



SIMULAÇÃO DA DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES NiMo/Al₂O₃ EM UMA
UNIDADE INDUSTRIAL DE HIDROTRATAMENTO

Bruno Barufi Krause

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Argimiro Resende Secchi

Rio de Janeiro

Julho de 2011

SIMULAÇÃO DA DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES NiMo/Al₂O₃ EM UMA
UNIDADE INDUSTRIAL DE HIDROTRATAMENTO

Bruno Barufi Krause

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. André Luiz Hemerly Costa, D.Sc.

Dr. Marcelo Edral Pacheco, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2011

Krause, Bruno Barufi

Simulação da Desativação de Catalisadores de NiMo/Al₂O₃ em uma Unidade Industrial de Hidrotratamento/ Bruno Barufi Krause. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XXIII, 162 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Argimiro Resende Secchi

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química 2011.

Referências Bibliográficas: p. 141-146.

1. Desativação catalítica. 2. Hidrotratamento. 3. Modelagem. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Para Lucile, Mercedes, Décio e Almir.

AGRADECIMENTOS

À Petrobras pelo enorme incentivo dado à qualificação de todos os seus funcionários.

A André Vanzelote e Biato pela compreensão, apoio e incentivo que sempre me concederam e que me permitiram desenvolver este trabalho.

A Cristiano, Fábio, Marcelo Gliosci e Rodrigo Abramof por permitirem a dedicação do meu tempo no desenvolvimento do Mestrado sempre que foi necessário.

A Vera e Argimiro por tudo o que me ensinaram e por realmente me orientarem quando eu mais precisei da sua orientação.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SIMULAÇÃO DA DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES NiMo/Al₂O₃ EM UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE HIDROTRATAMENTO

Bruno Barufi Krause

Julho/2011

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Argimiro Resende Secchi

Programa: Engenharia Química

O objetivo deste trabalho é o estudo do fenômeno da desativação de catalisadores NiMo/Al₂O₃ e sua importância no processo de hidrotratamento (HDT). Com o diferencial de ser baseado na cinética de desativação e não na caracterização do catalisador desativado, foi desenvolvido um modelo capaz de simular uma unidade de HDT durante todo o tempo de campanha, levando em conta a influência da qualidade da carga e as variáveis operacionais envolvidas na perda de atividade. O modelo, elaborado a partir de um modelo fenomenológico conhecido, é adequado à análise da atividade durante a campanha de uma unidade industrial, permitindo realizar avaliações que contribuam para a otimização do processo. O modelo foi validado de forma satisfatória através da comparação com os dados obtidos em duas plantas industriais, obtendo-se coeficientes de correlação superiores a 0,9. Os resultados obtidos na utilização para a análise de uma unidade industrial existente demonstram a relevância da ferramenta desenvolvida para uma refinaria de petróleo, fornecendo à equipe de engenharia meios de otimizar a utilização do HDT na produção de diesel.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SIMULATION OF THE DEACTIVATION OF NiMo/Al₂O₃ CATALYSTS IN AN INDUSTRIAL HYDROTREATMENT UNIT

Bruno Barufi Krause

July/2011

Advisors: Vera Maria Martins Salim

Argimiro Resende Secchi

Department: Chemical Engineering

The objective of this work is the study of the deactivation of NiMo/Al₂O₃ catalysts and its importance on the hydrotreatment (HDT) process. With the differential of being based on the deactivation kinetics, other than on the characterization of the spent catalyst, a model capable of simulating the whole run of a diesel hydrotreater was developed, taking into consideration the influence of the feedstock quality and the operational variables on the activity loss. The model, based on a well-known phenomenological model, shall serve as an analysis tool for the activity during the run of an industrial unit, allowing for assessments and evaluations that contribute to the process optimization. The model was satisfactorily validated through comparisons with data obtained from two industrial units, obtaining correlation coefficients higher than 0,9. The results obtained in the analysis of an existing unit show the relevance of the tool for an oil refinery, providing the engineering team with means to optimize the use of the HDT in the diesel production.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	10
2.1. O Processo de Hidrotratamento	10
2.1.1. Reações de HDT	12
2.1.1.1. Hidrogenação de Olefinas (HO)	13
2.1.1.2. Hidrodessulfurização (HDS)	14
2.1.1.3. Hidrodesnitrogenação (HDN).....	16
2.1.1.4. Hidrogenação de Aromáticos (HDA)	17
2.1.1.5. Hidrodesoxigenação (HDO)	19
2.1.1.6. Hidrodesmetalização (HDM).....	20
2.1.2. Descrição do Processo	20
2.2. Catalisadores de HDT	25
2.2.1. A fase ativa	26
2.2.2. O Suporte	29
2.2.3. Sulfetação e ativação	29
2.2.4. Características do Catalisador Utilizado.....	30
2.3. Desativação de Catalisadores	31
2.3.1. Envenenamento.....	32
2.3.2. Degradação	33
2.3.3. Recobrimento ou deposição.....	35
2.3.3.1. Mecanismos de formação do coque.....	38
2.3.3.2. Efeitos do coque na atividade	40
2.3.4. Cinéticas de desativação	43

3.	Metodologia.....	46
4.	Modelagem Matemática	51
4.1.	Descrição do Sistema.....	51
4.2.	Simplificações do Modelo	52
4.2.1.	Dimensões do Problema	52
4.2.2.	Dispersão Axial	53
4.2.3.	Componentes da mistura.....	55
4.3.	Balanços de Massa e Energia	58
4.3.1.	Condições de contorno	60
4.3.2.	Propriedades Físicas e Parâmetros do Modelo	63
4.3.3.	Cinética de Reação	67
4.3.4.	Cinética de Desativação.....	70
4.4.	Estimativa dos Parâmetros de Reação.....	72
4.4.1.	Geração do Modelo Empírico.....	72
4.4.2.	Otimização dos Parâmetros de Desativação	78
4.4.3.	Estimativa dos Demais Parâmetros	79
5.	Discussão dos Resultados.....	84
5.1.	Coleta de dados da planta industrial.....	84
5.1.1.	Unidade U-01 da Refinaria A	84
5.1.2.	Segunda Campanha da U-01	90
5.1.3.	Unidade U-02 da Refinaria B	94
5.2.	Adequação do Modelo.....	97
5.3.	Validação do Modelo.....	103
5.3.1.	Segunda campanha da U-01	103
5.3.2.	Unidade U-02 da Refinaria B	106
5.4.	Uso do modelo na otimização da unidade	111

5.4.1.	Simulação sem compensação da desativação	113
5.4.2.	Com compensação da desativação.....	115
5.4.3.	Comparação entre os Modelos de Desativação	121
5.4.4.	Análise de uma Campanha em Andamento.....	122
5.4.4.1.	Redução da vazão de carga.....	125
5.4.4.2.	Redução do teor de instáveis da carga.....	127
5.4.4.3.	Flexibilização da especificação do produto.....	129
5.4.5.	Planejamento de uma Campanha Completa	131
6.	Conclusão e Sugestões	138
7.	Referências	141
	Anexo 1: Dados coletados das plantas industriais.....	147
	A1. Primeira Campanha da U-01.....	147
	A2. Segunda campanha da U-01	151
	A2. U-02 da Refinaria B.....	154
	Anexo 2: Modelo desenvolvido.....	157

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Fluxos de comercialização de óleo diesel no ano de 2008, em milhões de toneladas por ano (IFP, 2011).....	4
Figura 1.2: Comparação da demanda mundial por derivados com o perfil de rendimentos de diferentes petróleos (adaptado de IFP, 2011).....	5
Figura 1.3: Evolução da demanda pelos derivados de petróleo no Brasil (BONFÁ, 2011), com claro destaque para o aumento do óleo diesel.	5
Figura 1.4: Esquema simplificado de uma refinaria de petróleo mostrando as unidades de destilação e de conversão (FCC e Coqueamento Retardado).	6
Figura 1.5: Limites máximos para o diesel automotivo em 2010 (IFQC, 2010).....	7
Figura 1.6: Evolução da especificação do teor de enxofre no óleo diesel automotivo no Brasil (BONFÁ, 2011).	7
Figura 1.7: Evolução da temperatura de entrada de um reator de HDT (dados coletados de planta industrial).	8
Figura 2.1: Importância do hidrotreamento no refino de petróleo.	10
Figura 2.2: Conversão das reações em função da severidade do processo.....	12
Figura 2.3: Reações de hidrogenação de olefinas.....	13
Figura 2.4: Injeção de hidrogênio entre leitos catalíticos (<i>quench</i>) como controle de temperatura do leito imediatamente abaixo.....	14
Figura 2.5: Reação de hidrodessulfurização de mercaptans.....	14
Figura 2.6: Principais famílias de compostos tiofênicos envolvidas no HDT (adaptado de SILVA, 2007).	15
Figura 2.7: mecanismos de HDS do tiofeno.....	15
Figura 2.8: Mecanismo da reação de HDS do tiofeno em sítios de MoS, com adsorção se dando através do átomo de enxofre.....	16
Figura 2.9: Reações de hidrodessnitrogenação (HDN).....	17

Figura 2.10: Relação entre o teor de aromáticos e o número de cetano do diesel (COOPER e DONNIS, 1995).....	18
Figura 2.11: famílias de hidrocarbonetos aromáticos presentes nos derivados da faixa de destilação do diesel (adaptado de SILVA, 2007).	18
Figura 2.12: reações de hidrogenação de aromáticos (HDA).....	18
Figura 2.13: Representação de espécies metálicas presentes em frações pesadas do petróleo (FURIMSKY e MASSOTH, 1999).....	20
Figura 2.14: Fluxograma de processo simplificado de uma unidade de hidrotratamento.	21
Figura 2.15: Reatores industriais de hidrotratamento.....	22
Figura 2.16: Torre retificadora (esquerda) e forno de carga (direita).....	23
Figura 2.17: Enxofre sólido produzido nas unidades de recuperação – UREs.....	24
Figura 2.18: Compressores de uma unidade de HDT.....	25
Figura 2.19: Imagem de microscopia de varredura por tunelamento, mostrando as nanoestruturas de Co-Mo-S (TOPSØE, 2007).	28
Figura 2.20: Degradação do DMDS e reações de sulfetação dos óxidos de níquel e molibdênio.	30
Figura 2.21: modelo de envenenamento por enxofre na reação de hidrogenação do etileno (BARTHOLOMEW, 2001).	33
Figura 2.22: sinterização da fase metálica, com a formação de cristalitos e a redução da dispersão do metal, portanto reduzindo a atividade (BARTHOLOMEW, 2001). .	34
Figura 2.23: deposição de coque em catalisadores (BARTHOLOMEW, 2001). A figura mostra tanto o recobrimento de sítios ativos quanto o bloqueio dos poros.....	35
Figura 2.24: A curva S típica, temperatura de reação ao longo do tempo de campanha.	36
Figura 2.25: Modelos de deposição de coque (MENON, 1990). Modelo 1: bloqueio dos poros e Modelo 2: deposição uniforme.	37
Figura 2.26: Representação do modelo proposto por RICHARDSON <i>et al.</i> (1996) de deposição de coque sobre catalisadores de HDT.....	38

Figura 2.27: Representação do mecanismo de formação de coque térmico através de radicais livres (FURIMSKY e MASSOTH, 1999).....	39
Figura 2.28: Reações de formação de coque com a participação de carbocátions (MAGNOUX <i>et al.</i> , 2006).....	39
Figura 2.29: Espectros de ¹³ CNMR do carbono depositado (adaptado de TAILLEUR, 2008).....	41
Figura 2.30: Resultados dos ensaios de TPD de piridina, mostrando a perda de acidez do catalisador após a desativação (adaptado de TAILLEUR, 2008).....	42
Figura 3.1: Procedimento utilizado para elaboração do modelo proposto a partir de trabalhos da literatura.	47
Figura 3.2: Procedimento para coleta dos dados das plantas industriais.....	48
Figura 3.3: Procedimento para estimativa dos parâmetros do modelo.....	49
Figura 3.4: Resumo das etapas do trabalho.	50
Figura 4.1: Representação de um reator de hidrotratamento.....	51
Figura 4.2: Perfis de escoamento. A figura à direita representa o perfil utilizado neste trabalho, considerando perfeita distribuição de líquido.....	53
Figura 4.3: Representação do sistema reacional conforme descrito por suas condições de contorno.....	62
Figura 4.4: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – da temperatura de saída do primeiro reator no início da campanha, variando-se $k_{0,COQ}$ e $E_{A,COQ}$	75
Figura 4.5: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – do enxofre no produto após 3 anos, variando-se $k_{0,COQ}$ e $E_{A,COQ}$	75
Figura 4.6: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – da temperatura de saída do segundo reator após 3 anos, variando-se $k_{0,COQ}$ e $E_{A,COQ}$	76
Figura 4.7: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – da temperatura de saída do primeiro reator no início da campanha, variando-se $k_{0,COQ}$ e a	76
Figura 4.8: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – do enxofre no produto após 3 anos, variando-se $k_{0,COQ}$ e a	77

Figura 4.9: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – da temperatura de saída do segundo reator após 3 anos, variando-se k_{0,CO_2} e a	77
Figura 5.1: Composição média da carga durante a primeira campanha da U-01.....	87
Figura 5.2: Teor de enxofre médio na carga e faixas de variação ao longo da primeira campanha da U-01.....	87
Figura 5.3: Teor de enxofre médio no produto e faixas de variação ao longo da primeira campanha da U-01.....	88
Figura 5.4: Temperatura da carga e faixa de variação ao longo da primeira campanha da U-01.....	89
Figura 5.5: Temperatura do produto e faixa de variação ao longo da primeira campanha da U-01.....	90
Figura 5.6: Composição média da carga durante a segunda campanha da U-01.....	91
Figura 5.7: Teor de enxofre médio na carga e faixas de variação ao longo da segunda campanha da U-01.....	92
Figura 5.8: Teor de enxofre médio no produto e faixas de variação ao longo da segunda campanha da U-01.....	92
Figura 5.9: Temperatura da carga e faixa de variação ao longo da segunda campanha da U-01.....	93
Figura 5.10: Temperatura do produto e faixa de variação ao longo da segunda campanha da U-01.....	93
Figura 5.11: Composição média da carga da U-02 da Refinaria B nos meses estudados.....	95
Figura 5.12: Teor de enxofre na carga e faixa de variação ao longo da última campanha completa da U-02.....	95
Figura 5.13: Teor de enxofre no produto e faixa de variação ao longo da última campanha completa da U-02.....	96
Figura 5.14: Temperatura da carga e faixa de variação ao longo da última campanha completa da U-02.....	96

Figura 5.15: Temperatura do produto e faixa de variação ao longo da última campanha completa da U-02.....	97
Figura 5.16: Teores de enxofre na carga e no produto na 1ª campanha da U-01. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.....	100
Figura 5.17: Temperaturas de entrada e saída dos reatores na 1ª campanha da U-01. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.	101
Figura 5.18: Perfis de temperatura no interior do reator em diferentes instantes da 1ª campanha da U-01. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.	102
Figura 5.19: Teores de enxofre na carga e no produto na 2ª campanha da U-01. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.....	104
Figura 5.20: Temperaturas de entrada e saída dos reatores na 2ª campanha da U-01. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.	105
Figura 5.21: Perfis de temperatura no interior do reator em diferentes instantes da 2ª campanha da U-01. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.	106
Figura 5.22: Teores de enxofre na carga e no produto da U-02. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.	109
Figura 5.23: Temperaturas de entrada e saída dos reatores da U-02. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.	110
Figura 5.24: Teor de enxofre na carga e no produto sem compensação da desativação.	113
Figura 5.25: Temperatura da carga e do produto sem compensação de desativação... ..	114
Figura 5.26: Perfil de concentração de enxofre ao longo dos reatores sem compensação da desativação.....	114
Figura 5.27: Teor de enxofre na carga e no produto, constantes ao longo da campanha simulada da unidade U-01.	115
Figura 5.28: Temperatura da carga e do produto ao longo da campanha simulada da U-01.....	116
Figura 5.29: Perfis de temperatura ao longo do sistema reacional.....	117
Figura 5.30: Concentração de hidrogênio na fase líquida.	117

Figura 5.31: Percentual em massa de coque no catalisador.	118
Figura 5.32: Atividade catalítica ao longo do reator, prevista a partir do percentual de coque no catalisador segundo o modelo de YAMAMOTO <i>et al.</i> (1988).....	i
Figura 5.33: Variação da concentração do enxofre ao longo do percurso nos reatores.	120
Figura 5.34: Comparação entre os resultados do modelo de desativação proposto neste trabalho – linha contínua – e por DE JONG (1994) – pontos discretos.	122
Figura 5.35: Projeção da continuação da 2ª campanha da U-01 considerando 50% de gásóleo de coque na carga e 50 ppm de enxofre no produto.	123
Figura 5.36: Projeção das temperaturas da 2ª campanha da U-01 considerando 50% de gásóleo de coque na carga e 50 ppm de enxofre no produto.	124
Figura 5.37: Temperaturas de entrada e saída obtidas com carga reduzida para 4.000 m ³ /d a partir do 21º mês.....	126
Figura 5.38: Comparação entre as simulações do restante da campanha da U-01 com diferentes vazões de carga.	127
Figura 5.39: Temperaturas de entrada e saída obtidas com o teor de gásóleo de coque na carga reduzido para 40% a partir do 21º mês.	128
Figura 5.40: Comparação entre as simulações do restante da campanha da U-01 com diferentes teores de gásóleo de coque (GOK).	129
Figura 5.41: Temperaturas de entrada e saída obtidas com o teor de enxofre no produto mantido em 100 ppm a partir do 21º mês.	130
Figura 5.42: Comparação entre as simulações do restante da campanha da U-01 com diferentes especificações de enxofre na saída.	131
Figura 5.43: Resultados considerando a carga com 40% Gásóleo de Coque e 10% LCO, com 50 ppm de enxofre no produto.....	134
Figura 5.44: Temperatura de saída do 2º reator considerando o caso base com 10% de LCO e o caso alternativo com 4% de LCO na carga.	135
Figura 5.45: Temperatura de saída do 2º reator considerando o caso base com 50 ppm e o caso alternativo com 115 ppm de enxofre no produto.	136

Figura 5.46: Resultado obtido com uma campanha de 48 meses com parada para troca do catalisador, em comparação com a campanha original limitada em 30 meses.¹³⁷

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Diferentes processos de hidrorrefino.....	11
Tabela 2.2: percentual em volume de aromáticos em diferentes frações de médios (COOPER e DONNIS, 1995).....	19
Tabela 2.3: Características gerais dos catalisadores utilizados nas refinarias brasileiras para o tratamento de diesel.	31
Tabela 2.4: Características de combustão do LCO hidrotratado com o catalisador em diferentes graus de atividade (TAILLEUR, 2008).....	43
Tabela 4.1: Propriedades e parâmetros utilizados na análise dos fenômenos físicos.....	54
Tabela 4.2: Composição típica das correntes envolvidas.....	57
Tabela 4.3: Representação do conjunto de parâmetros utilizados na elaboração da matriz X	74
Tabela 4.4: Representação da matriz de resultados (y).	74
Tabela 4.6: Parâmetros de desativação ajustados.....	79
Tabela 4.7: Representação do conjunto de parâmetros cinéticos utilizados na elaboração da matriz X	80
Tabela 4.8: Representação da matriz de resultados (y) com o catalisador virgem.....	80
Tabela 4.9: Parâmetros cinéticos ajustados.	80
Tabela 4.10: Parâmetros cinéticos ajustados.	81
Tabela 4.11: Representação do conjunto de parâmetros de desativação utilizados na elaboração da matriz X para o modelo de DE JONG (1994).....	81
Tabela 4.12: Coeficientes de correlação entre as superfícies de resposta do modelo empírico e do modelo rigoroso para os parâmetros de desativação de DE JONG (1994).	82
Tabela 4.13: Parâmetros de desativação do modelo de DE JONG (1994) ajustados.....	82
Tabela 5.1: Algumas características da unidade U-01.	84
Tabela 5.2: Características do catalisador utilizado.	85

