos

seguintes razões abaixo de $1.0 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{\text{oleo}}$ são utilizados, já que este valor é usado na indústria e é suficiente para prevenir a desativação catalítica.

5.1.2 Efeito da Pressão

O gráfico do teor de enxofre na saída do reator em função da pressão inicial é apresentada na Figura 37, a curva foi comparada com dados experimentais de KORSTEN e HOFFMANN (1996).

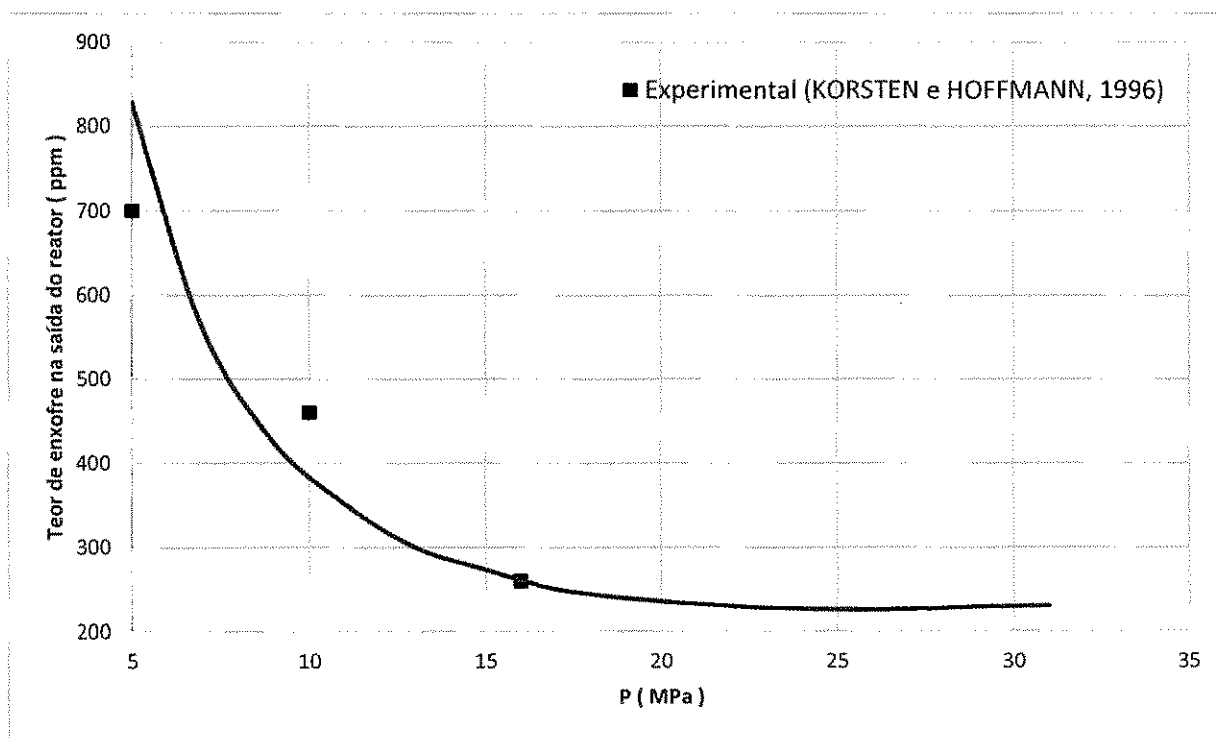


Figura 37 Efeito da pressão sobre a dessulfurização

Como a ordem da reação em relação ao hidrogênio é maior que zero, a conversão do orgânico sulfurado aumenta com a pressão. A Figura 37 ilustra que a concentração final de enxofre reduz com o aumento da pressão e que para pressões superiores a 18 Mpa praticamente não há variação na concentração do enxofre, assim o efeito da pressão pode ser negligenciado.

5.1.3 Efeito da temperatura

Uma boa análise para a validação do modelo é verificar a influência da temperatura sobre as variáveis de interesse, visto que a temperatura afeta a maioria dos parâmetros e correlações usadas no modelo. Na Figura 38 está ilustrado o teor de enxofre e a concentração do H_2S na saída do reator em função da temperatura de alimentação. Pode-se ver que o modelo conseguiu prever relativamente bem o teor de enxofre residual e a concentração de H_2S para uma faixa de temperatura bastante ampla. Como era de se esperar, o aumento da temperatura afeta fortemente o grau de dessulfurização do óleo. Por outro lado a concentração de H_2S formado tem pouca sensibilidade com relação à temperatura.

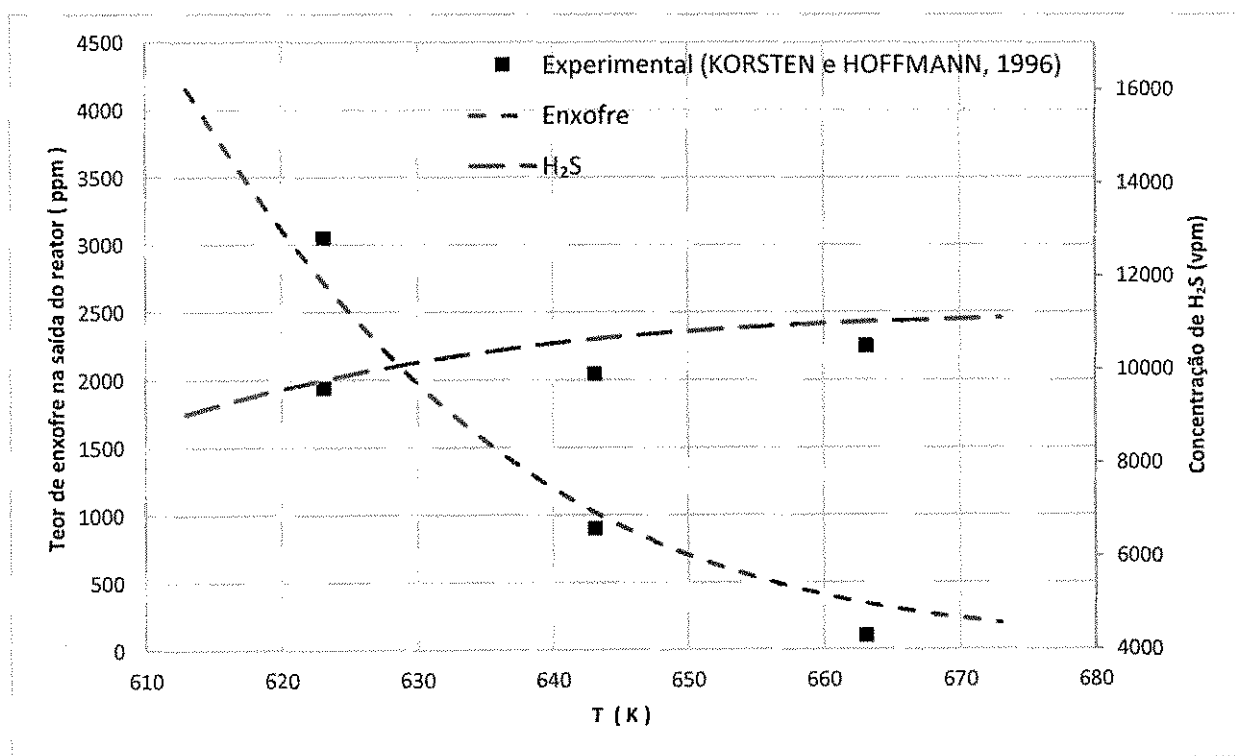


Figura 38 Influência da temperatura na hidrodessulfurização

5.2 Modelo 2

A motivação para a elaboração deste modelo foi a cinética simplificada adotada pelo modelo anterior, que apresentava somente a reação de hidrodessulfurização. Conforme descrito na seção 4.2.2, este modelo tem 9 reações e 14 *lumps*. Aqui buscou-se um maior detalhamento das reações envolvidas num reator de HDT. As correlações foram as mesmas já corroboradas pelo Modelo 1.

Os dados experimentais usados para a validação deste modelo foram de uma unidade real de hidrotratamento de diesel, chamada aqui de U-01, de uma importante refinaria brasileira. A unidade U-01 é usada para o tratamento de correntes como o diesel de destilação e o gasóleo de Coque. As Tabela 16 e Tabela 20 na Seção 4.2.2 apresentaram as principais características da unidade.

A Figura 39 apresenta o teor de enxofre e a perda de carga da unidade em função da posição axial. Comparando os resultados do modelo com os dados de planta pode-se ver que a aderência foi bastante satisfatória na previsão do teor final de enxofre como também da perda de carga. Assim pode-se concluir que a cinética de Langmuir – Hinshelwood usado para a hidrodessulfurização é apropriada para tal, como foi sugerido por CHOWDHURY, *et al.* (2002). O modelo para a perda de carga no reator também apresentou um bom resultado conforme indicado por LARKINS, *et al.* (1961).

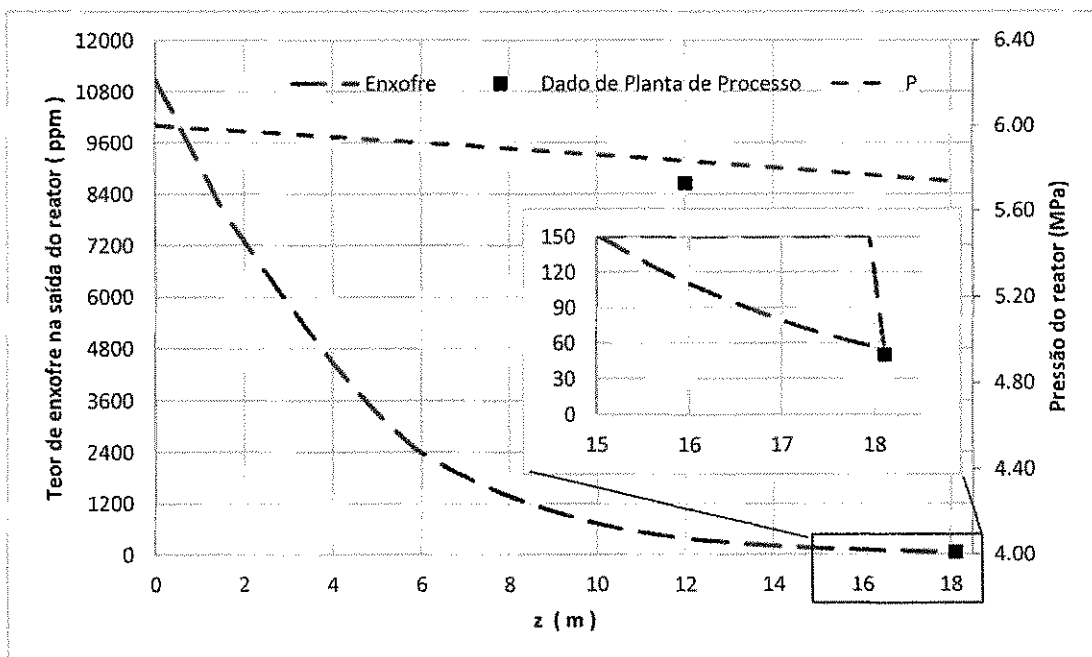


Figura 39 Teor de enxofre e perda de carga através do reator

Diferentemente do modelo simulado sem *quench*, A Figura 40 exibe a temperatura em função da posição axial no reator. Ela ilustra três quedas bruscas de temperatura exatamente nas seções de *quench*, que foi modelado de forma pontual. O delta negativo de temperatura nas seções dos *quench* é usado no controle da temperatura da reação evitando desativação excessiva do catalisador.

Os dados experimentais mostrados referem-se às temperaturas médias em várias cotas de altura dentro do reator, mostrado na Figura 20. Aqui também pode-se observar que o modelo está coerente com os dados de planta, dado que o perfil de temperatura está em conformidade com os dados do reator industrial. Pela Figura 40 também pode-se notar uma rápida elevação na temperatura no primeiro e segundo leito, o que também está coerente com a teoria, já que nos metros iniciais do reator as taxas das reações são mais elevadas e liberam mais calor. E finalmente pode-se concluir que os calores de reação propostos por ALVAREZ e ANCHEYTA (2008) e BHASKAR, *et al.* (2004) são adequados devidos aos mesmos resultados.

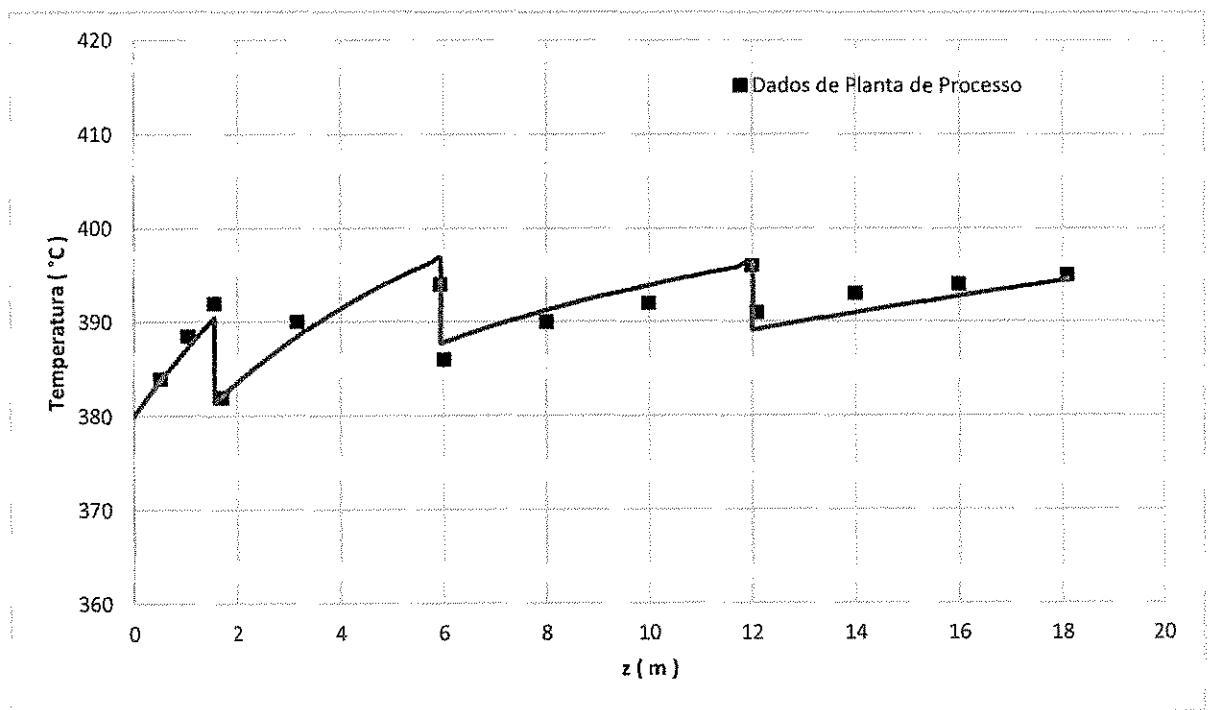


Figura 40 Perfil de temperatura ao longo do reator

A seguir apresenta-se uma análise das demais variáveis relevantes ao reator de HDT, sendo que não se tem dados experimentais para corroborar os valores encontrados, pode-se analisar sobre o comportamento das curvas presentes nas Figura 44 a Figura 49.

A Figura 41 apresenta os resultados do balanço de massa do componente H_2S na fase líquida em função da posição axial no reator. Ela mostra as curvas de taxas de transferência de massa da superfície do sólido para o líquido, $k^S a^S (C^L - C^S)$, da fase líquida para a fase gasosa, $k^L a^L (C^G/H - C^L)$ e a taxa de reação para o componente H_2S . Pode-se notar que conforme esperado, as curvas de taxa de reação e taxa de transferência para o líquido são idênticas e positivas, dado que não há acúmulo de massa na superfície do catalisador e o H_2S é um produto da reação. A transferência do líquido para o gás é negativa, mostrando que o H_2S produzido é transferido para o gás conforme também era esperado.

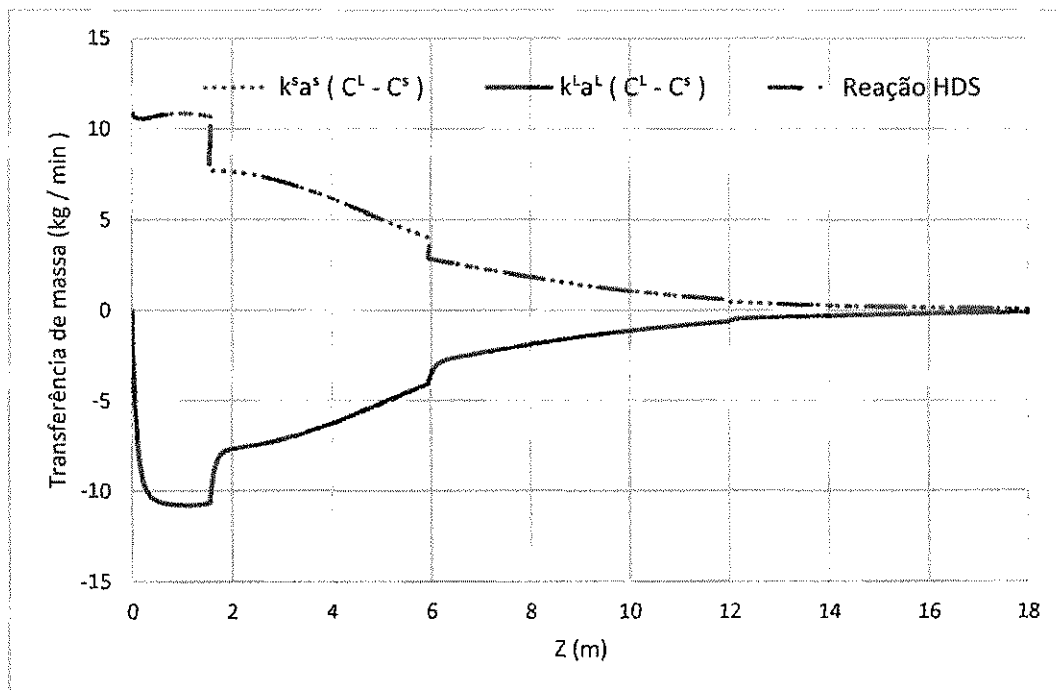


Figura 41 Taxas de reação e transferência de massa da fase líquida para o H_2S

Analogamente, a Figura 42 apresenta os resultados do balanço de massa do componente H_2 na fase líquida. Ela também mostra as curvas de taxas de transferência de massa da superfície do sólido para o líquido, $k^S a^S (C^L - C^S)$, da fase gasosa para a fase líquida, $k^L a^L (C^G/H - C^L)$ e a taxa de reação para o componente H_2 . As curvas de taxa de reação e taxa de transferência para o líquido são idênticas e negativa, dado o H_2 é um reagente. A transferência do gás para o líquido é positiva, mostrando que o H_2 é transferido para o líquido a medida que ele é consumido pela reação.

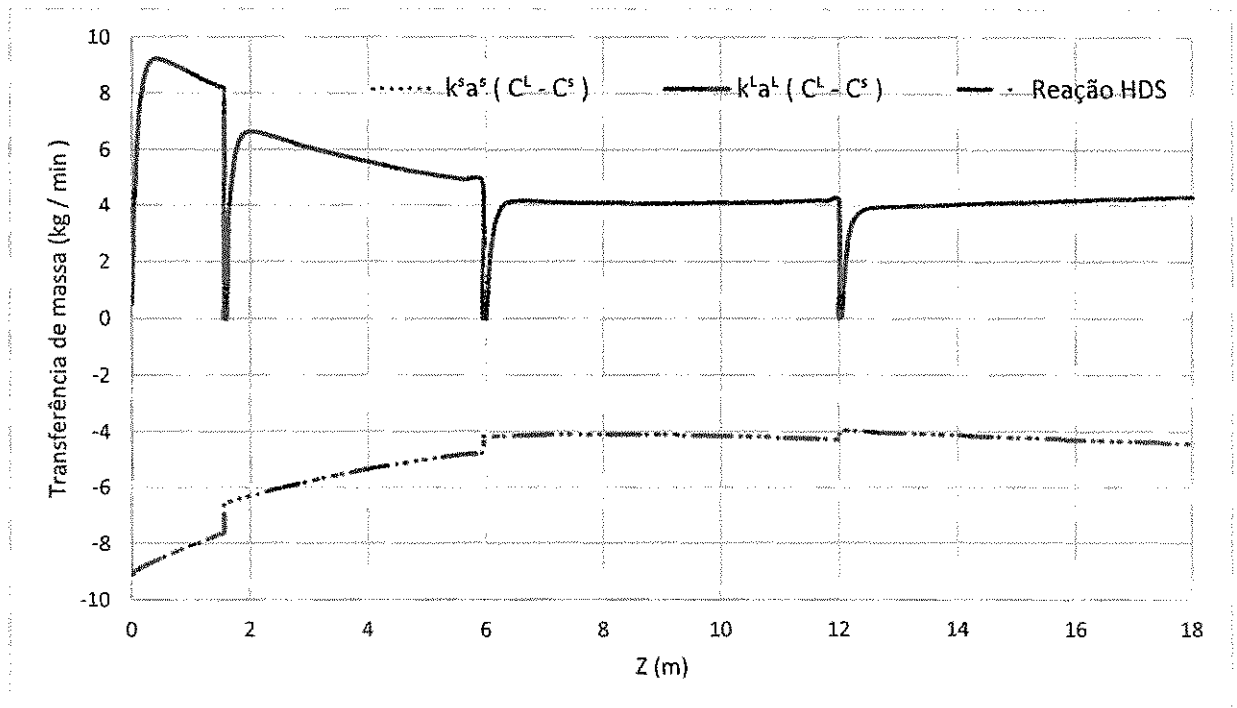


Figura 42 Taxas de reação e transferência de massa da fase líquida para o H_2

A taxa de transferência global, representa o acúmulo de massa na fase líquida, conforme mostrado pela Figura 43. As curvas do H_2S e H_2 são dadas pelo somatório das curvas de $k^S a^S (C^L - C^S)$ e $k^L a^L (C^G/H - C^L)$ nas Figura 41 e Figura 42 respectivamente. Por esta figura pode-se ver que até 6,0 m, o H_2 é transferido do gás para o líquido mais rapidamente do que é consumido pela reação química dado que sua curva é positiva. E de 6,0 m em diante, a curva torna-se negativa. Isto explica o comportamento da Figura 44 onde até 6,0m a concentração de hidrogênio aumenta no líquido e a partir daí, ele diminui.

Para o H_2S tem-se um comportamento inverso ao do H_2 , ou seja, o H_2S é transferido da fase líquida para a fase gasosa mais rapidamente do que é produzido pela reação química dado que sua curva é negativa em praticamente todo o leito reacional. Isto explica o comportamento da outra Figura 45 onde a concentração de H_2S diminui no líquido apesar da sua produção.

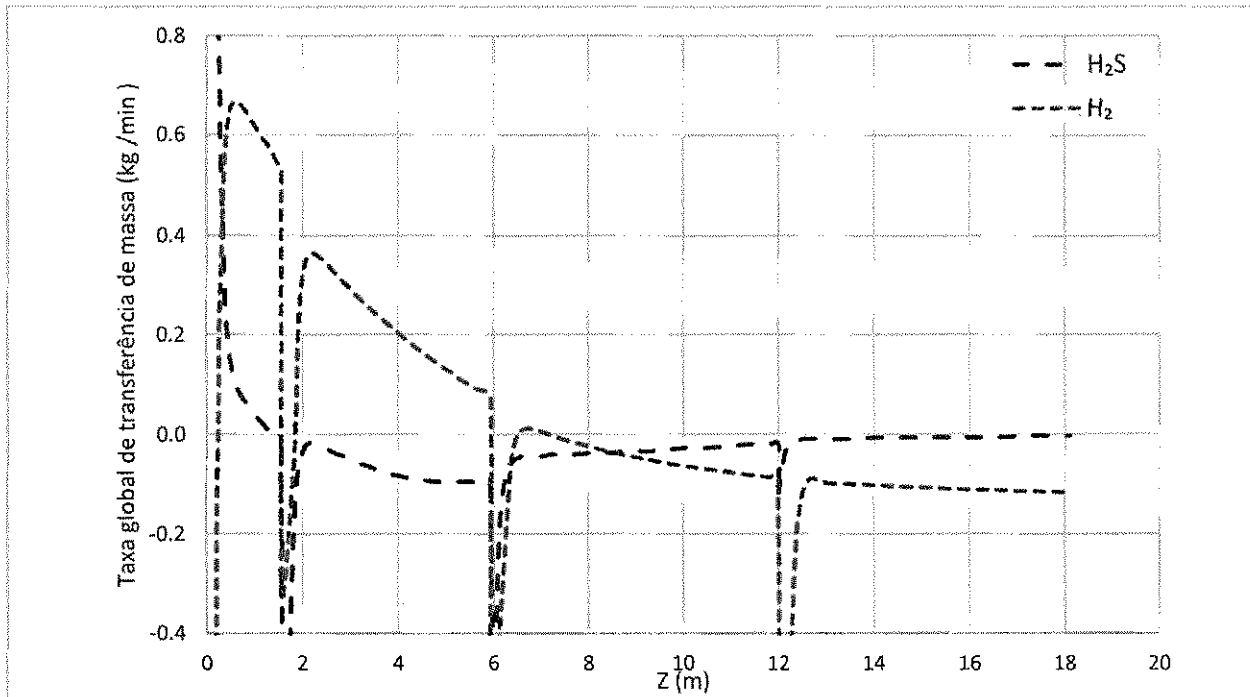


Figura 43 Balanço global de massa para a fase líquida

A Figura 44 mostra a concentração de H_2 na fase líquida e a pressão parcial de hidrogênio em função da posição axial do reator. Nesta figura pode-se ver que até 6,0m a concentração de hidrogênio aumenta no líquido e a partir daí, ela diminui. E Figura 45 exibe a concentração de H_2S na fase líquida e a pressão parcial do H_2S em função da posição axial do reator. O aspecto de degrau na pressão parcial do ácido sulfídrico é causado pela adição de H_2 no *quench* reduzindo a pressão parcial dos demais gases presentes.

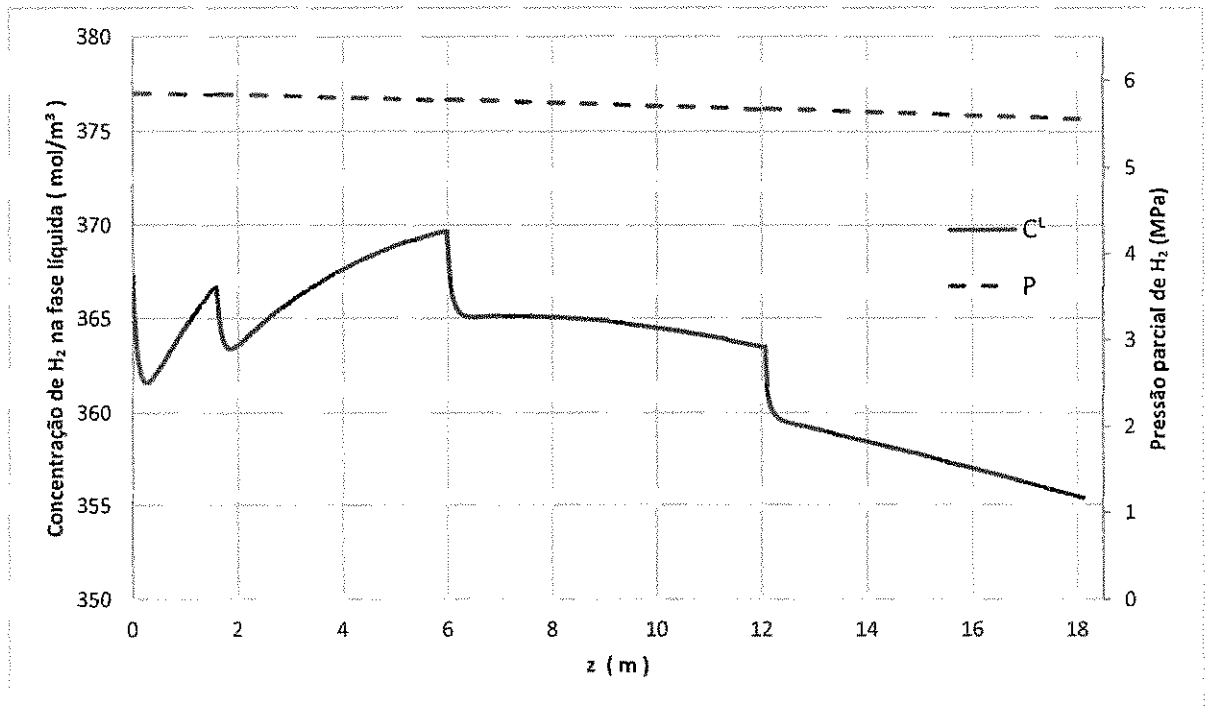


Figura 44 Perfil de Concentração e Pressão parcial do H₂ em função da posição

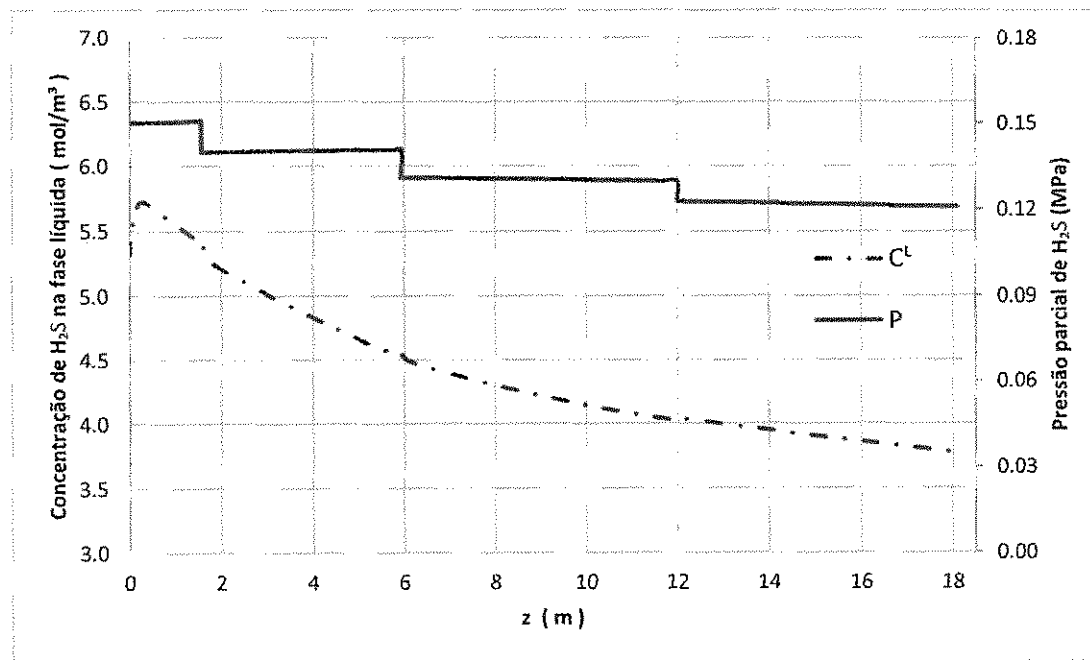


Figura 45 Perfil de Concentração de H₂S e Pressão parcial em função da posição

A Figura 46 exibe a vazão mássica total da fase líquida e da fase gasosa em função da posição axial no reator. Conforme a Figura 47, o somatório destas curvas nas seções dos leitos catalíticos gera uma reta. E os acréscimo pontuais de massa é devido ao *quench* que injeta hidrogênio para resfriar o reator. Logo, pode-se concluir que a massa é transferida de uma fase para a outra, no entanto, a vazão massa total é constante.

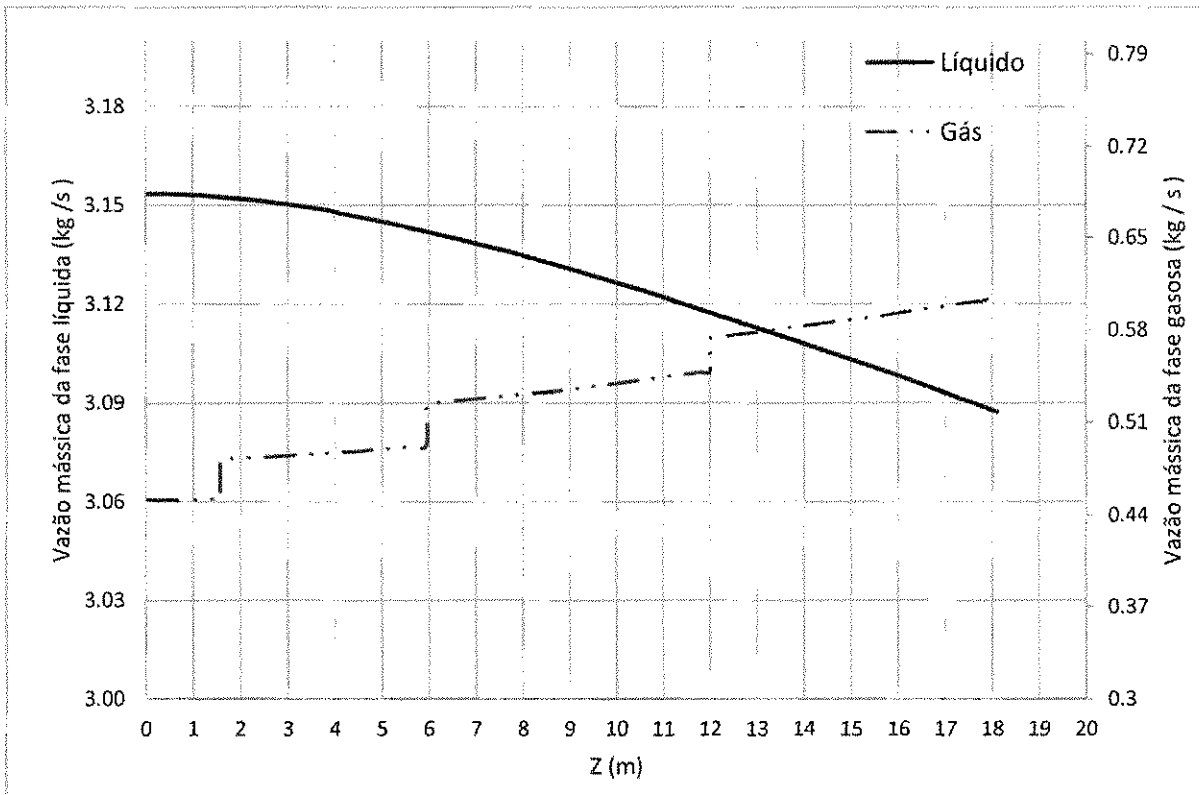


Figura 46 Vazão mássica das fases líquida e gasosa

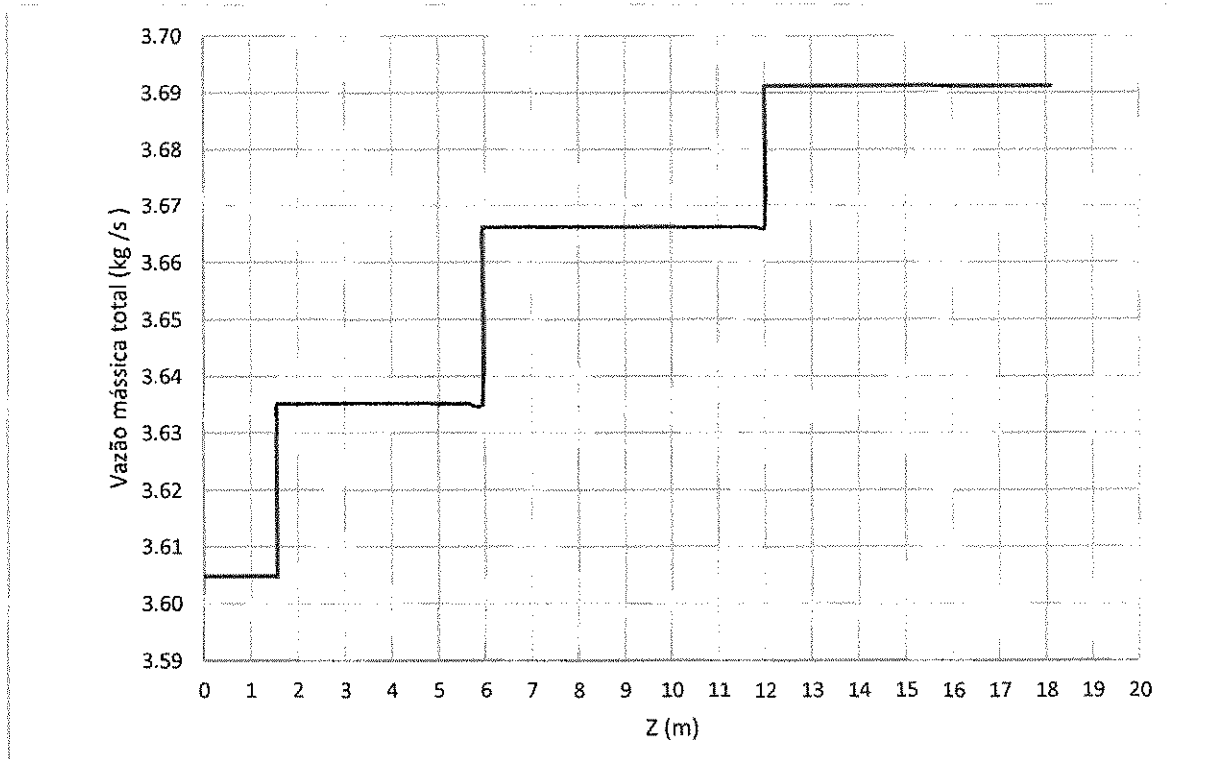


Figura 47 Vazão mássica total no interior do reator

Nas Figura 48 e Figura 49 são apresentados os perfis de concentração dos componentes ao longo do reator os para os demais *lumps*, como por exemplo, a reação de craqueamento representado pela concentração do componente C_{HYC}^L é bastante lenta, já que o catalisador não tem esta finalidade.

Na Figura 48 pode-se ver que a hidrogenação de olefinas C_{OF}^L é uma reação muito rápida, pois sua concentração cai a valores muito baixos nos metros iniciais do reator. Já a hidrodessaromatização são reações lentas de baixa conversão para naftênicos; sendo o comportamento das curvas C_{MA}^L , C_{DA}^L e C_{PA}^L de difícil análise, pois se tratam de três reações reversíveis com as constantes de reações e constantes de equilíbrio em função da temperatura. E, finalmente, a Figura 49, mostra a hidrodessnitrogenação pela concentração dos componentes C_N^L e P_{NH_3} , que trata-se de uma reação lenta de acordo com os dados da Tabela 7, mas, como o teor de nitrogênio no óleo é baixo, a conversão é completa e o NH_3 formado é reduzido. Igualmente tem-se a baixa concentração de leves $C_{C_{1-4}}^L$ formado devido a baixa taxa de hidrocrackeamento.

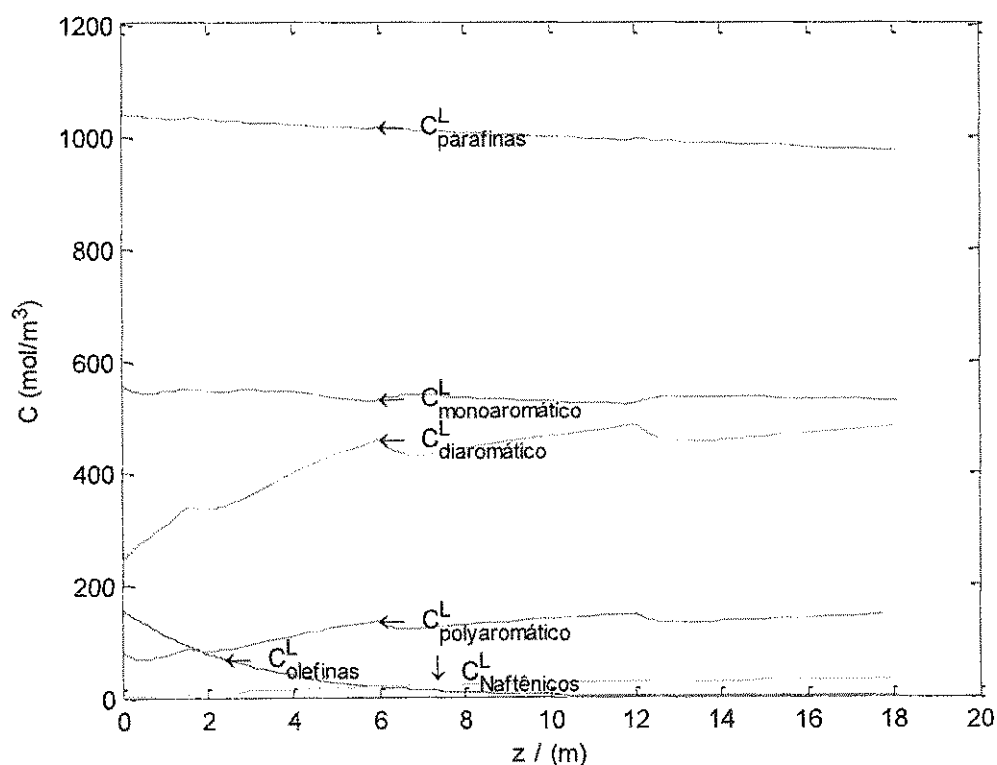


Figura 48 Concentração dos componentes ao longo do reator

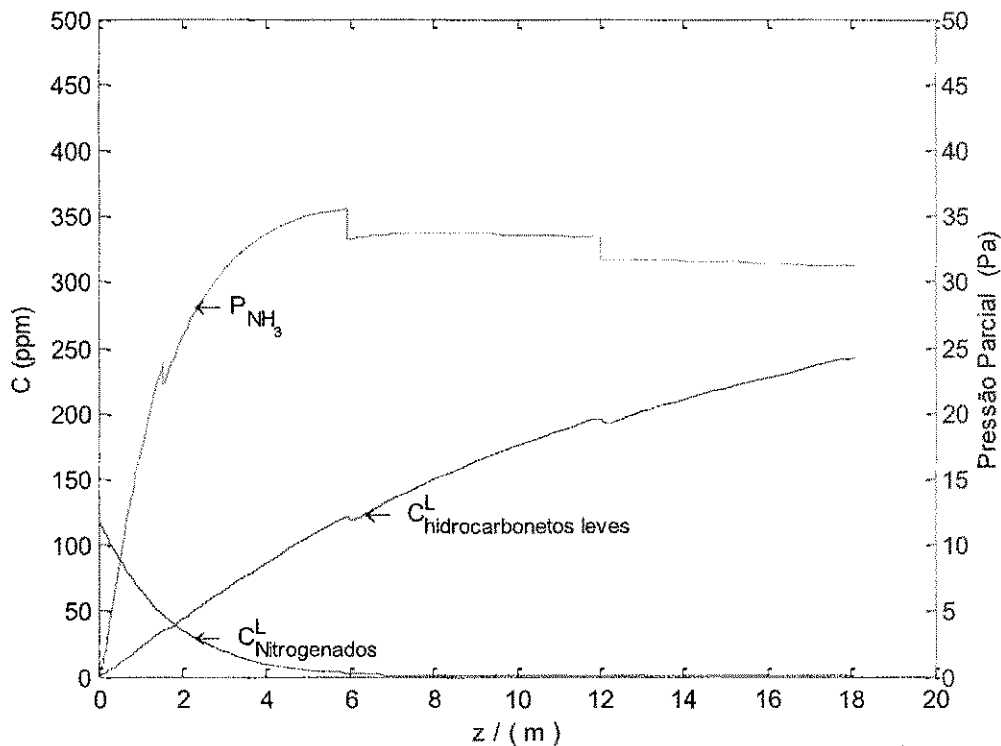


Figura 49 Concentração e pressão dos componentes ao longo do reator

5.2.1 Estudo Estatístico

Uma análise mais abrangente foi realizada utilizando os dados experimentais presentes no trabalho de KRAUSE (2011), onde nesse trabalho mediu-se a temperatura e o teor de enxofre na entrada e na saída no reator de HDT ao longo do tempo de campanha de 4 anos. Várias medições foram realizadas em cada mês sendo que o desvio padrão entre as medições são apresentados na forma de barra de erros. Os dados do teor de enxofre médio mensal e a temperatura média mensal de alimentação são apresentados pelas Figura 50 e Figura 51.

É importante mencionar que o modelo resolvido com atividade catalítica considerou-se o estado pseudo-transiente com a com atividade catalítica constante para cada mês da análise. Logo, primeiramente resolveu-se a equação da atividade catalítica para cada mês e estes valores foram usados na modelagem do HDT em cada mês considerado.

O esquema do reator é idêntico ao mostrado na Figura 20 e as condições de contorno e especificações do reator utilizadas por KRAUSE (2011) é apresentado pelas Tabela 25 e Tabela 26

Tabela 25 Condições de contorno – modelo 4

Vazão Carga	4000,00	[m ³ /h]
$w_{S,L}$	0,6-1,4	[%]
Relação H ₂ /Carga	700	Nm ³ /m ³
P_{carga}	7,8	[Mpa]
T_{carga}	320-365	[°C]
$P_{H_2}^G$	7,8	[Mpa]
$P_{H_2S}^G$	0	[Mpa]
T_{in1}	382	[°C]
T_{in2}	386	[°C]
T_{in3}	391	[°C]

Tabela 26 Especificações do Reator – Modelo 3

Diâmetro do reator	3,0	m
Altura Z1	3,0	m
Altura Z2	6,6	m
Altura Z3	12,6	m
Altura Z4	18,5	m
Diâmetro da partícula	2,00	mm
Porosidade da partículas	0.4	
Densidade do leito	0.34	g/cm ³

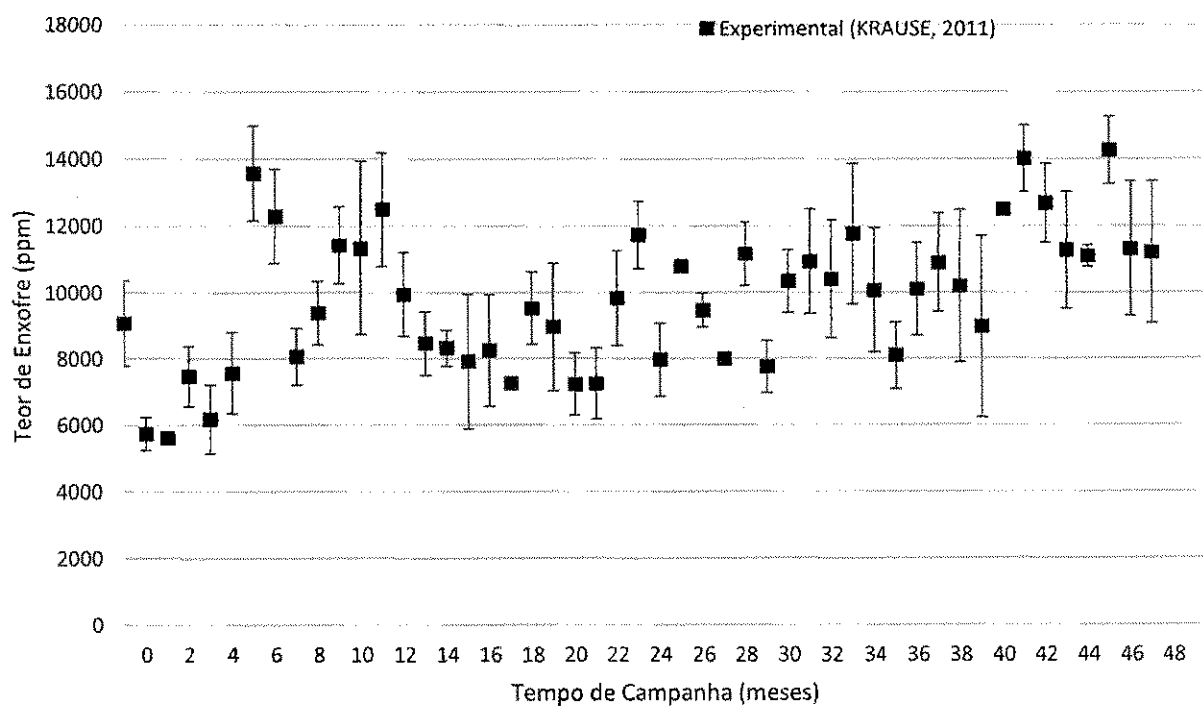


Figura 50 Teor de enxofre na carga em função do tempo de campanha

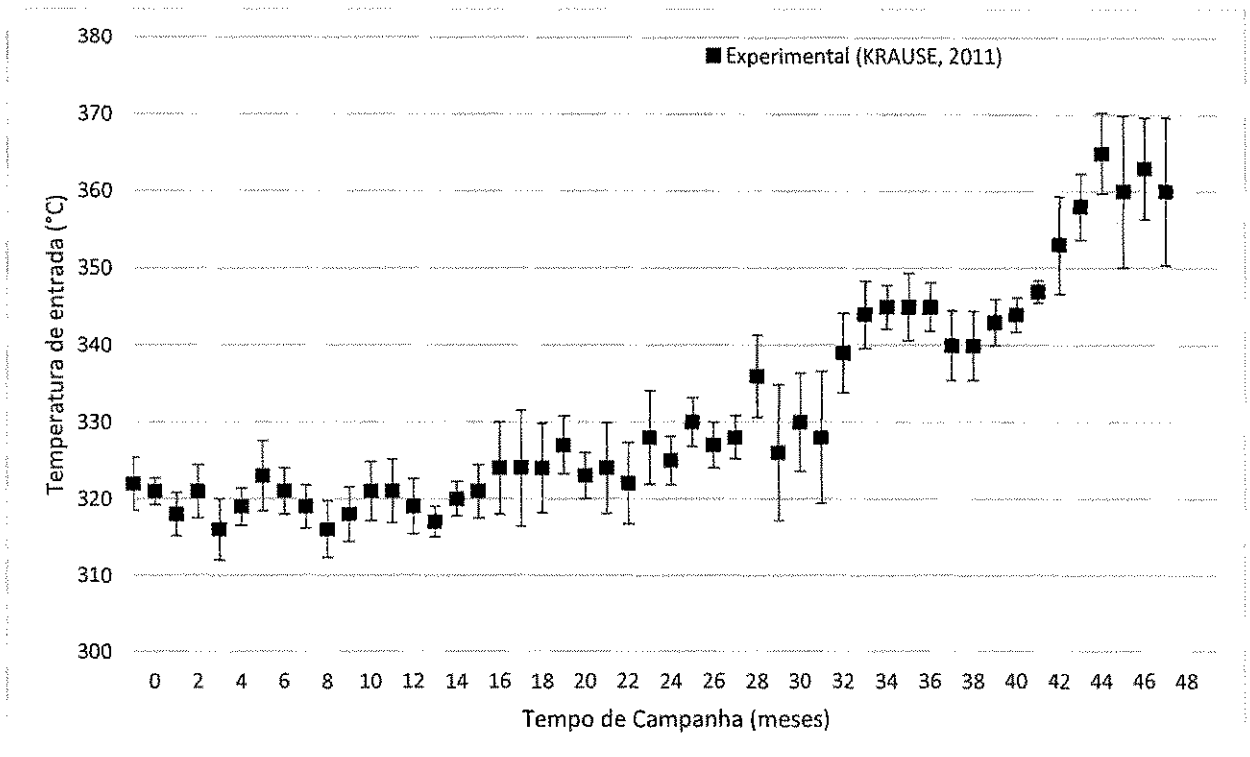


Figura 51 Temperatura da carga em função do tempo de campanha

Fez-se um estudo considerando e negligenciando os efeitos da desativação catalítica sobre os resultados da dessulfurização. E os resultados são exibidos nas Figura 52 a Figura 55. Assim pode-se corroborar a validade do modelo baseada numa ampla faixa de dados experimentais. Além disto, uma análise estatística foi realizada identificar o intervalo de confiança do modelo apresentados nas Figura 56 a Figura 59.

A Figura 52 apresenta os resultados do modelo sem desativação catalítica para o enxofre presente no produto. Pode-se constatar que o modelo previu bem os dados experimentais nos primeiros 12 meses, e foi divergindo a medida que avançou-se os meses. Estes resultados estão coerentes com o esperado, já que um modelo sem desativação calcula taxas de reações mais elevadas do que eles realmente são, consumindo o enxofre de forma precoce.

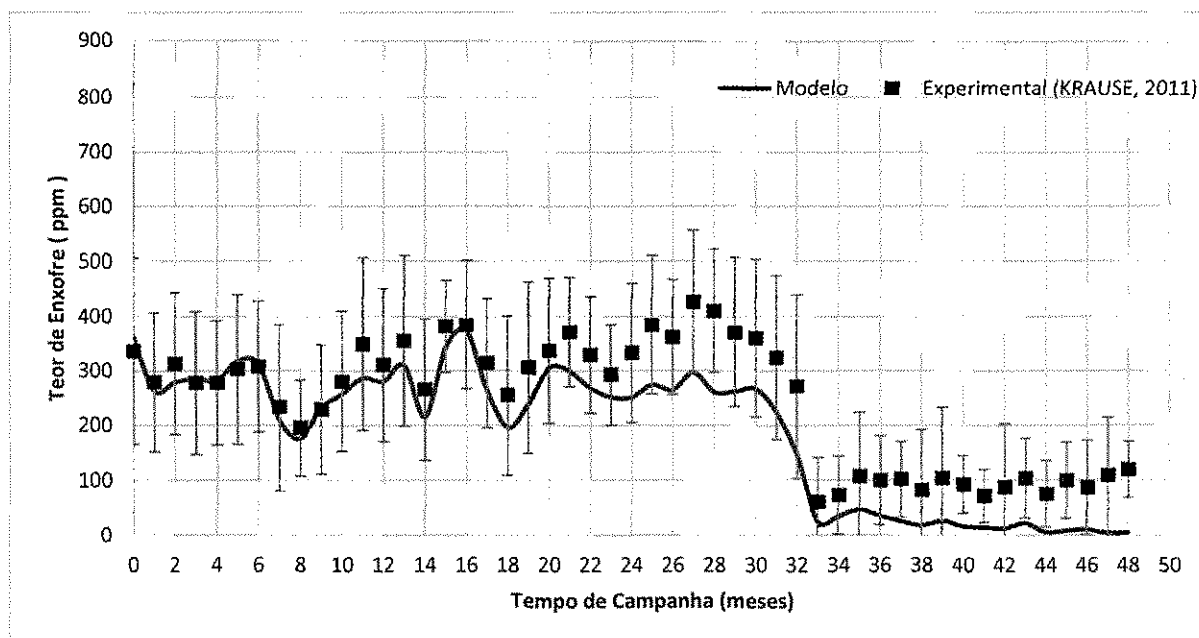


Figura 52 Teor de enxofre no produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação

A Figura 53 apresenta o teor de enxofre médio mensal na saída do reator ao longo de 4 anos. Os resultados do modelo com desativação catalítica mostraram que o modelo previu bem os dados experimentais ao longo de todo o tempo de campanha. Assim pode-se concluir que o modelo está bem ajustado quando comparado aos dados experimentais.

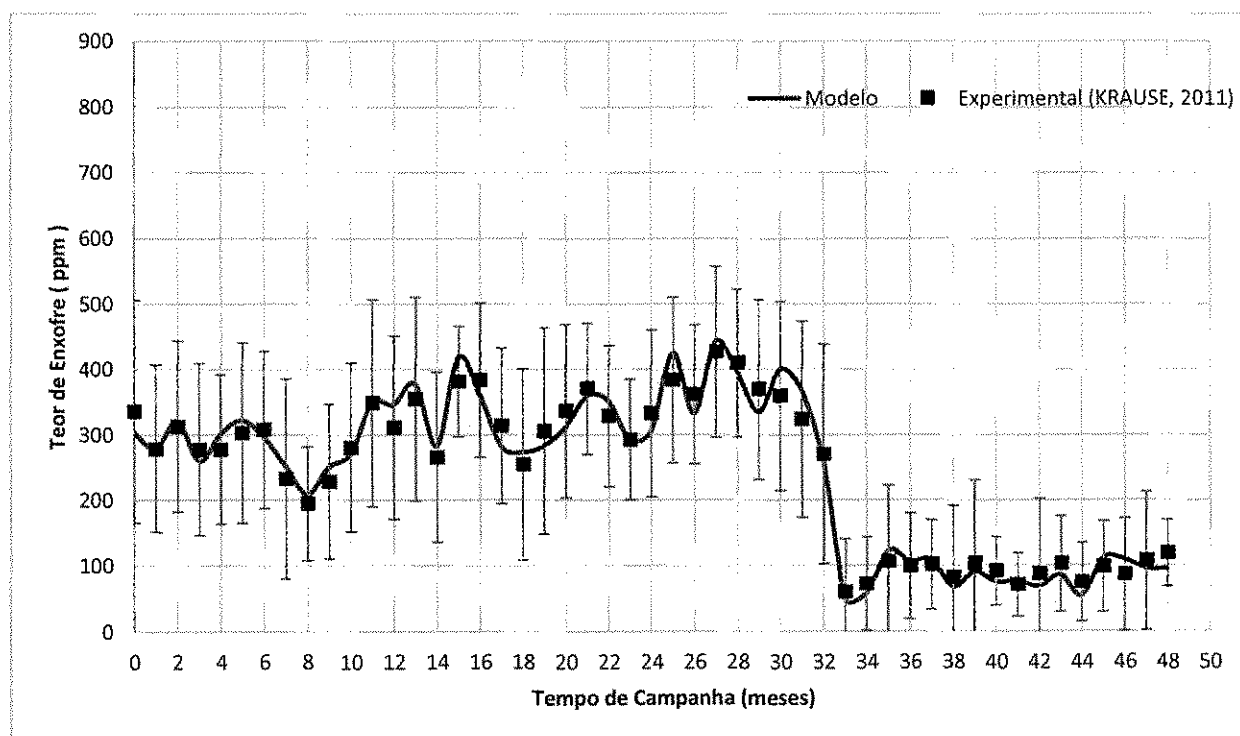


Figura 53 Teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação

As Figura 54 e Figura 55 mostram a temperatura média mensal de saída do reator em função do tempo para os modelos com e sem desativação catalítica. Pode-se constatar que o efeito da desativação influenciou pouco no resultado, já que ambos os resultados representam bem os dados experimentais.