Tabela 5.3: Algumas características da unidade U-02.	94
Tabela 5.4: Características do catalisador utilizado na U-02.	94
Tabela 5.5: Características da U-01.....	98
Tabela 5.6: Condições operacionais alimentadas ao modelo para a primeira campanha da U-01.	98
Tabela 5.7: Propriedades da carga, consideradas constantes durante a campanha.....	98
Tabela 5.8: Parâmetros cinéticos utilizados.	99
Tabela 5.9: Condições operacionais alimentadas ao modelo para a segunda campanha da U-01.	103
Tabela 5.10: Características da U-02.....	107
Tabela 5.11: Condições operacionais alimentadas ao modelo para a U-02.	107
Tabela 5.12: Propriedades da carga, consideradas constantes durante a campanha.....	107
Tabela 5.13: Parâmetros cinéticos utilizados.	108
Tabela 5.14: Características da U-01.....	111
Tabela 5.15: Condições operacionais alimentadas ao modelo.	111
Tabela 5.16: Propriedades da carga, consideradas constantes durante a campanha.....	112
Tabela 5.17: Parâmetros cinéticos utilizados.	112
Tabela 5.18: Composição da carga.....	112
Tabela 5.19: Comparação entre os teores de coque previstos pelo modelo e os dados obtidos por PACHECO <i>et al.</i> (2011).....	119
Tabela 5.20: Parâmetros de desativação utilizados.	121
Tabela 5.21: Composição da carga a partir do 21º mês.....	123
Tabela 5.22: Composição da carga a partir do 21º mês.....	127
Tabela 5.23: Condições operacionais alimentadas ao modelo.	132
Tabela 5.24: Propriedades da carga, consideradas constantes durante a campanha.....	132
Tabela 5.25: Parâmetros cinéticos utilizados.	133
Tabela 5.26: Características da carga.	133

Tabela A-1: Teor de enxofre na carga da U-01, primeira campanha.	147
Tabela A-2: Teor de enxofre no produto da U-01, primeira campanha.	148
Tabela A-3: Temperatura de entrada dos reatores da U-01, primeira campanha.	149
Tabela A-4: Temperatura de saída dos reatores da U-01, primeira campanha.....	150
Tabela A-5: Teor de enxofre na carga da U-01, segunda campanha.....	151
Tabela A-6: Teor de enxofre no produto da U-01, segunda campanha.....	152
Tabela A-7: Temperatura de entrada dos reatores da U-01, segunda campanha.	152
Tabela A-8: Temperatura de saída dos reatores da U-01, segunda campanha.....	153
Tabela A-9: Teor de enxofre na carga da U-02.	154
Tabela A-10: Teor de enxofre no produto da U-02.	154
Tabela A-11: Temperatura de entrada dos reatores da U-02.....	155
Tabela A-12: Temperatura de saída dos reatores da U-02.	156

SIMBOLOGIA

a	Parâmetro do modelo de YAMAMOTO <i>et al.</i> (1988)
$A(t)$	Atividade catalítica
a_L	Área interfacial gás-líquido
a_S	Superfície do catalisador
b	Parâmetro do modelo de YAMAMOTO <i>et al.</i> (1988)
C_i^L	Concentração molar do componente i na fase líquida
C_i^S	Concentração molar do componente i na superfície do catalisador
C_P	Capacidade calorífica da fase mista (líquido e gás)
D	Diâmetro das partículas do catalisador
d_{60}	Densidade do líquido a 60°F
D_{eff}	Difusividade mássica efetiva
D_i^L	Difusividade molecular do soluto i no líquido
$E_{A,j}$	Energia de ativação da reação j
G^L	Fluxo de massa da fase líquida
H_i	Coefficiente de Henry do componente i
$\%K$	Percentual mássico de coque no catalisador
$\%K_{MAX}$	Percentual mássico de coque máximo no catalisador
k	Condutividade térmica do líquido
$k_{0,j}$	Constante pré-exponencial para a reação j
K_{ADS}	Constante de equilíbrio de adsorção dos precursores de coque na superfície do catalisador
k_C	Constante cinética de coqueamento catalítico
K_{H2S}	Constante de equilíbrio de adsorção do H ₂ S na superfície do catalisador
k_j	Constante cinética da reação j
k_i^L	Coefficiente de transferência de massa entre as fases gasosa e líquida
k_i^S	Coefficiente de transferência de massa entre a fase líquida e a superfície
k_T	Constante cinética de coqueamento térmico
M^L	Massa molar do líquido
n	Ordem da reação de HDS

P	Pressão absoluta
Pe	Número de Peclet
p_i^G	Pressão parcial do componente i na fase gasosa
Pr	Número de Prandtl
R	Constante universal dos gases
$R_{C/H}$	Relação molar carbono-hidrogênio
$r_{CO_2,C}$	Taxa de reação de coqueamento catalítico
$r_{CO_2,T}$	Taxa de reação de coqueamento térmico
Re	Número de Reynolds
r_j	Taxa de reação j
Sc	Número de Schmidt
T	Temperatura
t	Tempo de campanha
$T_{50\%}$	Temperatura na qual 50% da amostra se encontra vaporizada, segundo o ensaio ASTM D-86
u^G	Velocidade da fase gasosa
u^L	Velocidade da fase líquida
J_C	Volume molar crítico do soluto gasoso
J_i	Volume molar do soluto gasoso
J^L	Volume molar do líquido
J_M	Volume molar dos gases na condição padrão
W_i	Fração mássica do componente i na carga
X	Matriz dos parâmetros
y	Matriz dos resultados
z	Dimensão espacial

LETRAS GREGAS

α_1	Constante da equação para cálculo do coeficiente de transferência da massa gás-líquido
α_2	Constante da equação para cálculo do coeficiente de transferência da massa gás-líquido

ΔH_j	Entalpia molar da reação j
$\Delta \rho_P$	Influência da pressão na massa específica do líquido
$\Delta \rho_T$	Influência da temperatura na massa específica do líquido
ε	Porosidade do leito
λ_i	Coefficiente de solubilidade do componente i no líquido
μ	Viscosidade da fase mista, composta pelas fases líquida e gasosa
μ^L	Viscosidade do líquido
ν_{ij}	Coefficiente estequiométrico do componente i na reação j
ρ	Massa específica da fase mista, composta pelas fases líquida e gasosa
ρ_0	Massa específica do líquido a 60°F e 1 atm
ρ_{20}	Massa específica do líquido a 20°C e 1 atm
ρ^G	Massa específica do gás nas condições de operação
ρ^L	Massa específica do líquido nas condições de operação

1. INTRODUÇÃO

O principal desafio atual do refino de petróleo no Brasil é a adequação do 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.

Desenvolvido para a remoção de impurezas de qualquer fração do petróleo, o hidrotratamento tem enorme 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 SOx, compostos principalmente de SO₂ e SO₃ – foi o grande motivador da evolução das especificações de qualidade dos combustíveis automotivos (BONFÁ, 2011).

Face à grande utilização do óleo diesel em suas matrizes energéticas, 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 de 49 para o índice de cetano, parâmetro indicador da qualidade da combustão, que por sua vez influi na emissão de óxidos de nitrogênio (NOx) 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.

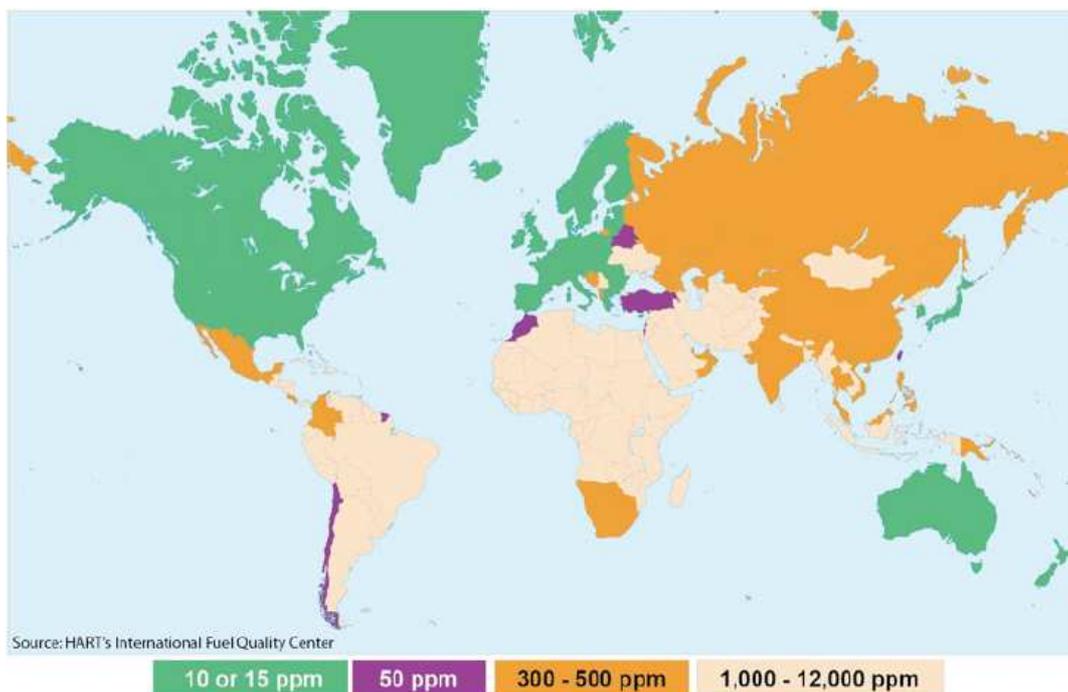


Figura 1.1: Limites máximos para o diesel automotivo em 2010 (IFQC, 2010).

A Figura 1.1 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, em até 1.800 ppm de enxofre, combustível destinado para uso em rodovias e fora das regiões metropolitanas.

A criação do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – em 1981 e do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE – iniciou o ciclo de redução do teor de enxofre nos combustíveis automotivos.

Conforme pode ser observado na Figura 1.2, somente a partir da década de 1990 foi iniciada a fase de redução do teor de enxofre no óleo diesel. Atualmente, três tipos de diesel são comercializados para abastecimento de veículos automotores:

- Diesel S1800, com até 1.800 ppm de enxofre, para comercialização fora dos centros urbanos.
- Diesel S500, com até 500 ppm de enxofre, para comercialização nos postos dos centros urbanos
- Diesel S50, com até 50 ppm de enxofre, para utilização nas grandes regiões metropolitanas do país.

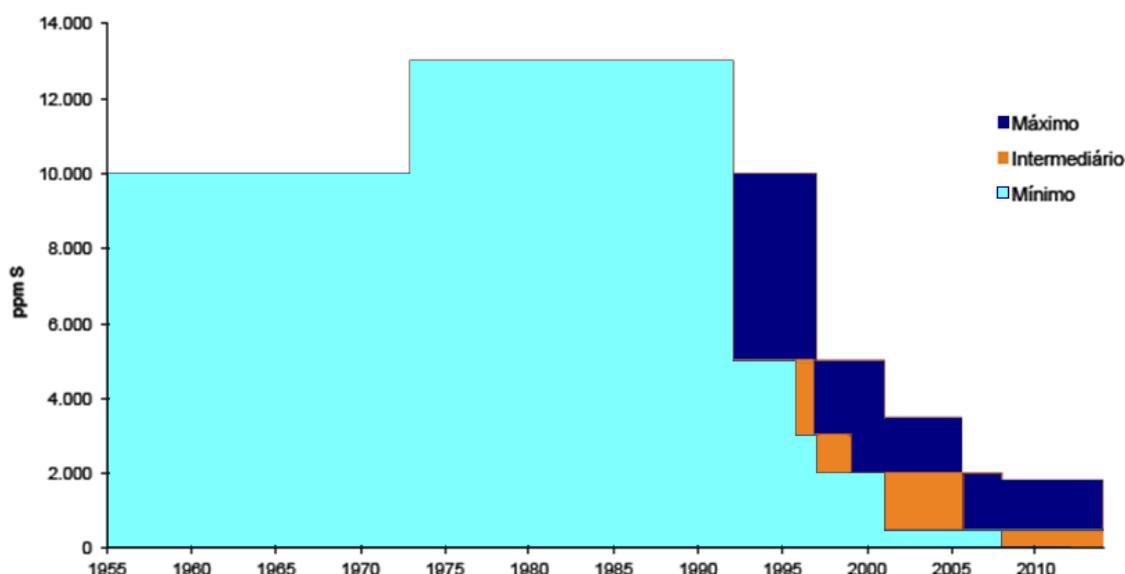


Figura 1.2: Evolução da especificação do teor de enxofre no óleo diesel automotivo no Brasil (BONFÁ, 2011).

A partir de 2013, será 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 hidrotreatamento, que exigirão catalisadores de elevada atividade e condições operacionais bastante severas.

Com extensa área territorial e predominância do modal rodoviário de transporte, o Brasil possui um perfil de consumo de combustíveis bastante definido: demanda relativamente baixa por gasolina e elevada demanda por óleo diesel. Considerando que a relação entre a demanda total de combustíveis e a capacidade de refino instalada se encontra atualmente equilibrada (BONFÁ, 2011), é natural que haja no Brasil a

tendência de importação de óleo diesel e de exportação de gasolina, como ocorre nos países da Europa ocidental.

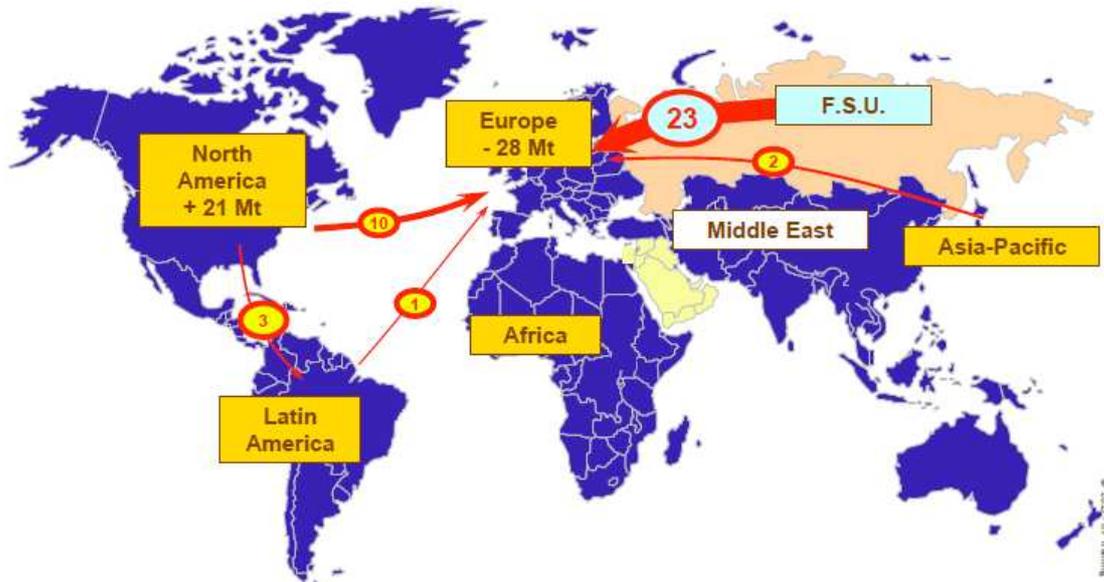


Figura 1.3: Fluxos de comercialização de óleo diesel no ano de 2008, em milhões de toneladas por ano (IFP, 2011).

A Figura 1.3 apresenta os fluxos de comercialização de óleo diesel entre as diversas regiões do mundo, mostrando o déficit existente na América do Sul, o excedente do produto na América do Norte e o enorme déficit do mercado europeu, grande consumidor do óleo diesel devido ao perfil da sua malha de transporte.

Conforme pode ser verificado pela Figura 1.4, a demanda por derivados de petróleo está concentrada nas frações leves e médias, principalmente gasolina e diesel. Os rendimentos da grande maioria dos petróleos comercializados, no entanto, não é compatível com este perfil, sendo necessário adotar estratégias para adequação da produção através da conversão de frações pesadas em derivados leves e médios.

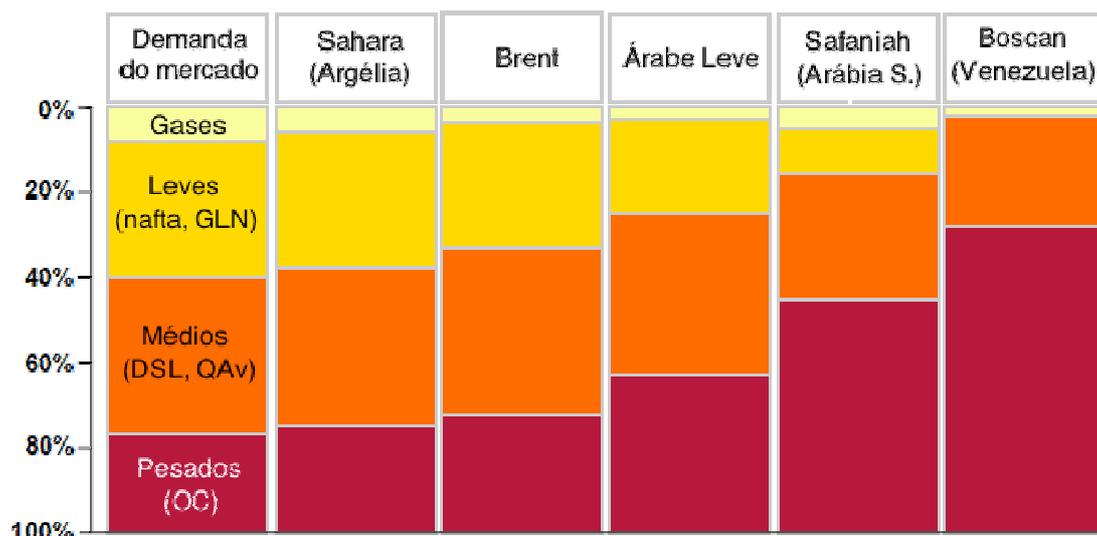


Figura 1.4: Comparação da demanda mundial por derivados com o perfil de rendimentos de diferentes petróleos (adaptado de IFP, 2011).

A evolução do mercado brasileiro de derivados é apresentada na Figura 1.5, na qual se verifica uma tendência ainda mais acentuada de predominância do óleo diesel na demanda de combustíveis.

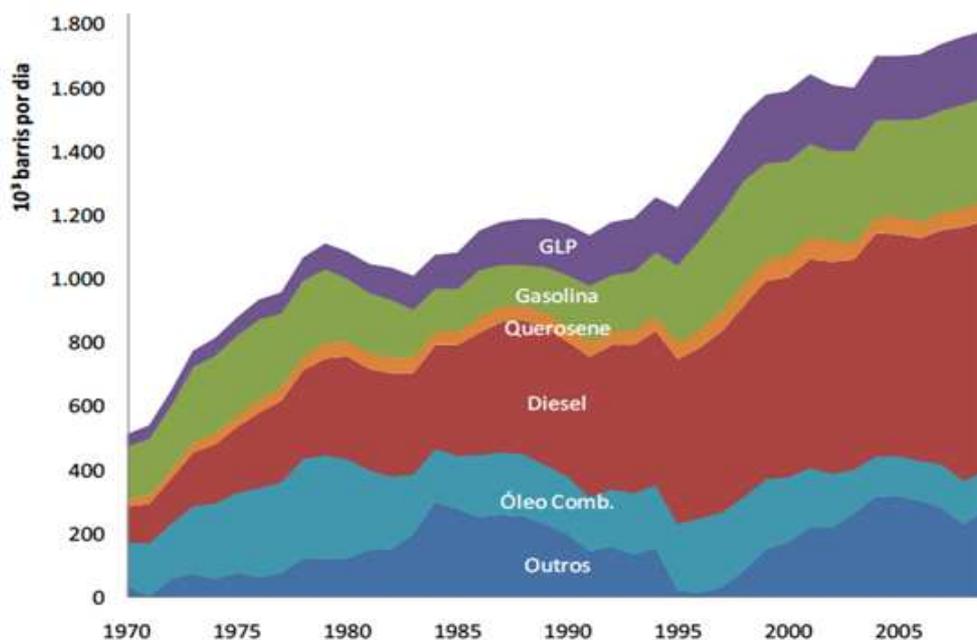


Figura 1.5: Evolução da demanda pelos derivados de petróleo no Brasil (BONFÁ, 2011), com claro destaque para o aumento do óleo diesel.

Considerando que os petróleos processados no Brasil possuem, em média, rendimentos similares ao petróleo Safaniah (ver Figura 1.4), fica evidente a necessidade de adequar o perfil de produção das refinarias à demanda do mercado através de processos de conversão.

Após o primeiro processamento nas unidades de destilação, o excesso de rendimento de frações pesadas requer o processamento nas chamadas unidades de conversão, responsáveis por quebrar as moléculas mais longas em hidrocarbonetos de cadeias menores, aumentando assim o rendimento global de derivados leves e médios.