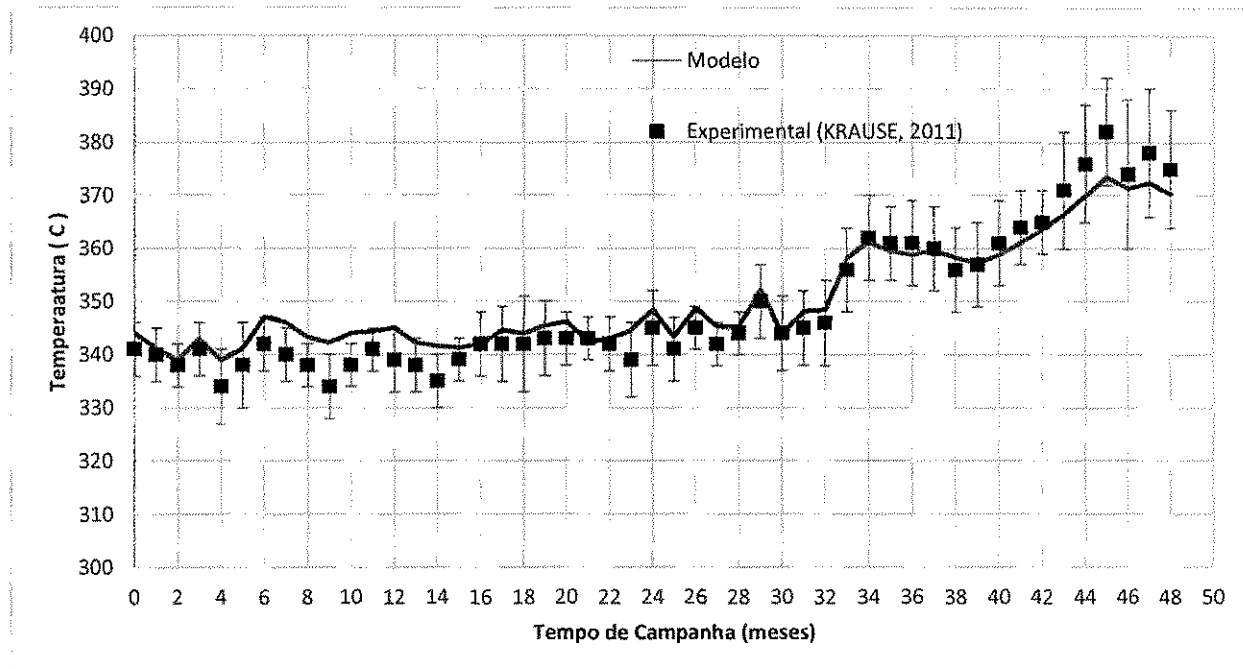


Figura 54 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação

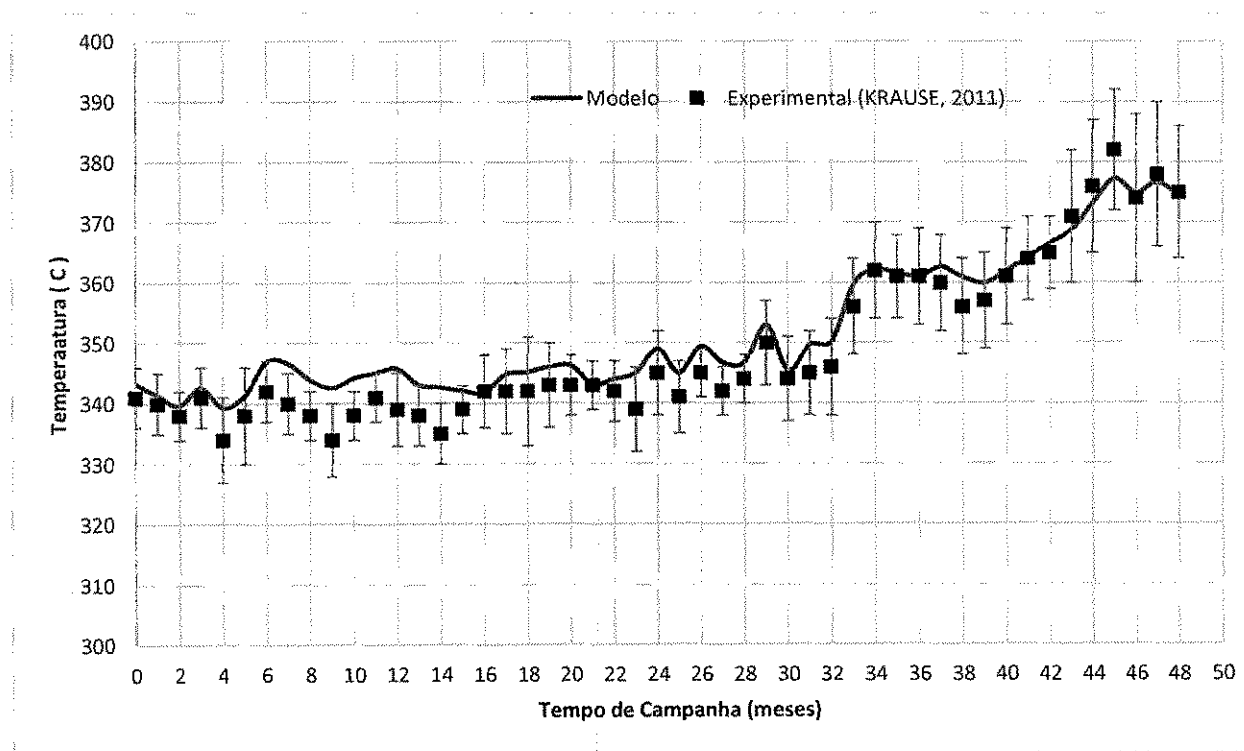


Figura 55 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação

A Figura 56 apresenta novamente os resultados do modelo sem desativação catalítica para o enxofre presente no produto, já apresentados na Figura 52. Uma análise estatística foi incorporado ao gráfico mostrando o resultado numérico com um intervalo de confiança de 95%. A grande dispersão do intervalo de confiança, indica que o modelo é válido em toda esta faixa. Assim conclui-se que este resultado não é satisfatório devido à grande dispersão.

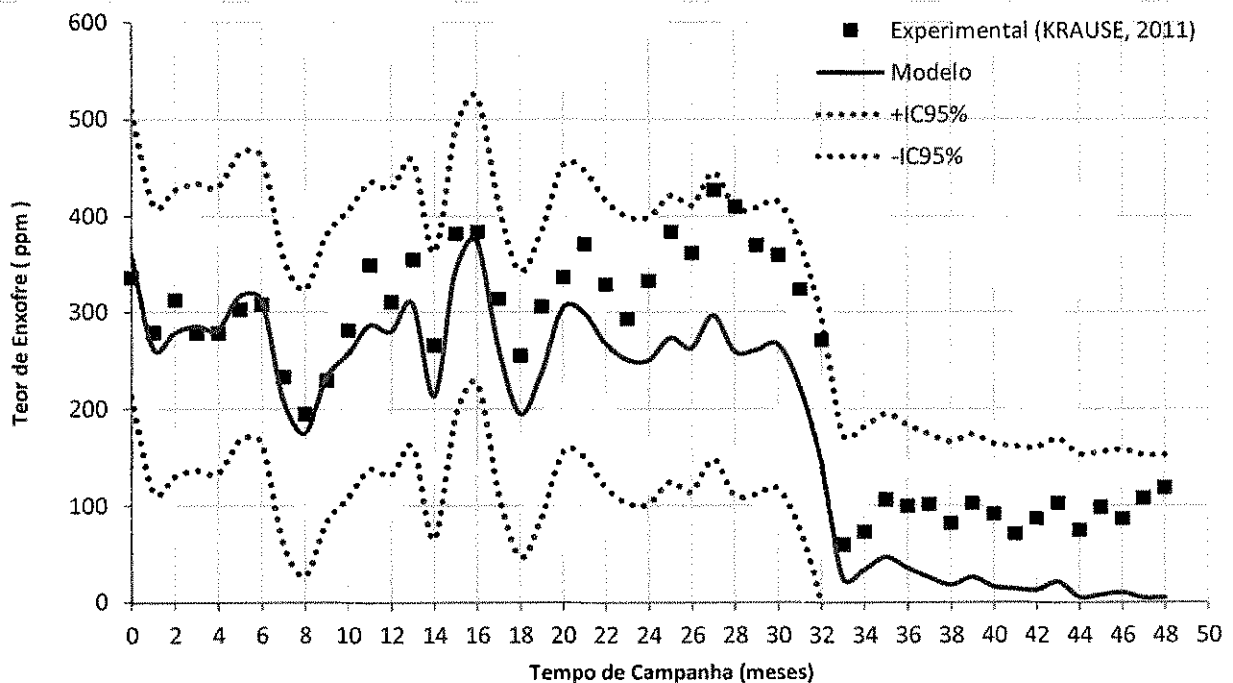


Figura 56 Análise estatística da teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação

A Figura 57 apresenta os resultados do modelo com desativação catalítica para o enxofre presente no produto, já apresentados na Figura 53. Uma análise estatística foi incorporado ao gráfico mostrando o resultado numérico com um intervalo de confiança de 95%. Agora a pequena dispersão do intervalo de confiança, indica que o modelo é válido em toda esta faixa. Logo, conclui-se que o modelo está bem ajustado, pois todos os pontos experimentais estão na estreita faixa do intervalo de confiança do modelo.

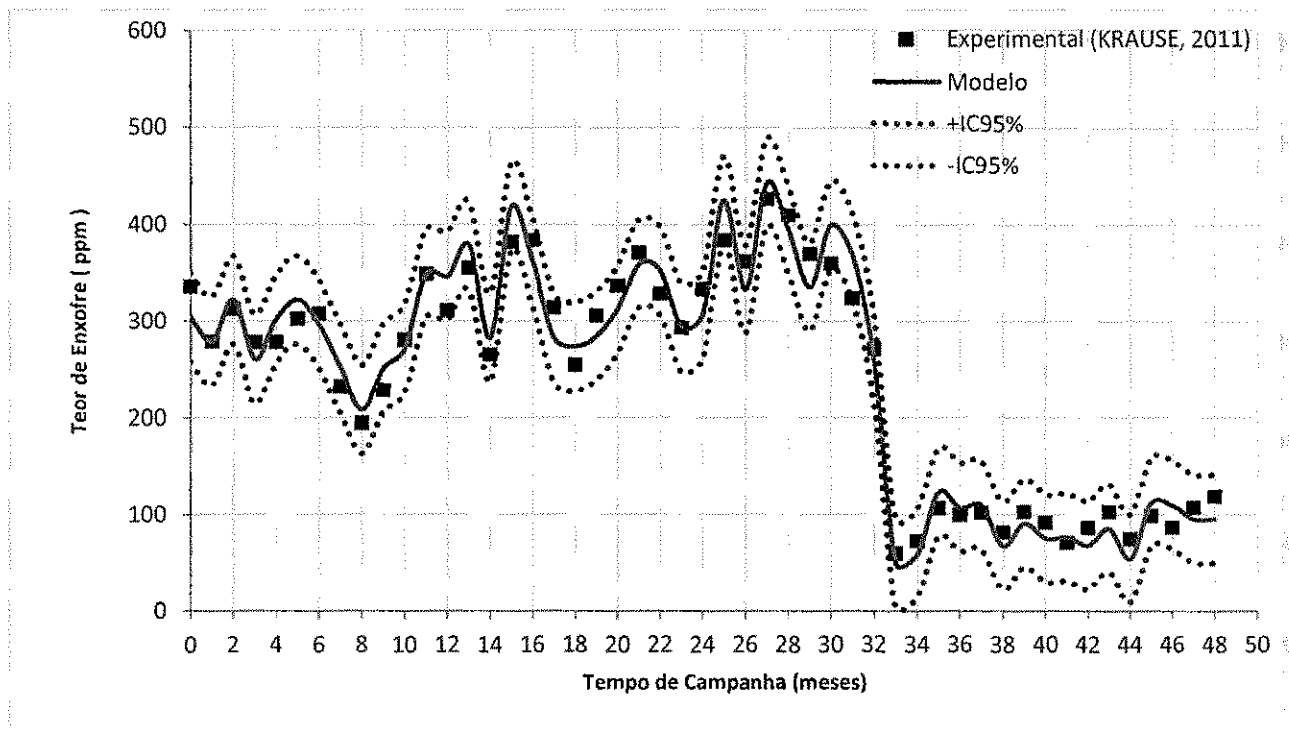


Figura 57 Análise estatística da teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação

As Figura 58 e Figura 59 apresentam os resultados do modelo com e sem desativação catalítica para a temperatura do produto de saída do reator, conforme já apresentados pelas Figura 54 e Figura 55. Novamente uma análise estatística foi incorporado ao gráfico mostrando o resultado numérico com um intervalo de confiança de 95%. em relação a temperatura. A faixa moderada do intervalo de confiança, indica que o modelo é válido nesta região. Assim, pode-se concluir que o modelo está relativamente ajustado aos dados experimentais.

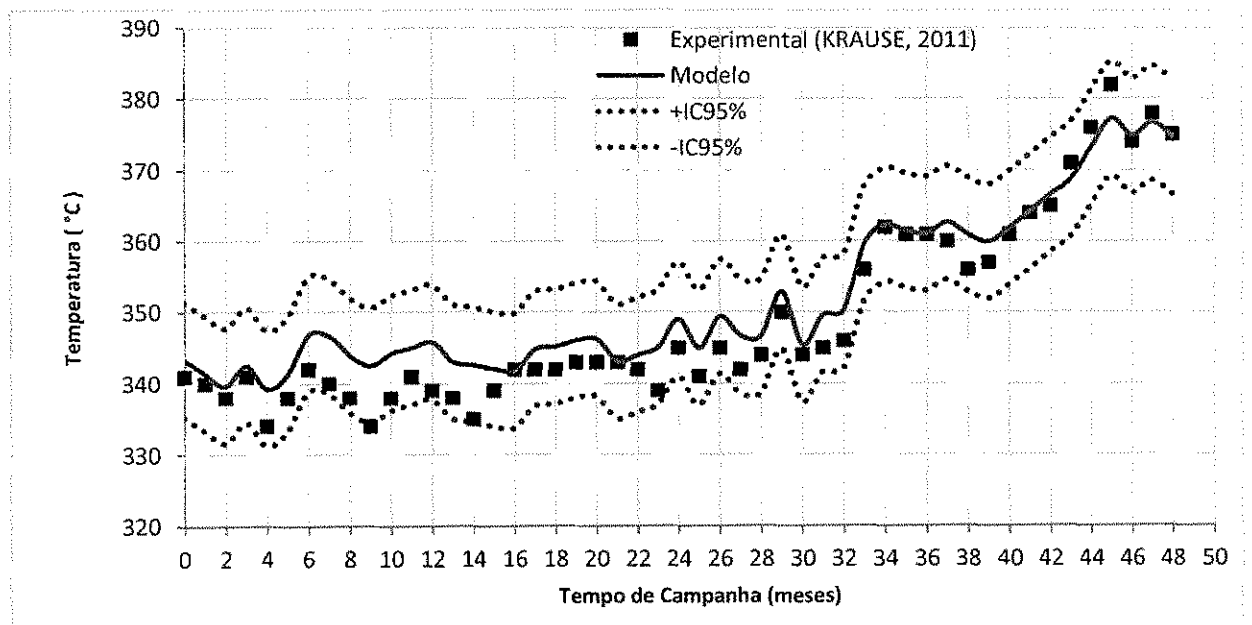


Figura 58 Análise estatística da temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação

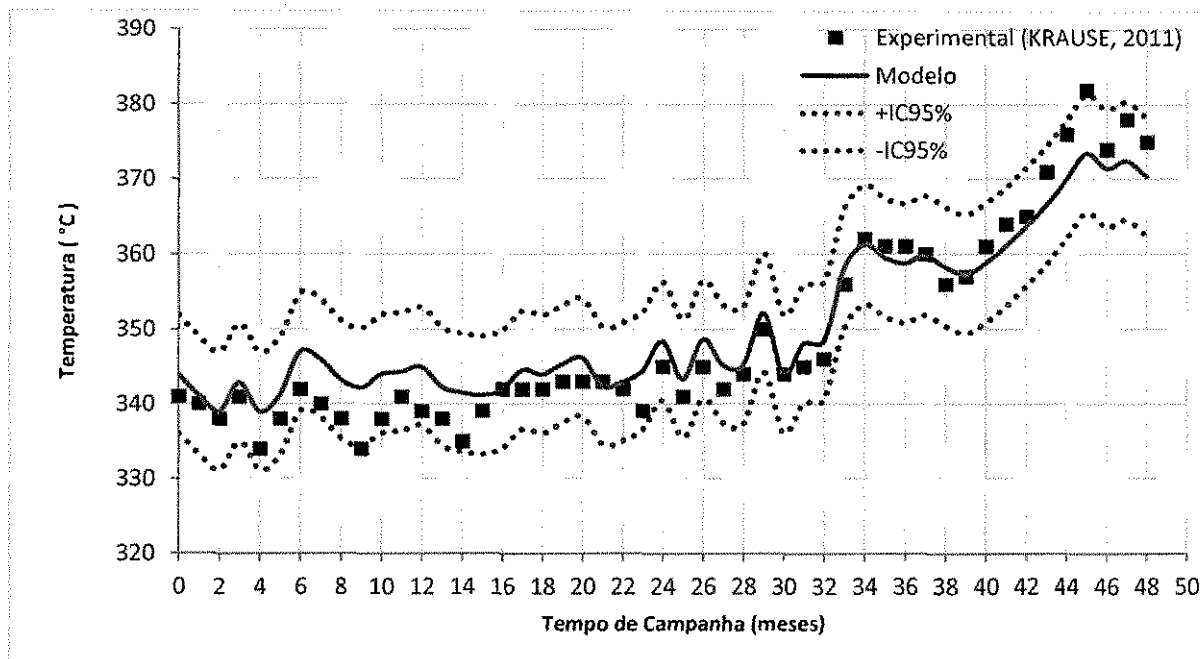


Figura 59 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação

5.3 Modelo 3

Este modelo tem como finalidade a integração com o simulador de processo, PROII™ da INVENSYS. Toda a metodologia descrita na seção 4.2.3 visa simular a operação unitária de HDT dentro do simulador, e este modelo fica representado dentro do simulador, conforme Figura 60, representando o processo inicial de HDT, integrando-o aos demais equipamentos da planta.

Com a planta de HDT modelada no PROII™ pode-se realizar estudos mais precisos sobre a influência da temperatura, pressão e composição da carga nos equipamentos a jusante do reator, e assim podemos também realizar estudos de controle e otimização da planta.

A tediosa tarefa de comunicação entre o modelo criado em INTEL® Fortran com o simulador PROII™ não será explicada aqui devido ao grande número de detalhes exigidos para a comunicação. No entanto, a metodologia pode ser encontrada no manual do software INVENSYS, (2010).

Novamente, os dados deste modelo utiliza como referência principal uma unidade real de hidrotratamento de diesel. As Tabela 17 e Tabela 21 apresenta as principais características da unidade. Assim como a Figura 21 apresenta o esquema do reator simulado.

A Figura 60 abaixo mostra o resultado deste trabalho dentro do simulador. O ícone criado fica integrado ao simulador e seu funcionamento é similar às operações nativas do software.

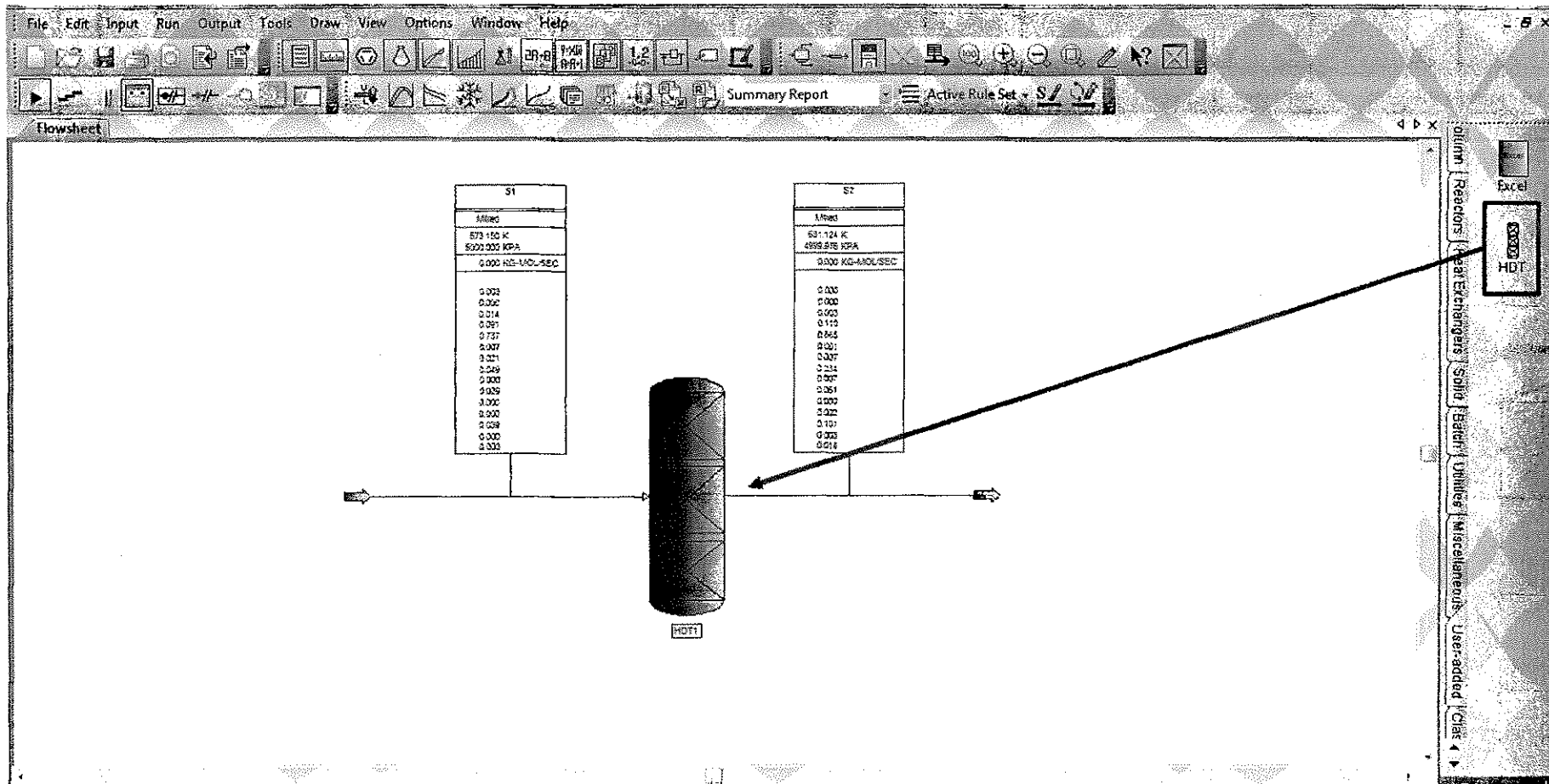


Figura 60 Modelo HDT implementado no PROII™

A Figura 61 apresenta a concentração dos componentes reais BT, DHBT, DBT, DMDBT e o somatório deles representado por 'Enxofre total' ao longo do reator. Os componentes BT, DBT e DHBT são rapidamente consumido, caindo a aproximadamente zero em 1/3 do total do reator. A reação de consumo para o componente DMDBT é a limitante, pois a remoção de enxofre deste componente é muito difícil devido aos dois grupos metil que dificultam o contato do catalisador com o enxofre. A partir de 6 m vê-se que a concentração de enxofre total é idêntica a concentração do componente DMDBT, dado que os demais componentes já foram todos consumidos.

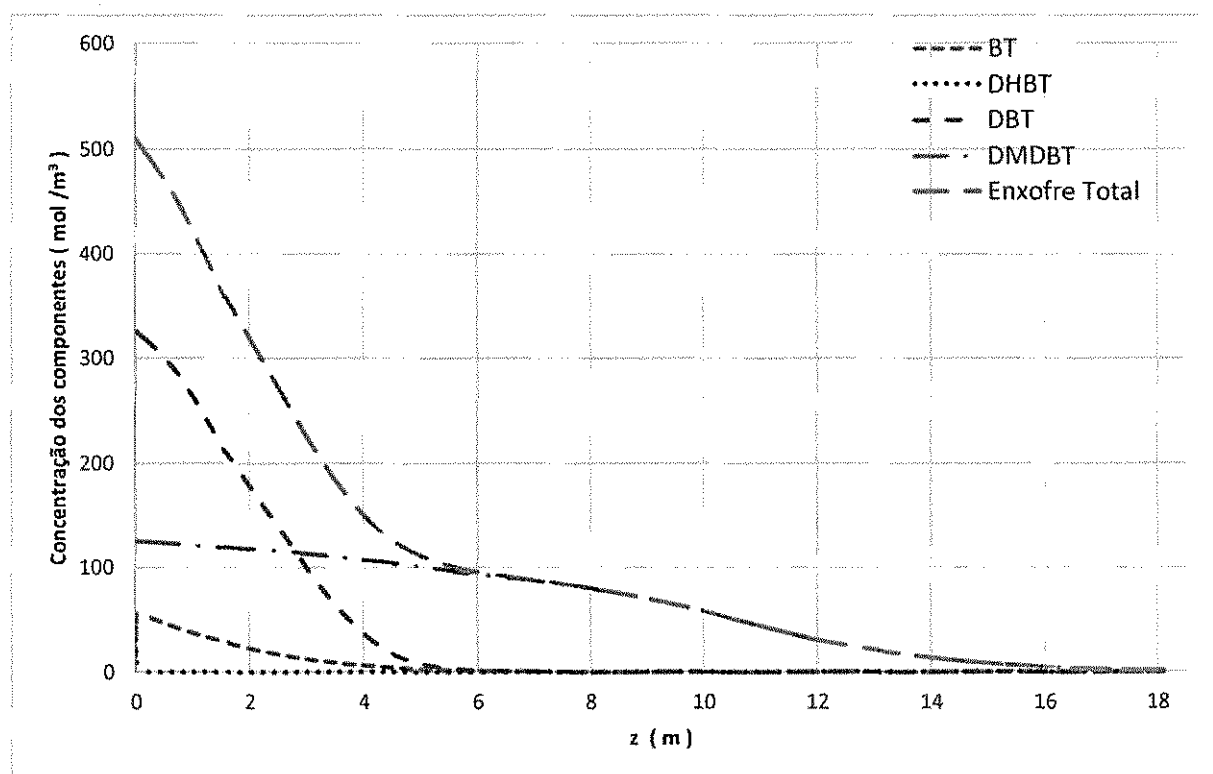


Figura 61 Concentração dos componentes reais ao longo do reator'

A Figura 62 mostra teor total de enxofre ao longo do reator, este teor é numericamente igual ao somatório da concentração dos componentes: BT, DHBT, DBT, DMDBT. Vale mencionar que não existe dados de concentração de nenhum componentes dentro do reator, devido as suas condições severas de operação. Toda a análise é realizada com dados de entrada e saída do reator. Pode-se notar boa aderência do modelo ao dado de planta. Logo, pode-se concluir que a rede reacional para a hidrodessulfurização está consistente. Pode-se ver também que a taxa global de dessulfurização é bastante rápida no início e fica mais lento do meio para o final do reator. Isto também está de acordo com o esperado, já que no início do reator a taxa de dessulfurização é elevada devido à remoção do enxofre "fácil", moléculas que facilmente são dessulfurizadas.

Quando essas reações cessam, a taxa global de reação fica mais lenta, pois só sobram as moléculas de mais difícil remoção.

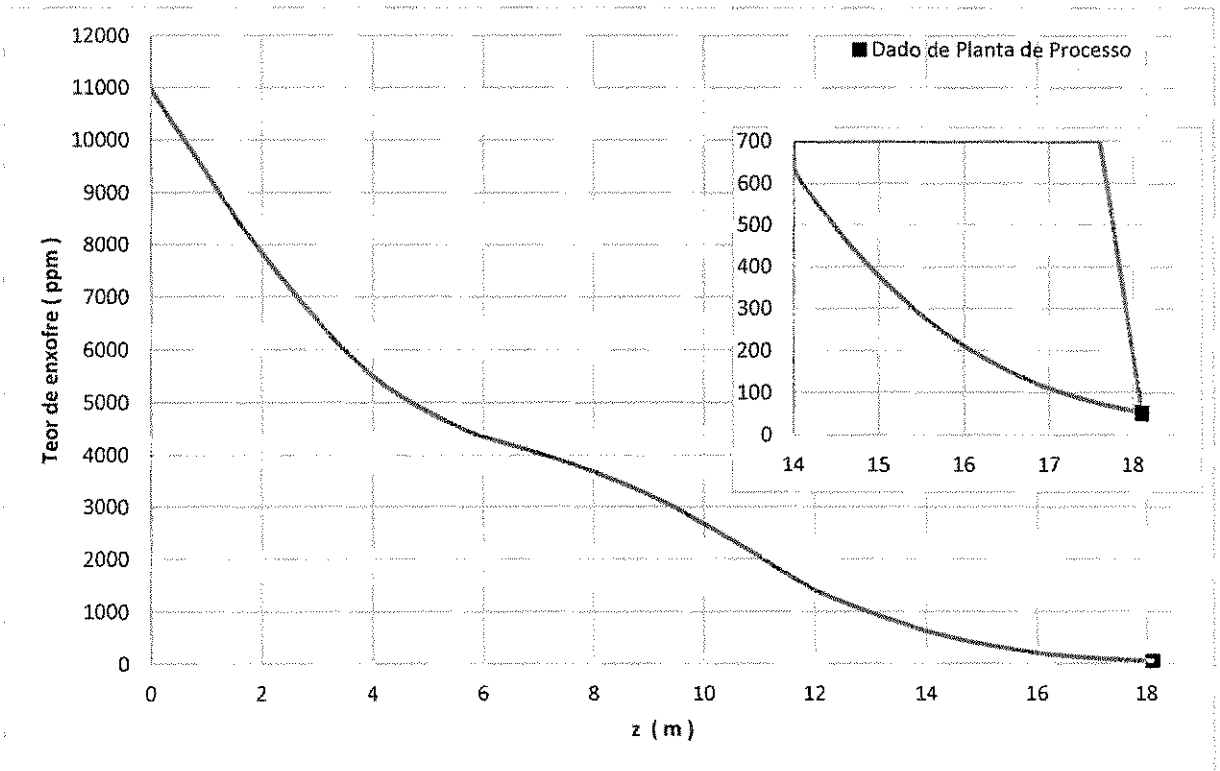


Figura 62 Teor de enxofre total ao longo do reator

A Figura 63 apresenta a temperaturas em função da posição z no reator. Nesta figura pode-se observar que o modelo está coerente com os dados de planta, dado que o perfil de temperatura calculado está concordando muito bem com os dados do reator da unidade industrial. A figura também mostra uma rápida elevação na temperatura no primeiro e segundo leito, o que também está coerente com a teoria, já que nos metros iniciais do reator as taxas das reações são mais elevadas e liberam mais calor.

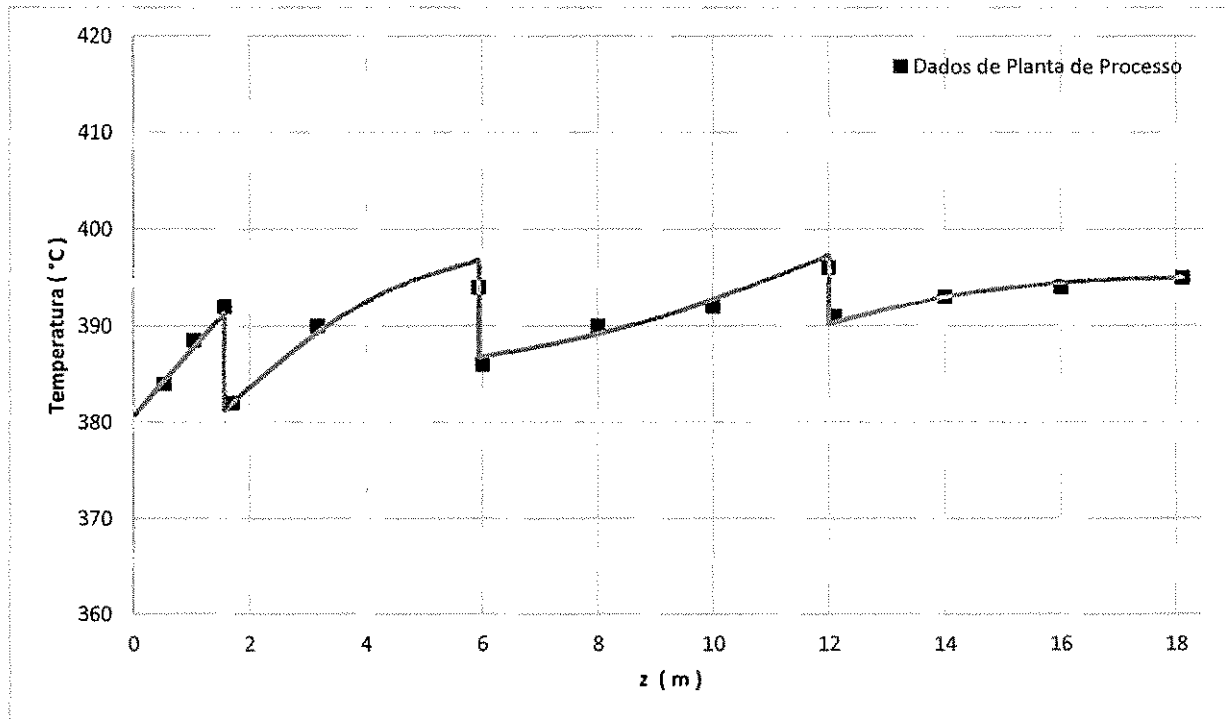


Figura 63 Perfil de temperatura ao longo do reator

A Figura 64 exibe a pressão do reator em função da posição axial do reator. Finalmente, a perda de carga também apresentou resultado bastante satisfatório quando comparado com o dado de planta. O mesmo já era esperado, pois usou-se a mesma equação dos modelos anteriores proposta por LARKINS, *et al.* (1961).

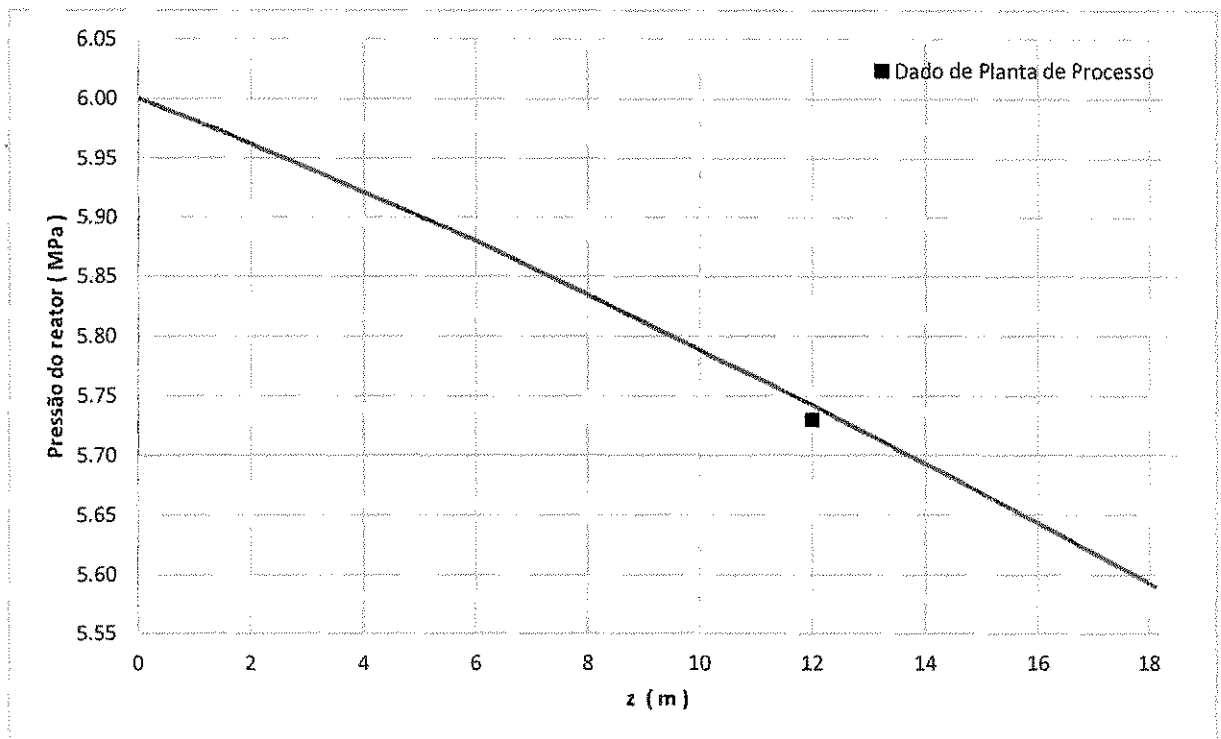


Figura 64 Perfil de pressão ao longo do reator

5.3.1 Estudo Estatístico

A mesma análise estatística foi realizada no modelo 3 usando os dados experimentais presentes no trabalho de KRAUSE (2011). O desvio padrão entre as medições é novamente apresentados na forma de barra de erros. E os dados do teor de enxofre médio mensal e a temperatura média mensal de alimentação foram apresentados pelas Figura 50 e Figura 51.

O esquema do reator é idêntico ao mostrado no modelo 3 apresentado pela Figura 21 e as condições de contorno e especificações do reator utilizadas por KRAUSE (2011) é apresentado pelas Tabela 27 e Tabela 28

Vazão Carga	4000,00	[m ³ /h]
$w_{S,L}$	0,6-1,4	[%]
Relação H ₂ /Carga	700	Nm ³ /m ³
P_{carga}	7,8	[Mpa]
T_{Carga}	320-365	[°C]
$P_{H_2}^G$	7,8	[Mpa]

$P_{H_2S}^G$	0	[Mpa]
T_{in1}	382	[°C]
T_{in2}	386	[°C]
T_{in3}	391	[°C]

Tabela 28 Especificações do Reator – Modelo 3

Diâmetro do reator	3,0	m
Altura Z1	3,0	m
Altura Z2	6,6	m
Altura Z3	12,6	m
Altura Z4	18,5	m
Diâmetro da partícula	2,00	mm
Porosidade da partículas	0.4	
Densidade do leito	0.34	g/cm ³

Fez-se um estudo considerando e negligenciando os efeitos da desativação catalítica sobre os resultados da dessulfurização para o modelo 3. E os resultados são exibidos nas Figura 65 e Figura 68. Assim, pode-se corroborar a validade do modelo baseada numa ampla faixa de dados experimentais. Além disto, uma análise estatística foi realizada identificar o intervalo de confiança do modelo apresentados nas Figura 69 a Figura 72.

A Figura 65 apresenta os resultados do modelo sem desativação catalítica para o enxofre presente no produto. Pode-se constatar que assim como o modelo 2, este modelo também previu bem os dados experimentais nos primeiros 18 meses, e foi divergindo a medida que avançou-se os meses. Estes resultados estão coerentes com o esperado, já que um modelo sem desativação calcula taxas de reações mais elevadas do que eles realmente são.

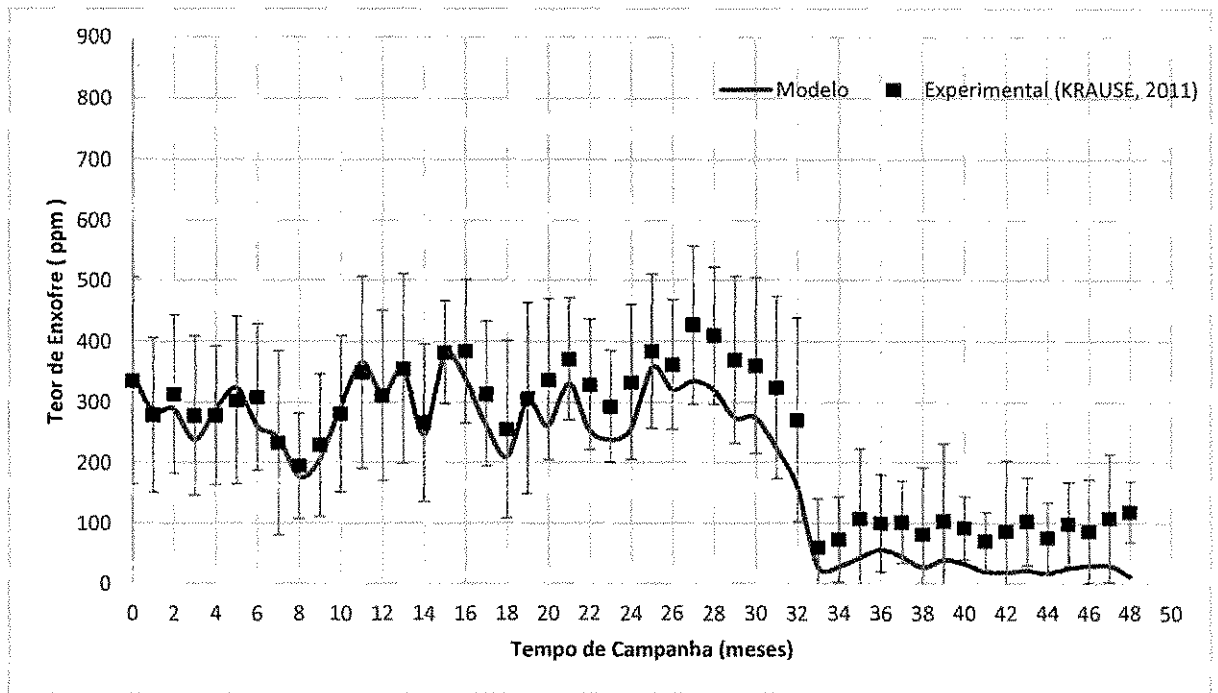


Figura 65 Teor de enxofre no produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação

A Figura 66 apresenta o teor de enxofre médio mensal na saída do reator ao longo de 4 anos. Os resultados do modelo com desativação catalítica mostraram que o modelo previu bem os dados experimentais ao longo de todo o tempo de campanha. Assim pode-se concluir que o modelo também está ajustado, dado que previu o comportamento dos dados experimentais.

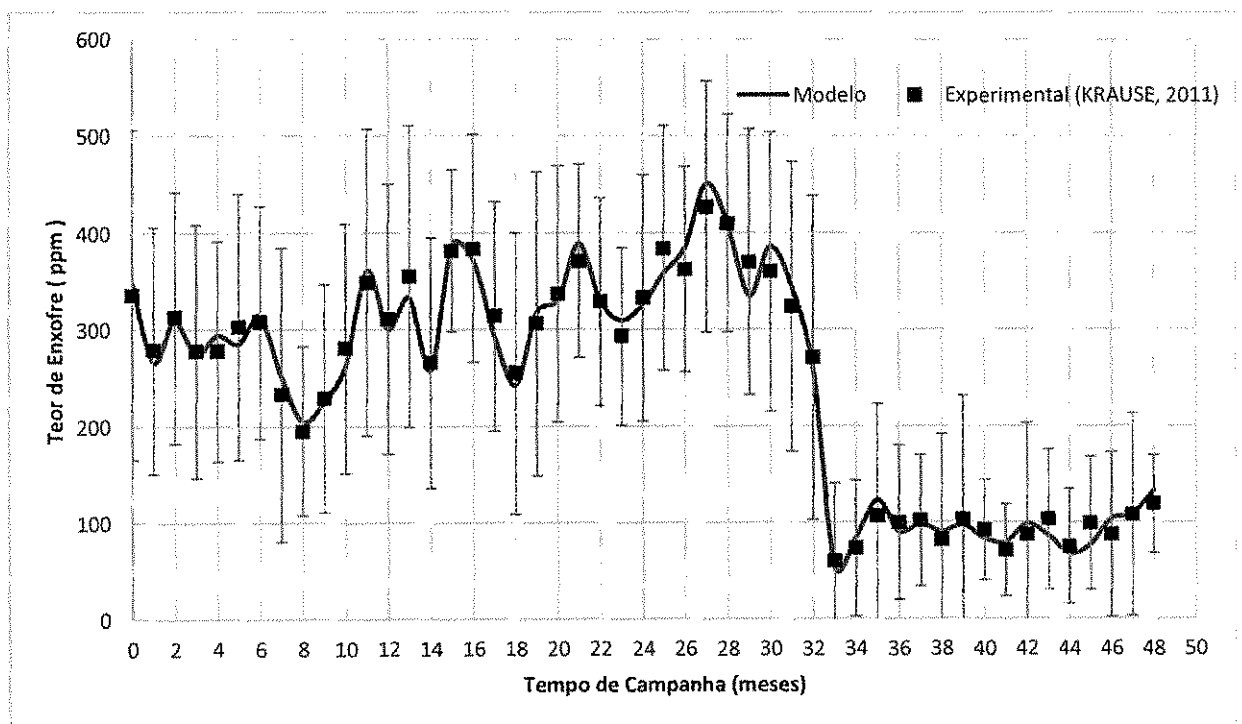


Figura 66 Teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação

As Figura 67 e Figura 68 apresentam a temperatura média mensal de saída do reator em função do tempo para os modelos com e sem desativação catalítica. Pode-se constatar que o modelo sem desativação previu bem os dados experimentais até o 35º mês e, nos meses restante ele foi divergindo do resultado experimental. Já o modelo com desativação mostrou bons resultados em todo o tempo de campanha.

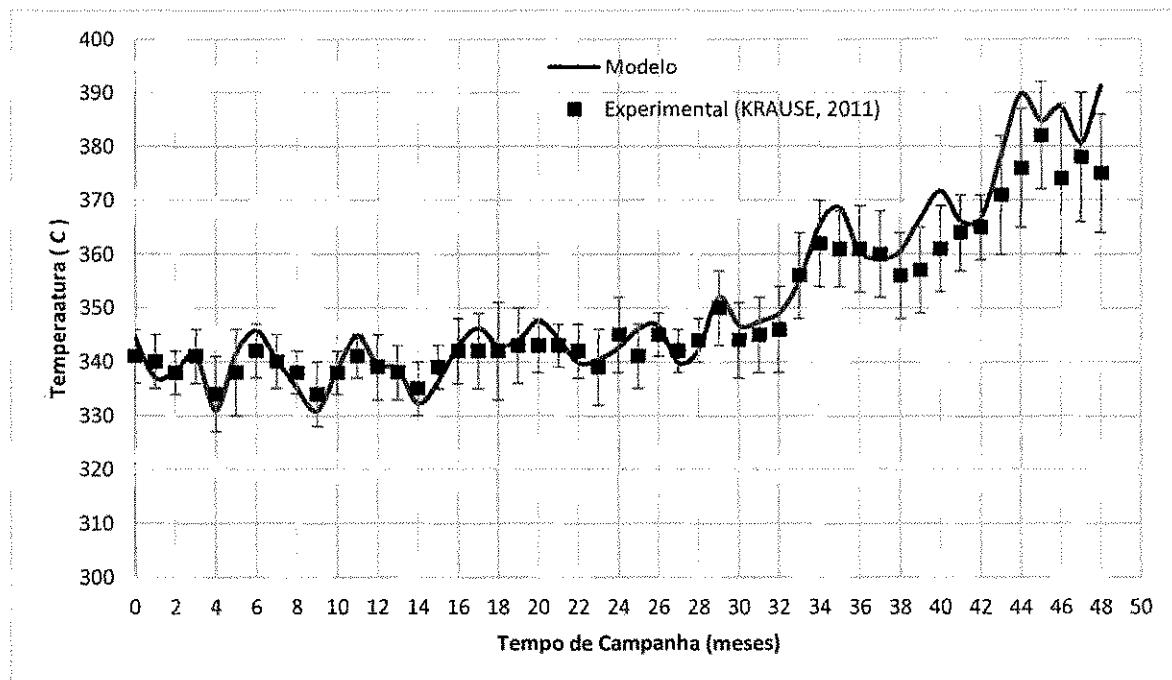


Figura 67 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação

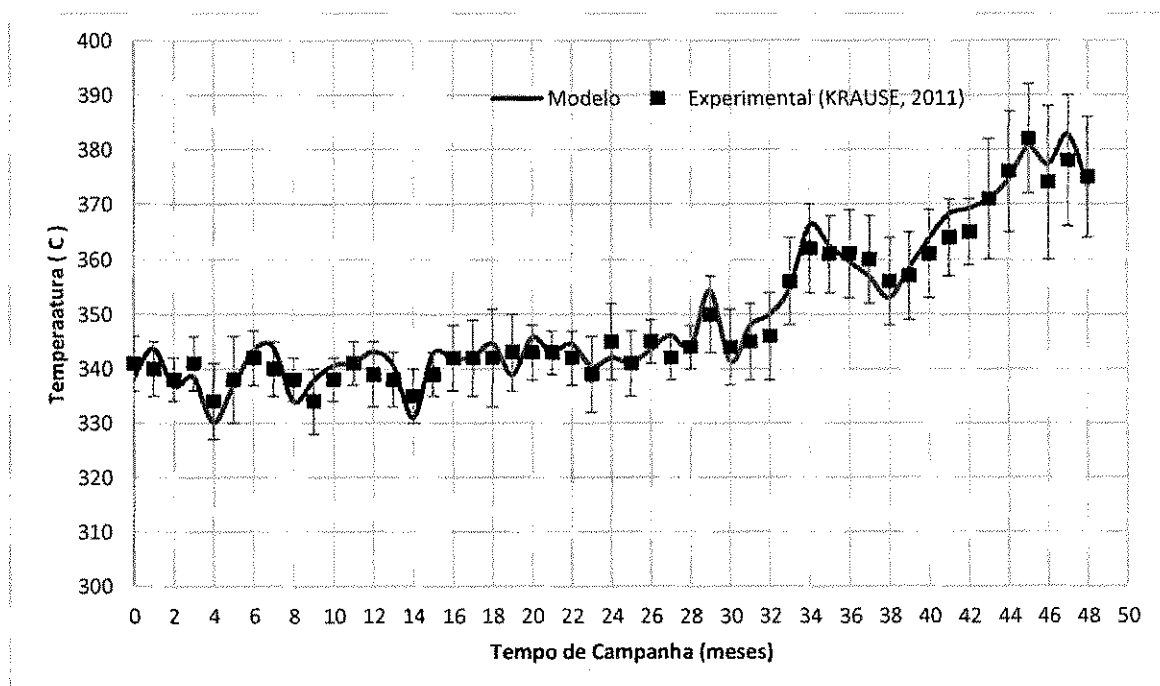


Figura 68 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação

A Figura 69 apresenta novamente os resultados do modelo sem desativação catalítica para o enxofre presente no produto, já apresentados na Figura 65. Uma análise estatística foi incorporado ao gráfico mostrando o resultado numérico com um intervalo de confiança de 95%. Novamente, houve uma grande dispersão do intervalo de confiança, indicando que o modelo é válido em toda esta faixa. Assim, conclui-se que este resultado não é satisfatório pois qualquer resultado dentro deste intervalo poderia ter sido obtido. E o índice de ajuste obtido foi de 0,961.

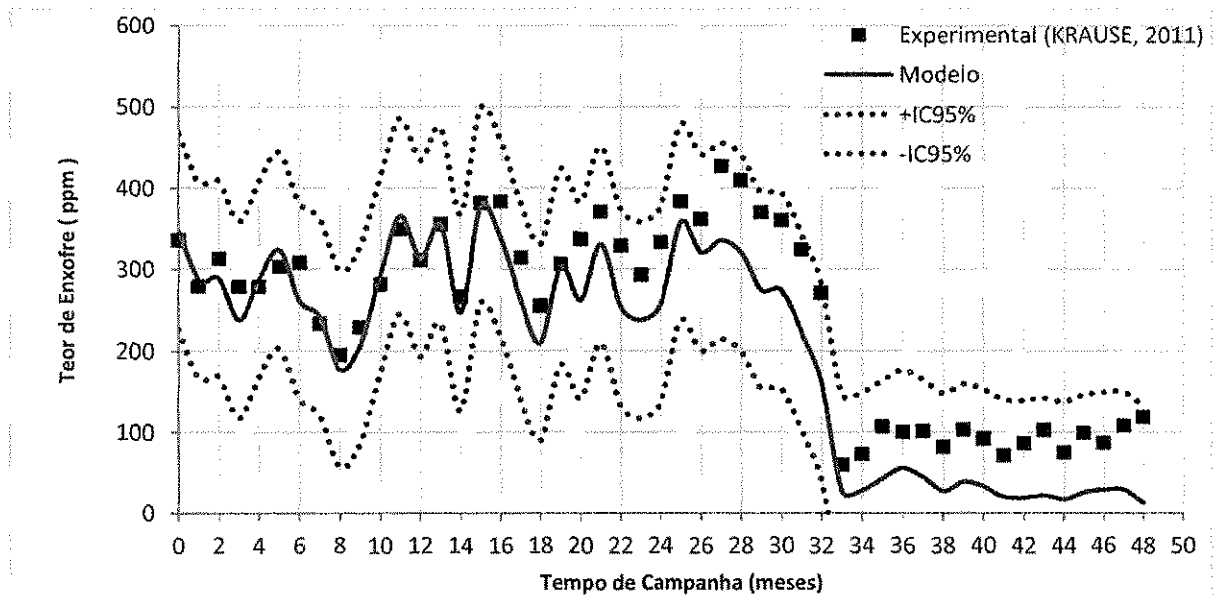


Figura 69 Análise estatística da teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação

A Figura 70 exhibe os resultados do modelo com desativação catalítica para o enxofre presente no produto, já apresentados na Figura 66. Uma análise estatística foi incorporado ao gráfico mostrando o resultado numérico com um intervalo de confiança de 95%. Agora houve uma pequena dispersão do intervalo de confiança, indicando que o modelo é válido nesta faixa. Logo, conclui-se que o modelo está bem ajustado, pois todos os pontos experimentais estão na estreita faixa do intervalo de confiança do modelo. E seu coeficiente de correlação obtido foi de 0,992.

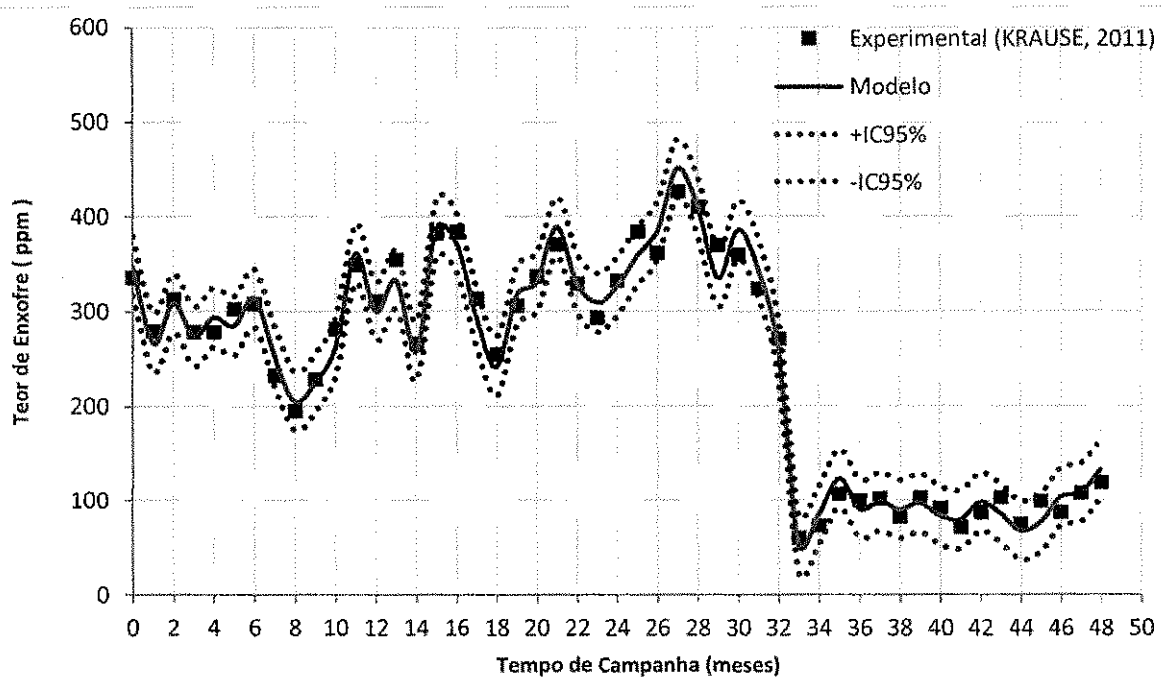


Figura 70 Análise estatística da teor de enxofre do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação

As Figura 71 e Figura 72 expõem os resultados do modelo com e sem desativação catalítica para a temperatura do produto de saída do reator, conforme apresentados pelas Figura 67 e Figura 68. Novamente uma análise estatística foi incorporado ao gráfico mostrando o intervalo de confiança do modelo em relação a temperatura. O modelo com desativação apresentou resultado bastante satisfatório, uma vez que previu bem o comportamento dos dados experimentais. Para o modelo sem desativação catalítica, os resultados foram aceitáveis visto que o intervalo de confiança não foi tão estreito em relação ao modelo com desativação catalítica.

O índice de ajuste obtido foi de 0,978 e 0,977 para os modelos com e sem desativação catalítica respectivamente. Logo, conclui-se que só este parâmetro estatístico não é suficiente para indicar a qualidade do ajuste, dado que o modelo com desativação tem nitidamente um ajuste melhor.

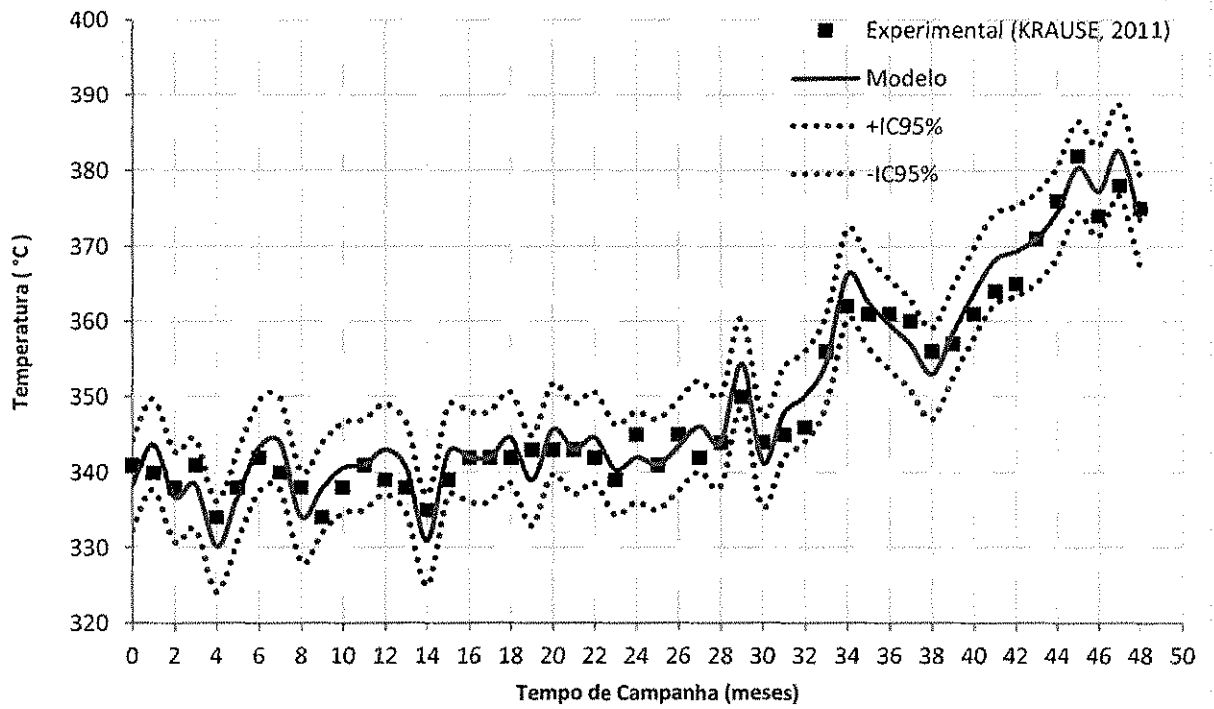


Figura 71 Análise estatística da temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo com desativação

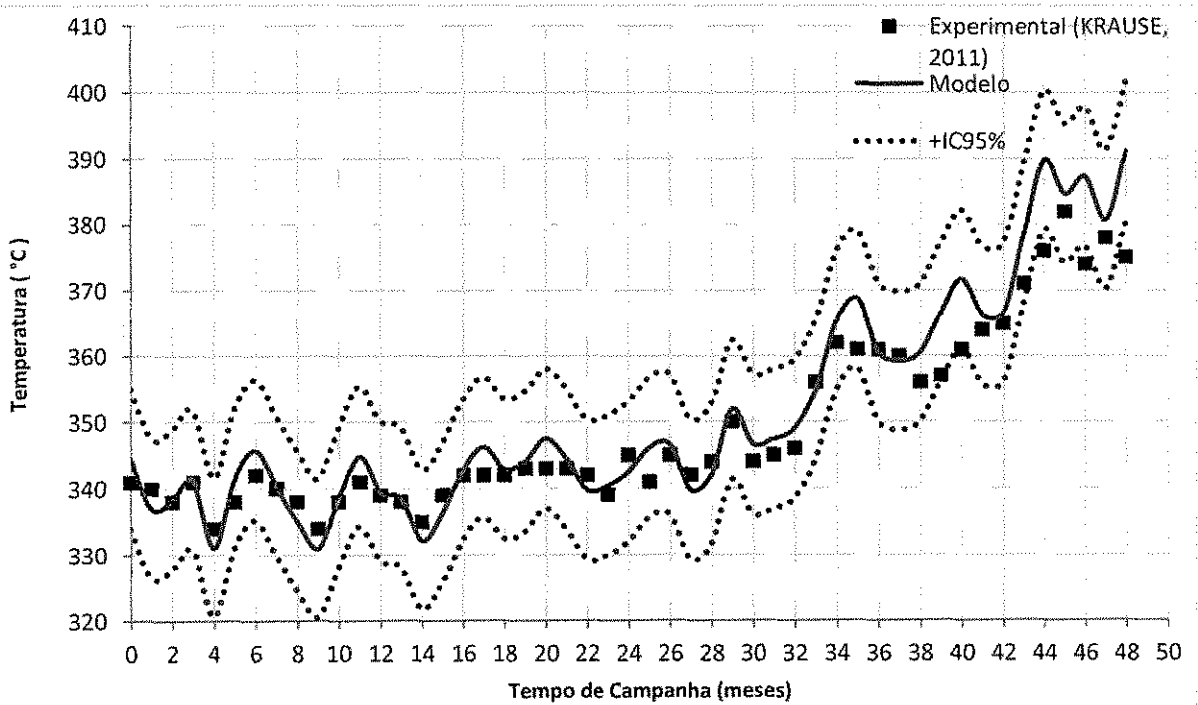


Figura 72 Temperatura do produto em função do tempo de campanha – modelo sem desativação

5.4 Modelo 4

O presente modelo em CFD buscava-se resultados relativamente rápidos, optou-se por realizá-lo numa malha bidimensional devido à complexidade das equações que representam um sistema bifásico com reação química. Sendo que o principal objetivo do estudo foi implementar as três fases sólido, líquido e gás; as transferências de massa entre elas; e a cinética reacional. Logo o estudo em uma malha bidimensional trouxe ganhos significativos de tempo, e como a aproximação já explicada anteriormente de que os fluxos radiais de temperatura e concentração são pequenos, o estudo bidimensional não acarreta perdas de generalidade.