As principais unidades de conversão existentes nas refinarias brasileiras são o Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e o Coqueamento Retardado, Figura 1.6. O FCC 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*). Já o Coqueamento Retardado objetiva converter o resíduo de vácuo em correntes da mesma faixa de destilação do diesel, os chamados gasóleos de Coque.

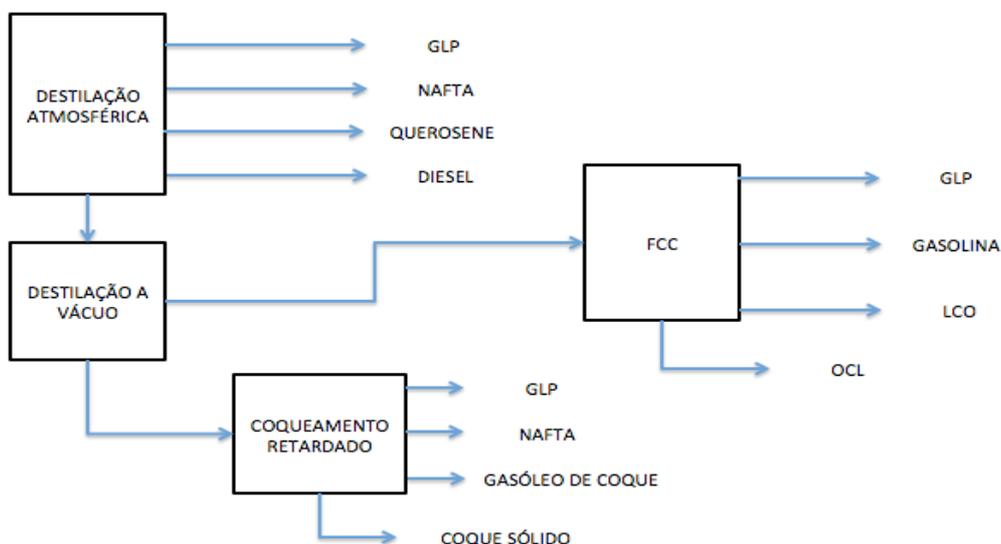


Figura 1.6: Esquema simplificado de uma refinaria de petróleo mostrando as unidades de destilação e de conversão (FCC e Coqueamento Retardado).

Tanto o LCO quanto os gasóleos de Coque contêm elevados teores de compostos instáveis, como olefinas e aromáticos, que sofreriam elevada degradação caso fossem armazenadas nos tanques de produto final. Além disso, possuem baixa qualidade de combustão, não sendo adequados para uso diretamente nos motores automotivos. Por isto, o interesse em incorporar estas correntes na mistura que compõe o óleo diesel requer o seu processamento em unidades de hidrotratamento (HDT).

O hidrotratamento 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.

A desativação do catalisador ao longo do tempo de campanha é inerente ao processo de hidrotratamento e pode ocorrer por vários diferentes mecanismos, os quais podem ser classificados em três grandes grupos:

- Envenenamento por adsorção intensa nos sítios ativos.
- Degradação térmica (sinterização), química (alteração dos sítios ativos) ou mecânica (atrito, esmagamento).
- Deposição ou recobrimento por coque ou metais, levando à perda da superfície ativa ou bloqueio de poros do catalisador.

A perda da atividade catalítica faz com que, ao longo do tempo, temperaturas cada vez mais altas tenham que ser utilizadas para que o mesmo nível de conversão seja atingido, conforme pode ser observado na Figura 1.7, que mostra dados coletados de uma planta existente de hidrotratamento ao longo de uma campanha completa.

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 das temperaturas de reação – portanto da atividade catalítica – ao longo do tempo constitui atividade fundamental para garantir a correta utilização da unidade durante todo o tempo programado.

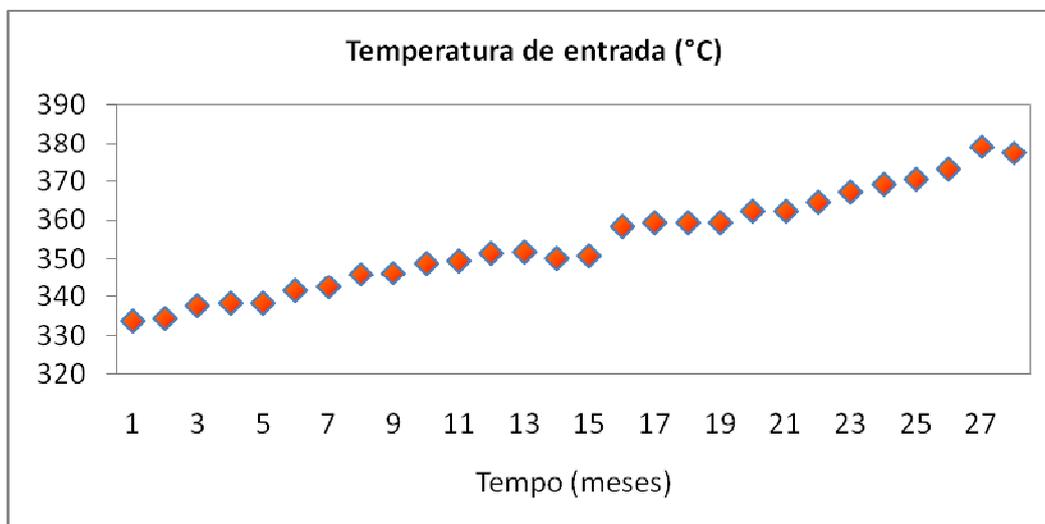


Figura 1.7: Evolução da temperatura de entrada de um reator de HDT (dados coletados de planta industrial).

O recobrimento da superfície do catalisador por coque é a principal causa da desativação de catalisadores de hidrotratamento de destilados médios, como o diesel (PACHECO *et al.*, 2011). Diversos autores, entre eles WEISSMANN e EDWARDS (1996), BACAUD *et al.* (2005) e YAMAMOTO *et al.* (1988) apontam e demonstram a correlação existente entre a atividade catalítica e o percentual de coque depositado no catalisador no hidrotratamento de frações de petróleo, atribuindo ao coqueamento a principal causa da perda de atividade. Os autores apontam também a grande dependência da composição da carga no coqueamento do catalisador.

Apesar da sua importância no processo e do conhecimento existente, nas refinarias de petróleo a análise do fenômeno de desativação geralmente se dá simplesmente através do acompanhamento da evolução das temperaturas normalizadas de reação. Por diversas razões, esta análise constitui uma ferramenta extremamente limitada, que fornece poucas e – caso haja variações importantes na composição da carga – incorretas informações à equipe de engenharia. Na prática, não são utilizadas

ferramentas que permitam análises e simulações da atividade catalítica de forma a facilitar a otimização da unidade

Neste sentido, o presente trabalho apresenta uma ferramenta capaz de simular a operação de uma unidade de hidrotratamento de diesel e de prever o comportamento da atividade catalítica ao longo do tempo. O modelo proposto foi elaborado a partir de um modelo fenomenológico conhecido e bastante utilizado por outros autores (KORSTEN e HOFFMANN, 1996), o qual desprezava a desativação catalítica.

Em seu trabalho sobre a desativação acelerada de catalisadores de HDT em plantas piloto, PACHECO (2008) demonstrou que o coqueamento dos precursores controla a desativação catalítica. O autor também demonstra, através de seus resultados, que todas as reações envolvidas sofrem de forma uniforme com a perda de atividade, indicando que esta se dá principalmente pelo recobrimento do acesso aos sítios ativos, e não pela alteração de suas características.

Baseado nestas conclusões, um modelo de desativação catalítica de lei de potencia foi considerado e ajustado a partir de dados obtidos durante uma campanha completa de uma planta industrial de hidrotratamento de diesel. Conforme será demonstrado ao longo deste trabalho, o modelo resultante foi capaz de reproduzir satisfatoriamente os dados utilizados e também os obtidos em outra campanha da mesma planta e de outra planta pertencente a uma segunda refinaria.

Este trabalho está estruturado de forma a apresentar o problema da desativação no HDT e então a solução proposta para seu acompanhamento e simulação. Primeiramente, no Capítulo 2, será apresentada uma Revisão Bibliográfica, na qual será descrito o processo de hidrotratamento, o catalisador utilizado e o fenômeno de desativação, citando suas principais causas e consequências.

O Capítulo 3 é dedicado a apresentar a metodologia de coleta dos dados industriais, de elaboração do modelo e de estimativa dos parâmetros. A modelagem matemática é descrita no Capítulo 4, no qual também são apresentadas as estimativas dos parâmetros. Os resultados obtidos com a utilização do modelo são descritos no Capítulo 5, finalizando com as conclusões e sugestões no Capítulo 6.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO

O hidrotratamento (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 ilustrado no esquema da Figura 2.1, 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.

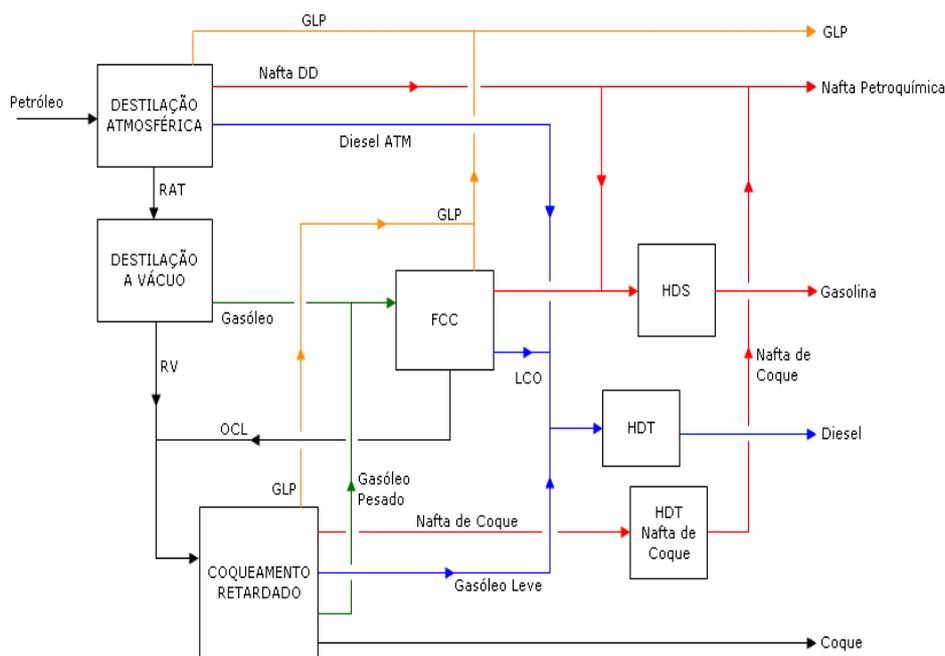


Figura 2.1: Importância do hidrotratamento no refino de petróleo.

Usualmente, o objetivo do processo é remover impurezas como enxofre e nitrogênio de combustíveis como diesel e gasolina, visando reduzir as emissões veiculares. Com as futuras especificações brasileiras – e já vigentes nos EUA e Europa

– de teor de enxofre nos combustíveis, praticamente todas as correntes formadoras de combustíveis líquidos passarão por algum processo de hidrotratamento para que se tornem adequadas à formulação do produto final.

Com origem na Europa no período anterior à Segunda Guerra Mundial, o HDT foi desenvolvido originalmente para tratamento dos produtos da gaseificação do carvão. Com a construção das primeiras unidades de reforma catalítica para produção de gasolina, no final de década de 1940, houve um aumento na oferta de hidrogênio, viabilizando o investimento em unidades de hidrorrefino e em pesquisa para desenvolvimento do processo.

Dependendo da severidade empregada no sistema reacional, podem existir diversos tipos de processos de hidrorrefino, desde o hidrotratamento até o hidrocrackeamento, processo que ocorre em condições de temperatura e pressão bastante elevadas e que visa obter um produto de faixa de destilação mais leve do que a sua carga.

Tabela 2.1: Diferentes processos de hidrorrefino (adaptado de SILVA, 2007).

Carga	Objetivo	Faixa de Destilação (°C)	Pressão (kgf/cm ² g)	Temperatura de reação (°C)	Relação H ₂ /Carga (Nm ³ /m ³)
Nafta de FCC	HDS	90 - 220	20 - 30	250 - 320	200 - 300
Nafta de Coque	HDT	60 - 200	30 - 40	250 - 390	300 - 500
Querosene	HDT	150 - 250	30 - 40	280 - 310	200 - 300
Diesel de destilação	HDS	200 - 380	40 - 60	310 - 360	300 - 400
Diesel instável	HDT	200 - 380	40 - 80	310 - 390	300 - 500
Gasóleo de vácuo	HCC	390 - 590	150 - 200	400 - 450	600 - 800

2.1.1. REAÇÕES DE HDT

Simultaneamente, milhares de reações ocorrem em uma unidade industrial de HDT, 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).

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

- 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 acima, 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. Já as demais reações exigem maiores severidades para obter um mesmo grau de conversão, conforme ilustrado pela Figura 2.2.

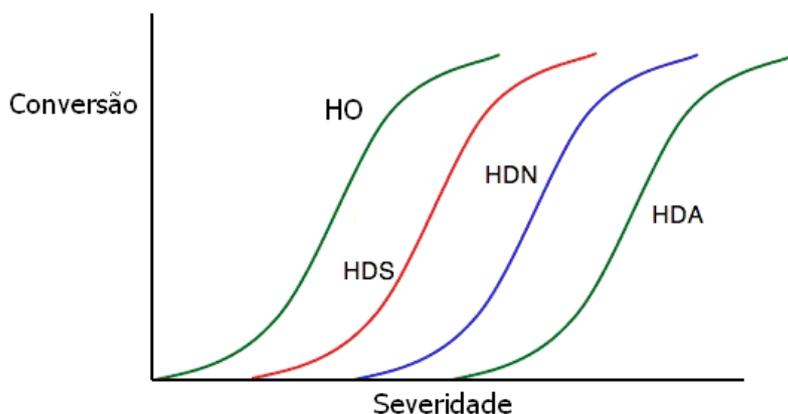


Figura 2.2: Conversão das reações em função da severidade do processo.

2.1.1.1. 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.

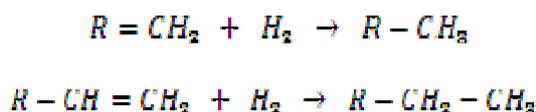


Figura 2.3: Reações de hidrogenação de olefinas.

As reações de hidrogenação de olefinas e diolefinas são altamente exotérmicas (SCHWEITZER *et al.* 2010). Caso o teor destes 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.

O controle da temperatura dos leitos catalíticos geralmente é realizado através do *quench*, injeção controlada de hidrogênio frio (60-80°C) entre os leitos catalíticos. O *quench* também pode ser realizado com correntes líquidas inertes como, por exemplo, o produto tratado, embora esta opção não seja comum nos HDTs de diesel. Geralmente a vazão de *quench* é definida através do controle em cascata da temperatura do leito imediatamente abaixo, conforme mostrado na Figura 2.4.

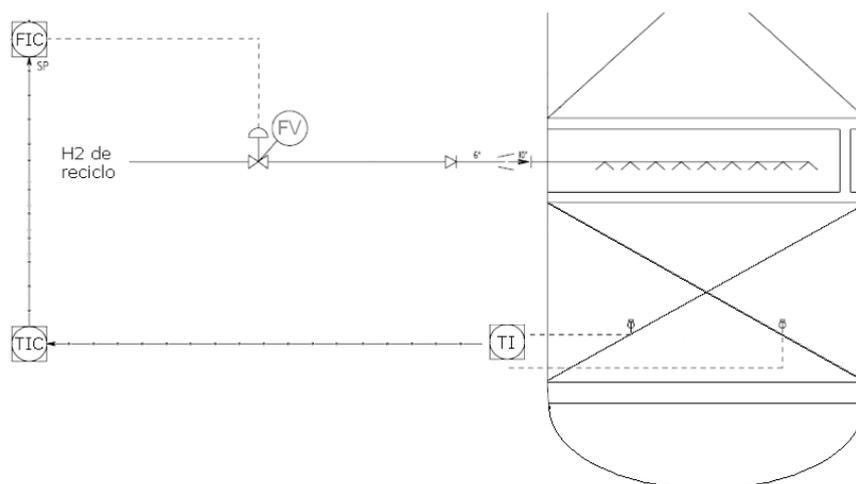


Figura 2.4: Injeção de hidrogênio entre leitos catalíticos (*quench*) como controle de temperatura do leito imediatamente abaixo.

A conversão de olefinas e diolefinas geralmente é total nos processos de HDT de diesel, porém sua importância é grande devido à elevada exotermicidade da reação.

2.1.1.2. 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.



Figura 2.5: Reação de hidrodessulfurização de mercaptanas.

Diferentes famílias de compostos organo-sulfurados terão conversões diferentes, sendo que, de maneira geral, quanto mais substituídos forem os átomos de carbono que se ligam ao enxofre, mais difícil se torna a sua remoção (SILVA, 2007). Nas mercaptanas, por exemplo, o enxofre geralmente está ligado ao primeiro carbono da

cadeia (Figura 2.5), levando a uma fácil remoção e a uma conversão muito próxima de 100% nas unidades de HDT. Considerando as frações de petróleo da faixa do óleo diesel, no entanto, os compostos baseados no anel tiofênico são os sulfurados presentes em maior quantidade, Figura 2.6. No dibenzotiofeno (DBT), por exemplo, os carbonos ligados ao heteroátomo são altamente substituídos, dificultando a adsorção nos sítios ativos e comprometendo o acesso do hidrogênio ao átomo de enxofre, geralmente levando a baixas conversões.

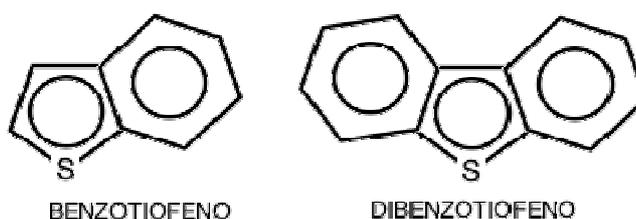


Figura 2.6: Principais famílias de compostos tiofênicos envolvidas no HDT (adaptado de SILVA, 2007).

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 2.7. Existem divergências na literatura sobre o mecanismo, sendo que alguns autores (GIRGIS e GATES, 1996) 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.

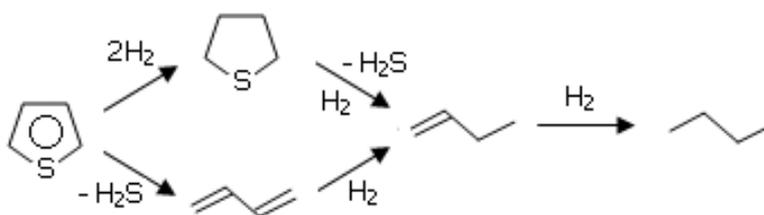


Figura 2.7: mecanismos de HDS do tiofeno.

Segundo TOPSØE *et al.* (1996), caso a adsorção ocorra através da 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. KOGAN e ISAGULIANTS (2008) apresentam uma descrição do mecanismo de dessulfurização do tiofeno, Figura 2.8, no qual fica clara a interação do hidrogênio com o grupamento SH presente no sítio ativo do catalisador.

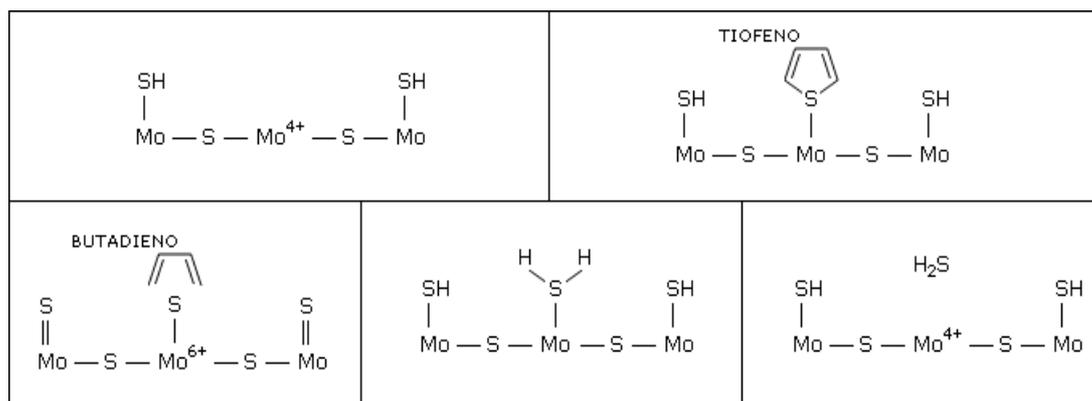


Figura 2.8: Mecanismo da reação de HDS do tiofeno em sítios de MoS, com adsorção se dando através do átomo de enxofre.