Como o modelo bidimensional, não é viável a inclusão dos distribuidores na geometria, logo, obviamente optou-se por não incluí-los no modelo. Então criou-se quatro geometrias com as dimensões dos quatro leitos catalíticos. E simulou-se cada um individualmente, onde a pressão e composição na saída do primeiro leito foi posto como condição inicial do leito seguinte. Para a temperatura, na saída do leito é realizado um balanço de energia conforme as Equações de (4.72) a (4.75) e calculada a temperatura do leito seguinte. E assim sucessivamente para os demais leitos presentes no reator.

Os dados usados neste modelo utiliza como referência principal uma unidade real de hidrotreatamento de diesel. As Tabela 18 e Tabela 22 apresenta as principais características da unidade. Assim como a Figura 22 apresenta o esquema do reator simulado.

5.4.1 ANÁLISE DE CONVERGÊNCIA DO MODELO

As Figura 73 a Figura 77 mostram os resíduos de convergência RMS "*Root mean square*" para as variáveis: massa, momento, fração mássica, fração volumétrica e entalpia nas fases líquida e gás. A tolerância adotada foi bastante conservadora com RMS de $1,0E-5$. E pode-se verificar que a convergência foi satisfatória para todas as variáveis mencionadas. Vale salientar que a relativa facilidade de convergência do problema foi conseguida com uso boas estimativas iniciais. Como o problema é bidimensional, informou-se um perfil unidimensional em função da posição axial do reator para algumas variáveis, tais como, concentração, temperatura e pressão.

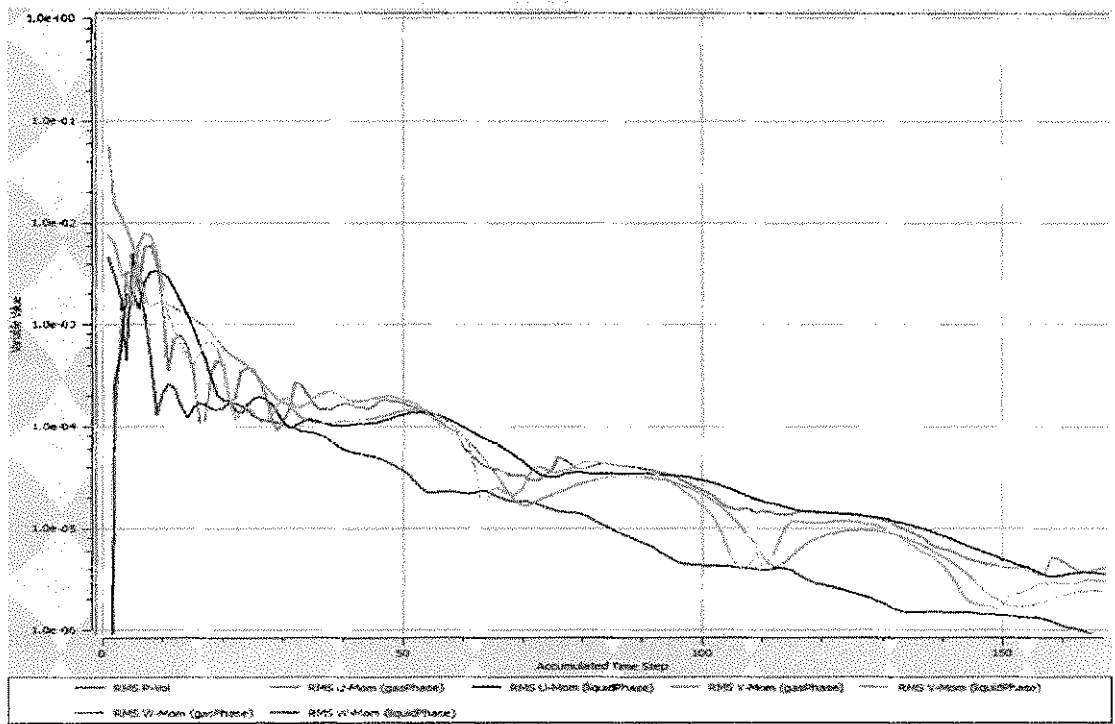


Figura 73 Resíduos de massa e momento em função do número de iteração

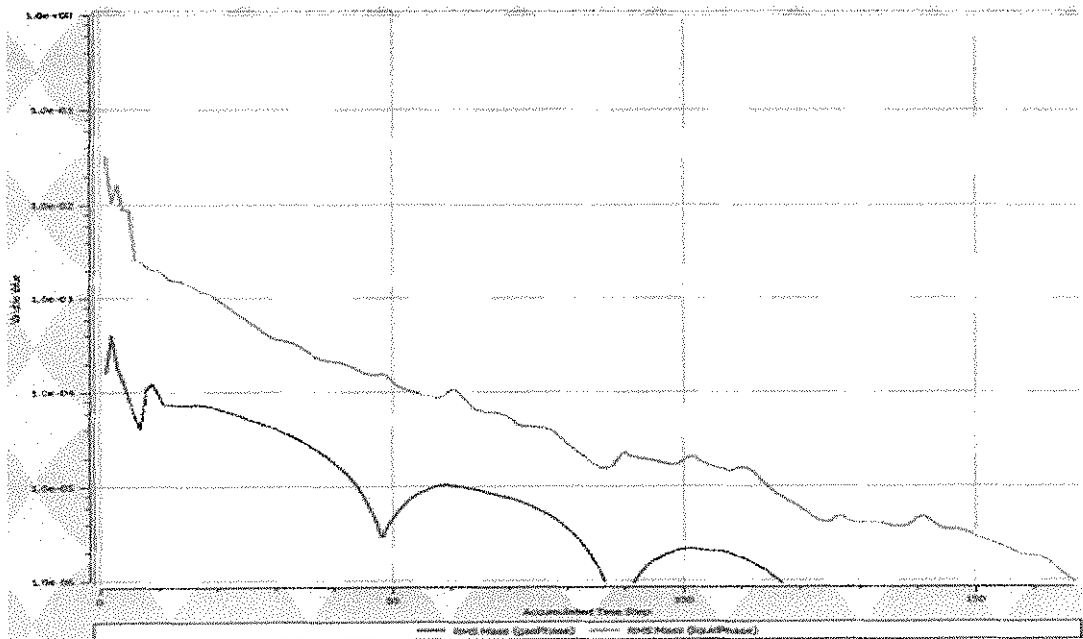


Figura 74 Resíduos da fração volumétrica do líquido e do gás em função do número de iteração

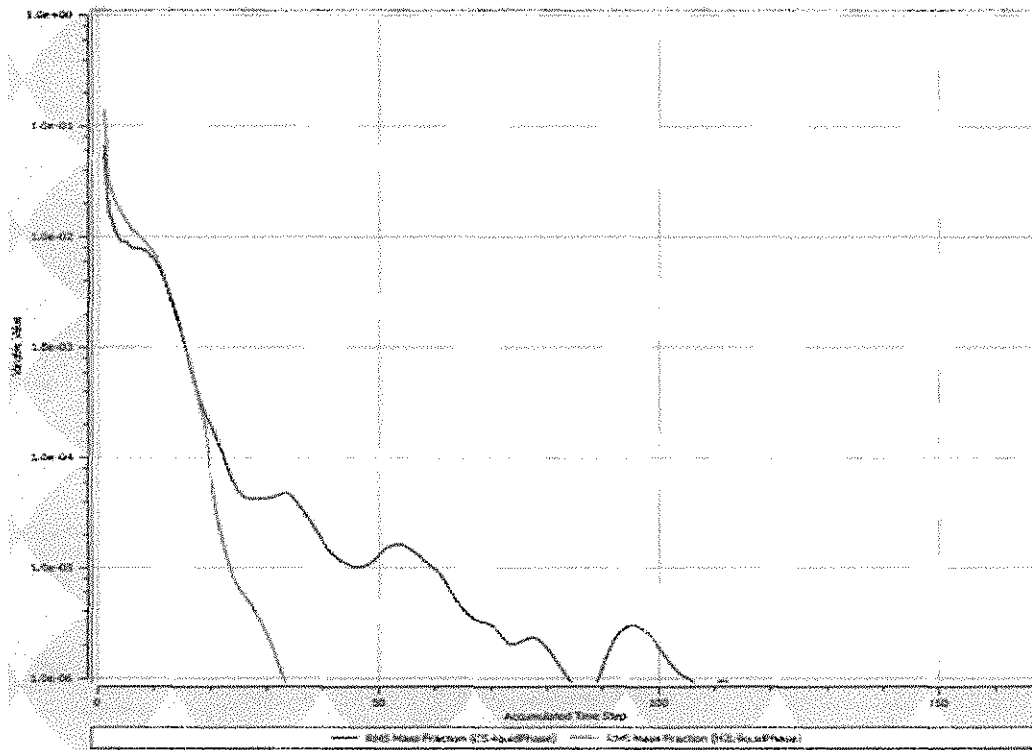


Figura 75 Resíduos de fração mássica dos componentes em função do número de iteração

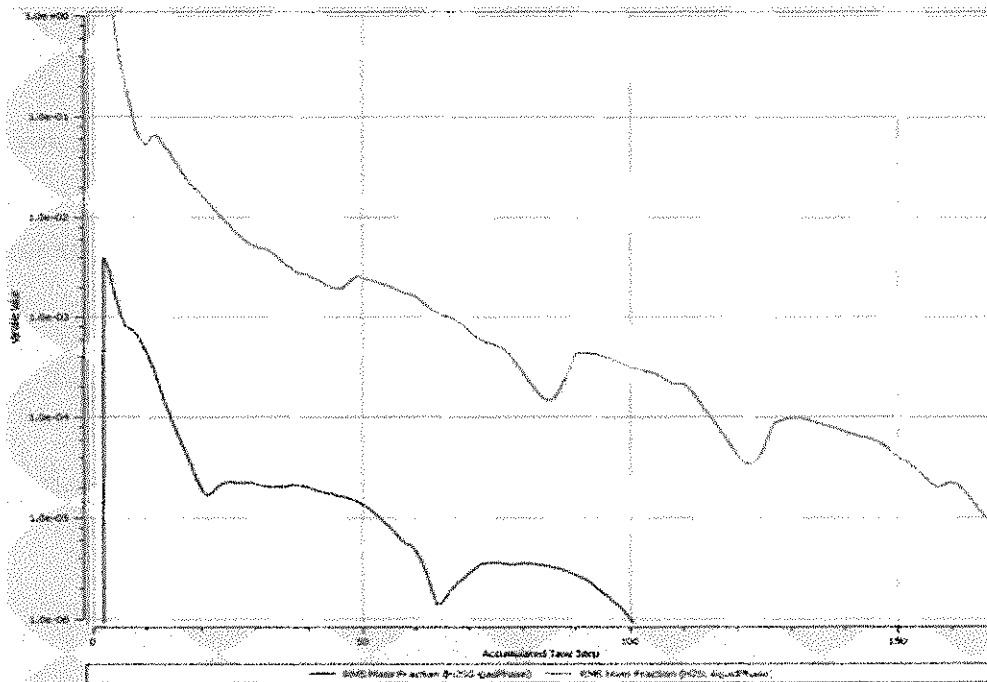


Figura 76 Resíduos de fração mássica dos componentes em função do número de iteração

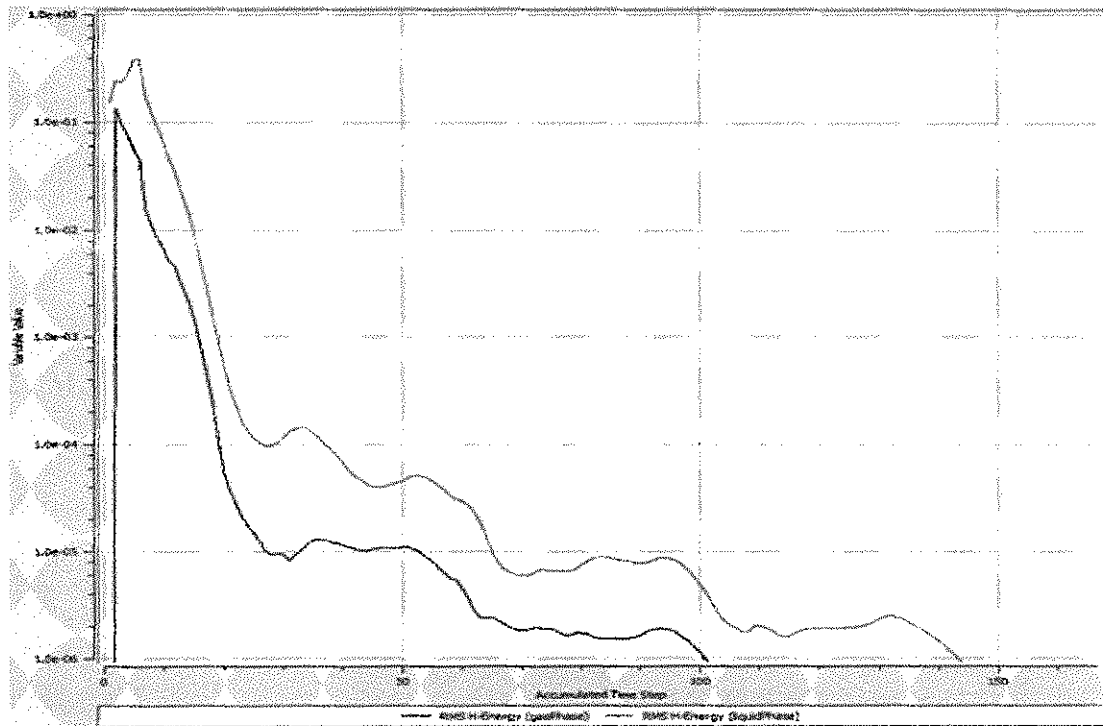


Figura 77 Resíduos de Entalpia da fase líquida e gás em função do número de iteração

5.4.2 MALHA

A malha adotada para os experimentos numéricos tem 68.400 elementos, com forma hexaédrica e bidimensional, conforme apresentada a malha para o 1º leitos na Figura 78. Para os demais leitos a malha é idêntica a esta apresentada, alterando somente o comprimento do leito catalítico.

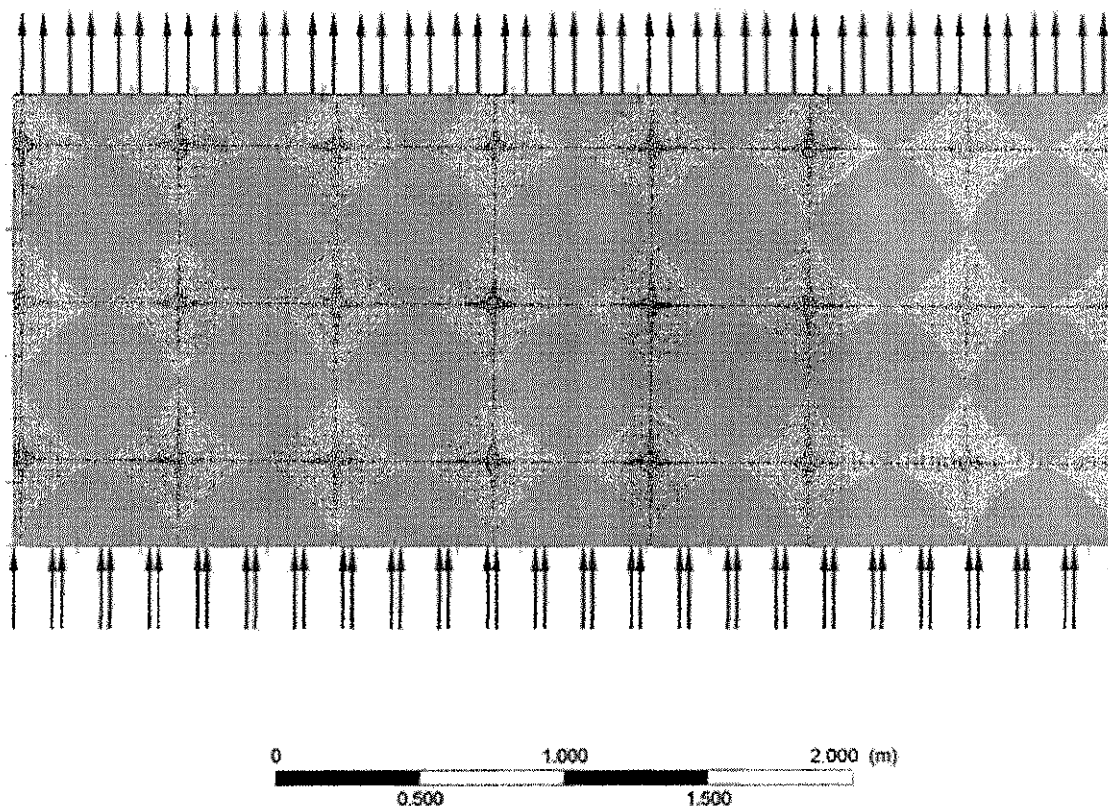


Figura 78 Malha bidimensional para o 1º leito catalítico

Nas Figura 79 a Figura 82 são apresentados os campos do teor de enxofre, da pressão parcial do gás sulfídrico, da pressão parcial do hidrogênio e da temperatura sobre o plano longitudinal. E os resultados conjuntos das 4 simulações distintas, uma para cada leito, foram graficados em uma única figura para facilitar a visualização.

Pode-se ver pelos gráficos de campos apresentados que a hipótese adotada de inexistência de variações radiais nos modelos anteriores são consistentes com os resultados do CFD.

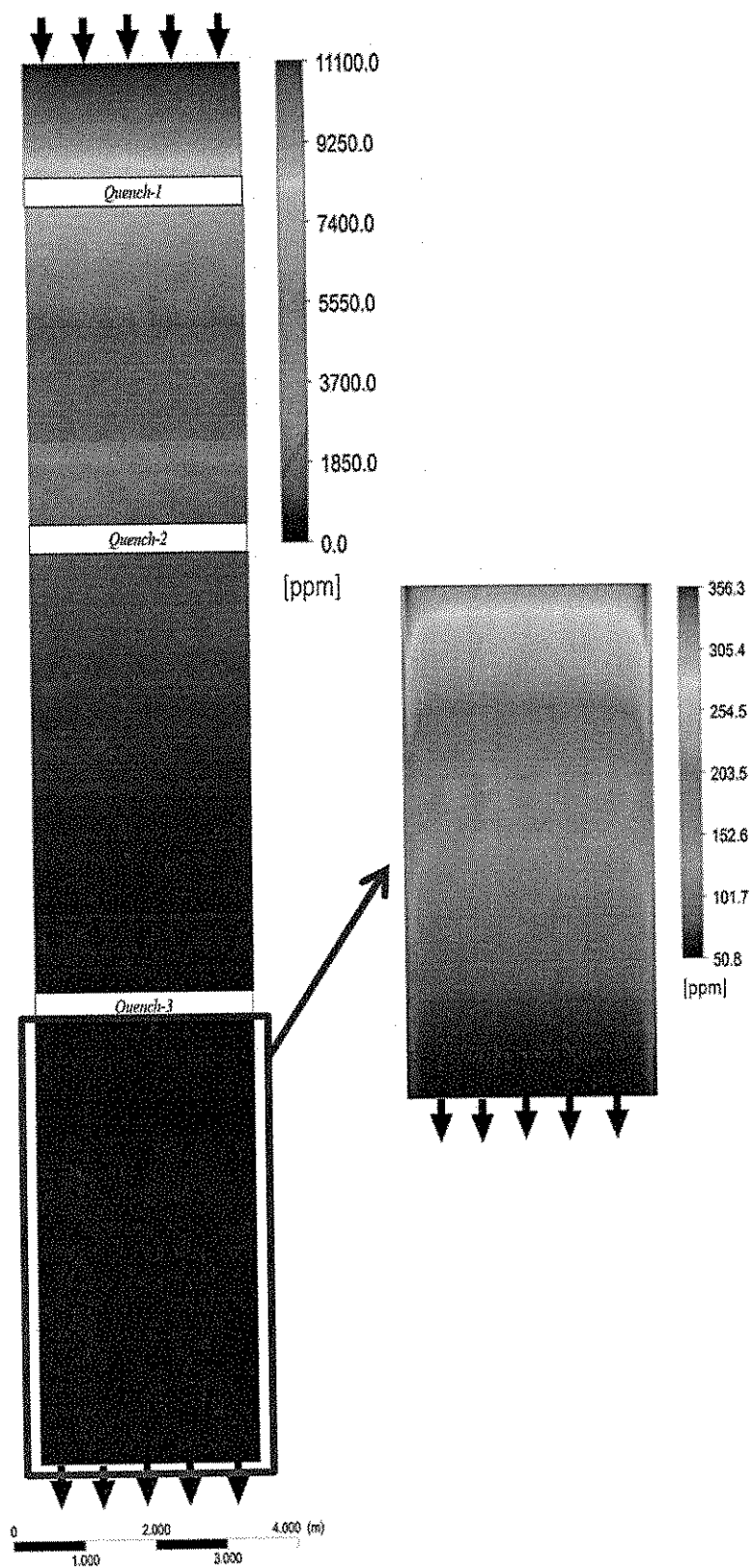


Figura 79 Teor de enxofre ao longo do reator

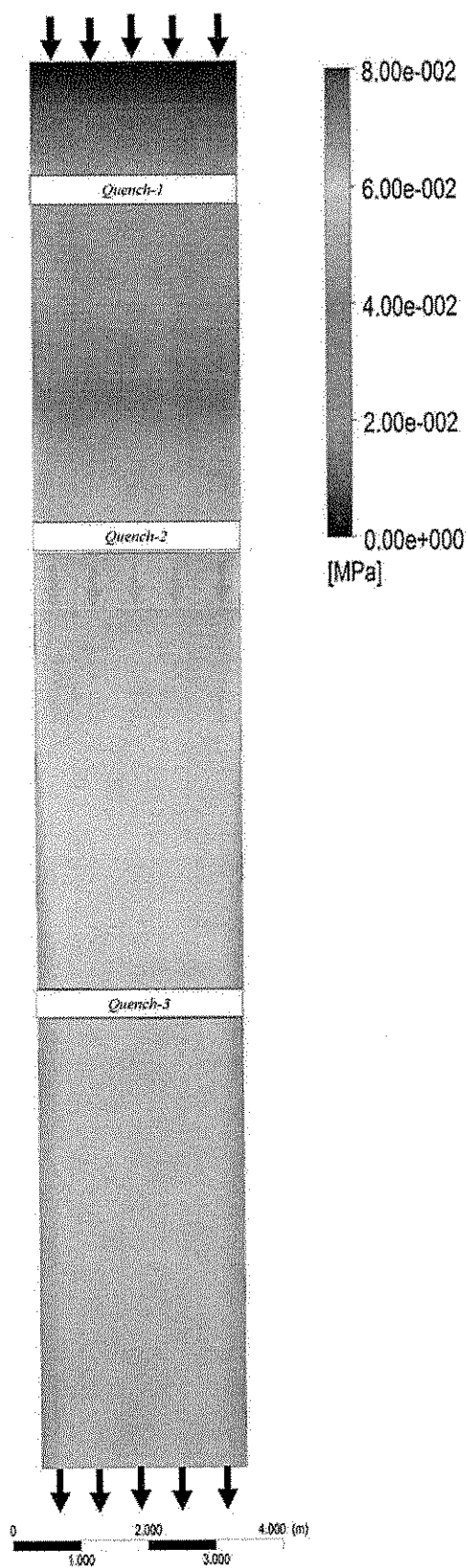


Figura 80 Pressão parcial de H₂S ao longo do reator

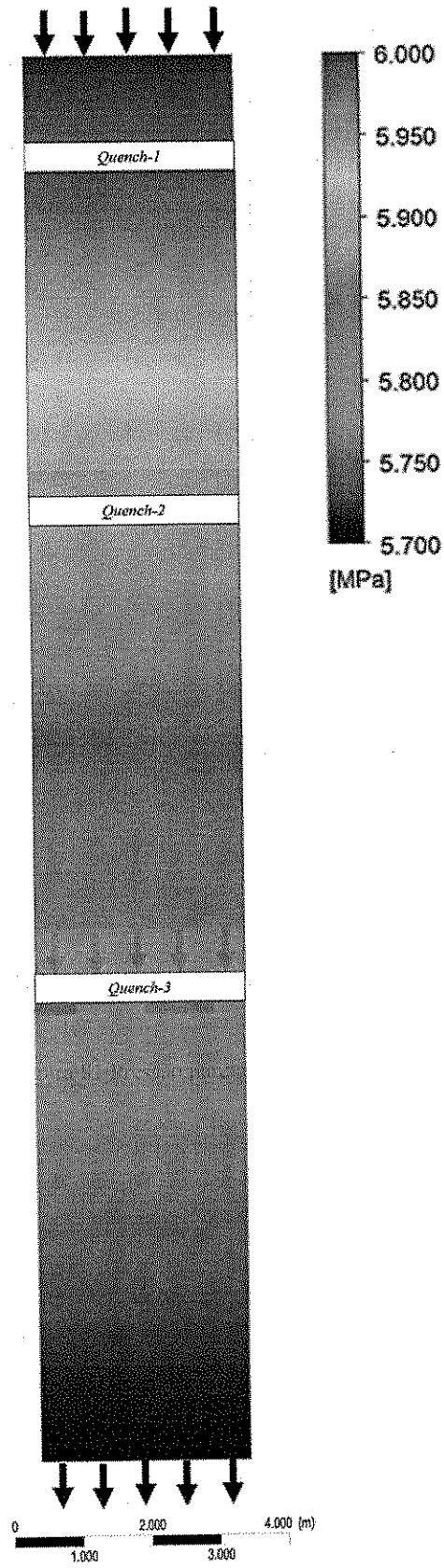


Figura 81 Pressão parcial de H₂ ao longo do reator

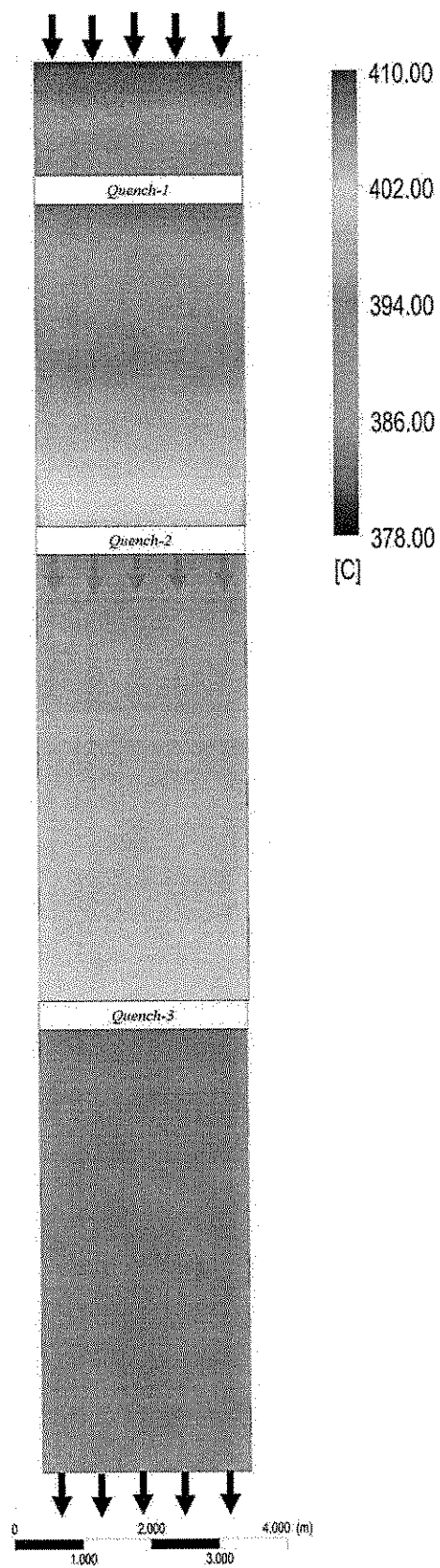


Figura 82 Campo de temperatura ao longo do reator

Uma melhor visualização dos resultados do CFX podem ser obtida através da elaborados gráficos de linha apresentando o perfil das variáveis, tais como: Teor de enxofre e temperatura ao longo do reator para diferentes planos de cortes longitudinais, de acordo com a Figura 83

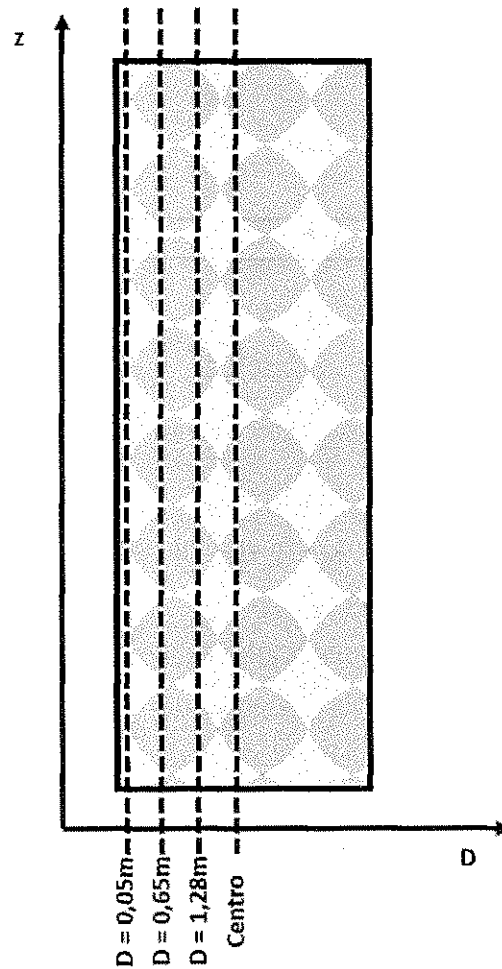


Figura 83 Planos de corte

As Figura 84 e Figura 85 apresentam o teor de enxofre e a temperatura ao longo do reator para diferentes posições radiais conforme Figura 83. Pode-se constatar que a posição radial pouco influenciou no comportamento do teor de enxofre e temperatura. Apenas nas regiões próximas a parede houve um pequeno desvio entre os valores calculados, indicando que uma modelagem unidimensional é perfeitamente aceitável para o caso distribuidores ideais.