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.

2.1.1.3. HIDRODESNIROGENAÇÃO (HDN)

A remoção dos compostos nitrogenados é de elevado interesse principalmente no tratamento do querosene, já 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.

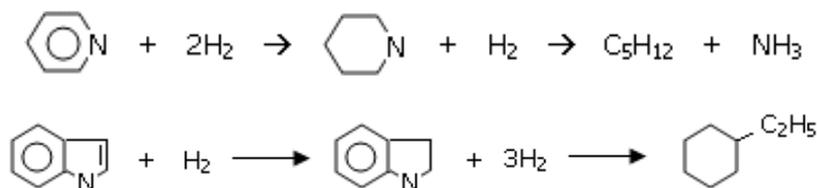


Figura 2.9: Reações de hidrodesnitrogenação (HDN).

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, Figura 2.9, 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.

2.1.1.4. 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 2.10, 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).

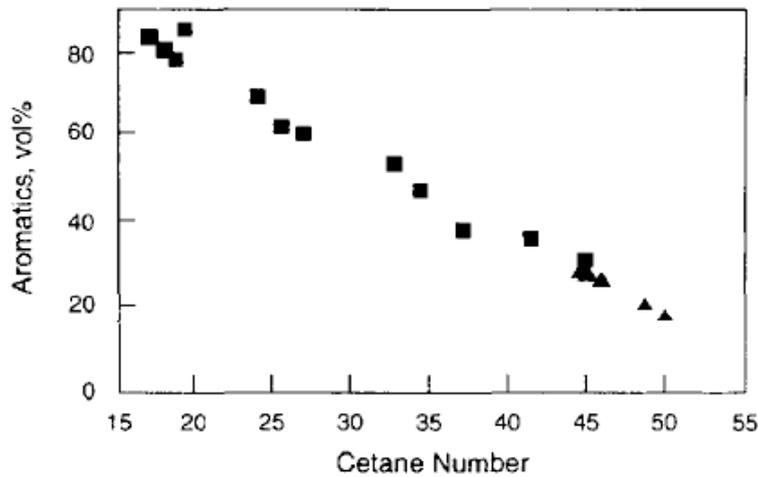


Figura 2.10: Relação entre o teor de aromáticos e o número de cetano do diesel (COOPER e DONNIS, 1995).

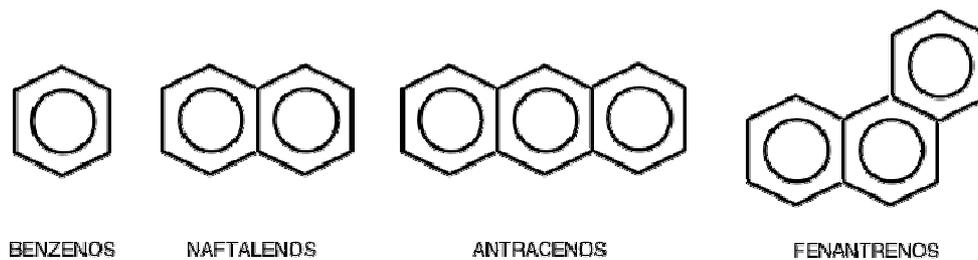


Figura 2.11: Famílias de hidrocarbonetos aromáticos presentes nos derivados da faixa de destilação do diesel (adaptado de SILVA, 2007).

Exotérmicas e reversíveis, as reações de HDA, Figura 2.12, têm seu equilíbrio dependente da temperatura e da pressão parcial de H_2 . De maneira geral, quanto mais elevada a pressão parcial de H_2 , 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.

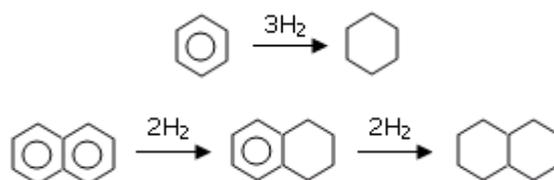


Figura 2.12: reações de hidrogenação de aromáticos (HDA).

Em sua revisão sobre as reações de saturação de aromáticos, COOPER e DONNIS (1995) mostram a distribuição de mono, di e triaromáticos em frações de destilados médios. Conforme os dados da Tabela 2.2, verifica-se grande predominância de compostos aromáticos nas correntes provenientes de processos de craqueamento, como o gásóleo de coque e o LCO.

Tabela 2.2: percentual em volume de aromáticos em diferentes frações de médios (COOPER e DONNIS, 1995).

Família de Aromáticos	Querosene	Diesel Leve	Diesel Pesado	Gasóleo de coque	LCO
Mono	15,7%	16,5%	22,5%	16,3%	8,2%
Di	1,7%	7%	8,5%	16,4%	69,8%
Tri	0,1%	0,1%	0,7%	8,0%	4,0%
Total	17,5%	23,6%	31,7%	40,7%	82,0%

2.1.1.5. 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 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).

2.1.1.6. HIDRODESMETALIZAÇÃO (HDM)

As reações de remoção de metais, Figura 2.13, são especialmente importantes no hidrotreatamento de resíduos e no HCC, quando as cargas possuem teores expressivos destes contaminantes.

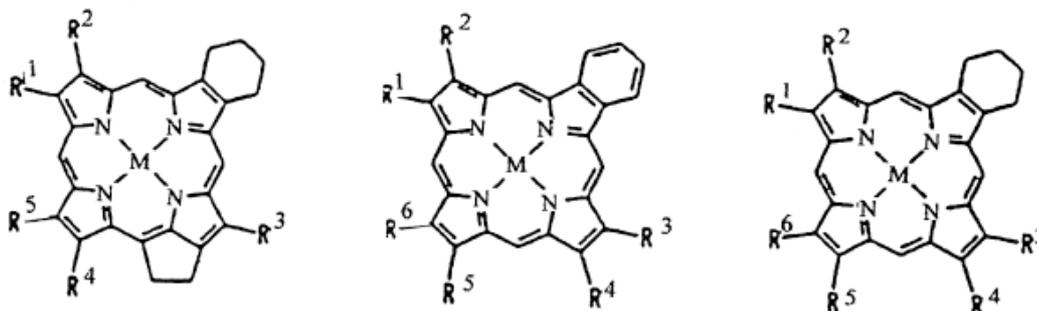


Figura 2.13: Representação de espécies metálicas presentes em frações pesadas do petróleo (FURIMSKY e MASSOTH, 1999).

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.

2.1.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Proveniente de tanques de armazenamento ou diretamente de outras unidades de processo, a carga é recebida na unidade de HDT através de um conjunto de tubulações e válvulas conhecido como “limite de bateria” (LB), seguindo para o vaso de carga, cujas

funções são fornecer nível (NPSH) para a bomba de carga e amortecer variações na composição.

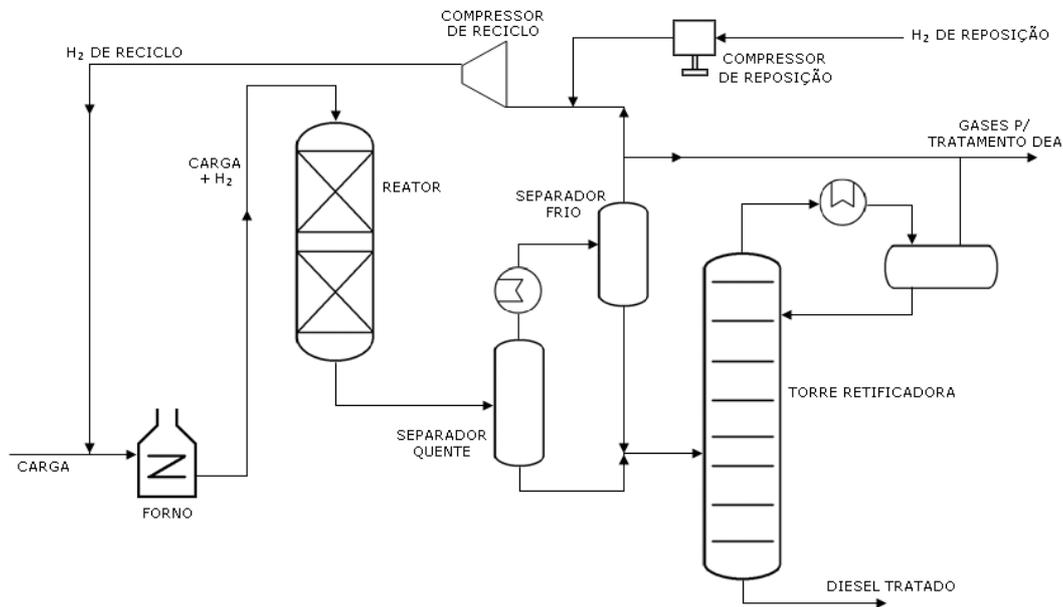


Figura 2.14: Fluxograma de processo simplificado de uma unidade de hidrotratamento.

Do vaso de carga, a corrente a ser tratada é bombeada até a pressão de reação, recebendo em seguida uma grande vazão de hidrogênio, conhecida como corrente de hidrogênio de reciclo, Figura 2.14. A partir deste ponto, a mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio é aquecida através de uma série de trocadores de calor, chamada de “bateria de preaquecimento”, até receber o aquecimento final no forno, de onde a mistura segue para o(s) reator(es), Figura 2.15, que é onde ocorrerá o contato da mistura com o catalisador, viabilizando a ocorrência das reações químicas. O sistema reacional será melhor descrito no Capítulo 3, que trata da modelagem matemática.



Figura 2.15: Reatores industriais de hidrotratamento.

Após a passagem pela seção de reação, a mistura resultante é composta do produto tratado, H_2S e HN_3 – formados nas reações de HDS e HDN – e hidrogênio, alimentado em grande excesso antes da bateria de preaquecimento. Na saída do reator, a corrente se encontra em temperaturas bastante elevadas – 350 a 400°C – necessitando ser resfriada, o que ocorre através do contato com a própria carga nos trocadores da bateria de preaquecimento. A corrente – agora com cerca de 200°C – segue para o “separador a quente”, vaso onde ocorre a coleta dos hidrocarbonetos que se encontram em fase líquida, sendo encaminhados para a torre retificadora, Figura 2.16, onde serão removidos os componentes leves e pequenas quantidades de H_2 e H_2S dissolvidos no produto.



Figura 2.16: Torre retificadora (esquerda) e forno de carga (direita).

A fase gasosa do separador a quente contém o hidrogênio não convertido, contaminado com hidrocarbonetos leves, H_2S e NH_3 . Para remover a amônia formada, a corrente gasosa recebe, após deixar o vaso separador a quente, uma injeção de água de lavagem, promovendo a reação entre NH_3 e H_2S , formando sais que ficam retidos na fase aquosa, evitando sua deposição no sistema. A mistura resultante sofre um resfriamento final até cerca de $40^\circ C$, seguindo para o vaso separador a frio, que ainda opera em pressão elevada. Neste vaso, são separadas as três fases: aquosa – que concentra os sais de amônio e seguirá para a unidade de tratamento de águas ácidas –, gasosa – composta de hidrogênio e H_2S – e líquida – contendo hidrocarbonetos condensados após a etapa final de resfriamento.

A fase líquida se junta ao produto líquido do separador a quente, seguindo para a torre retificadora. Na torre retificadora, o produto será novamente aquecido – agora em pressões mais baixas, da ordem de $7 \text{ kgf/cm}^2\text{g}$ – e “fracionado” para remover componentes leves e H_2S que tenham ficado dissolvidos. A corrente de topo é o gás residual, composto principalmente de hidrocarbonetos da faixa do metano, etano e propano, produtos das reações paralelas de hidrocraqueamento ocorridas no reator. Este gás, rico em H_2S , segue para tratamento com DEA, amina responsável pela sua purificação através da remoção do H_2S .

O H_2S removido na unidade de tratamento com DEA, com cerca de 90% de pureza, é encaminhado para as unidades recuperadoras de enxofre – URE – nas quais ocorre a reação com o oxigênio para a produção de enxofre sólido, Figura 2.17, subproduto que é comercializado pelas próprias refinarias.



Figura 2.17: Enxofre sólido produzido nas unidades de recuperação – UREs.

A corrente de fundo da retificadora é o produto final tratado que seguirá – após resfriamento e passando pelo limite de bateria – para a tancagem de produto final. Caso o produto tratado seja óleo diesel, há ainda, após a retificadora, uma torre secadora na qual são removidos resquícios de água através da aplicação de vácuo. Caso esta remoção não seja feita a contento, o resultado será um produto turvo, podendo estar fora de especificação em turbidez (*haze*).

Finalmente, a corrente gasosa do vaso separador a frio segue para o “compressor de reciclo”, retornando ao processo no ponto a montante da bateria de preaquecimento e através de injeções entre os leitos catalíticos. A entrada de hidrogênio fresco geralmente se dá através de outro compressor, chamado de “compressor de reposição” (*make-up*), cuja saída geralmente é encaminhada para a sucção do compressor de reciclo, Figura 2.18.



Figura 2.18: Compressores de uma unidade de HDT.

Em unidades que visam a produção de diesel de baixo teor de enxofre, geralmente há uma etapa de purificação do hidrogênio antes deste passar pelo compressor de reciclo. A purificação é feita através do contato e absorção com dietanolamina (DEA), com o objetivo de remover o H_2S para manter o equilíbrio químico favorável às reações de HDS (ver parágrafo final da Seção 2.1.1.2).

2.2. CATALISADORES DE HDT

O principal objetivo dos catalisadores é fornecer condições de alterar o mecanismo das reações de interesse, elevando enormemente a sua velocidade e conversão. Para o hidrotratamento, os catalisadores têm a função de adsorver o heterocomposto a ser tratado e o hidrogênio, promovendo elevado contato entre os dois reagentes e modificando as suas estruturas de forma a permitir o andamento da reação.

Para atingir as atuais especificações de qualidade do óleo diesel, o chamado *Ultra Low Sulfur Diesel* (ULSD, diesel de enxofre ultra baixo) são requeridos catalisadores com elevada atividade e seletividade. Para acompanhar estes requisitos, grandes inovações vêm sendo lançadas pelos principais fabricantes, de modo que o mercado de catalisadores de HDT é claramente um mercado de tecnologia.

A seleção de um catalisador para uma unidade industrial de HDT leva em conta principalmente os seguintes aspectos:

- Atividade para as reações desejadas e indesejadas;
- Vida útil;
- Perda de carga no leito catalítico;
- Facilidade de ativação e de regeneração;
- Custo.

Segundo LETZSCH (2010), o mercado anual de catalisadores de hidrorrefino é de aproximadamente US\$ 2,3 bilhões, o que significa praticamente metade do mercado de catalisadores heterogêneos (HYDROCARBON PUBLISHING, 2008).

O hidrotratamento de resíduos vem ganhando enorme espaço no mercado de hidrotratamento e já representa cerca de 40-50% do volume de catalisadores comercializados. Igual percentual atende a demanda de tratamento dos destilados médios como o querosene e o diesel, e o restante representa as demais aplicações, principalmente o tratamento de naftas.

Com o crescimento do mercado, a tecnologia de catalisadores de HDT avançou de forma muito rápida nas últimas duas décadas. Conceitos radicalmente diferentes foram desenvolvidos, alguns com enorme sucesso comercial, com notório destaque para as linhas Stars e Nebula, da fabricante Albemarle. Porém, pela sua elevada eficácia e custo relativamente baixo, a formulação tradicional continua sendo a mais utilizada em aplicações industriais (LETZSCH, 2010).

2.2.1. A FASE ATIVA

Os catalisadores tradicionais de hidrorrefino são bifuncionais (PACHECO, 2008), contendo sítios com função hidrogenante – tradicionalmente sulfetos de metais do grupo VIB (Mo ou W) promovidos por sulfetos de metais do grupo VIII (Ni ou Co)

– e sítios ácidos geralmente presentes no suporte – usualmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores CoMo são bastante utilizados quando o objetivo é dessulfurizar cargas oriundas de destilação direta ou quando se deseja elevada seletividade para a reação de HDS frente às outras reações. Já para cargas provenientes de processos de conversão térmica ou catalítica, quando o interesse está, além da dessulfurização, na saturação de duplas ligações e na desnitrogenação, os catalisadores de NiMo são os mais utilizados.

Existe um efeito sinérgico entre os sulfetos de metais dos grupos VIB e VIII para diversas reações envolvidas no processo de hidrotratamento, de forma que a atividade dos sulfetos mistos é muito superior à dos sulfetos individuais do grupo VIB. De maneira geral, a relação ótima entre as quantidades de metal dos grupos VIII e VIB fica na faixa de 0,33 a 0,54 (TOPSØE *et al.*, 1996).

Com a introdução, na década de 1980, de novas técnicas de caracterização, descobriu-se que a fase ativa dos catalisadores de HDT é composta por uma fase mista Co-Mo-S ou Ni-Mo-S, formada pela incorporação de átomos de Co ou Ni nas bordas das lamelas de MoS (TOPSØE, 2007).

Pesquisas posteriores permitiram eliminar a interação entre a estrutura Ni-Mo-S e o suporte através de aquecimento a temperaturas maiores durante a etapa de ativação, resultando em sítios de atividade substancialmente mais elevada (TOPSØE, 2007). Estes sítios foram denominados do tipo II, cuja menor interação com o suporte leva a uma menor energia necessária à formação das vacâncias de enxofre para as reações de HDS.

Em seu estudo, OKAMOTO *et al.* (2002) confirmam a formação das estruturas de Co-Mo-S e Ni-Mo-S, associando a atividade final do catalisador à presença de átomos de Co ou Ni nas bordas das nanoestruturas de MoS, Figura 2.19. Os autores também confirmam que praticamente não há efeito do suporte sobre a atividade dos sítios de Co ou Ni.

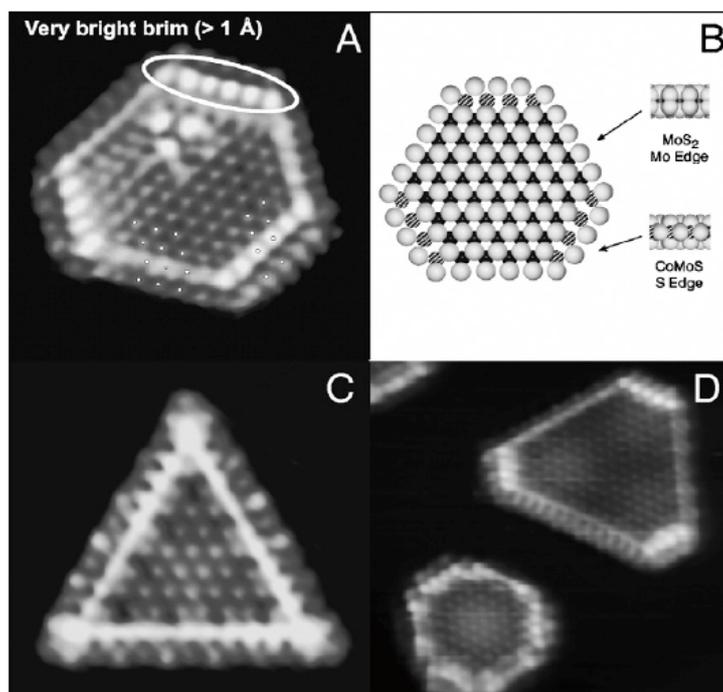


Figura 2.19: Imagem de microscopia de varredura por tunelamento, mostrando as nanoestruturas de Co-Mo-S (TOPSØE, 2007).

STANISLAUS *et al.* (2010) destacam a importância da descoberta dos sítios “*brim*”, sítios de elevado caráter metálico presentes nas bordas das nanoestruturas de Ni-Mo-S. Foi proposto que o caráter metálico dos sítios seria responsável pela ligação das moléculas sulfuradas e, havendo hidrogênio disponível nos sítios próximos, a transferência de hidrogênio e as reações de hidrogenação podem ocorrer (TOPSOE *et al.*, 2005 apud STANISLAUS *et al.*, 2010).

Até os dias de hoje, diversos modelos comerciais de catalisadores continuam sendo elaborados com base nos sítios do tipo II e nos sítios *brim*, configurando esta tecnologia como a líder em catalisadores de alta atividade.

2.2.2. O SUPORTE

Os suportes usualmente empregados para os catalisadores de hidrotratamento são aluminas de elevada área superficial – a partir de 150 m²/g. Os diâmetros de poros típicos podem variar de 75 a 300 Å (FURIMSKY e MASSOTH, 1999), porém mais comumente entre 50 e 150 Å. A escolha da alumina como suporte se dá devido a diversas características: elevada estabilidade, contém sítios ácidos e básicos, tem área superficial relativamente elevada, pode ser facilmente conformada no padrão desejado e é um componente relativamente barato (STANISLAUS *et al.*, 2010).

A acidez da γ -Al₂O₃ utilizada geralmente varia de fraca a moderada (TOPSØE *et al.*, 1996). No entanto, quando o objetivo do processo é o hidrocraqueamento de frações mais pesadas como os gasóleos de vácuo, geralmente são utilizados suportes zeolíticos, que terão papel fundamental no craqueamento ao fornecerem sítios de elevada acidez.

Recentemente, catalisadores não suportados vêm ganhando elevada atenção pelo seu enorme potencial para as reações de hidrotratamento (OYAMA *et al.*, 2009). Grande notoriedade vem sendo dada ao catalisador trimetálico Ni-Mo-W não suportado, comercializado sob o nome de NEBuLA (ALBEMARLE, 2011), que vem sendo muito utilizado para dessulfurização profunda de derivados médios. Os carbetos não suportados de Mo e W também vêm ganhando espaço nas pesquisas de novas formulações de catalisadores, tendo obtido bons resultados para as reações envolvidas (STANISLAUS *et al.*, 2010).

2.2.3. SULFETAÇÃO E ATIVAÇÃO

Normalmente, os catalisadores de HDT são comercializados na forma óxido, a qual, no entanto, possui pouca atividade. Por isto, é necessário executar uma etapa de ativação, denominada sulfetação, em presença de H₂ e H₂S, que transformará os metais da forma óxido para a forma de sulfetos.

O processo de sulfetação ocorre mediante a circulação de hidrogênio e aquecimento do sistema reacional, ao mesmo tempo em que algum agente sulfetante é injetado através de um sistema específico. Tradicionalmente, o dimetildissulfeto

(DMDS) é utilizado com agente sulfetante, e a sua degradação mediante o aquecimento é responsável pela formação do H_2S , que é o verdadeiro agente sulfetante, Figura 2.20. O término do processo é evidenciado pela detecção de H_2S a jusante do sistema reacional (*breakthrough*).

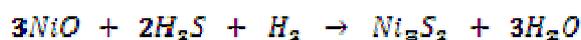
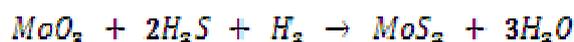
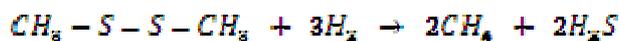


Figura 2.20: Degradação do DMDS e reações de sulfetação dos óxidos de níquel e molibdênio.

2.2.4. CARACTERÍSTICAS DO CATALISADOR UTILIZADO

As refinarias brasileiras costumam recorrer a formulações e tecnologias consolidadas para a compra de novos inventários de catalisadores de hidrorrefino pois, uma vez carregado, o catalisador permanecerá no interior dos reatores até a próxima parada programada da unidade. Assim, recorre-se a modelos de viabilidade comercial consolidada, Tabela 2.3, como forma de garantir que a atividade catalítica será mantida em níveis elevados durante todo o tempo programado de campanha.

Tabela 2.3: Características gerais dos catalisadores utilizados nas refinarias brasileiras para o tratamento de diesel.

Formulação básica	NiMo/Al ₂ O ₃ ou CoMo/Al ₂ O ₃
Tamanho nominal	1-2 mm
Composição da fase ativa:	
Níquel ou Cobalto	3-5% em massa
Molibdênio	11-15% em massa
Enxofre (após sulfetação)	10-15% em massa
Área superficial	150-200 m ² /g
Densidade do leito	850-950 kg/m ³

2.3. DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES

A desativação é um processo inevitável e inerente a qualquer sistema catalítico, podendo ocorrer com intensidades e graus de irreversibilidade diferentes dependendo da reação catalítica em questão (MOULIJN *et al.*, 2001). Em alguns casos o fenômeno de desativação pode levar apenas alguns segundos, sendo necessária uma contínua regeneração do inventário, como ocorre no FCC. Em outros sistemas, a desativação ocorre em níveis toleráveis durante anos, sendo viável manter o inventário durante toda a campanha, como ocorre nas unidades de HDT.

Diversos mecanismos de desativação ocorrem em reações catalíticas, podendo ser agrupados em três grandes grupos (BARTHOLOMEW, 2001):

- Envenenamento: forte adsorção química de compostos presentes no meio reacional sobre os sítios ativos do catalisador, impedindo ou dificultando a adsorção dos reagentes e sua transformação em produtos. Pode ser reversível ou irreversível;
- Degradação: pode ser mecânica, por quebra ou lixiviação de partículas; química, através de reações que levam a mudanças estruturais no catalisador; e térmica, através do fenômeno conhecido como sinterização;

- Recobrimento (fouling): deposição física de compostos pesados sobre a superfície ativa do catalisador, impedindo o acesso dos reagentes e/ou a saída dos produtos. Pode ser reversível (coque) ou irreversível (metais).

2.3.1. ENVENENAMENTO

Envenenamento é a perda de atividade devido à quimissorção intensa, nos sítios ativos, de impurezas presentes na carga (FORZATTI et al., 1999). Um veneno pode agir através de simples bloqueio do sítio ativo por efeito geométrico, Figura 2.21, como pode alterar a adsorvidade de outras espécies por efeitos eletrônicos, alterando a estrutura eletrônica ou geométrica dos sítios ativos.

Venenos catalíticos podem ser classificados em não-seletivos, quando a sua quimissorção se dá de maneira uniforme e a perda de atividade ocorre de forma linear em função da quantidade de veneno presente na carga; ou seletivos, quando os sítios mais fortes são envenenados primeiro, levando a diversas relações entre a atividade e a concentração do veneno. Por promover uma quimissorção muito intensa, os venenos seletivos podem ser extremamente prejudiciais mesmo em baixíssimas concentrações. Há ainda venenos que atuam de forma “antisseletiva” (BARTHOLOMEW, 2001), ou seja, desativando preferencialmente os sítios de menor atividade.

A toxicidade de um veneno catalítico depende de diversos fatores, porém, de maneira geral, é possível afirmar que a toxicidade será tanto maior quanto maior for a massa molar ou eletronegatividade do veneno (BARTHOLOMEW, 2001). Esta toxicidade, no entanto, pode diminuir caso o veneno possa ser gaseificado por O_2 , H_2O ou H_2 presentes no meio reacional.

Catalisadores compostos de metais de transição, que quimissorvem através de orbitais d não preenchidos, são potencialmente envenenados por quaisquer espécies contendo orbitais livres ou elétrons desemparelhados ou ainda duplas ligações (PACHECO, 2008).

Existem diversas maneiras de minimizar os efeitos do envenenamento, envolvendo tratamento da carga, leitos de guarda, diferentes formulações de

catalisadores, traps catalíticos (sítios cuja função é adsorver os venenos), estrutura porosa adequada e condições operacionais apropriadas.

Um exemplo muito comum, presente em refinarias de petróleo, do tratamento da carga visando especificamente a proteção do catalisador é o tratamento da carga das unidades de reforma catalítica. Nestas unidades, mesmo as menores concentrações de enxofre podem levar à desativação do catalisador, composto por Pt suportada em sílica-alumina. Por isto, o processo de reforma é iniciado com o hidrotratamento da carga, levando a concentrações de enxofre abaixo de 10 ppm.

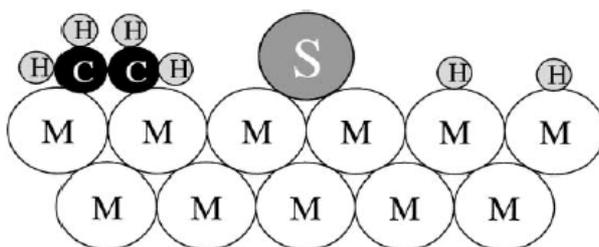


Figura 2.21: Modelo de envenenamento por enxofre na reação de hidrogenação do etileno (BARTHOLOMEW, 2001).

Outra importante fonte de desativação por envenenamento é o silício, presente nos agentes antiespumantes utilizados nas unidades de coqueamento retardado (DUFRESNE, 2007). Usualmente, estes agentes se concentram nas correntes mais leves, as naftas, porém podem ser incorporados na carga da HDT de diesel, levando a um envenenamento moderado do catalisador.

2.3.2. DEGRADAÇÃO

Catalisadores podem sofrer – e geralmente sofrem – degradação mecânica, que se dá através de elevado atrito com tubulações e paredes do reator (como no processo FCC), bem como por esmagamento e quebra durante a etapa de carregamento do reator (como ocorre no HDT). Este tipo de degradação é particularmente importante do ponto

de vista ambiental em unidades de FCC, uma vez que finos de catalisador constituem um problema para a qualidade do ar.

A sinterização, Figura 2.22, é um fenômeno físico, geralmente devido a altas temperaturas, no qual ocorre a aglomeração e coalescência de pequenos cristalitos metálicos em cristais maiores, diminuindo a dispersão da fase metálica e a atividade do catalisador. A sinterização pode ocorrer pela migração de átomos metálicos de um cristalito para outro através do suporte ou pela fase gasosa, como também pela migração de cristalitos inteiros através do suporte até o encontro com outro cristalito (FORZATTI et al., 1999).

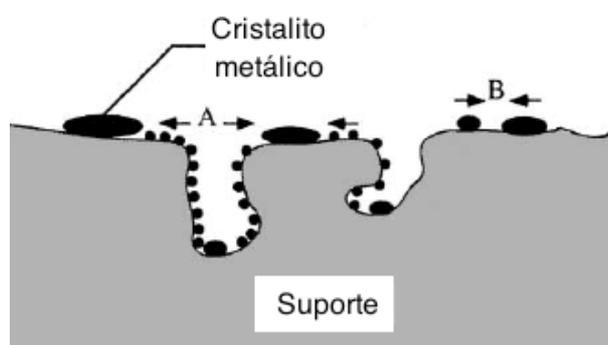


Figura 2.22: Sinterização da fase metálica, com a formação de cristalitos e a redução da dispersão do metal, portanto reduzindo a atividade (BARTHOLOMEW, 2001).

Finalmente, pode ocorrer a degradação química do catalisador, que pode se dar através da incorporação de átomos da fase metálica para a estrutura do suporte, ou também pela perda de átomos da fase ativa para a fase gasosa, seja sob as condições de processo ou de preparação do catalisador. Conforme descrito na Seção 2.2.2, durante o processo de sulfetação o catalisador de HDT é exposto a elevadas temperaturas e atmosfera rica em H_2S , formando MoS_2 , que volatiliza em temperaturas superiores a $550\text{ }^{\circ}C$ (BARTHOLOMEW, 2001). Assim, caso haja descontrole de temperatura durante o processo de sulfetação, pode haver perda mássica da fase metálica, comprometendo toda a campanha da unidade.

2.3.3. RECOBRIMENTO OU DEPOSIÇÃO

Apesar de os fenômenos de envenenamento e de degradação serem importantes, são os processos de recobrimento os principais responsáveis pela perda de atividade dos catalisadores em processos de HDT. A deposição de coque, Figura 2.23, e metais pode ocorrer diretamente sobre os sítios ativos ou também bloqueando os poros do catalisador, assim dificultando ou mesmo impedindo o acesso dos reagentes aos sítios ou a saída dos produtos da reação.

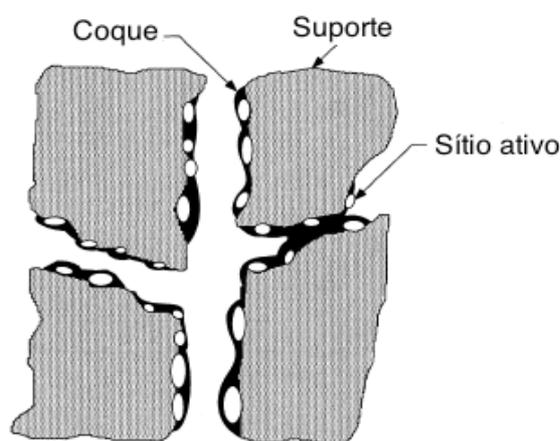


Figura 2.23: Deposição de coque em catalisadores (BARTHOLOMEW, 2001). A figura mostra tanto o recobrimento de sítios ativos quanto o bloqueio dos poros.

Enquanto a deposição de coque é inerente a qualquer processo de hidrotratamento, o impacto da deposição de metais na atividade catalítica depende da concentração destes compostos na carga processada, portanto a deposição de metais somente será crítica no processamento de cargas mais pesadas. Para os derivados médios como o diesel, o LCO e o gasóleo de Coque, geralmente o teor de metais é pequeno, portanto pode-se considerar que a deposição de coque é o principal mecanismo de desativação de catalisadores de HDT (PACHECO *et al.*, 2011; BARTHOLOMEW, 2001; DUFRESNE, 2007; FORZATTI e LIETTI, 1999; TOPSØE *et al.*, 1996).

Em unidades industriais, a perda de atividade catalítica dos catalisadores de HDT é compensada através de aumento da temperatura de reação. A análise desta

temperatura ao longo do tempo de campanha fornece uma curva em formato de S, Figura 2.24, sendo possível distinguir três fases distintas (TAMM *et al.*, 1981):

1. Rápida desativação os primeiros dias e até mesmo horas da campanha, devido à deposição de coque na superfície livre do suporte. Esta etapa dificilmente é observável em unidades industriais pois, além de sua curta duração, no início da campanha a unidade costuma apresentar diversas instabilidades que mascaram os efeitos da desativação. Segundo GARY e HANDWERK (1984, apud ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007), ocorre a redução de até 50% da área superficial do catalisador neste primeiro período.
2. Após a estabilização da unidade, ocorre a deposição constante de coque no catalisador, e a perda de atividade vai sendo compensada através do aumento da temperatura, tipicamente de 1 a 1,5°C por mês.
3. Rápida perda de atividade, já no final de campanha, atribuída ao bloqueio dos poros do catalisador pelo coque. Geralmente a parada geral da unidade para manutenção e substituição do leito catalítico ocorre antes de se atingir esta terceira fase.

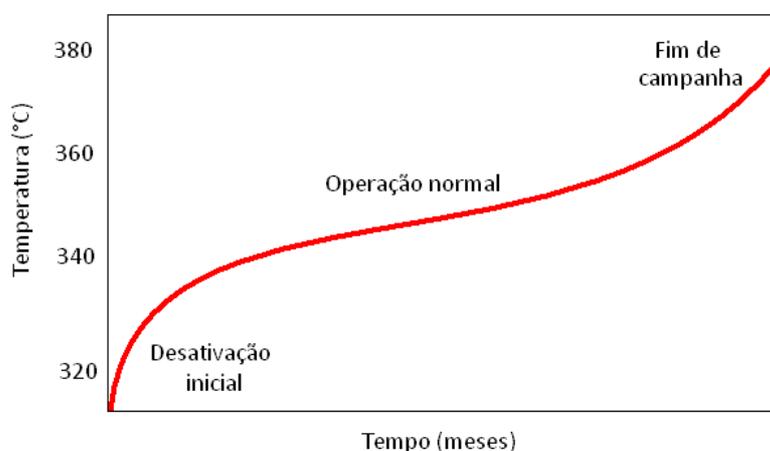


Figura 2.24: A curva S típica, temperatura de reação ao longo do tempo de campanha.

Muitos autores incluem no termo coque os depósitos de carbono resultantes do desproporcionamento do CO sobre metais. Neste trabalho, no entanto, o termo coque será utilizado apenas para o depósito carbonáceo produto de reações de condensação e polimerização de hidrocarbonetos sobre a superfície, resultando em macromoléculas com alta relação carbono/hidrogênio (FORZATTI e LIETTI, 1999).

Dois modelos são descritos por MENON (1990) como as principais formas de evolução da formação de coque na superfície dos catalisadores (Figura 2,25):

1. Bloqueio da entrada dos poros: os depósitos ocorrem preferencialmente nas proximidades da entrada dos poros. O resultado é uma desativação bastante rápida do catalisador pela restrição de acesso imposta aos reagentes. Sítios continuam ativos no interior dos poros, porém sem haver o contato com as espécies reagentes. Este modelo está associado a aumentos demasiadamente rápidos na temperatura de reação, podendo ocorrer em casos de descontrole operacional ou de escoamento preferencial no leito catalítico.
2. Deposição uniforme nos poros: neste modelo o coque se deposita lentamente na superfície dos poros, formando camadas gradativamente, de modo que a desativação catalítica é proporcional ao grau de cobertura da superfície. Este modelo é associado a propriedades texturais adequadas e controle eficiente do escoamento e das condições operacionais.

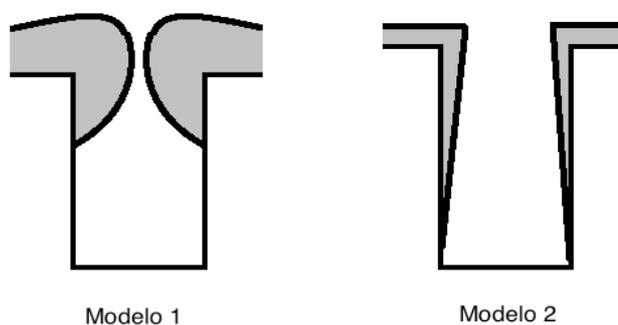


Figura 2.25: Modelos de deposição de coque (MENON, 1990). Modelo 1: bloqueio dos poros e Modelo 2: deposição uniforme.

A formação do coque pode ser dada por mecanismos envolvendo radicais livres (coque térmico) e, em maior grau, carbocátions (coque catalítico), sendo que neste último mecanismo o coqueamento ocorre nos sítios ácidos presentes no suporte. Assim, tem-se a formação do coque preferencialmente no suporte, Figura 2.26, enquanto nos sítios hidrogenantes se estabelece o equilíbrio entre a formação e a hidrogenação dos precursores de coque (RICHARDSON *et al.*, 1996).

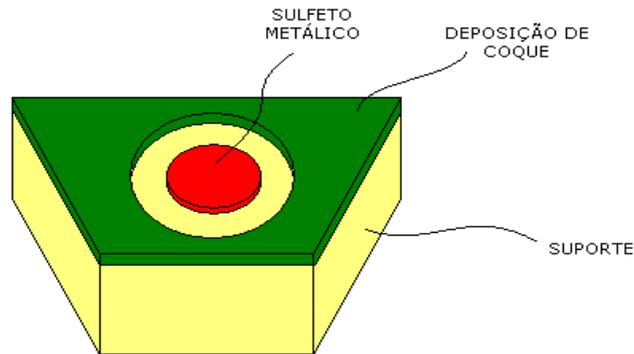


Figura 2.26: Representação do modelo proposto por RICHARDSON *et al.* (1996) de deposição de coque sobre catalisadores de HDT.

Este comportamento permite que os sítios ativos para as reações de HDS e HDN – os sulfetos metálicos – permaneçam praticamente livres de coque durante alguns anos de campanha, enquanto o suporte frequentemente acumula o equivalente a 10 a 20% de sua massa em coque. Este fato justifica a classificação proposta por MENON (1990), na qual as reações de HDT são ditas insensíveis ao coque. Em processos como o FCC, ao contrário, teores de 1% em massa já são suficientes para recobrir os sítios ativos e comprometer enormemente a atividade, e por isto o catalisador precisa ser continuamente regenerado. Estes processos são classificados como sensíveis ao coque.

2.3.3.1. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DO COQUE

Duas rotas principais para a formação de coque podem ser identificadas na literatura: com a participação de carbocátions (coque catalítico) e através de radicais livres (coque térmico). Segundo FURIMSKI e MASSOTH (1999), ambos os mecanismos ocorrem no mesmo sistema reacional, porém a influência de cada um depende de fatores como a natureza da carga, condições operacionais e características do catalisador e do suporte.

Produzidos por reações de craqueamento térmico, portanto favorecidos por altas temperaturas, os radicais livres podem se combinar gerando moléculas maiores que se depositam na superfície em forma de coque, a menos que sejam rapidamente eliminados, Figura 2.27. A presença de hidrogênio em elevada pressão parcial exerce

papel fundamental na proteção do catalisador do coque térmico, contribuindo para eliminar rapidamente os radicais livres formados nas reações de craqueamento.