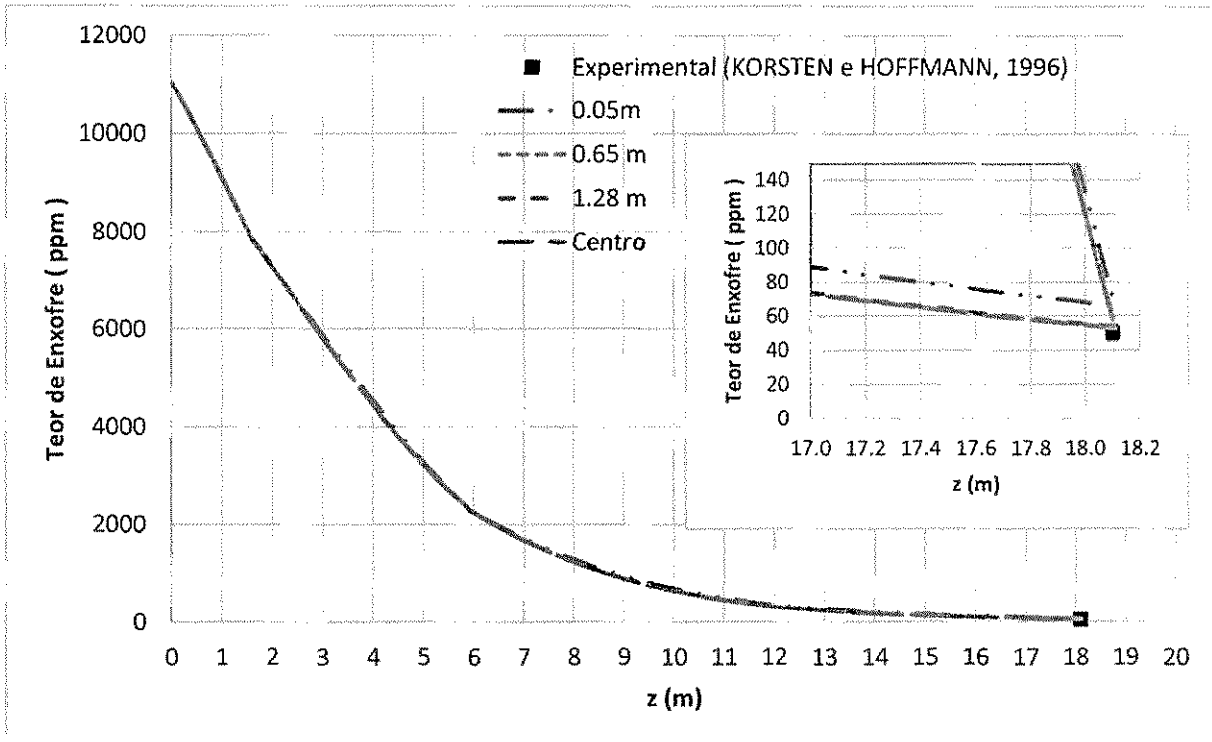


Figura 84 Teor de enxofre ao longo do reator para diferentes posições radiais

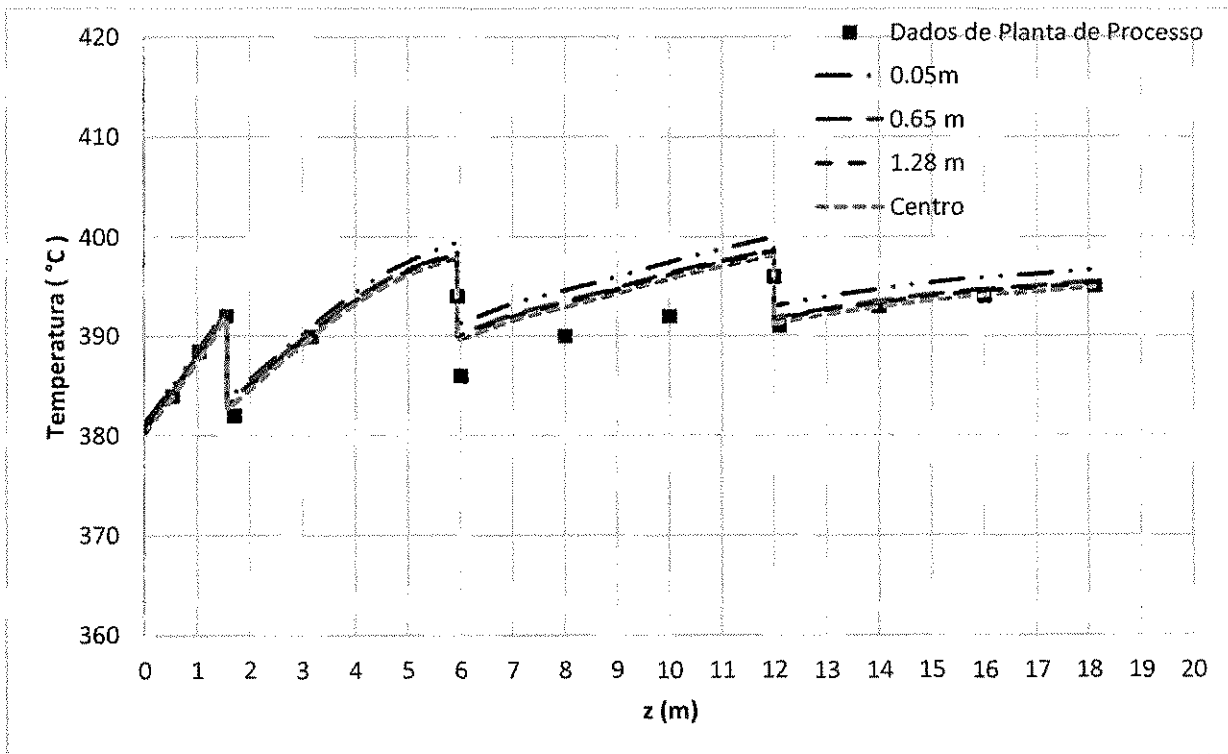


Figura 85 Temperatura ao longo do reator para diferentes posições radiais

As correlações para estimação de parâmetros, taxa de transferência de massa entre fases e cinética reacional do modelo 1 foram usadas neste modelo em CFD. Aqui buscou-se inicialmente um modelo de geometria simples mas representativo do reator de HDT.

Na Figura 79 pode-se ver o teor de enxofre ao longo do reator, logo pode-se ver que na saída do quarto leito tem-se uma fração de enxofre de 50 ppm. Este valor é exatamente o que era esperado, já que usou-se os parâmetros de processo da unidade industrial U-01. E 50 ppm é o teor enxofre atingido por este reator.

A pressão Parcial de H_2S pode ser visto na Figura 80 vê-se que a pressão aumenta ao longo reator como esperado, isto é um bom indicativo de que o modelo trifásico com reação está funcionando, já que a reação ocorre em fase líquida e o H_2S formado é transferido para a fase gasosa. Quanto ao perfil de concentração dos componentes dentro do reator, não pôde-se corroborar sobre os resultados obtidos numericamente, já que não existe dados experimentais para tal.

Pela Figura 81 pode-se ver que o gás hidrogênio é consumido já que sua pressão parcial diminui ao longo do reator. Isto também indica que modelo bifásico com reação está coerente.

Finalmente o campo de distribuição de temperatura mostrado pela Figura 82 está condizente com outro perfil de temperatura em degrau visto na Figura 63. Assim, corrobora que o calor de reação proposto por ALVAREZ e ANCHEYTA (2008) é adequado devido ao resultado obtido.

5.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS

Dados que os modelos 2,3 e 4 foram simulados sob as mesmas condições, pode-se compará-los para identificar algum modelo que possivelmente seja mais adequado para a modelagem do HDT.

A Figura 86 apresenta o teor de enxofre para os modelos 2, 3 e 4 em função da posição axial no reator. Pela figura pode-se concluir que não houve diferenças entre os modelos, dado que todos conseguiram prever o teor final de enxofre na saída do reator. No entanto, a forma da curva do modelo 3 é nitidamente diferente das demais curvas, dado que este modelo usou uma rede reacional para representar o consumo de enxofre, enquanto os outros dois modelos representaram a dessulfurização baseada na cinética de Langmuir-Hinshelwood.

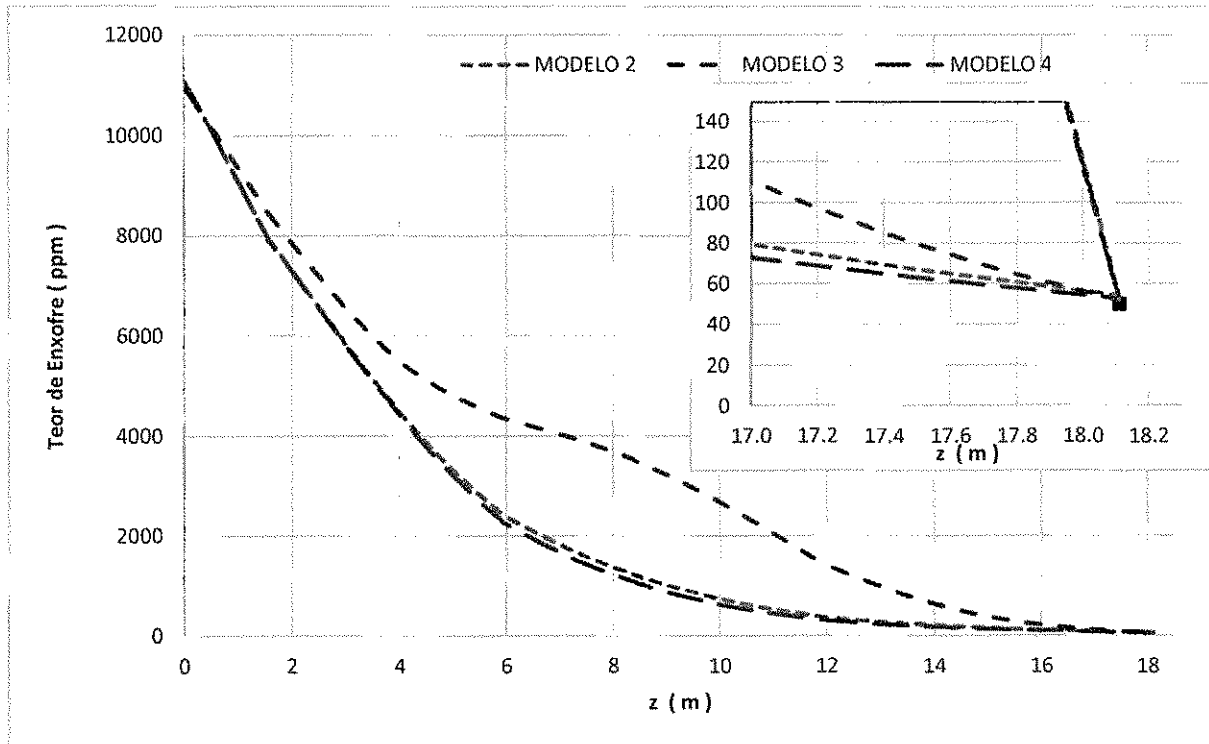


Figura 86 Comparação entre os modelos para o teor de enxofre ao longo do reator

Para a Figura 87 pode-se ver que o modelo 3 foi sutilmente melhor dado que previu o perfil de temperatura de forma mais precisa que os demais modelos. Isto foi devido a rede reacional que dispõe de um calor de reação para cada reação da rede, dando a ele maior previsibilidade do calor liberado pelo HDT.

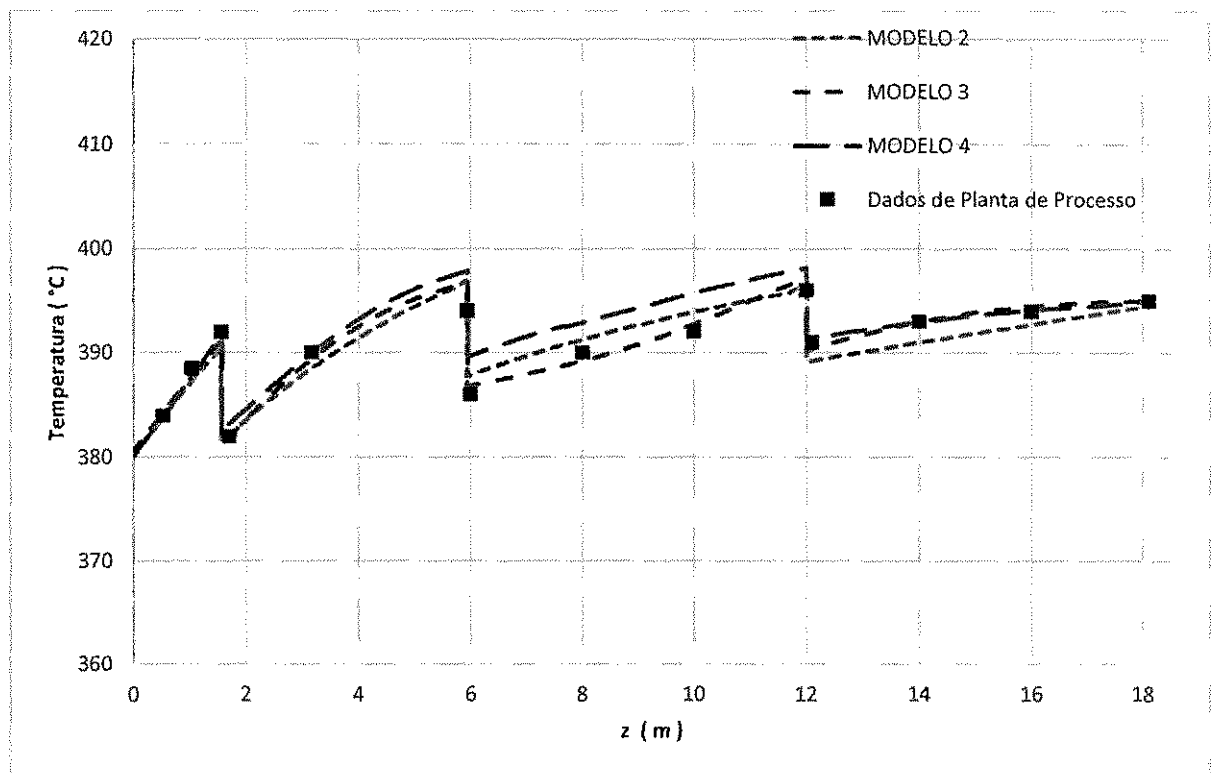


Figura 87 Comparação entre os modelos para a temperatura ao longo do reator

6 CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um modelo de um sistema reacional de hidrotratamento, conforme proposta original deste trabalho. Com o diferencial de poder acoplá-lo aos simuladores de processos, o modelo mostrou-se capaz de prever o processo de hidrotratamento de diesel em condições normais de operação. A validade dos resultados foi comprovada através de dados experimentais e dados coletados da planta de processo.

Todos os quatro modelos desenvolvidos tiveram sucesso em prever os dados experimentais usados, logo todas as referências usadas na obtenção das equações e correlações mostraram-se adequadas ao seu propósito.

Para os 4 modelos formulados, viu-se que a temperatura eleva-se mais rapidamente nos metros iniciais do reator devido a elevada taxa de reação.

De forma geral, a hidrodessulfurização mostrou resultado satisfatório considerando a cinética de Langmuir-Hinshelwood para os modelos 1,2 e 4. Assim como a rede reacional do modelo 3 também apresentou resultados satisfatórios.

Pelas análises numéricas pôde-se concluir que os parâmetros do processo, temperatura, pressão e *WHSV* influem fortemente no teor final de enxofre. Já a razão de alimentação gás/óleo tem pouca influência.

O perfil de concentrações na fase líquida para o H_2 e o H_2S dentro do reator apresentaram resultados inicialmente contrários aos esperados, mas que foram devidamente justificados, mostrando que a concentração de hidrogênio na fase líquida aumenta devido ao acúmulo positivo de massa nesta fase.

O modelo 1 foi usado para avaliar a validade de todas as correlações e equações usadas e conseguiu reproduzir bem os dados experimentais, comprovando que o modelo do reator estava adequado.

No modelo 2, conforme era esperado, a temperatura eleva-se mais rapidamente nos metros iniciais do reator devido a elevada taxa de reação. A perda de carga também mostrou-se consistente com o dado.

O modelo 3 previu bem os dados, sendo que o teor final de enxofre foi praticamente igual a concentração do 4-6-dimetildibenzotiofeno, mostrando que a reação de consumo deste componente é a limitante do processo reacional.

O modelo 4 desenvolvido no software comercial ANSYS CFX previu bem tanto o teor final de enxofre quanto o perfil de temperatura ao longo do reator.

Finalmente pode-se dizer que o modelo em CFD está bem ajustado, visto a complexidade da modelagem bifásica com transferência de massa e reação química.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade ao trabalho, algumas melhorias podem ser implementadas no modelo, e as seguintes sugestões são importantes para trabalhos futuros:

- Incluir no modelo a cinética de difusão no poro da partícula do catalisador, já que nos modelos desenvolvidos incluiu-se somente um fator de efetividade constante e igual a unidade;
- Implementar o modelo de rede reacional semelhante ao desenvolvido para o enxofre para os componentes nitrogenados, aromáticos e olefinas;
- Desenvolver modelo não homogêneo de temperatura das fases, assim cada fase teria temperatura distinta com transferência de energia entre elas;
- Implementar modelos termodinâmicos para o cálculo da fulgacidade e usá-los no lugar da constante de Henry;
- Reestimar os seus parâmetros do modelo para tipos diferentes de catalisador, incluindo os lançamentos de última geração que iniciam sua operação nas refinarias brasileiras.
- Dado a grande aceitação do simulador ASPEN PLUS®, sugere-se desenvolver a operação unitária 'reator de HDT' para este simulador, assim como foi feito para o PROII™.
- Desenvolver um modelo em CFD com os *quenchs*, integrando-os aos leitos, para a simulação do reator como um todo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, T. Hydrocarbon Phase Behavior. **Gulf Publishing**, Houston , 1989.
- AIR LIQUIDE. <http://encyclopedia.airliquide.com>. **Gas Encyclopedia**. Acesso em: 18 dez. 2010.
- AL-DAHMAN, M.; GUO, M. A sequential approach to modeling catalytic of hydrotreating reactions in packed-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, 59, 2004. 2023-2037.
- ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J. Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixedbed reactor system. **Applied Catalysis A: General**, 351, 2008. 148-158.
- ALVES, J. J. N. **Modelagem Fenomenológica e Simulação Bidimensional da Fluidodinâmica de Reatores de Leito Fluidizado Circulante**. [S.l.]. 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIAL (ASTM). ASTM D5453: Determination of total sulfur, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence. [S.l.]: [s.n.], 2008. 10 p.
- ANCHEYTA, J.; ALVAREZ, A.; MUÑOZ, J. A. D. Modeling, simulation and analysis of heavy oil hydroprocessing in fixed-bed. **Applied Catalysis A: General**, 361, 2009. 1-12.
- ANCHEYTA, J.; MEDEROSA, F. S.; ELIZALDE, I. Dynamic modeling and simulation of hydrotreating of gas oil obtained from heavy crude oil. **Applied Catalysis A: General**, 2012. 13– 27.
- ANCHEYTA, J.; SÁNCHEZ, G. M. Catalytic hydrotreating of middle distillates blends in a fixed-bed pilot reactor. **Applied Catalysis A: General**, 207, 2001. 407–420.
- ANSYS. CFX-Solver Modeling Guide, 2009a.
- ANSYS. CFX-Solver Theory Guide, 2009b.
- ARANDES, J. M.; AZKOITI, M. J.; BILBAO, J.; LASA, H. Modeling FCC units, under steady state and unsteady condition. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 78, 2000. 111-123.
- ARIS, R. Continuous Lumping of nonlinear chemical kinetics. **Chemical Engineering Process**, 26, 1989. 63-69.
- ATTA, A.; ROY, S.; NIGAM, K. D. P. Prediction of pressure drop and liquid holdup in trickle bed reactor using relative permeability concept in CFD. **Chemical Engineering Science**, 62, 2007. 5870-5879.
- ATTA, A.; ROY, S.; NIGAM, K. D. P. A two-phase Eulerian approach using relative permeability concept for modeling of hydrodynamics in trickle-bed reactors at elevated pressure. **Chemical Engineering Research and Design**, 88, 2010. 369-378.
- ATTOU, A.; BOYER, C.; FERSCHNEIDER, G. Modelling of the hydrodynamics of the cocurrent gas-liquid trickle flow through a trickle-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, 1999. 785-802.
- AYE, M. M. S.; ZHANG, N. A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information. **Chemical Engineering Science**, v.69, p.,2005., 69, 2005. 6701-6716.
- BARAJAS, J. R.; ROMAN, R. V.; FLORES, F. M. G. A Comprehensive Estimation of Kinetic Parameters in Lumped Catalytic Cracking Reaction Models. **Fuel**, 88, 2009. 169-178.
- BAZMIA, M.; HASHEMABADIA, S. H.; BAYATB, M. CFD simulation and experimental study for two-phase flow through the trickle bed reactors, sock and dense loaded by trilobe catalysts. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, 38, 2011. 391-397.

- BEJ, S. K.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Comparison of hydrodenitrogenation of basic and nonbasic nitrogen compounds present in oil sands derived heavy gas oil. **Energy Fuels**, 15, 2001. 377 – 383.
- BHASKAR, M.; VALAVARASU, G.; SAIRAM, B.; BALARAMAN, K. S.; BALU, K. Three-Phase Reactor Model to Simulate the Performance of Pilot-Plant and Industrial Trickle-Bed Reactors Sustaining Hydrotreating Reactions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 43, 2004. 6654-6669.
- BLANDING, F. Reaction Rates in Catalytic Cracking of Petroleum. **Industrial Engineering Chemical**, 1953. 1186-97.
- BOLLAS, G. M.; LAPPAS, A. A.; IATRIDIS, D. K.; I.A., V. Five-lump Kinetic Model with Selective Catalyst Deactivation for the Prediction of the Product Selectivity in the Fluid Catalytic Cracking Process. **Catalysis Today**, 127, 2007. 31-43.
- BONFÁ, M. H. P. **Diesel S10: impacto sobre o rendimento do parque de refino brasileiro em 2020 e propostas mitigadoras**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ. 2011.
- CERQUEIRA, H. S.; BISCAIA, E. C.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Cerqueira, Mathematical Modeling of Deactivation by Coke Formation in the Cracking Gasoil. **Catalyst Deactivation**, 111, 1997. 303-310.
- CHACÓN, R.; CANALE, A.; BOUZA1, A.; SÁNCHEZ, Y. MODELING OF A THREE-PHASE REACTOR FOR BITUMEN-DERIVED GAS OIL HYDROTREATING. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 29, 2012. 135 - 146.
- CHEN, J.; MULGUNDMATH, V.; WANG, A. N. Accounting for Vapor-Liquid Equilibrium in the Modeling and Simulation of a Commercial Hydrotreating Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50, 2011. 1571–1579.
- CHENG, Y.; WEI, F.; YANG, G.; JIN, Y. Inlet and outlet effects on flow patterns in gas-solid risers. **Powder Technol**, 98, 1998. 151-156.
- CHENG, Z. M.; FANG, X. C.; ZENG, R. H.; HAN, B. P.; HUANG, L.; YUAN, W. K. Deep removal of sulfur and aromatics from diesel through two stage concurrently and countercurrently operated fixed bed reactors. **Chemical Engineering Science**, 59, 2004. 5465–5472.
- CHOWDHURY, R.; PEDERNERA, E.; REIMERT, R. Trickle - bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel. **AIChE Journal**, 48, 2002. 126-135.
- CHOWDHURY, R.; PEDERNERA, E.; REIMERT, R. Trickle-bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel. **AIChE Journal**, 48, 2002. 126-135.
- CHUNG, T. J. **Computational Fluid Dynamics**. 2. ed. [S.l.]: [s.n.], 2010.
- CID, E. A. II Curso Básico de Hidrorrefino - Módulo IV- A - Reações em Hidrorrefino.. **Publicação interna, PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD**, Rio de Janeiro, 1990.
- CONCOA. <http://www.concoa.com>. **Hydrogen Properties**, 2011. Acesso em: 18 dez. 2010.
- COOPER, B. H.; DONNIS, B. B. L. Aromatic saturation of distillates: an overview *Applied Catalysis A: General*, 1996. 203-223.
- DEROUIN, C.; NEVICATO; FORISSIER, M.; WILD, G.; BERNARD, J. Hydrodynamics of riser units and their impact on FCC operation. **Industrial Engineering Chemical Research**, 36, 1997. 4504-15.
- ECKERT, E.; VANEK, T. New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in modelling of separation processes. **Computers and Chemical Engineering**, 30, 2005. 343-356.
- EDMISTER, W. Improvement integral technique for petroleum distillation calculations. **Industrial and Engineering Chemistry**, 47, 1955. 1685-1686.

- FIGUEIREDO, A. M. P.; MARTINS NETO, I. Processos Tecnológicos - Hidrogenação Catalítica. **Publicação interna PETROBRÁS/CENPESIDIVEN**, Rio de Janeiro, 1986.
- FONTES, C. A. M. Curso CENPRO - Hidrorrefino - Esquemas de Processamento. **Publicação interna PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD**, Rio de Janeiro., 1990.
- FORISSIER, M.; BENARD, J. R. **Deactivation of Cracking Catalysts with Vacuum Gas Oil**. Catalyst Deactivation. Amsterdam: Elsevier. 1991.
- FORISSIER; BERNARD, J. R. **Modeling the 'Micro-activity Test' of FCC Catalysts to Computer Kinetic Parameters**. AIChE Meeting. Houston, USA: [s.n.]. april 1989.
- FROMENT, G. F. **Fundamental Kinetic Modeling of complex process, Chemical Reactions in complex Mixture**. The mobil Workshop. Van nostrand reinhold. New York: [s.n.]. 1991.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 2. ed. New York: Wiley, 1990.
- FROMENT, G. F.; DEPAUW, G. A.; VANRYSELBERGHE, V. Kinetic Modeling and Reactor Simulation in ydrodesulfurization of Oil Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 33, 1994. 2975-2988.
- FUNK, G. A.; HAROLD, M. P.; NG, K. M. Novel model for reaction in trickle beds with flow maldistribution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 29, 1990. 738-748.
- FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. E. Deactivation of Hydroprocessing Catalysts. **Catalysis Today**, 52, 1999. 381-495.
- GARY, M. E. Prediction of radial porosity distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. **Chemical Engineering Science**, 46, 1991. 706-708.
- GELDART, D. Types of gas fluidization. *Powder Technology*, 7, 1973. 285-292.
- GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. Reactivities, reaction networks and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing compounds. **Industrial & Engineering**, v. 30, p. 2021-2058, 1991.
- GOTO, S.; SMITH, J. M. Trickle-bed Reactor Performance: I. Holdup and Mass Transfer Effects. **AIChE Journal**, 21, 1975. 706.
- GUPTA, S. K.; BERRUTI, F. Evaluation of the gas-solid suspension density in CFB risers with exit effects. *Powder Technology*, 18, 2000. 21-31.
- HARIU, O. H.; SAGE, R. C. Crude split figured by computers. **Hydrocarbon Processing**, 48, 1969. 143-144.
- HARRIS, A. T.; DAVIDSON, J. F.; THORPE, R. B. The influence of the riser exit on the particle residence time distribution in a circulating fluidised bed riser. **Chemical Engineering Science**, 58, 2003. 3669-3680.
- HOLUB, R. A.; DUDUKOVIĆ, M. P.; RAMACHANDRAN, P. A. A phenomenological model for pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in gas-liquid trickle flow. **Chemical Engineering Science**, 47, 1992. 2343-2348.
- HORIO, M.; KUROKI, H. Three-dimensional flow visualization of dilutely dispersed solids in bubbling and circulating fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, 49, 1994. 2413-2421.
- HOUALLA, M.; BRODERICK, D. H.; SAPRE, A. V.; NAG, N. K.; DE BEER, V. H. J.; GATES, B. C.; KWART, H. Hydrodesulfurization of ethyl-Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by Sulfided Co-Mo/Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, 61, 1980. 523.
- HUDEBINE, D.; VERSTRAETE, J. J. Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses. **Chemical Engineering Science**, 59, 2004. 4755 - 4763.