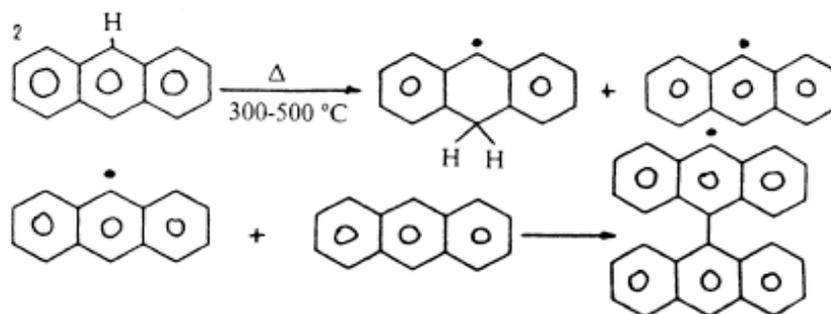


Figura 2.27: Representação do mecanismo de formação de coque térmico através de radicais livres (FURIMSKY e MASSOTH, 1999).

A presença de sítios ácidos de Brønsted tanto na fase ativa quanto no suporte do catalisador pode levar à formação do coque catalítico, com estes sítios agindo como fontes de prótons necessários às reações (PACHECO, 2008; FORZATTI e LIETTI, 1999; FURMINSKY e MASSOTH, 1999). A Figura 2.28 apresenta um mecanismo de formação de coque com a presença de carbocátions.

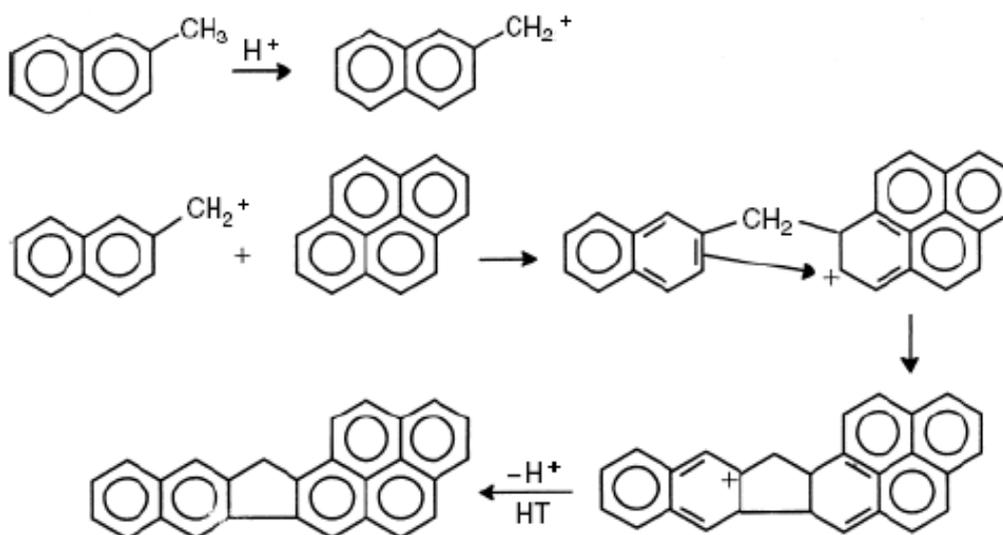


Figura 2.28: Reações de formação de coque com a participação de carbocátions (MAGNOUX *et al.*, 2006).

2.3.3.2. EFEITOS DO COQUE NA ATIVIDADE

Conforme exposto na Seção 2.3.3, após uma rápida deposição de coque na superfície do suporte no início da campanha, o catalisador de HDT mantém elevada atividade durante diversos meses ou até mesmo anos de campanha.

PACHECO (2008) estudou a desativação acelerada de catalisadores de HDT em planta piloto. Sua metodologia consistia na reação da carga em condições mais severas de temperatura e LHSV (velocidade espacial), induzindo elevado coqueamento do catalisador em um curto período de tempo. Em suas conclusões, o autor descreve que a desativação impacta de maneira uniforme as reações principais do processo, HDS, HDN e HDA.

O autor também propõe e valida a hipótese, após a avaliação de atividade catalítica inicial e final, de que a energia de ativação se mantém constante ao longo de toda a campanha. Este resultado indica que os sítios ativos são desativados de maneira uniforme, ou seja, que não há favorecimento da seletividade para uma ou outra reação ao longo da campanha.

TAILLEUR (2008) descreve o efeito da desativação por coque nas reações de tratamento do LCO, enfatizando o impacto no HDA e na qualidade do diesel produto. O autor realizou ensaios de desativação acelerada, coletando amostras do catalisador após diferentes períodos de tempo – 1 semana, 4 semanas e 10 semanas – e realizou diversos ensaios de caracterização, comparando as amostras com o catalisador virgem.

A Figura 2.29 apresenta os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 ($^{13}\text{CNMR}$) nas amostras catalisador gasto. É possível identificar dois picos principais: o primeiro a cerca de 135 ppm identificado como carbono poliaromático, e o segundo com aproximadamente 40 ppm, atribuído a carbonos alifáticos. Verifica-se como, da amostra mais “jovem” (1 semana) até a mais desativada (10 semanas) há uma mudança no espectro, diminuindo o pico relativo ao carbono alifático e aumentando o pico relativo aos poliaromáticos, indicando o “envelhecimento”, isto é, o aumento da relação carbono/hidrogênio do coque ao longo do tempo de campanha.

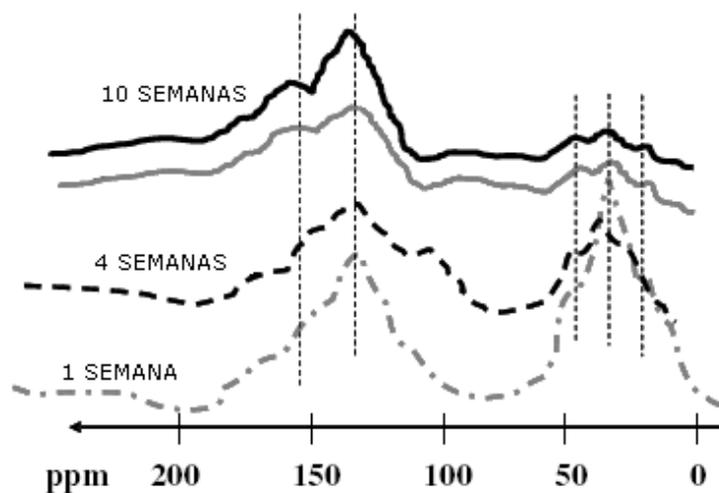


Figura 2.29: Espectros de ^{13}C NMR do carbono depositado (adaptado de TAILLEUR, 2008).

Uma das principais consequências da desativação, evidenciada pelo autor, foi a perda de acidez do catalisador, atribuída principalmente ao recobrimento do suporte pelo coque. A perda da acidez dos sítios causa a redução da atividade para reações de abertura de anéis naftênicos, principal reação estudada pelo autor. Para caracterizar o efeito da deposição de coque na acidez dos sítios, o autor realizou análises de dessorção em temperatura programada (TPD) de piridina. A Figura 2.30 mostra a quantidade de piridina remanescente no catalisador após a dessorção em dois patamares de temperatura: 200 e 300°C.

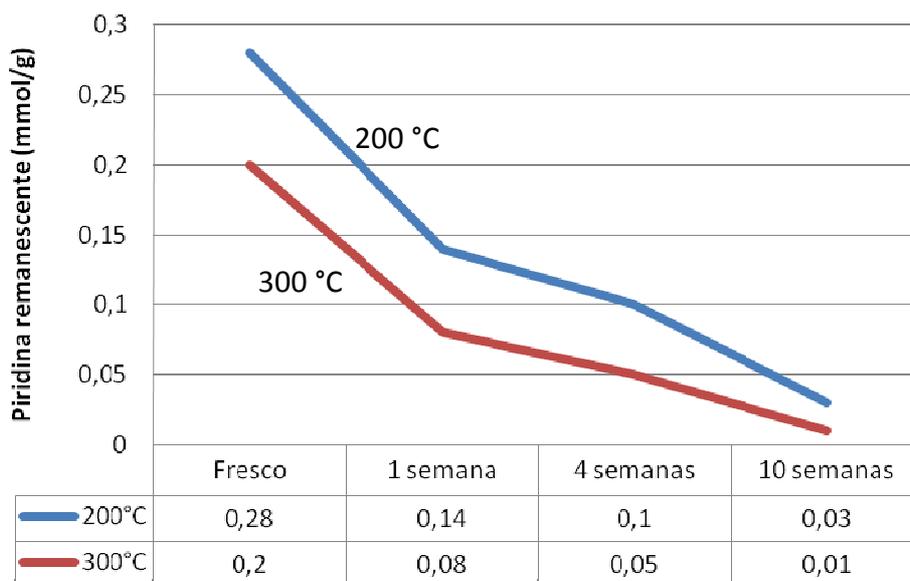


Figura 2.30: Resultados dos ensaios de TPD de piridina, mostrando a perda de acidez do catalisador após a desativação (adaptado de TAILLEUR, 2008).

Analisando-se a Figura 2.30, verifica-se uma grande perda de acidez logo no início da campanha, que é atribuída a uma redução importante no volume dos poros e na área superficial pela rápida deposição de coque que ocorre em todo início de operação de uma unidade de HDT. Após a deposição inicial nos sítios ácidos mais expostos, a desativação ocorre de maneira mais lenta e contínua ao longo do tempo de campanha.

Pelo comportamento similar das curvas de dessorção a 200 e 300°C também é possível inferir que a deposição de coque ocorre de maneira intensa e uniforme, ou seja, bloqueando sítios fortes e fracos sem distinção, o que confirma a hipótese apresentada e validada por PACHECO, 2008, conforme descrito acima.

TAILLEUR (2008) ainda analisa as características do produto obtido através do hidrotratamento com o catalisador nos três diferentes patamares de atividade. Conforme apresentado na Tabela 2.4, verifica-se que a qualidade da combustão, evidenciada pelo índice de cetano, piora com a queda da atividade do catalisador, causando também aumento na emissão de poluentes como óxidos de nitrogênio (NOx) e material particulado (MP).

Tabela 2.4: Características de combustão do LCO hidrotratado com o catalisador em diferentes graus de atividade (TAILLEUR, 2008).

Amostra	1 semana	4 semanas	10 semanas
Emissão de NOx (mg/Nm ³)	6	9	17
Emissão de MP (mg/Nm ³)	0,1	0,4	1,1
Índice de cetano	45	43	41

2.3.4. CINÉTICAS DE DESATIVAÇÃO

Conforme observado por PACHECO (2008), a modelagem cinética da desativação por coqueamento geralmente é abordada em termos da atividade relativa do catalisador, isto é, da comparação entre a sua atividade antes e depois do processo de desativação. Em geral, os modelos assumem que todos os sítios se desativam de maneira uniforme para todas as reações envolvidas, de forma que a energia de ativação permanece constante e a perda de atividade se dá pela diminuição do número de sítios disponíveis. Conforme será observado no Capítulo 4, Seção 4.3.4, o modelo proposto neste trabalho utiliza estas mesmas considerações.

Diversos autores, entre eles YAMAMOTO *et al.* (1988) criaram modelos para expressar a atividade em função do percentual de coque contido nas partículas do catalisador. Estes modelos são úteis quando se analisa o processo de craqueamento catalítico – FCC, no qual a reação se processa em leito fluidizado, sendo possível coletar amostras do catalisador a qualquer momento e medir o teor mássico de coque presente em suas partículas. Entretanto, uma unidade de hidrotratamento opera em leito fixo, não sendo possível a retirada de amostras do catalisador durante a operação da unidade.

Esta é justamente uma grande limitação dos estudos de desativação catalítica presentes na literatura: a grande maioria está relacionada ao processo FCC e, portanto,

baseada nas análises do teor de coque no catalisador de equilíbrio¹. Para os processos de hidrotratamento, é necessário primeiramente estabelecer uma cinética de formação do coque nas partículas de catalisador para então aplicar algum dos modelos que relacionam o percentual de coque à atividade.

Neste sentido, FROMENT e BISCHOFF (1990) desenvolveram uma abordagem fenomenológica, tratando a deposição de coque como uma reação competitiva com a reação principal e utilizando uma cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. A principal fragilidade do modelo apresentado pelos autores é a função de desativação utilizada, que indica a fração de sítios ainda ativos e está relacionada ao percentual de coque no catalisador. Para determinação da chamada função de desativação, os autores utilizam algumas expressões empíricas, nas quais o percentual de sítios ativos é calculado em função do tempo de campanha. Assim, a abordagem é válida somente para as condições operacionais em que os parâmetros das expressões empíricas foram determinados.

DE JONG (1994) apresenta um modelo fenomenológico mais simples, porém de mais fácil utilização, cujas equações são apresentadas no Capítulo 4, Seção 4.3.4 deste trabalho. O autor leva em consideração os dois mecanismos de formação de coque: catalítico e térmico, sendo que este último está relacionado à pressão parcial de hidrogênio no sistema reacional. A taxa de deposição catalítica é calculada através de uma cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, pela qual o teor de coque no catalisador pode ser calculado.

O modelo de DE JONG (1994) separa as origens do coque em reações catalíticas e térmicas, mas, após a sua formação, considera a existência de somente uma espécie de coque presente no catalisador. Os estudos de KOH *et al.* (2008) apontam a existência de duas espécies muito distintas de coque: reativo e refratário. Segundo os autores, o coque refratário, de elevada aromaticidade, é o grande responsável pela perda de atividade. Apesar de não haver, na literatura consultada, modelos que levem em conta esta característica, a separação dos tipos de coque pode ser de elevada importância quando se trata de cargas muito aromáticas e condições operacionais muito severas.

¹ Catalisador de equilíbrio é o nome dado ao catalisador circulante no processo FCC, que entra em contato com a carga, sofre coqueamento e é regenerado por queima controlada, sendo então continuamente reciclado ao processo.

Conforme apresentado no Capítulo 4, neste trabalho, o modelo fenomenológico utilizado para o cálculo da deposição de coque é associado ao modelo empírico de YAMAMOTO *et al.* (1988), que relaciona o percentual de coque no catalisador à atividade catalítica. Assim, é possível determinar a atividade catalítica durante toda a campanha e as temperaturas necessárias para que sejam atingidos os objetivos do hidrotratamento.

3. METODOLOGIA

A elaboração do modelo proposto neste trabalho se deu a partir dos trabalhos de ALVAREZ e ANCHEYTA (2008), que simularam o hidrotreatamento de gasóleos de vácuo e suas reações principais. Os autores tomaram como base outro modelo, elaborado por KORSTEN e HOFFMANN (1996), que também simularam o hidrotreatamento de gasóleo de vácuo admitindo um processo isotérmico.

Ambos os trabalhos tinham por objetivo simular o comportamento da unidade no regime estacionário, isto é, sem levar em conta o fenômeno da desativação e suas consequências na operação de longo prazo. Os autores de ambos os trabalhos optaram por considerar os compostos sulfurados como um único componente – ou *lump*.

Dependendo do objetivo a ser atingido com a simulação, a adoção do referido *lump* pode ser de grande valia, pois requer a utilização de poucos parâmetros, portanto de estimativa mais fácil. Porém, quando o objetivo é simular o tratamento de uma carga que pode ser composta por correntes muito diferentes, o que não era o caso em nenhum dos trabalhos, o agrupamento em um único *lump* pode levar a erros consideráveis. Por isto, optou-se, neste trabalho, por considerar duas espécies sulfuradas: enxofre “alifático”, de fácil remoção; e enxofre “aromático”, de remoção mais difícil, exigindo maiores temperaturas. Os dois *lumps* serão descritos de forma mais detalhada no Capítulo 4.

Além da inclusão de uma nova espécie sulfurada, outra alteração realizada em relação aos trabalhos citados é a inclusão da reação de coqueamento dos precursores de coque, associada ao modelo de desativação proposto por YAMAMOTO *et al.* (1988). Com isto, foi montado o modelo proposto, cuja derivação é apresentada na Figura 3.1, capaz de simular o hidrotreatamento em diversos períodos considerando a desativação catalítica.

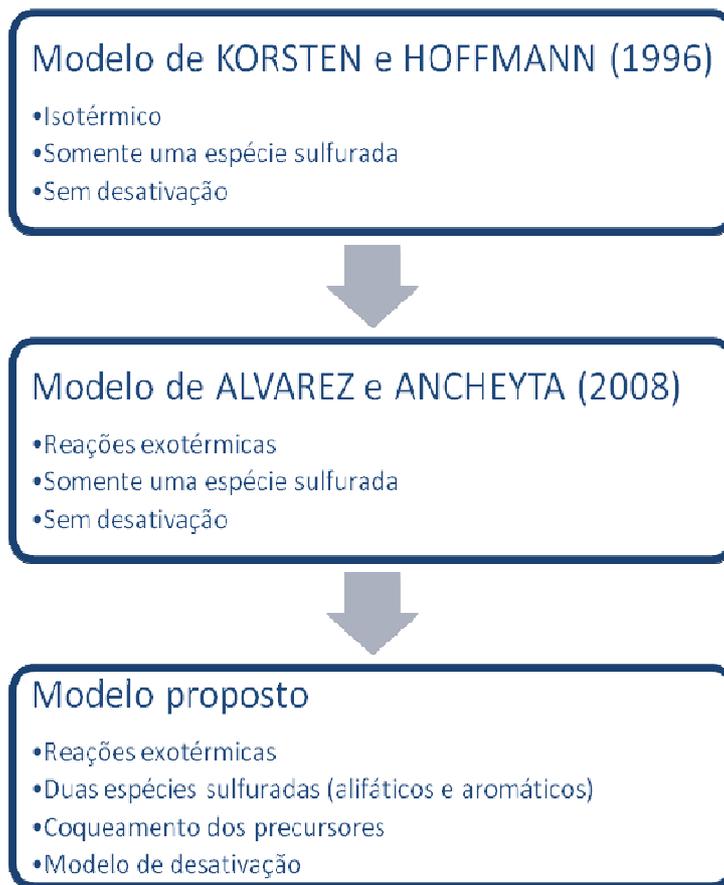


Figura 3.1: Procedimento utilizado para elaboração do modelo proposto a partir de trabalhos da literatura.

A elaboração de um novo modelo requer a comparação dos seus resultados com dados experimentais ou, no caso deste trabalho, com dados obtidos em uma planta industrial. Para tanto, foi elaborada uma metodologia de coleta dos dados de uma campanha completa.

Geralmente, uma unidade de processo de uma refinaria de petróleo conta com um sistema de automação denominado Sistema Digital de Controle Distribuído – SDCD – e também com um sistema que permite o acompanhamento em tempo real e o armazenamento dos dados de diversos medidores de toda a planta. Assim, é possível saber, por exemplo, qual a temperatura de entrada do reator em qualquer instante de tempo passado.

A refinaria conta também com um laboratório, responsável por diversas análises, entre elas as análises rotineiras para o acompanhamento das unidades. Os resultados das análises também são armazenados em um banco de dados, sendo possível coletar

resultados passados, sabendo também o dia e a hora em que foi feita a amostragem. Assim, utilizando o sistema de armazenamento das variáveis operacionais descrito acima, é possível obter a temperatura em qualquer ponto da unidade no exato instante em que foi realizada uma amostragem.