- IFQC. International Fuel Quality Center. International Diesel rankings - Top 100 Sulfur, 2011. Disponível em: <www.ifqc.org>. Acesso em: 30 abril 2011.
- INVENSYS. **PRO/II™ 9.0 User-Added Subroutine User Guide**. [S.l.]: [s.n.], 2010.
- ISHII, M.; HIBIKI, T. **Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow**. 2. ed. [S.l.]: Spring, 2010.
- JACOB, S. M.; GROSS, B.; WEEKMAN, V. M. A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking. **A.I.Ch.E. Journal**, 22, 1976. 701-703.
- JIANG, Y.; KHADILKAR, M. R.; AL-DAHMAN, M. H.; DUDUKOVIC, M. P. CFD modeling of multiphase flow distribution in catalytic packed bed reactors: scale down issues. **Catalysis Today**, 66, 2001. 209-218.
- JIMENEZ, F.; KAFAROV, Y.; NUNEZ, M. Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils: Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions. **Chemical Engineering Journal**, 134, 2005. 200-208.
- KATZ, M. G.; LEE, B. I. Vapor pressure and vaporization of petroleum fractions. **Industrial and Engineering Chemistry**, 25, 1933. 1373-1374.
- KOGAN, V. M.; ISAGULIANTS, G. V. The HDS mechanism: Which "auxiliary" process takes place – sulfur isotopic exchange or replacement – and why is it important to know it? **Catalysis Today**, 130, 2008. 243-248.
- KORSTEN, H.; HOFFMANN, U. Three Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle Bed Reactors. **AIChE Journal**, 42, 1996. 1350-1360.
- KRAUSE, B. B. SIMULAÇÃO DA DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES NiMo/Al₂O₃ EM UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE HIDROTRATAMENTO, Rio de Janeiro, jul. 2011.
- LANDEGHEM, F. V.; NEVICATO, D.; PITAULT, I.; FORISSIER, M.; TURLIÉ, P.; DEROUIN, C.; BERNARD, J. R. Fluid catalytic cracking: Modelling of an industrial riser. *Applied Catalysis A: General*, 138, 1996. 381-405.
- LAPPAS, A. A.; PATIAKA, D. T.; DIMITRIADIS, B. D.; VASALOS, I. A. Separation, Characterization and Catalytic Cracking Kinetics of Aromatic Fractions Obtained from FCC Feedstock. **Applied Catalysis A:General**, 152, 1997. 7-26.
- LARKINS, R. P.; WHITE, R. R.; JEFFREY, D. W. Two - phase concurrent flow in packed beds. **AIChE Journal**, 7, 1961. 231 – 239.
- LIGURAS, D. K.; ALLEN, D. T. **Interfacing structural characterizations and kinetic models: a case study using FCC**. Engineering Foundation Conference on Chemical Reaction Engineering. Santa Barbara, California: [s.n.]. 1987.
- MALIKA, M. A. **Transferencia de Calor e Mecanica dos Fluidos Computacional**. 2. ed. [S.l.]: LTC - GRUPO GEN, 2004.
- MARTIN, M. P.; TURLIÉ, P.; BERNARD, J. R.; WILD, G. Gas and solid behavior in cracking circulating fluidized beds. **Powder Technology**, 70, 1992. 249-258.
- MATHIESEN, V.; SOLBERG, T.; HJERTAGER, B. H. An experimental and computational study of multiphase flow behavior in circulating fluidized bed. *International Journal of Multiphase Flow*, 26, 2000. 387-419.
- MEDEROS, F. S.; RODRIGUEZ, M. A.; ARCE, E. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors. **Energy and Fuels**, 17, 2006. 936-945.
- NACE, D. M.; VOLTZ, S. E. E. W. V. W. J. Application of kinetic model for catalytic cracking- Effects of charge stocks. **Industrial Engineering Chemical Process Des developed**, 10, 1971. 530-538.

- NAYAK, S. V.; JOSHI, S. L.; RANADE, V. V. Modeling of Vaporization and Cracking of Liquid Oil Injected in a Gas-Solid Riser. **Chemical Engineering Science**, 60, 2005. 6049-6066.
- NERI, A.; GIDASPOW, D. Riser hydrodynamics: Simulation using kinetic theory.]. **AIChE Journal**, 46, 2000. 52-67.
- NEUROCK, M. A computational chemical reactions engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reactions systems, University of Delaware, 1992.
- NGUYENA, N. L.; BURENA, V. V.; GARNIERA, A. V.; HARDYB, E. H.; REIMERTA, R. Application of Magnetic Resonance Imaging (MRI) for investigation of fluid dynamics in trickle bed reactors and of droplet separation kinetics in packed beds. **Chemical Engineering Science**, 60, 2005. 6289-6297.
- NIGAM, A.; KLEIN, M. A mechanism-oriented lumping strategy or heavy hydrocarbon pyrolysis: imposition of quantitative structure-reactivity relationships for pure components. h. **Industrial Engineering Chemical Research**, 32, 1993. 1297-1303.
- PACHECO, M. E. **Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto**. Tese de D.Sc. Rio e Janeiro,RJ: COPPE/UFRJ. 2008.
- PAPAYANNAKOS, N.; BELLOS, G. D.; STEFANIDIS, G. D. An improved weighted averaged reactor temperature estimation for simulation of adiabatic industrial hydrotreaters. **Fuel Processing Technology**, 86, 2005. 1762-1775.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 1984.
- PETZOLD, R. L.; BREMAN, E. K.; CAMPBELL, L. S. **Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential- Algebraic Equations**. New York: Elsevier Science Publishing Company, 1989.
- PITTAULT, I.; NEVICATO, D.; FORISSIER, M.; BERNARD, J. Kinetic Model Based on a Molecular Description for Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil. **Chemical Engineering Science**, 49, 1994. 4249-4262.
- PROPP, R. M.; COLELLA, P.; CRUTCHFIELD, W. Y.; DAY, M. S. A Numerical Model for Trickle Bed Reactors." *Journal of Computational Physics*. **Journal of Computational Physics**, 165, 2000. 311-333.
- QUANN, R. J.; JAFFE, S. B. Building useful models of complex reactions systems in petroleum refining. **Chemical Engineering Science**, 51, 1996. 1615-1635.
- RANADE, V. V.; CHAUDHARI, R.; GUNJAL, P. R. **Trickle Bed Reactors Reactor Engineering & Applications 2011**. [S.l.]: Elsevier, 2011.
- RANADE, V. V.; GUNJAL, P. R. Modeling of laboratory and commercial scale hydro-processing reactors using CFD. **Chemical Engineering Science**, 62, 2007. 5512-5526.
- RANADE, V. V.; GUNJAL, P. R.; CHAUDHARI, R. V. Liquid Distribution and RTD in Trickle Bed Reactors: Experiments and CFD Simulations. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 81, 2003. 821-830.
- RANADE, V. V.; GUNJAL, P. R.; KASHID, M. N.; CHAUDHARI, R. V. Hydrodynamics of trickle-Bed Reactors: Experiments and CFD Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 44, 2005. 6278-6294.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1987.
- RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. 1ed. ed. [S.l.]: ASTM international, 2005.

- ROSA, L. M. Simulação de Reações Químicas e Consumo de Calor em Risers. **Dissertação de Mestrado**, Campinas, 2002.
- SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook. Design, operation and troubleshooting of FCC facilities**. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2000.
- SÁEZ, A. E.; CARBONELL, R. G. hydrodynamic parameters for gas-liquid cocurrent flow in packed beds. **AIChE Journal**, 31, 1985. 52-62.
- SATTERFIELD, C. N. Trickle-Bed Reactors. **AIChE Journal**, 21, 1975. 209.
- SCHWEITZER, J. M.; LOPEZ-GARCIA, C.; FERRE, D. Thermal runaway analysis of a three-phase reactor for LCO hydrotreatment. **Chemical Engineering Science**, 65, 2010. 313-321.
- SECCHI, A. R.; SANTOS, M. G.; NEUWMANN, G. A.; TRIERWEILER, J. O. A Dynamic Model for a FCC UOP Stacked Convert Unit. **Computer and Chemical Engineering**, 25, 2001. 851-858.
- SHAMPINE, L. F.; REICHEL, M. W. The MATLAB ODE Suite. **SIAM Journal on Scientific Computing**, 18, 1997. 1-22.
- SHAMPINE, L. F.; REICHEL, M. W. The MATLAB ODE Suite. **SIAM Journal on Scientific Computing**, 18, 1997. 1-22.
- SHIJIE, L. A continuum model for gas-liquid flow in packed towers. **Chemical Engineering Science**, 56, 2001. 5945-5953.
- SIE, S. T.; KRISHNA. Process development and scale-up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed process. **Reviews in Chemical Engineering**, 14, 1988. 203-252.
- SILVA, R. M. C. F. Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocrackeamento de Frações de Petróleo. **Tese de D.Sc**, Rio de Janeiro, 2007.
- SOUADNIA, A.; LATIFI, M. A. Analysis of two-phase flow distribution in trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, 56, 2001. 5977-5985.
- SOUZA, A. F. BUSCA HEURÍSTICA E INFERÊNCIA DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DIESEL A PARTIR DE DADOS EXPERIMENTAIS ESCASSOS, SÃO CARLOS, 2011.
- SUN, C. G.; YIN, F. H.; AFACAN, A.; NANDAKUMAR, K.; CHUANG, K. T. Modelling and Simulation of Flow Maldistribution in Random Packed Columns with Gas-Liquid Countercurrent Flow. **Chemical Engineering Research and Design**, 78, 2000. 378-388.
- SZADY, M. J.; SUNDARESAN, S. Effect of boundaries on trickle-bed hydrodynamics. **AIChE Journal**, 37, 1991. 1237-1241.
- TARHAN, M. O. **Catalytic Reactor Design**. New York.: McGraw-Hill, Inc, 1983.
- TOPSOE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. **Hydrotreating Catalysis"**. In: Science and Technology. New York: Springer-Verlag-Berlin-Heidelberg. 1996.
- TSAMATSOUULIS, D.; PAPAYANNAKOS, N. Investigation of intrinsic hydrodesulphurization kinetics of a VGO in a trickle bed reactor with backmixing effects. **Chemical Engineering Science**, 53, 1988. 3449-3458.
- VAN DER MEER, E. H.; THORPE, R. B.; DAVIDSON, J. F. Flow patterns in the square cross-section riser of a circulating fluidised bed and the effect of riser exit design. **Chemical Engineering Science**, 55, 2000. 4079-4099.
- VON MUHLEN, C.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; MARRIOTT, P. J. Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia bidimensional abrangente (GC X GC). **Química Nova**, v. 29, p. 765-775, 2006.

- VORTMEYER, D.; SCHUSTER, J. Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method. **Chemical Engineering Science**, 38, 1983. 1691-1699.
- WANG, X.; LIAO, L.; FAN, B.; JIANG, F.; XU, X.; WANG, S.; XIAO, Y. Experimental validation of the gas-solid flow in the CFB riser. **Fuel Processing Technology**, 91, 2010. 927-933.
- WEEKMAN, V. W. J.; NACE, D. M. Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving, and Fluid Bed Reactors. **AIChE Journal**, 16, 1970. 397-404.
- WIND, M.; PLANTEGA, F. L.; HEINERMAN, J. J. L.; FREE, H. W. H. Upflow versus downflow testing of hydrotreating catalysis. **Applied Catalysis**, 43, 1988. 239-252.
- YANG, H.; GAUTAM, M. Experimental study on the interface of core-annulus flow in the riser of a circulating fluidized bed. **Powder Technology**, 85, 1995. 57-64.
- YUANA, Y.; HANA, M.; CHENGA, Y.; WANGA, D.; JINA, Y. Experimental and CFD analysis of two-phase cross/countercurrent flow in the packed column with a novel internal. **Chemical Engineering Science**, 60, 2005. 6210-6216.
- ZHANG, W.; TUNG, Y.; JOHNSON, F. Radial voidage profiles in fast fluidized beds of different diameters. **Chemical Engineering Science**, 46, 1991. 3045-3052.

8 APÊNDICE I MODELO NUMÉRICO DESENVOLVIDO

MAIN_HDT

```

clear all; clc; format compact

Process = HandleF;
C=ones(13,1);

TCarga      = 380 + 273.15;
Fquench     = 0;

% condições de contorno
FiL = Process.dataR.gf2 .* Process.dataP.VazaoCarga .*
(Process.ro.liq(TCarga,Process.dataP.PressaoSI) .* Process.dataP.CiL ./ Process.dataR.PMol) + ...;
%(mol/s) concentração de comps no óleo
Process.dataR.gf .* Process.dataP.VazaoCarga .* Process.dataP.Pi ./
Process.Henry(TCarga,Process.dataP.PressaoSI); %Comps lei de henry (mol/m3) concentração (fase
Líquida)

Cig = Process.dataP.Pi / (8.314 * TCarga);
FiG = Cig * Process.Vazao.gasini(TCarga,Process.dataP.PressaoSI,FiL);

VazaoL = Process.Vazao.liq(TCarga,Process.dataP.PressaoSI,FiL);

CiS = FiL / Process.dataP.VazaoCarga; %estimativa para método fsolve p/ determinar CSol
CiL = CiS; %CSulfLiq

CiS = fsolve(@HDTaux2,CiS,[],TCarga,sum(Process.dataP.Pi),Process,CiL, FiL);

% Solution
M = blkdiag(eye(2*Process.dataR.nc+2),zeros(Process.dataR.nc));
options = odeset('Mass',M);

np0 = 1; %parametro de impressão
Tq = 37 + 273.15;
Treduz = [9; 9; 7; 4];

Fi = [FiL ; FiG ; TCarga ; Process.dataP.PressaoSI ; CiS];
for i = 1 : length(Process.dataP.hLeito)-1 %p/ n leitos e n-1 quench
    z = [Process.dataP.hLeito(i) Process.dataP.hLeito(i+1)];

    [z,F] = ode15s(@modeloHDTnao_isotermico,z,Fi,options,Process);

    Tin = F(end,2*Process.dataR.nc+1) - Treduz(i);
    FH2 = Quench_Zone(Tin,Tq,Process,F);

    Fi = F(end,:);
    Fi(2*Process.dataR.nc+1) = Tin;
    Fi(Process.dataR.nc+5) = Fi(Process.dataR.nc+5) + FH2;

    zplot(i,1) = z;    Eplot(i,1) = F;
end

z=cell2mat(zplot);    F=cell2mat(Eplot);
% z = z/z(end);

Results

HandleF
function Process = HandleF
u = units;
R=8.314;

```

```

reactionDATA;
ProcessDATA;

!Handle Functions
x2w = @(x) x .* dataR.PMol / (x' * dataR.PMol);
w2x = @(w) w ./ dataR.PMol / (w' * dataR.PMol.^-1);
W = @(Fi) dataR.PMol' * Fi; %fluxo mássico

ro.liq = @(T,P) F_roLIQ(T,dataP.ro0_liq_ENG,P /u.psi);
ro.gas = @(T,P,FiG) P * sum(dataR.PMol' *(FiG/sum(FiG))) / (R * T) ;

Cp.med = R/dataR.PMol(5)*( 2.883*(dataP.Tref2-dataP.Tref1) + 3.681e-3*(dataP.Tref2^2-
dataP.Tref1^2)/2 - 0.772e-5*(dataP.Tref2^3-dataP.Tref1^3)/3 ...
+ 0.692e-8*(dataP.Tref2^4-dataP.Tref1^4)/4 -0.213e-11*(dataP.Tref2^5-dataP.Tref1^5)/5 )
/(dataP.Tref2-dataP.Tref1) *u.J/u.kg/u.K;
Cp.gas = @(T) 14.5 *u.kJ/u.kg/u.K;
Cp.liq = @(T) (0.415 / (dataP.ro0_liq_SI/1000) ^ 0.5 + 0.0009 * (T - 288.15)) *u.kcal/u.kg/u.K;
Gu.liq = @(FiL) W(FiL) / dataP.AreaSecao; %fluxo mássico (kg/s/m2)
Gu.gas = @(FiG) W(FiG) / dataP.AreaSecao; %fluxo mássico (kg/s/m2)

us.liq = @(T,P,FiL) Gu.liq(FiL) / ro.liq(T,P); % (m/s)
us.gas = @(T,P,FiG) Gu.gas(FiG) / ro.gas(T,P,FiG) ; % (m/s)

Vazao.liq = @(T,P,FiL) W(FiL) / ro.liq(T,P); % (m3/s)
Vazao.gasini = @(T,P,FLiq) dataP.Fquench/ro.liq(T,P) + dataP.RelH2HC * Vazao.liq(T,P,FLiq) * R * T /
(dataP.vN * P); % (m3/s)

kin = @(T) dataR.k0rc .* exp(-dataR.Earc./(R*T));
kapp = @(T,FiL) ((dataR.Ak / Gu.liq(FiL) ^ dataR.Bk + 1 ./ kin(T)) .^ -1) .* dataR.Rconv;
Keq = @(T) dataR.Keq0*exp(dataR.dH ./R *(1/T - 1/dataR.T0));

Fc = @(C,T) [C(1)^dataR.OrdemS*C(5)^dataR.OrdemH2/(1 + dataR.KadsH2S*C(10))^2; ...
C(2);...
C(3);...
C(4);...
C(4);...
C(12);...
C([6 7 8],1) - C([7 8 13],1)./Keq(T)'];

% Taxa Reação
ri = @(T,C,FiL) kapp(T,FiL) .* dataR.ksi .* Fc(C,T);
% Calculo da solubilidade dos gases no óleo unit:(Nm3/kg.oil/Pa)
Solub = @(T) [-1;...
-1;...
-1;...
-1;...
-0.559729 - 0.42947 * 1e-3 * (T - 273.16) + 3.07539 * 1e-3 * (T - ...
273.16) / (dataP.ro0_liq_SI / 1000) + 1.94593 * 1e-6 * (T - 273.16) ^ 2 + 0.835783 /
(dataP.ro0_liq_SI / 1000) ^ 2;...
-1;...
-1;...
-1;...
exp(3.367 - 0.00847 * (T - 273.16));... % (Nm3/(kg.oil*MPa)) => Nm3/kg/Pa (Hidrocarbonetos leves
exp(3.367 - 0.00847 * (T - 273.16));... % (Nm3/(kg.oil*MPa)) => Nm3/kg/PaH2S
1/(8.552e-2 + 2.233e-6*T^2.79);... %NH3 (T in K) Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol
29, n. 1, pp 135-146, 2012, eq. 16
-1;...
-1
-1
-1] *u.L/u.kg/u.MPa; % (Nm3/(kg.oil*MPa)); => Nm3/kg.oil/Pa

VolMolc(1:dataR.nc,1) = dataR.PMol * 7.5214e-3 * dataP.TMABE_Rk ^ 0.2896 * dataP.SG ^ -0.7666
*u.ft3/u.lb; %volume molar crítico (m3/mol)
VolMolliq = dataR.gf2 .* 0.285 .* (VolMolc/(u.cm^3/u.mol)) .^ 1.048; %EQ4.29
%cm3/mol
VolMol = VolMolliq + dataP.Vmolar; %volume molar (cm3/mol)

Henry = @(T,P) dataP.vN ./ (Solub(T) .* ro.liq(T,P)); %Pa*m3/mol
Visc_mPas = @(T) 3.141e10 * (T * 9 / 5 - 460) ^ -3.444 * log10(dataP.API) ^ (10.313 * log10(T * 9 / 5
- 460) - 36.447) ;% viscosidade (mPa*s)
Visc = @(T) Visc_mPas(T) *u.mPa*u.s;
Viscg = @(T) 8.76*(293.85+72)/(T+72)*(T/293.85)^1.5 *u.uPa*u.s; %FONTE:wikipedia
Diff = @(T) 8.93e-8 * ((VolMol(1) .^ 0.267) ./ (VolMol .^ 0.433)) .* (T / Visc_mPas(T))
.*u.cm^2/u.s; %difusividade(cm2/s)

kSaS = @(T,P,FLiq) 1.8 .* Diff(T) .* dataP.AsCM ^ 2.0 .* ((Gu.liq(FLiq) ./ (dataP.AsCM * Visc(T))) ^
0.5) .* (Visc(T) ./ (ro.liq(T,P) .* Diff(T))) .^ 0.3333;

```

```

kLaL = @(T,P,FLiq) dataR.gf .* (Diff(T) .* dataP.Alfa1 .* ((Gu.liq(FLiq) / Visc(T)) ^ dataP.Alfa2) .*
(Visc(T) ./ ((ro.liq(T,P)) .* Diff(T))) .^ 0.5);

dPdz.liq = @(T,P,FLiq) - Gu.liq(FLiq)/(dataP.dp*ro.liq(T,P))*((1-dataP.eb)/dataP.eb^3)* ...
(dataP.ErgunA*(1-dataP.eb)*Visc_mPas(T)/1000/dataP.dp + dataP.ErgunB*Gu.liq(FLiq));

dPdz.gas = @(T,P,FGas) - Gu.gas(FGas)/(dataP.dp * ro.gas(T,P,FGas))*((1-dataP.eb)/dataP.eb^3)* ...
(dataP.ErgunA*(1-dataP.eb)*Visc_g(T)/dataP.dp + dataP.ErgunB*Gu.gas(FGas));

dPdz.tot = @(T,P,FLiq,FGas) dataP.dp2 .* ( dPdz.liq(T,P,FLiq) + dPdz.gas(T,P,FGas))*10^(0.416 /
(0.666 + log10((dPdz.liq(T,P,FLiq)/dPdz.gas(T,P,FGas))^0.5)^2 ));

Process.dataR=dataR;
Process.dataP=dataP;
Process.ro=ro;
Process.Cp=Cp;
Process.Vazao=Vazao;
Process.W = W;

Process.us=us;
Process.Gu=Gu;
Process.ri=ri;
Process.Henry=Henry;
Process.kSaS=kSaS;
Process.kLaL=kLaL;
Process.dPdz = dPdz;

%area de teste
Process.Fc=Fc;
Process.kapp=kapp;
Process.Vazao=Vazao;
Process.Diff=Diff;
Process.kin=kin;
Process.Keq = Keq;
Process.Solub = Solub;
Process.Visc = Visc;
Process.x2w = x2w;
end

```

reactionDATA

R = 8.314; % Universal constant

```

%
%----- MATRIZ DOS COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS -----
%----- COMPONENTES -----
%----- REAÇÃO -----
% Ci 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13
% 14 15
% OS CM CO CG CH2 Cpoly Cdi CMone CLightH CH2S CNH3 CWw CNapthe
R-H R-CH2-CH3
% dataR.ni = [-1 0 0 0 -30 0 0 0 0 0 3 0 0 0
1 0 ;... %R-S + 1.5H2 -> R-H + H2S
% 0 -1 0 0 -5 0 0 0 0 0 2 0 0 0
1 0 ;... %R-N + 2H2 -> R-H + NH3
% 0 0 -1 0 -1 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 1 ;... %R-CN=CH2 + H2 -> R-CH2-CH3
% 0 0 0 -1 -1 0 0 0 0 -1 0 0 1 0
0 0 ;... %Diesel -> wild Naptha
% 0 0 0 -1 -9 0 0 0 0 10 0 0 0 0
0 0 ;... %Disel -> Ligth Hydrocarbons
% 0 0 0 0 -8 0 0 0 0 10 0 0 -1 0
0 0 ;... %Wild -> Ligth Hydrocarbons
% 0 0 0 0 -1 -1 1 0 0 0 0 0 0 0
0 0 ;... %Poly + H2 -> diaromatics
% 0 0 0 0 -2 0 -1 1 0 0 0 0 0 0
0 0 ;... %diaro + 2H2 -> monoaromatics
% 0 0 0 0 -3 0 0 -1 0 0 0 0 0 1
0 0 ]; %mono + 3H2 -> naphtheneas
%
%dataR.PMol=[265; 247; 265; 265; 2; 265; 267; 271; 28.3; 34; 17; 267; 277;
223; 267] *u.kg/u.kmol; %kg/kmol %Massa molar dos comps
%
%ni teste

```

```

dataR.ni = [-1  0  0  0  -4  0  0  0  0  1  0  0  0
1  0 ;... %R-S + 1.5H2 -> R-H + H2S
0  -1  0  0  -4  0  0  0  0  0  1  0  0
1  0 ;... %R-N + 2H2 -> R-H + NH3
0  0  -1  0  -1  0  0  0  0  0  0  0  0
0  1 ;... %R-CH=CH2 + H2 -> R-CH2-CH3
0  0  0  0  -1  -1  0  0  0  0  0  1  0
0  0 ;... %Diesel -> wild Naphtha
0  0  0  0  -1  -9  0  0  0  10  0  0  0
0  0 ;... %Diesel -> Ligth Hydrocarbons
0  0  0  0  0  -8  0  0  0  10  0  0  -1  0
0  0 ;... %Wild -> Ligth Hydrocarbons
0  0  0  0  0  -1  -1  1  0  0  0  0  0  0
0  0 ;... %Poly + H2 -> diaromatics
0  0  0  0  0  -2  0  -1  1  0  0  0  0  0
0  0 ;... %diaro + 2H2 -> monoaromatics
0  0  0  0  0  -3  0  0  -1  0  0  0  0  1
0  0 ]; %mono + 3H2 -> naphthenes

dataR.gf = [ 0;  0;  0;  0;  1;  0;  0;  0;  1;  1;  1;  0;  0;
0;  0]; %comps presentes na fase gasosa
dataR.PMol=[265; 248; 265; 265;  2;  265;  267;  271;  28.3;  34;  17;  267;  277;
239; 267] *u.kg/u.kmol; %kg/kmol %Massa molar dos comps
dataR.ksi = [ 1 ;  1 ;  1 ;  1 ;  1 ;  1 ;  0.0 ;  0.0 ;  0.0 ];

dataR.k0rc = [4.266e9
17.67
0.3749
1.08e-3
3.0e-7
1.37
2.22e8
1.49e6
6.36e5] ; %*(u.cm3/u.gm/u.s);

dataR.Earc = [131993/4.1868*1.03
11177.0
6861.8
4943.2
4157.2
9832.6
29425.5
24351.1
24238.5 ] %u.cal/u.mol/u.K;

dataR.dHrc = [251.0
64.2
20.0
41.0
41.0
41.0
67.0
134.0
201.0 ] %u.kJ/u.mol;

dataR.dH = 67.0*[1 2 3] %u.kJ/u.mol;
dataR.Keq0 = 10;
dataR.T0 = 613;
dataR.Ak = 0.21; %Satterfield(1975),
dataR.Bk = 1.4;
dataR.KadsH2S = 5 * 10 ^ 4 *u.cm3/u.mol; %cm3/mol => m3/mol
dataR.OrdemH2 = 0.45;
dataR.OrdemS = 1;

dataR.gf2 = -(dataR.gf-1);
dataR.pgas = find(dataR.gf);
dataR.ngas = length(dataR.pgas);
dataR.nc = length(dataR.gf);
dataR.ni = dataR.ni';

dataR.Rconv = ones(9,1) *(u.cm3/u.gm/u.s);
dataR.Rconv(1) = dataR.Rconv(1) *(u.cm3/u.mol)^dataR.OrdemH2; %{(cm3/g_cat*s) . (cm3/mol)^0.45

```



```
%dataR.k0rc(1) = dataR.k0rc(1) *(u.cm3/u.mol)^dataR.OrdemH2; *(cm3/g_cat*s).(cm3/mol)^0.45
```

ProcessDATA

```
% Input information
```

```
u = units;
```

```
----- Teor dos componentes na carga (%wt)-----
```

```

%          CS | CN | CO | CG | CH2 | Cpoly | CDi | CMono | CLigatH | CH2S | CNH3 |
CWN | CNapthe | R-H | R-CH2-CH3
% dataP.CiL = [1.11 ; 0.0120 ; 6.1 ; 40.219263 ; 0 ; 3.50 ; 10.10 ; 23.80 ; 0 ; 0 ; 0
; 0 ; 19.29 ; 0;          0] *u.pcentwt; % wt% Teor dos comps na carga fase liq;

```

```

dataP.CiL = [ 1.11
0.012
6.1
40.22
0
3.24723
9.370578
22.081164
0
0
0
0
17.859765
0
0] *u.pcentwt;

```

```

dataP.yi = [ 0 ; 0 ; 0 ; 0 ; 0.975 ; 0 ; 0 ; 0 ; 0 ; 0 ; 0.025 ;
0 ; 0 ; 0 ; 0 ; 0 ] ; % composição da fase gasosa na entrada do reator
dataP.ksi = [ 1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1 ;
1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1 ] ;

```

```

dataP.VazaoCarga = 4500.0 *u.m3/u.day;
% dataP.PressaoSI = 4.0 *u.MPa; % Pressão total do reator (kgf/cm²g)
dataP.PressaoSI = 6.0 *u.MPa; % Pressão total do reator (Pa)
% dataP.LHSV = 2.0 *u.hr^-1;
%dataP.LHSV = 3.0 *u.hr^-1;
% dataP.RelH2HC = 200; %Relação H2/carga (Nm³/m³)
dataP.RelH2HC = 1100; %160 %Relação H2/carga (Nm³/m³)
dataP.SG = 1.001*0.8575; %gravidade específica ()
dataP.roH2O = 1000 *u.kg/u.m3; %kg/m3 a 4°C
dataP.Pi = dataP.PressaoSI .* dataP.yi; % Pressão parcial inicial dos
componentes na carga (Pa);
dataP.FiGas = zeros(15,1);
% dataP.Diametro = 2.54 *u.cm; %diâmetro reator (m)
dataP.Diametro = 3.80 *u.m; %diâmetro reator (m)
dataP.dp = 1.5 *u.mm; %Diâmetro partícula do catalisador
dataP.eb = 0.5; %porosidade do leito
dataP.roLeito = 0.82 *u.gm/u.cm3; %g/cm³ %Densidade do leito
catalítico
% dataP.hLeito = [0 0.45] *u.m; %altura cumulativa dos leitos (m).
neste caso
dataP.hLeito = [0 0.156 0.594 1.2 1.811]*10 *u.m; %altura cumulativa dos leitos
(m), neste caso
dataP.Tastm = [164 ; 234 ; 247 ; 264 ; 275 ; 294 ; 316 ; 331 ; 350 ; 370]; %DADOS
DESTILAÇÃO ASTM-D86 T(°C)
dataP.Vastm = [0 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 50 ; 70 ; 80 ; 90 ; 100]; %DADOS
DESTILAÇÃO ASTM-D86 vol%
dataP.Fquench = 0.0 *u.kg/u.s; %Vazão massica de H2 em kg/s
constante em todos os quench
dataP.Tquench = 100 + 273.15; %K
dataP.AreaSecao = pi * dataP.Diametro ^ 2 / 4; %area da seção transversal (m2)
dataP.volume = dataP.AreaSecao*dataP.hLeito(end);
dataP.LHSV = dataP.VazaoCarga / dataP.volume; m³/s %vazao carga => m3/dia
para m3/s
dataP.ro0_liq_SI = dataP.SG * dataP.roH2O; %densidade do liquido (kg/m³)
dataP.TMABP = TMeABP(dataP.Tastm,dataP.Vastm); %°C Mean Average boiling point
dataP.vN = 0.02241 *u.m3/u.mol; %volume molar nas condições normais
(Nm3/mol)
dataP.Tb = 304; %°C %Ponto de ebulição medio

```

```

dataP.Alfal = 7 * u.cm^-1.6; %cm^-1.6
dataP.Alfal2 = 0.4;
dataP.ErgunA = 150; %parametro equação de Ergun para
perda de carga
dataP.ErgunB = 1.75; %parametro equação de Ergun para
perda de carga
dataP.Tref2 = 660.15; %temperatura de referência para o
cálculo do Cp (K)
dataP.Tref1 = 630.15; %temperatura de referência para o
cálculo do Cp (K)
dataP.AsCM = 6 / dataP.dp * (1 - dataP.eb) ; %Area especifica do leito catalitico
(cm^-1 => cm^2/cm^3)
dataP.API = 141.5 / dataP.SG - 131.5;
dataP.PressaoPSIA = dataP.PressaoSI / u.psi;
dataP.ro0_liq_SI = dataP.ro0_liq_SI / (u.lb/u.ft3); %kg/m3=>lb/ft3 => conver SI to
system english
dataP.TMABP_Rk = (dataP.TMABP + 273.16) * 9 / 5;

%dataP.rocc = ones(15,1);
%dataP.rocc(5,1) = 0.03125 * u.gm/u.cm^3; %densidade critica g/cm3
%dataP.rocc(9:11,1) = [0.200 ; 0.349 ; 0.22448] * u.gm/u.cm^3;
dataP.Vmolar = zeros(15,1);
dataP.Vmolar(5,1) = 28.39; %volume molar (cm3/mol)
dataP.Vmolar(9:11,1) = [40.00 ; 34.32 ; 24.96]; %volume molar (cm3/mol)

%teste
dataP.aux = ones(15,1);
dataP.aux(5,1) = 0.1;
dataP.aux(10,1) = 0.1;
dataP.dp2=3;

```

HDTaux2

```
function func = HDTaux2(x,T, P, Process,CLiq,FiL)
```

```
func = Process.kSaS(T,P,FiL) .* (CLiq - x) + Process.dataP.roLeito .* (Process.dataR.ni *
Process.ri(T,x,FiL)) ;
```

```
end
```

Quench_Zone

```
function q = Quench_Zone(Tin,Tq,Process,Fi)
```

```
u = units;
Tout = Fi(end,2*Process.dataR.nc+1)';
FiL = Fi(end,1:Process.dataR.nc)'; %Fase Liquida FiL
FiG = Fi(end,Process.dataR.nc+1:2*Process.dataR.nc)'; %Fase Gasosa FiG
```

```
IntCpdTLIQ = ((0.415 / (Process.dataP.ro0_liq_SI/1000) ^ 0.5 - 0.0009 * 288.15)*(Tin - Tout) + 0.0009
* (Tin^2 - Tout^2)/2) * u.kcal/u.kg;
```

```
q = - (Process.W(FiG)*Process.Cp.gas(Tin)*(Tin-Tout) +
Process.W(FiL)*IntCpdTLIQ) / (Process.Cp.gas(Tin)*(Tin-Tq)); %kg/s
q = q / Process.dataR.PMol(5); %mol/s
```

```
end
```

Results

```
u = units;
T = F(:,2*Process.dataR.nc+1);
P = F(:,2*Process.dataR.nc+2);
for i = 1 : length(z)
    FiLiq = F(i,1:Process.dataR.nc)';
    FL(i,:) = FiLiq;
    FiGas = F(i,Process.dataR.nc+1:2*Process.dataR.nc)';
    FG(i,:) = FiGas;
end
```

```

VazaoL(i) = Process.Vazao.liq(F(i,2*Process.dataR.nc+1),F(i,2*Process.dataR.nc+2),FiLiq);
CLi(i,:) = F(i,1:Process.dataR.nc) / VazaoL(i);
CSi(i,:) = F(i,2*Process.dataR.nc+3:3*Process.dataR.nc+2)';
xi = FiGas/sum(FiGas);
yi = FiLiq/sum(FiLiq);
wipm(i,:) = Process.x2w(yi) /u.ppm;
Pi(i,:) = xi .* P(i);%Pressão Parcial
Henry(i,:) = Process.Henry(T(i),P(i));
Slub(i,:) = Process.Solub(T(i));
roliq(i) = Process.ro.liq(T(i),P(i));
Ceqliq(i,:) = Pi(i,:) / Process.Henry(T(i),P(i));
GLiq(i) = Process.Gu.liq(FiLiq);
GGas(i) = Process.Gu.gas(FiGas);
GT(i) = GLiq(i) + GGas(i);

taxaG(i,:) = Process.dataR.ni * Process.ri(T(i),CSi(i,:),FiLiq);
taxaR(i,:) = Process.ri(T(i),CSi(i,:),FiLiq);
Keq(i,:) = Process.Keq(T(i));
kS(i,:) = Process.kSaS(T(i),P(i),FiLiq)';
kL(i,:) = Process.kLaL(T(i),P(i),FiLiq)';
kint(i,:) = Process.kin(T(i));
kapr(i,:) = Process.kapp(T(i),FiLiq);
FC(i,:) = Process.Fc(CSi(i,:),T(i));

dF1(i,:) = - kS(i,:) .* (CLi(i,:) - CSi(i,:)); %Fil
dF2(i,:) = + kL(i,:) .* (Ceqliq(i,:) - CLi(i,:)); %Fil
dF3(i,:) = dF1(i,:)+dF2(i,:);
rate(i,:) = Process.dataP.roLeito .* (Process.dataR.ni * Process.ri(T(i),CSi(i,:),FiLiq));
end
dP = P - P(1);

figure(4)
[AX,H1,H2] = plotyy(z,wipm(:,2),z,Pi(:,11));
xlabel('z / m');
axes(AX(1))
ylabel('C (ppm)');
ylim([0 500])
set(gca,'YTick',0:100:500)
text(z(60),wipm(60,2),'\leftarrow C_{Nitrogenados}^L',...
'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)
grid;
hold on;
plot(z,wipm(:,9))
text(z(90),wipm(90,9),'\leftarrow C_{hidrocarbonetos leves}^L',...
'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

axes(AX(2))
ylim([0 50])
set(gca,'YTick',0:5:50)
ylabel('Pressão Parcial (Pa)');
text(z(60),Pi(60,11),'\leftarrow P_{NH_3}',...
'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

figure(5)
plot(z,[CLi(:,3) CLi(:,4) CLi(:,6) CLi(:,7) CLi(:,8) CLi(:,12)])
xlabel('z / m');
ylabel('C (mol/m^3)');
text(z(61),CLi(61,3),'\leftarrow C_{olefinas}^L',...
'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

text(z(80),CLi(80,4),'\leftarrow C_{parafinas}^L',...
'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

text(z(80),CLi(80,6),'\leftarrow C_{polyaromático}^L',...
'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

text(z(80),CLi(80,7),'\leftarrow C_{diaromático}^L',...
'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

text(z(80),CLi(80,8),'\leftarrow C_{monoaromático}^L',...
'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

text(z(105),CLi(105,12)+20,'\downarrow C_{Naftênicos}^L',...

```

```

    'HorizontalAlignment','center','FontSize',10)
grid;

figure(6)
plot(z,[CLi(:,11) CLi(:,2)])
xlabel('z / ( m )');
ylabel(' C (mol/m^3)');

text(z(80),CLi(80,11),'\leftarrow C_{NH_3}',...
    'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

text(z(80),CLi(80,2),'\leftarrow C_{nitrogénic}',...
    'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)
grid;

figure(7)
[AX,H1,H2] = plotyy(z,CLi(:,5),z,Pi(:,5)/1e6);
xlabel('z / ( m )');
axes(AX(1))
ylabel('C_{H_2S} (mol/m^3)');
ylim([350 380])
set(gca,'YTick',350:5:380)
text(z(58)+0.005,CLi(58,5),'\leftarrow C_{H_2S}^L',...
    'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

hold on;
plot(z, CSi(:,5) );
text(z(55)+0.05,CSi(55,5),'\leftarrow C_{H_2S}^S',...
    'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)
hold on;
plot(z, CeqLiq(:,5) );
text(z(58)+0.05,CeqLiq(58,5),'\leftarrow C_{H_2}^{ELV}',...
    'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

axes(AX(2))
ylim([0.0 6.5])
set(gca,'YTick',0 : 1.08 : 6.5)
ylabel('P_{H_2} (MPa)');
text(z(80)+0.005,Pi(80,5)/1e6-0.25,'\uparrow P_{H_2}'),...
    'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

Texp=[392 394 396 395];
zexp=[0.156 0.594 1.2 1.811]*10;
figure(8)
plot(z,T-273.15)
xlabel('z / ( m )');
ylabel('T (°C)');
ylim([360 420])
set(gca,'YTick',360:6:420)
hold on;
Tplot=plot(zexp, Texp,'ks','MarkerFaceColor','k','MarkerSize',8);
legend([Tplot],'DADO DE PLANTA')

figure(9)
[AX,H1,H2] = plotyy(z,CLi(:,10),z,Pi(:,10)/1e6);
xlabel('z / ( m )');
axes(AX(1))
ylabel('C_{H_2S} (mol/m^3)');
ylim([3.5 6.5])
set(gca,'YTick',3.5:0.5:6.5)
text(z(60)+0.005,CLi(60,10),'\leftarrow C_{H_2S}^L',...
    'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

hold on;
plot(z, CSi(:,10) );
text(z(45)+0.05,CSi(45,10),'\leftarrow C_{H_2S}^S',...
    'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)
hold on;
plot(z, CeqLiq(:,10) );
text(z(60)+0.05,CeqLiq(60,10),'\leftarrow C_{H_2S}^{ELV}',...
    'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

```

```

axes(AX(2))
ylim([0.0 0.18])
set(gca,'YTick',0 : 0.03 : 0.18)
ylabel('P_{H_2S} (MPa)');
text(z(90)+0.005,Pi(90,10)/1e6-0.01,'\uparrow P_{H_2S}',...
     'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

csexp=50;

figure(10)

% ppm cs
[AX,H1,H2] = plotyy(z,wippm(:,1),z,P/1e6);
xlabel('z / ( m )');
axes(AX(1))
ylabel('C_{S} (ppm)');
ylim([0 12000])
set(gca,'YTick',0:1200:12000)
text(z(55)+0.005,wippm(55,1),'\leftarrow C_{S}',...
     'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)

hold on;
csplot=plot(z(end), csexp,'ks','MarkerFaceColor','k','MarkerSize',8);
legend(csplot,'DADO DE PLANTA')

axes(AX(2))
ylabel('P (MPa)');
ylim([0 7])
set(gca,'YTick',0:0.7:7)
text(z(80)+0.005,P(80)/1e6-0.25,'\uparrow P_T',...
     'HorizontalAlignment','left','FontSize',10)
hold on;
Pplot=plot(12, 6.0-0.27,'ks','MarkerFaceColor','k','MarkerSize',8);

figure(11)
plot(z,wippm(:,1))
ylim([0 150])
xlim([15 z(end)+1])
set(gca,'YTick',0:15:150)
hold on
plot(z(end), csexp,'ks','MarkerFaceColor','k','MarkerSize',8);

figure(12)
plot(z,roliq)

figure(13)
subplot(3,1,1),plot(z,Slub(:,5))
xlabel('z / ( m )');
ylabel('\lambda (Nm^3 / kg_{oil} Pa)');
subplot(3,1,2),plot(z,roliq)
xlabel('z / ( m )');
ylabel('\rho (kg_{oil} / m^3)');
ylim([675 690]);
subplot(3,1,3),plot(z,Henry(:,5))
xlabel('z / ( m )');
ylabel('H (Pa m^3 / mol)');

figure(14)
subplot(3,1,1),plot(z,Slub(:,10))
xlabel('z / ( m )');
ylabel('\lambda (Nm^3 / kg_{oil} Pa)');
subplot(3,1,2),plot(z,roliq)
xlabel('z / ( m )');
ylabel('\rho (kg_{oil} / m^3)');
ylim([675 690]);
subplot(3,1,3),plot(z,Henry(:,10))
xlabel('z / ( m )');
ylabel('H (Pa m^3 / mol)');

figure(15)
plot(z,FG(:,10))

```

units

```
function u = units
% The units.m function returns a struct
% containing the SI values of
% many common units. The example below
% demonstrates how to use
% this struct to cleanly and efficiently
% perform matlab calculations
% using commonly encountered units and
% physical constants. The code
% is easily modified to include any non-
% standard unit or constant desired.
%
% To determine the exact syntax of a
% particular unit you would like to use,
% simply run the function with no semicolon
% and all the units will be
% displayed.
%
% Using the units struct:
% -----
%
% First create a units struct by including
% in your code the following
% line
%
% u = units;
%
% Then:
%
% To enter a number in a given unit,
% MULTIPLY by the unit:
%
% L = 3*u.in % matlab
% automatically displays L in SI units
%
% To display in a desired unit,
% simply divide by that unit.
%
% L/u.ft % displays L in
% ft.
%
% To convert between units,
% MULTIPLY by the starting unit, and
% DIVIDE by the ending unit:
%
% u.mi^2/u.ft^2 %displays the
% number of feet^2 in one mile^2
%
% More complicated units can be
% obtained through arithmetic
%
% mach1 = 340.29*u.m/u.s;
% speed of sound
%
% Note... to make the speed of
% sound available wherever your
% units struct is defined, simply
% write:
%
% u.mach1 = 340.29*u.m/u.s;
% mach1 now part of units struct
%
% ----- BEGIN EXAMPLE CODE -----
%
% This is an example calculation that uses
% the units mfile to calculate the
% pressure at the bottom of a long vertically
% oriented pipe that is capped
% at the bottom and filled with oil.
%
% u = units;
% pipeInnerDiameter = 4*u.in; %4 inch
% inner diameter
% pipeHeight = 30*u.ft; %pipe sticks
% 30 feet up into the air
```

```
% densityOfOil = 0.926*u.gm/u.cc; %density of
% oil as found on some random web site = .926
% gm/cc
% pipeCrossSectionArea =
% pi*(pipeInnerDiameter/2)^2; %cross sectional
% area of pipe bore
% volumeOfOil = pipeCrossSectionArea *
% pipeHeight; %volume of oil that the pipe
% can hold
% pressurePipeBottom = densityOfOil * u.g *
% pipeHeight; %pressure formula from physics: P
% = rho*g*h.
% forceOnPipeBottom = pressurePipeBottom *
% pipeCrossSectionArea; %force exerted on
% bottom cap of the pipe.
%
% Note that each variable holds its value as
% expressed in SI units. To
% express these values in different units,
% simply divide by the desired
% unit as shown below.
% line1 = sprintf('A %2.3g inch diameter pipe
% sticking %3.3g meters into the air and
% filled',pipeInnerDiameter/u.in,
% pipeHeight/u.m);
% line2 = sprintf('with %3.3g fluid ounces of
% oil will have a pressure at the bottom of
% %4.4g psi.',volumeOfOil/u.floz,
% pressurePipeBottom/u.psi);
% line3 = sprintf('This will cause a total
% force of %5.5g lbs to press on the bottom cap
% of the pipe.',forceOnPipeBottom/u.lbf);
%
% textVal =
% sprintf('\n\n%s\n%s\n%s\n',line1,line2,line3);
% disp(textVal);
% ----- END EXAMPLE CODE -----
%
% ----- START THE ACTUAL CODE TO DEFINE
% THE UNITS STRUCT -----
% ----- UNITS -----
% ----- length ----
u.m = 1;
u.km = 1e3*u.m;
u.cm = 1e-2*u.m;
u.mm = 1e-3*u.m;
u.um = 1e-6*u.m;
u.nm = 1e-9*u.m;
u.ang = 1e-10*u.m;
u.in = 2.54*u.cm;
u.mil = 1e-3*u.in;
u.ft = 12*u.in;
u.yd = 3*u.ft;
u.mi = 5280*u.ft;
u.a0 = .529e-10*u.m;
% ----- Volume -----
u.m3 = (u.m)^3;
u.cm3 = (u.cm)^3;
u.cc = u.cm3;
u.L = 1000*u.cm3;
u.mL = u.cm3;
u.floz = 29.5735297*u.cm3;
u.pint = 473.176475*u.cm3;
u.quart = 946.35295*u.cm3;
u.gal = 3.78541197*u.L;
u.ft3 = (u.ft)^3;
```

```

%----- mass concentration-----
u.wt = 1;
u.pcentwt = 1e-2*u.wt;
u.ppm = 1e-6*u.wt;
u.ppb = 1e-9*u.wt;

%----- mass concentration-----
u.mol = 1;
u.kmol = 1000*u.mol;

%----- mass -----
u.kg = 1;
u.gm = 1e-3*u.kg;
u.mg = 1e-3*u.gm;
u.lb = 0.45359237*u.kg;
u.oz = (1/16)*u.lb;
u.amu = 1.66e-27*u.kg;

%----- time -----
u.s = 1;
u.ms = 1e-3*u.s;
u.us = 1e-6*u.s;
u.ns = 1e-9*u.s;
u.ps = 1e-12*u.s;
u.min = 60*u.s;
u.hr = 60*u.min;
u.day = 24*u.hr;
u.yr = 365.242199*u.day;

%----- frequency ----
u.Hz = 1/u.s;
u.kHz = 1e3 *u.Hz;
u.MHz = 1e6 *u.Hz;
u.GHz = 1e9 *u.Hz;

%----- force -----
u.N = 1;
u.dyne = 1e-5*u.N;
u.lbf = 4.44822*u.N;

%----- energy -----
u.J = 1;
u.MJ = 1e6*u.J;
u.kJ = 1e3*u.J;
u.mJ = 1e-3*u.J;
u.uJ = 1e-6*u.J;
u.nJ = 1e-9*u.J;
u.eV = 1.6022e-19*u.J;
u.BTU = 1.0550559e3*u.J;
u.kWh = 3.6e6*u.J;
u.cal = 4.1868*u.J;
u.kcal = 1e3*u.cal;

%----- temperature ---
u.K = 1;
u.C = u.K + 273.15;

%----- pressure -----
u.Pa = 1;
u.MPa = 1e6*u.Pa;
u.mPa = 1e-3*u.Pa;#usado em viscosidade
u.uPa = 1e-6*u.Pa;#usado em viscosidade
u.kPa = 1e3*u.Pa;
u.kgfc/m2 = 98066.5*u.Pa;
u.torr = 133.322*u.Pa;
u.mmHg = u.torr;
u.mtorr = 1e-3*u.torr;
u.bar = 1e5*u.Pa;
u.mbar = 1e-3*u.bar;
u.atm = 1.013e5*u.Pa;
u.psi = 6.895e3*u.Pa;

%-----viscosity-----
u.cP = 1;
u.mPas = u.cP;

%----- power ----
u.W = 1;
u.MW = 1e6*u.W;
u.kW = 1e3*u.W;
u.mW = 1e-3*u.W;
u.uW = 1e-6*u.W;
u.nW = 1e-9*u.W;
u.pW = 1e-12*u.W;
u.hp = 745.69987*u.W;

%----- charge -----
u.coul = 1;
u.e = 1.6022e-19*u.coul;

%----- Voltage -----
u.V = 1;
u.kV = 1e3*u.V;
u.mV = 1e-3*u.V;
u.uV = 1e-6*u.V;

%----- Current -----
u.A = 1;
u.mA = 1e-3*u.A;
u.uA = 1e-6*u.A;
u.nA = 1e-9*u.A;

%-----magnetic field -----
u.T = 1;
u.gauss = 1e-4*u.T;

%-----fundamental constants -----
u.g = 9.80665*u.m/u.s^2;
u.kB = 1.38e-23*u.J/u.K;
u.sigma_SB = 5.670e-8 * u.W/(u.m^2 * u.K^4);
u.h = 6.626e-34 * u.J*u.s;
u.hbar = u.h/(2*pi);
u.mu_B = 9.274e-24 * u.J/u.T;
u.mu_N = 5.0507866e-27 * u.J/u.T;
u.c = 2.99792458e8*u.m/u.s;
u.eps0 = 8.8541878176204e-12 *
u.coul/(u.V*u.m);
u.mu0 = 1.2566370614359e-6 * u.J/(u.m*u.A^2);

%-----Gas constant universal ----
u.R_JmolK = 8.3144621;

```

9 ANEXO I Dados coletados da planta industrial

PRIMEIRA CAMPANHA DA U-01

Tabela 29 Teor de enxofre na carga da U-01, primeira campanha (KRAUSE, 2011)

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio Padrao
0	26	13500	5860	9075	6661578,00	2581
1	6	6500	4130	5743	985387,00	993
2	2	5700	5520	5610	16200,00	127
3	9	10500	5460	7472	3313469,00	1820
4	7	9330	4740	6170	4349067,00	2085
5	5	11100	4800	7570	6067650,00	2463
6	7	15500	7210	13573	8094490,00	2845
7	10	16800	8880	12291	7945388,00	2819
8	7	9960	5050	8065	2912692,00	1707
9	9	12700	7630	9386	3666783,00	1915
10	7	14700	7670	11427	5395024,00	2323
11	3	16100	5780	11327	27074133,00	5203
12	7	17710	6110	12492	11474367,00	3387
13	6	12800	6740	9950	6334840,00	2517
14	3	9940	6300	8470	3679900,00	1918
15	4	9550	7030	8325	1177633,00	1085
16	2	10800	5050	7925	16531250,00	4066
17	3	10300	4350	8250	11417500,00	3379
18	1	7260	7260	7260	-	-
19	6	12400	7160	9525	4764950,00	2183
20	10	15200	4070	8958	14925640,00	3863
21	3	9160	5420	7227	3508933,00	1873
22	9	11300	4720	7246	4590328,00	2143
23	7	12200	4360	9831	8110748,00	2848
24	5	13800	8370	11734	4078280,00	2019
25	4	10800	5450	7970	4872867,00	2207
26	1	10800	10800	10800	-	-
27	4	10600	8340	9470	1038533,00	1019
28	1	7990	7990	7990	-	-
29	3	12900	9110	11170	3672700,00	1916
30	5	9630	5690	7748	2499020,00	1581
31	25	14000	5900	10340	3640996,00	1908
32	17	15174	4540	10934	9999290,00	3162
33	6	15000	4200	10410	12615800,00	3552

34	10	16400	4300	11770	17759259,00	4214
35	6	15100	4000	10068	13945617,00	3734
36	3	9990	5980	8103	4062033,00	2015
37	5	12400	6000	10100	7780000,00	2789
38	3	12900	7500	10900	8760000,00	2960
39	3	13000	4880	10193	21196133,00	4604
40	4	14400	4240	8970	30154047,00	5491
41	2	12600	12400	12500	20000,00	141
42	2	15407	12600	14004	3939625,00	1985
43	10	18500	9850	12682	5585041,00	2363
44	3	15000	8020	11273	12348133,00	3514
45	5	11722	10300	11097	421569,00	649
46	4	16000	12100	14263	4045625,00	2011
47	8	14860	4375	11314	16415787	4052
48	35	16266	4760	11211	18204337	4267

Tabela 30 Teor de enxofre no produto da U-01, primeira campanha (KRAUSE, 2011)

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio
0	37	685	12	336	29068	170,49
1	15	480	47	279	16274	127,57
2	14	500	35	313	16892	129,97
3	23	516	8	278	17274	131,43
4	42	523	80	278	12996	114,00
5	17	700	150	303	19022	137,92
6	30	550	150	308	14488	120,37
7	40	634	38	233	23206	152,34
8	34	446	73	195	7603	87,20
9	35	645	63	229	13965	118,17
10	32	655	144	281	16656	129,06
11	30	699	150	349	25016	158,16
12	35	633	27	311	19592	139,97
13	30	552	6	355	24327	155,97
14	31	687	50	266	16873	129,90
15	29	587	177	382	7103	84,28
16	40	607	176	384	13910	117,94
17	51	590	106	314	14184	119,10
18	40	568	57	255	21352	146,12
19	47	607	77	306	24814	157,52
20	50	637	150	337	17576	132,57
21	47	530	172	371	10041	100,20
22	27	596	169	329	11573	107,58
23	37	597	150	293	8476	92,07
24	37	624	109	333	16276	127,58
25	32	603	150	384	16068	126,76
26	27	686	141	362	11283	106,22

27	34	689	192	427	16953	130,20
28	35	672	231	410	12749	112,91
29	35	683	160	370	18883	137,42
30	65	674	102	360	20927	144,66
31	70	628	80	324	22513	150,04
32	75	572	16	271	28234	168,03
33	48	339	3	60	6502	80,63
34	56	293	3	73	5025	70,89
35	46	552	6	107	13434	115,91
36	41	326	14	100	6457	80,36
37	45	275	3	102	4634	68,07
38	25	539	11	82	12065	109,84
39	31	538	3	103	16492	128,42
40	33	212	6	92	2719	52,14
41	27	209	16	71	2281	47,76
42	32	626	25	87	13436	115,91
43	39	343	23	103	5283	72,68
44	70	301	10	75	3601	60,01
45	97	559	17	99	4807	69,33
46	110	468	32	87	7344	85,70
47	97	644	32	108	11116	105,43
48	88	284	41	119	2596	50,95

Tabela 31 Temperatura de entrada dos reatores na unidade da U-01, primeira campanha (KRAUSE, 2011)

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	37	328	317	322	12	3,5
1	15	324	318	321	3	1,7
2	14	322	311	318	8	2,8
3	23	329	315	321	12	3,5
4	24	325	310	316	16	4,0
5	17	326	314	319	6	2,4
6	30	332	310	323	21	4,6
7	40	327	316	321	9	3,0
8	34	329	315	319	8	2,8
9	35	325	311	316	14	3,7
10	32	327	311	318	13	3,6
11	30	332	314	321	15	3,9
12	33	329	313	321	17	4,1
13	29	325	311	319	13	3,6
14	30	322	313	317	4	2,0
15	29	324	313	320	5	2,2
16	40	331	315	321	12	3,5
17	51	337	314	324	36	6,0
18	40	339	312	324	57	7,5
19	47	336	312	324	34	5,8

20	50	337	320	327	14	3,7
21	47	328	315	323	9	3,0
22	27	336	315	324	35	5,9
23	37	334	310	322	28	5,3
24	37	340	312	328	37	6,1
25	32	330	316	325	10	3,2
26	27	335	323	330	10	3,2
27	34	333	318	327	9	3,0
28	35	335	321	328	8	2,8
29	35	344	323	336	29	5,4
30	65	343	310	326	79	8,9
31	70	344	316	330	41	6,4
32	75	344	312	328	74	8,6
33	48	348	329	339	27	5,2
34	56	349	322	344	19	4,4
35	46	355	338	345	8	2,8
36	41	351	330	345	19	4,4
37	45	351	337	345	10	3,2
38	25	347	327	340	21	4,6
39	31	347	331	340	20	4,5
40	32	348	332	343	9	3,0
41	27	347	340	344	5	2,2
42	32	350	344	347	2	1,4
43	38	361	342	353	40	6,3
44	70	367	344	358	19	4,4
45	97	376	350	365	28	5,3
46	106	377	335	360	99	9,9
47	94	379	343	363	44	6,6
48	88	377	342	360	93	9,6

Tabela 32 Temperatura de saída dos reatores na unidade da U-01, primeira campanha (KRAUSE, 2011)

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio
0	37	353	330	341	24	4,9
1	15	346	328	340	25	5,0
2	14	344	328	338	20	4,5
3	23	349	326	341	23	4,8
4	25	344	323	334	46	6,8
5	17	346	311	338	68	8,2
6	28	351	330	342	24	4,9
7	40	348	326	340	27	5,2
8	34	347	327	338	13	3,6
9	35	347	319	334	36	6,0
10	32	345	327	338	16	4,0
11	30	349	333	341	16	4,0
12	35	348	321	339	37	6,1
13	30	349	322	338	25	5,0
14	31	343	321	335	30	5,5

15	29	346	328	339	19	4,4
16	40	368	331	342	36	6,0
17	51	360	326	342	43	6,6
18	39	363	326	342	76	8,7
19	47	359	328	343	43	6,6
20	50	356	326	343	28	5,3
21	47	350	335	343	18	4,2
22	27	354	332	342	26	5,1
23	36	351	325	339	49	7,0
24	36	361	332	345	51	7,1
25	32	351	327	341	33	5,7
26	27	354	336	345	20	4,5
27	34	349	332	342	17	4,1
28	35	351	336	344	18	4,2
29	35	366	338	350	45	6,7
30	65	361	332	344	56	7,5
31	70	361	327	345	50	7,1
32	75	369	327	346	72	8,5
33	48	373	343	356	66	8,1
34	56	378	343	362	67	8,2
35	45	378	348	361	56	7,5
36	41	379	344	361	70	8,4
37	44	379	347	360	57	7,5
38	25	372	339	356	58	7,6
39	29	374	345	357	62	7,9
40	33	379	343	361	60	7,7
41	26	373	349	364	46	6,8
42	32	377	349	365	36	6,0
43	37	390	337	371	122	11,0
44	68	396	354	376	110	10,5
45	97	398	354	382	99	9,9
46	109	398	339	374	188	13,7
47	95	397	338	378	134	11,6
48	87	398	352	375	112	10,6