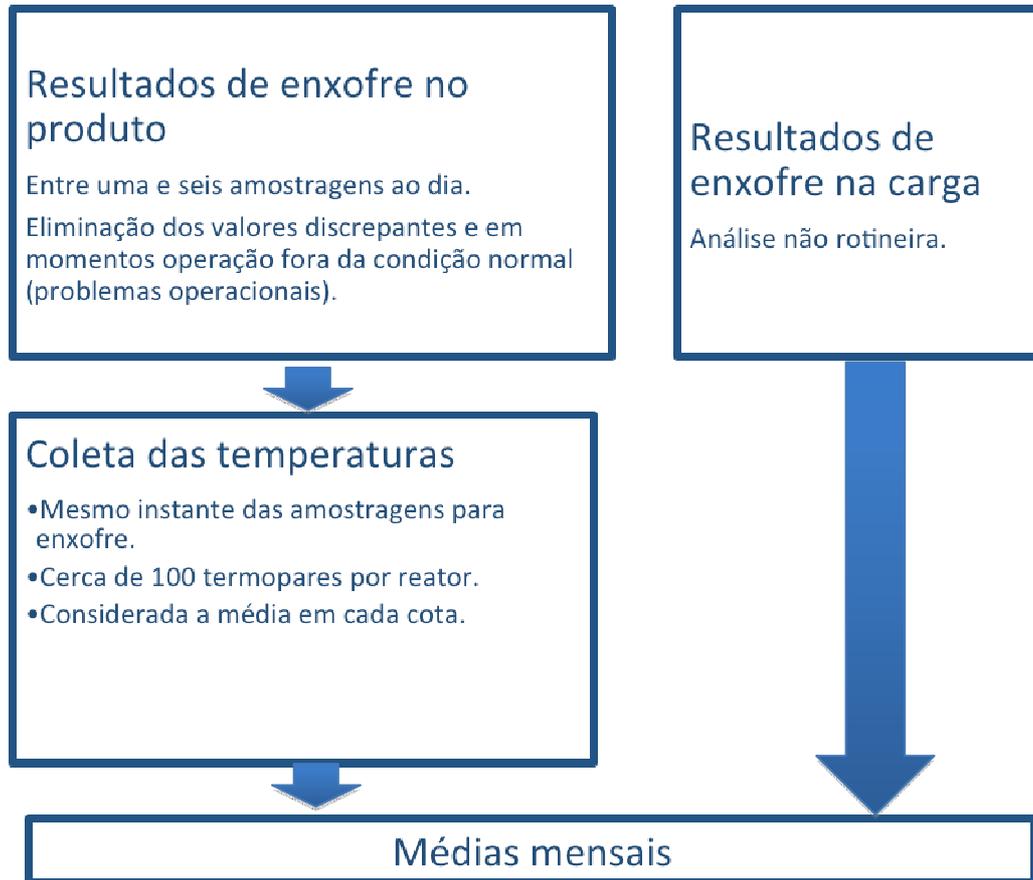


Figura 3.2: Procedimento para coleta dos dados das plantas industriais.

Após a coleta dos dados relativos às análises, foram recuperadas as temperaturas nos diversos termopares existentes nos reatores – mais de 100 termopares, distribuídos em cerca de 3 cotas por leito – nos instantes correspondentes. Como o passo de tempo adotado para o modelo é de um mês, optou-se por considerar os valores médios mensais obtidos.

Para auxiliar na estimação dos parâmetros do modelo rigoroso, foi desenvolvido um modelo empírico, multivariável quadrático nas variáveis de entrada e linear nos

coeficientes, para descrever a relação entre os parâmetros do modelo rigoroso a serem estimados e as variáveis medidas.

Através da rodada do modelo rigoroso, para diversos ($3^4 = 81$) conjuntos de parâmetros foram obtidas as respectivas respostas do modelo, permitindo, através do modelo empírico criado, estabelecer a relação entre os parâmetros e as variáveis medidas. Assim, foi possível estimar o valor dos parâmetros do modelo rigoroso ao minimizar o desvio entre o modelo empírico e os dados de planta. O conjunto final de parâmetros obtido foi o utilizado durante o restante do trabalho.

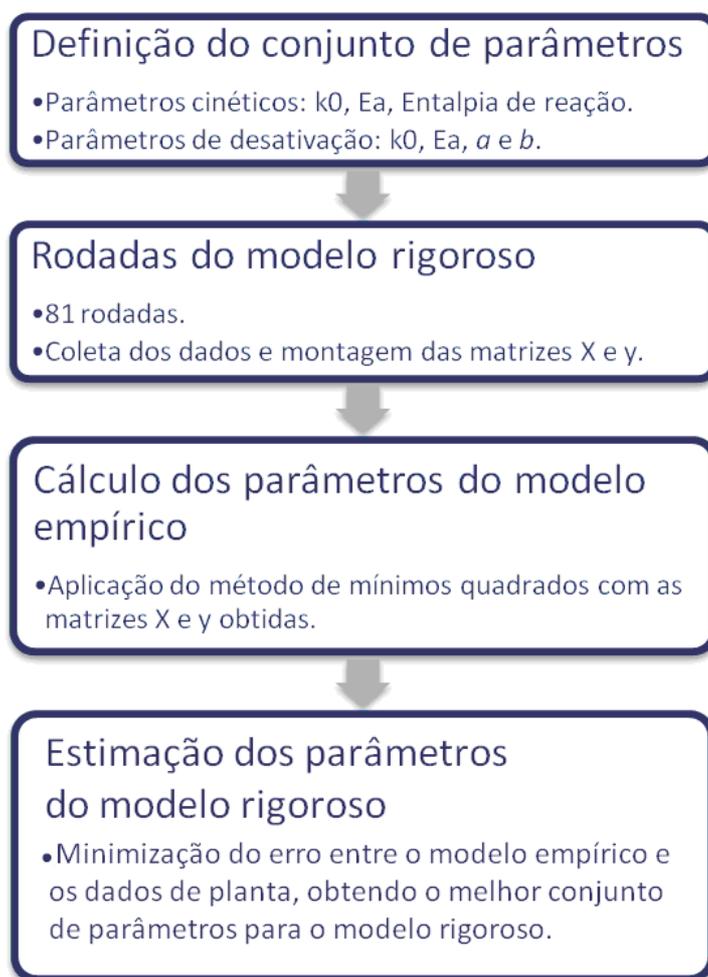


Figura 3.3: Procedimento para estimativa dos parâmetros do modelo.

Tendo estimado os parâmetros cinéticos e de desativação que melhor se ajustam aos dados da planta, procedeu-se à etapa de validação do modelo, na qual se comparou as simulações com os dados de uma segunda campanha da mesma planta e de outra

unidade, pertencente a outra refinaria. A metodologia para coleta dos dados foi a mesma descrita anteriormente. Tendo obtido bons coeficientes de correlação entre os resultados do modelo e os dados das plantas, partiu-se para a utilização do modelo para a análise da desativação catalítica, objetivo final deste trabalho.

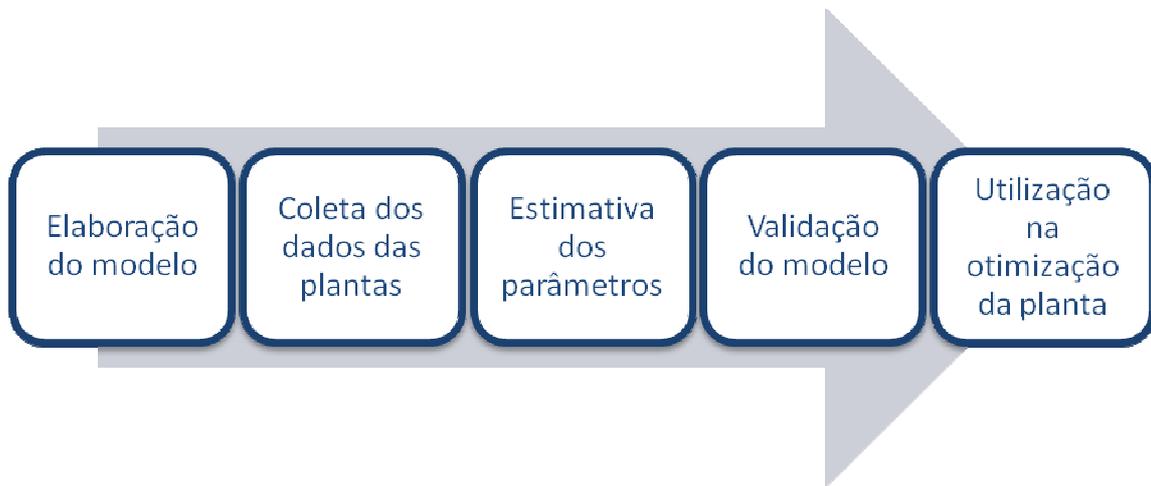


Figura 3.4: Resumo das etapas do trabalho.

4. MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA

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 – “*tricklebed*” – no qual a carga se encontra predominantemente em fase líquida e forma, com o hidrogênio gasoso e o catalisador sólido, um sistema tipicamente trifásico.

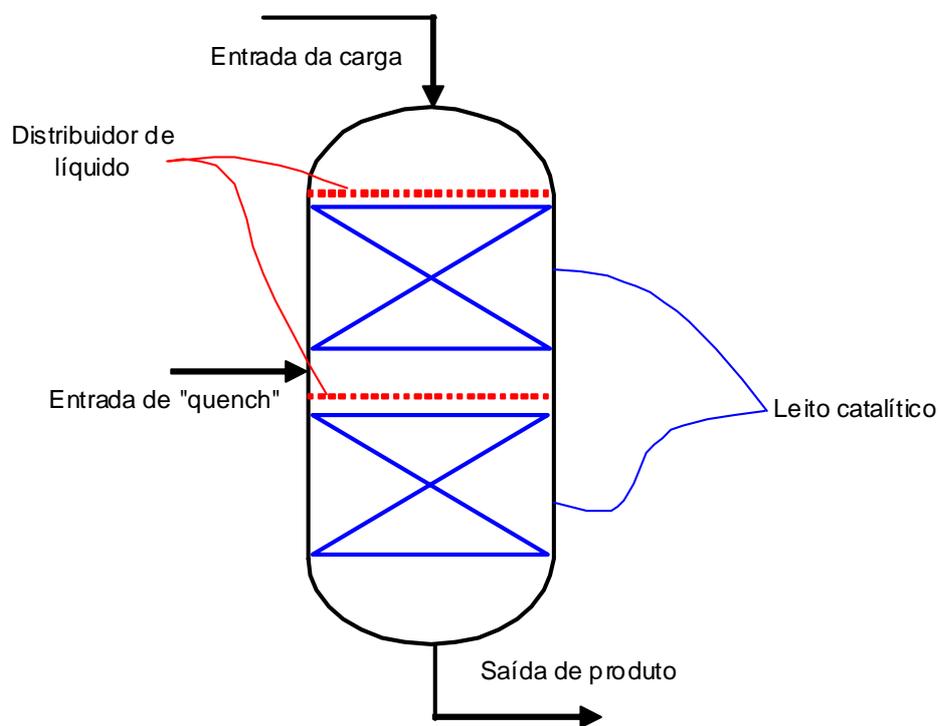


Figura 4.1: Representação de um reator de hidrotratamento.

Para modelar o sistema reacional, no entanto, diversas simplificações são incorporadas, sendo as principais relacionadas à quantidade de dimensões do problema e à existência de dispersão axial.

4.2. SIMPLIFICAÇÕES DO MODELO

4.2.1. DIMENSÕES DO PROBLEMA

Modelar um problema de forma tridimensional, no caso em coordenadas cilíndricas, significa considerar a existência de um perfil de escoamento ao longo do reator, gerado basicamente por diferenças de velocidade e temperatura nas paredes do reator.

Em uma unidade industrial de HDT, no entanto, 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, a menos que o interesse seja justamente simular os efeitos do fluxo preferencial, é desnecessário considerar o problema como sendo tridimensional.

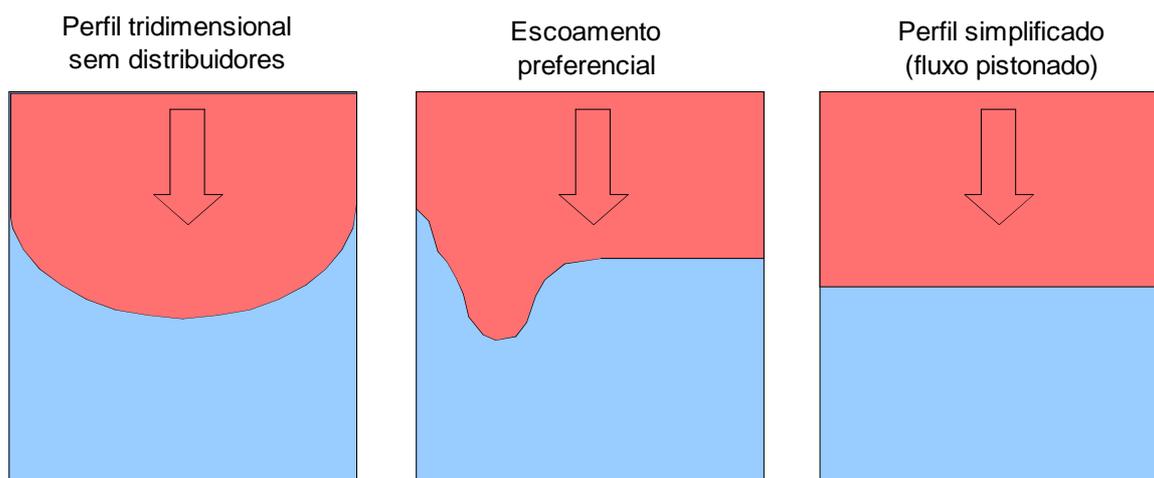


Figura 4.2: Perfis de escoamento. A figura à direita representa o perfil utilizado neste trabalho, considerando perfeita distribuição de líquido.

Os catalisadores estudados neste trabalho, assim como a grande maioria dos catalisadores de hidrotratamento, são suportados em Al_2O_3 , material tipicamente mesoporoso (TRIMM e STANISLAUS, 1986), com diâmetro de poros usualmente variando de 10 a 40 nm. Assim, considerou-se que a transferência de massa nos poros do catalisador não é limitante no processo, podendo ser desprezada na confecção do modelo. Somente quando são processadas cargas mais pesadas, com elevada presença de compostos pesados como resinas e asfaltenos, cujo diâmetro molecular pode chegar a 50 nm, a transferência de massa no interior dos poros passa a ser significativa para o hidrotratamento (VERSTRAETE *et al.* 2007).

4.2.2. DISPERSÃO AXIAL

Antes de realizar a modelagem matemática, é interessante realizar algumas análises de forma a caracterizar melhor o sistema, de forma a permitir simplificações que acelerem o cálculo sem comprometer a validade da solução.

Nesta análise preliminar, as propriedades físicas da mistura reacional foram calculadas utilizando-se o simulador Petrox®, de propriedade da Petrobras, considerando-se a fase mista composta da mistura de hidrogênio e hidrocarbonetos na proporção de projeto, temperatura de 315°C e pressão de 80 kgf/cm²g.

Tabela 4.1: Propriedades e parâmetros utilizados na análise dos fenômenos físicos.

Propriedade	Valor		Fonte
Massa específica	168,4	kg/m ³	Petrox
Vazão volumétrica @ T, P	1.700	m ³ /h	Petrox
Velocidade da fase mista	0,049	m/s	Calculado
Diâmetro médio de partícula	2,0	mm	Projeto
Viscosidade	0,0134	cP	Petrox
Capacidade calorífica (Cp)	5,92	kJ/kg°C	Petrox
Condutividade térmica	0,328	J/ms°C	Petrox
Porosidade do leito	40	%	Valor típico para carregamento denso
Difusividade efetiva	2,27x10 ⁻⁷	m ² /s	Petrox

Utilizando-se as propriedades e parâmetros acima, calculou-se os números adimensionais de Reynolds, Prandtl e Schmidt. O número de Peclet, produto entre o número de Reynolds e o número de Prandtl, define a necessidade de se considerar, no modelo, o termo dispersivo do balanço de energia. Da mesma forma, porém para os balanços de massa, o número de Peclet, produto do número de Reynolds e do número de Schmidt, indica a necessidade de se utilizar o termo dispersivo.

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu(1 - \varepsilon)} = 206 \quad (4.1)$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k} = 2,42 \quad (4.2)$$

$$Pe = Re \times Pr = 206 \times 2,42 = 497 > 100 \quad (4.3)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{eff}} = 3,51 \quad (4.4)$$

$$Pe = Re \times Sc = 206 \times 3,51 = 722 > 100 \quad (4.5)$$

Verifica-se que ambos os números de Peclet são maiores do que 100, podendo-se desprezar os termos dispersivos nos balanços de massa e de energia (PATANKAR, 1980).

4.2.3. COMPONENTES DA MISTURA

Conforme descrito no Capítulo 2, existem diversas abordagens para modelar as centenas de reações que ocorrem no processo de hidrotreatamento. No entanto, o número de componentes é tal que algum grau de simplificação sempre será necessário.

Os trabalhos de SILVA (2007) e OLIVEIRA (2007) tratam da modelagem composicional, respectivamente, dos processos de hidrocrackeamento e hidrotreatamento. Ambos os autores consideram a existência de diversas famílias de compostos sulfurados que apresentam diferentes reatividades e até mesmo diferentes mecanismos de reação.

Ao contrário, os trabalhos de KORSTEN e HOFFMANN (1996), CHANG *et al.* (1998), JIMENEZ *et al.* (2007) e ALVAREZ *et al.* (2009), condensam todas as famílias de compostos sulfurados em apenas uma espécie, considerando que as espécies sulfuradas possuem as mesmas propriedades da carga. Esta abordagem pode levar a imprecisões consideráveis ao simular o hidrotreatamento de cargas diferentes devido à grande diferença de reatividade existente entre diferentes famílias de compostos sulfurados (GATES e TOPSOE, 1997).

Uma das correntes envolvidas neste trabalho é o diesel de destilação direta proveniente de petróleo importado com alto teor de enxofre (ATE). De elevada parafinicidade, o diesel proveniente deste petróleo – chamado de diesel ATE – tem como característica a presença de elevados teores de compostos como os dissulfetos, de fácil remoção no hidrotreatamento. Por outro lado, outra corrente envolvida na simulação é o LCO, proveniente do craqueamento catalítico de gasóleo de petróleo nacional de baixo teor de enxofre (BTE). O LCO possui teor de enxofre menor do que o diesel ATE, porém com grande presença de dibenzotiofeno e seus derivados, de remoção muito mais difícil (GATES e TOPSOE, 1997).

É de se esperar, portanto, que sejam necessárias temperaturas mais elevadas para se atingir, para o LCO, o mesmo nível de enxofre no produto atingido para o diesel ATE. A simulação deste fato, no entanto, não seria possível caso os compostos sulfurados fossem modelados como pertencendo a um único *lump*.

Considerando-se o exposto acima, mas também que o foco deste trabalho é a desativação de catalisadores, optou-se por agrupar as espécies de enxofre em dois *lumps* com diferentes reatividades para a reação de HDS:

- Sulfurados “alifáticos”: heterocompostos cujo átomo de enxofre é facilmente removido, como mercaptans, sulfetos e dissulfetos e compostos tiofênicos pouco substituídos. São presentes em grande quantidade nas correntes de diesel de destilação direta, principalmente de petróleos leves ou parafínicos.
- Sulfurados “aromáticos”: são os compostos como os tiofenos altamente substituídos – derivados do dibenzotiofeno – que possuem menor reatividade à reação de HDS. Estas espécies são típicas das correntes provenientes dos processos de conversão de resíduos como o FCC e o Coqueamento Retardado. A hidrodessulfurização destes componentes está associada à hidrogenação de duplas ligações (GALIASSO, 2008), devendo ser considerado um aumento no calor da reação global de HDS.

O cálculo das concentrações das diferentes espécies sulfuradas foi feito em função do teor de instáveis presentes na carga, da seguinte maneira: o percentual de enxofre aromático em relação ao enxofre total foi considerado igual ao percentual de compostos instáveis presentes na carga.

Ao contrário do que ocorre com os compostos sulfurados e as reações de HDS, quando é modelada a desativação catalítica os compostos precursores de coque são geralmente tratados como um único componente (KALLINIKOS *et al.*, 2008; BEECKMAN e FROMENT, 1979; DE JONG, 1994). Em modelos reacionais de FCC ou de HDT de resíduos, outros compostos como metais – níquel, vanádio, sódio, etc. – são incluídos como agentes de desativação.

Uma vez que o teor de metais presente no diesel é relativamente pequeno e considerando, conforme descrito no Capítulo 2, que a desativação no HDT de diesel se dá predominantemente por deposição de coque (PACHECO, 2008), neste trabalho

considerou-se apenas uma espécie precursora de coque, com propriedades também idênticas às da carga.

Apesar do exposto acima e de as equações do modelo considerarem apenas uma espécie precursora de coque, o teor desta espécie na mistura é função da composição da carga. Neste trabalho, consideraram-se quatro correntes possíveis de ser incorporadas na carga da HDT, cada uma com diferentes teores das famílias de hidrocarbonetos:

- Diesel de destilação direta (DD) proveniente de petróleo nacional naftênico.
- Diesel de destilação direta (DD) proveniente de petróleo importado parafínico e de alto teor de enxofre.
- Gasóleo de coque (GOK), corrente com alto teor de olefinas e de aromáticos.
- LCO, corrente proveniente do FCC com elevado teor de compostos aromáticos.

Os compostos olefínicos e aromáticos foram considerados como sendo os precursores de coque, e assim o teor destas famílias de hidrocarbonetos na carga é determinante na desativação catalítica.

Tabela 4.2: Composição típica das correntes envolvidas.

	Parafínas	Olefínas	Naftênicos	Aromáticos	Enxofre típico (ppm)
Diesel de petróleo nacional	40%	-	40%	20%	5.000
Diesel de petróleo importado	65%	-	25%	10%	13.000
Gasóleo de Coque	5%	30%	15%	50%	7.000
LCO do FCC	5%	10%	15%	70%	11.000

4.3. BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA

Toda a modelagem matemática está baseada naquela descrita por KORSTEN e HOFFMANN (1996), cujo trabalho simula o hidrotreatamento de gasóleo leve de vácuo. Conforme descrito nos itens anteriores, as seguintes premissas foram consideradas para elaboração do balanço de massa:

- 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 conseqüente 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.
- Regime quase-estacionário (comportamento transiente somente na desativação do catalisador).

Para os componentes da fase gasosa, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio, o balanço de massa é descrito pela Equação 4.6, 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).

$$u^G \frac{\partial C_i^G}{\partial z} + k_i^L a^L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) = 0 \quad (4.6)$$

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 4.7, com k_i^S representando o coeficiente de transferência de massa entre a fase líquida e superfície do catalisador e a^S a área específica desta transferência de massa. O comportamento destes componentes na fase líquida é descrito pela Equação 4.7, na qual C_i^S é a concentração em fase líquida do componente na superfície do catalisador em mol/m³.

$$u^L \frac{\partial C_i^L}{\partial z} - k_i^L a^L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) + k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (4.7)$$

Já para os componentes líquidos, que são os dois tipos de compostos sulfurados e os precursores de coque, ocorre somente a passagem da fase líquida para a superfície do catalisador, uma vez que estes componentes são considerados não voláteis, ou seja, não passam para a fase gasosa. A Equação 4.8 descreve o comportamento destes componentes.

$$u^L \frac{\partial C_i^L}{\partial z} + k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (4.8)$$

Todos os componentes são transportados entre a fase líquida e a superfície do catalisador, sendo consumidos ou produzidos através das reações químicas. Na Equação 4.9, r_j é a taxa da j -ésima reação química e $\nu_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico do componente i nesta reação.

$$k_i^s a^s (C_i^L - C_i^S) = -\sum_j v_{i,j} r_j \quad (4.9)$$

As reações envolvidas no processo de hidrotratamento são exotérmicas, levando a um aumento significativo de temperatura ao longo do percurso do reator. Este aumento influi diretamente na conversão dos compostos sulfurados e não pode ser negligenciado. O balanço de energia é descrito pela Equação 4.10, 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 de HDS e ΔH_{COQ} é a entalpia de reação de coqueamento. As capacidades caloríficas foram consideradas constantes para todos os componentes do sistema.

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{u^G \rho^G C_p^G + u^L \rho^L C_p^L} (\Delta H_{HDS} r_{HDS} + \Delta H_{COQ} r_{COQ}) \quad (4.10)$$

4.3.1. CONDIÇÕES DE CONTORNO

Como condições de contorno na entrada do sistema reacional ($z = 0$), tem-se que as concentrações de compostos sulfurados e precursores de coque são iguais às concentrações medidas da carga, que podem variar em função das correntes que compõem o óleo processado.

$$\text{Em } z = 0, \quad C_{Sulf}^L = C_{Sulf,Carga}(t) \quad (4.11)$$

$$\text{Em } z = 0, \quad C_{Coq}^L = C_{Coq,Carga}(t) \quad (4.12)$$

A pressão parcial de hidrogênio é igual à pressão total, o que é basicamente uma aproximação de que o gás na entrada do reator é formado apenas por hidrogênio. Portanto, a pressão parcial de H₂S é zero na entrada do reator.

$$\text{Em } z = 0, \quad p_{H_2}^G = P_{TOTAL} \quad (4.13)$$

$$\text{Em } z = 0, \quad p_{H_2S}^G = 0 \quad (4.14)$$

A concentração de H_2 na fase líquida foi considerada como sendo igual àquela em equilíbrio com a pressão parcial da fase gasosa, conforme descrito pela lei de Henry. Novamente, a concentração de H_2S na fase líquida é zero na entrada do sistema reacional.

$$\text{Em } z = 0, \quad C_{H_2}^L = \frac{p_{H_2}^G}{H_{H_2}} \quad (4.15)$$

$$\text{Em } z = 0, \quad C_{H_2S}^L = 0 \quad (4.16)$$

A última condição de contorno em $z = 0$ diz respeito à temperatura de entrada. O interesse deste modelo, porém, é verificar a perda de atividade catalítica ao longo do tempo de campanha, que é compensada através do aumento da temperatura de entrada, conforme visto no Capítulo 2. Logo, esta condição de contorno será variável ao longo do tempo de campanha, conforme será descrito em seguida.

$$\text{Em } z = 0, \quad T = T_{Carga}(t) \quad (4.17)$$

Os *quenches* foram representados como reduções pontuais de temperatura, ocorrendo entre os leitos catalíticos dos reatores e entre os reatores.

$$\text{Em } z = \text{Posição do Quench 1}, \quad T_z = T_{z-1} - \text{Quench1} \quad (4.18)$$

$$\text{Em } z = \text{Posição do Quench 2}, \quad T_z = T_{z-1} - \text{Quench2} \quad (4.18)$$

$$\text{Em } z = \text{Posição do Quench 3}, \quad T_z = T_{z-1} - \text{Quench3} \quad (4.18)$$

As condições de contorno são resumidas através da Figura 4.3, na qual são representados os dois reatores e seus leitos como se fossem uma tubulação contínua, interrompida apenas pelas injeções de hidrogênio, os *quenches*, entre os leitos.

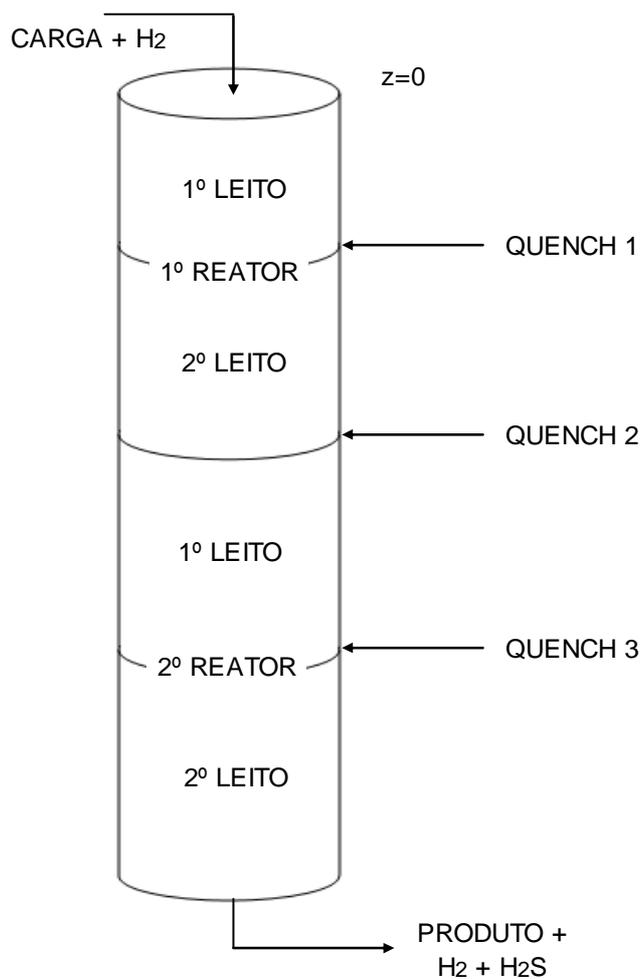


Figura 4.3: Representação do sistema reacional conforme descrito por suas condições de contorno.

4.3.2. PROPRIEDADES FÍSICAS E PARÂMETROS DO MODELO

Como o óleo diesel é uma mistura de diversos tipos de hidrocarbonetos e heterocompostos, é possível considerar que tanto os compostos sulfurados quanto os precursores de coque 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 através dos métodos laboratoriais utilizados no dia a dia de uma refinaria.

$$C_i^L = \frac{\rho^L}{M^L} W_i \quad (4.18)$$

A massa específica da fase líquida nas condições de processo pode ser determinada pela correlação de Standing-Katz, Equação 4.19, na qual ρ_0 representa a massa específica em kg/m³ a 15,6°C e 1 atm.

$$\rho^L = \rho_0 + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T \quad (4.19)$$

A influência da pressão na massa específica pode ser estimada a partir da Equação 4.20, na qual P é a pressão em psia. Já a variação da massa específica com a temperatura é descrita pela Equação 4.21, na qual T é a temperatura em °R.

$$\begin{aligned} \Delta\rho_p = & \left(0,167 + 16,181 \cdot 10^{-0,0425\rho_0} \right) \left(\frac{P}{1000}\right) \\ & - 0,01 \left(0,299 + 263 \cdot 10^{-0,0603\rho_0} \right) \left(\frac{P}{1000}\right)^2 \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho_T = & \left[0,0133 + 152,4(\rho_0 + \Delta\rho_p)^{-2,45}\right] (T - 520) \\ & - \left[8,1 \cdot 10^{-6} - 0,0622 \cdot 10^{-0,764(\rho_0 + \Delta\rho_p)}\right] (T - 520)^2 \end{aligned} \quad (4.21)$$

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. O coeficiente de Henry, H_i , pode ser obtido a partir do coeficiente de solubilidade λ_i através da Equação 4.22, na qual v_M é o volume molar dos gases na condição padrão e ρ^L é a massa específica na condição de operação.

$$H_i = \frac{v_M}{\lambda_i \rho_L} \quad (4.22)$$

O cálculo do coeficiente de solubilidade do hidrogênio em função da temperatura é calculado a partir da Equação 4.23 (KORSTEN e HOFFMANN, 1996), na qual T é a temperatura em °C, ρ_{20} é a massa específica do líquido a 20°C em g/cm³ e a solubilidade λ_i é dada em (NL_{H2})/[(kg_{óleo}). (MPa)].

$$\lambda_{H_2} = a_0 + a_1 T + a_2 \frac{T}{\rho_{20}} + a_3 T^2 + a_4 \frac{1}{\rho_{20}^2} \quad (4.23)$$

As constantes são (KORSTEN e HOFFMANN, 1996):

$$a_0 = -0,559729 \quad a_3 = 1,94593 \cdot 10^{-6}$$

$$a_1 = -0,42947 \cdot 10^{-3} \quad a_4 = 0,835783$$

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

Para o sulfeto de hidrogênio, a solubilidade é calculada através da Equação 4.24, na qual T é a temperatura em °C e a solubilidade é dada em (NL_{H2S})/[(kg_{óleo}). (MPa)].

$$\lambda_{H_2S} = \exp(3,367 - 0,00847T) \quad (4.24)$$

O coeficiente de transferência de massa gás-líquido $k_i^L a^L$ é calculado através da Equação 4.25, na qual G^L é o fluxo de massa ($u^L \cdot \rho^L$) 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.

$$\frac{k_i^L a^L}{D_i^L} = \alpha_1 \left(\frac{G^L}{\mu^L} \right)^{\alpha_2} \left(\frac{\mu^L}{\rho^L D_i^L} \right)^{1/2} \quad (4.25)$$

A dependência da viscosidade dinâmica do líquido com a temperatura pode ser estimada a partir da correlação de Glaso, Equação 4.26, conforme publicada por KORSTEN E HOFFMANN (1996), na qual T é a temperatura em °R, API é a densidade do óleo em °API e μ^L é a viscosidade em cP. A constante a é determinada a partir da Equação 4.27.

$$\mu^L = 3,141 \cdot 10^{10} (T - 460)^{-3,444} (\log_{10} API)^a \quad (4.26)$$

$$a = 10,313 [\log_{10}(T - 460)] - 36,447 \quad (4.27)$$

A difusividade molecular D_i^L do soluto i na mistura, em m²/s é calculada através da Equação 4.28, correlação de Tyn-Calus conforme publicada por KORSTEN e HOFFMANN (1996), na qual T é a temperatura em K e μ^L é a viscosidade em cP. Para os cálculos, foi assumido que os compostos sulfurados e os precursores de coque possuem as mesmas propriedades – densidade, massa molar, etc. – da mistura que forma o óleo diesel.

$$D_i^L = 8,93.10^{-8} \frac{v_i^{L,0,267}}{v_i^{0,433}} \frac{T}{\mu^L} \quad (4.28)$$

Tanto o volume molar do soluto v_i quanto o da mistura v^L podem ser calculados a partir da Equação 4.29 (PERRY e GREEN, 2008), na qual os volumes molares são dados em cm^3/mol .

$$v = 0,285v_c^{1,048} \quad (4.29)$$

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, 2011) e de $0,349 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para o H_2S (CONCOA, 2011). Para o diesel é possível utilizar a correlação de Riazi-Daubert (KORSTEN e HOFFMANN, 1996), Equação 4.30, na qual $T_{50\%}$ é o ponto 50% evaporados do método ASTM D-86 em °R, d_{60} é a densidade do líquido a 60°F e M^L é a massa molar do óleo diesel.

$$v_c = M^L \cdot 7,5214 \cdot 10^{-3} \cdot T_{50\%}^{0,2896} \cdot d_{60}^{-0,766} \quad (4.30)$$

O coeficiente de transferência de massa líquido-sólido é calculado através da correlação de Krevelen-Krekels (FROMENT e BISCHOFF, 1990), Equação 4.31, na qual a^S é a área específica do leito catalítico em m^{-1} (m^2/m^3). Nesta equação, d_p é o diâmetro médio das partículas do catalisador e ε é a porosidade do leito, que no caso estudado é de 40%, valor típico para carregamento denso.

$$\frac{k_i^S}{D_i^L a^S} = 1,8 \left(\frac{G^L}{a^S \mu^L} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu^L}{\rho^L D_i^L} \right)^{1/3} \quad (4.31)$$

Finalmente, a capacidade calorífica do óleo diesel nas condições de operação foi calculada a partir da Equação 4.32 (ALVAREZ e ANCHEYTA, 2008), na qual ρ_0 é a massa específica do líquido a 60°F (aproximadamente 15,6 °C) e T é a temperatura em Kelvin.

$$C_p^L = 4,1868 \left[\frac{0,415}{\sqrt{\rho_0}} + 0,0009(T - 288,15) \right] \quad (4.32)$$

4.3.3. CINÉTICA DE REAÇÃO

Considerando que o interesse deste trabalho está na desativação catalítica e no seu impacto na dessulfurização da carga, é desnecessário considerar as outras inúmeras reações que ocorrem no processo de hidrotreatamento. Quando não se tem por objetivo avaliar a variação de qualidade – número de cetano ou estabilidade, por exemplo – do produto, não é necessário considerar a hidrogenação de olefinas e de aromáticos no modelo. O consumo de hidrogênio e a exotermicidade destas reações pode ser modelado como parte da reação de dessulfurização, através de ajustes no coeficiente estequiométrico do hidrogênio, ν_{H_2} e da entalpia de reação.

Assim, o modelo terá apenas duas reações químicas responsáveis pelo consumo de reagentes e geração de produtos: hidrodessulfurização (HDS) dos compostos sulfurados e coqueamento dos precursores de coque.

A taxa de reação de HDS é descrita através da Equação 4.34, que segue a cinética de Langmuir-Hinshelwood, considerando inibição pela presença de H_2S . Nesta equação, k_{HDS} é a constante de reação de HDS, K_{H_2S} é a constante de equilíbrio de adsorção do H_2S , dada em m^3/mol e $A(t)$ é a atividade catalítica, função do tempo de campanha.

$$r_{HDS} = A(t) \cdot k_{HDS} \frac{(C_{Sulf}^S)^n \cdot (C_{H_2}^S)^{0,5}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2} \quad (4.34)$$

A ordem teórica de reação para o hidrogênio é igual a 0,5 (KORSTEN e HOFFMANN, 1996), porém a ordem para os compostos sulfurados, n , varia de modelo para modelo e de autor para autor, porém sendo sempre próximas de 1.

Conforme descrito na seção 3.2.3 deste Capítulo, duas diferentes espécies de compostos sulfurados foram consideradas na modelagem, sendo que a única diferença entre elas será o valor da sua constante cinética de reação de HDS, k_{HDS} , influenciada pela diferença de reatividade entre as espécies.

O coqueamento dos precursores de coque segue uma cinética de primeira ordem, proposta neste trabalho e descrita pela Equação 4.35, também dependente da atividade catalítica $A(t)$. Para a utilização da Equação 4.35, admite-se que o coque é formado somente a partir de moléculas precursoras presentes na carga, e não a partir dos produtos através de reações paralelas.

$$r_{COQ} = A(t).k_{COQ}C_{COQ}^S \quad (4.35)$$

As constantes de reação de HDS de ambas as espécies sulfuradas e de coqueamento dos precursores dependem da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius, Equações 3.36, 3.37 e 3.38, na qual k_0 é o fator pré-exponencial E_A é a energia de ativação, dada em kJ/kmol. Com base nas observações de PACHECO (2008) e GATES e TOPSOE (1997), a energia de ativação para a reação de HDS foi considerada como sendo a mesma para ambos os tipos de compostos sulfurados, cabendo à constante pré-exponencial $k_{0,HDS}$ envolver as diferenças de reatividade entre as espécies.

$$k_{HDS,Alif} = k_{0,HDS,Alif} e^{\frac{E_{A,HDS}}{RT}} \quad (4.36)$$

$$k_{HDS,Aro} = k_{0,HDS,Aro} e^{\frac{E_{A,HDS}}{RT}} \quad (4.37)$$

$$k_{COQ} = k_{0,COQ} e^{\frac{E_{A,COQ}}{RT}} \quad (4.38)$$

A constante de equilíbrio de adsorção do H₂S também varia com a temperatura segundo a equação de van't Hoff. O efeito da temperatura, porém, é pequeno demais quando comparado às constantes cinéticas de reação, podendo ser negligenciado (KORSTEN e HOFFMANN, 1996).

Foi testada também a metodologia descrita por DE JONG (1994), que leva em consideração dois mecanismos de formação de coque: catalítico e térmico, sendo que este último é influenciado pela pressão parcial de hidrogênio. A presença do hidrogênio em pressão suficiente é fundamental para a proteção do catalisador contra o coqueamento acelerado, e por isto é interessante que seja levada em consideração ao se elaborar um modelo de desativação.

Para a parcela catalítica da deposição de coque, a Equação 4.39 é utilizada. Nesta equação, k_C é a constante cinética de reação catalítica de formação de coque e K_{ADS} é a constante de equilíbrio de adsorção dos precursores de coque na superfície

$$r_{COQ,C} = \frac{k_C K_{ADS} C_{COQ}^S}{1 + K_{ADS} C_{COQ}^S} \quad (4.39)$$

O modelo proposto considera que a taxa de formação de coque depende da quantidade deste presente na superfície do catalisador. Assim, a constante cinética k_C é calculada através da Equação 4.40, na qual D é o percentual em massa de coque presente no catalisador e D_{MAX} é o teor de coque no catalisador desativado.

$$k_C = k_{C,0} (1 - D / D_{MAX}) \quad (4.40)$$

Já a formação de coque por via térmica é descrita pela Equação 4.41, que leva em consideração a pressão parcial de hidrogênio, $p_{H_2}^G$, sendo k_T a constante cinética de desativação por via térmica.

$$r_{CO_2,T} = \frac{k_T (C_{CO_2}^S)^2}{P_{H_2}^G} \quad (4.41)$$

$$r_{CO_2} = r_{CO_2,C} + r_{CO_2,T} \quad (4.42)$$

A taxa de reação dos precursores de coque é a soma das parcelas $r_{CO_2,C}$ e $r_{CO_2,T}$, Equação 4.42. No Capítulo 4 serão discutidos e comparados brevemente os resultados utilizando-se a cinética apresentada por DE JONG (1994) e o modelo proposto neste trabalho.

4.3.4. CINÉTICA DE DESATIVAÇÃO

Conforme descrito no item anterior, considera-se que cada molécula de um composto precursor de coque consumida através da reação de coqueamento 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 de precursores. A concentração de precursores na fase líquida, porém, não é um dado de fácil obtenção, e por isto um novo modelo é proposto neste trabalho.

O consumo de espécies precursoras de coque é dado pela Equação 4.35 da seção anterior. 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 de acordo com a Equação 4.43, na qual $C_{CO_2}^S$ e C_K^S são respectivamente as concentrações de precursores e de coque na superfície.

$$\frac{\partial C_K^S}{\partial t} = r_{CO_2} = A(t) \cdot k_{CO_2} \cdot C_{CO_2}^S \quad (4.43)$$

A partir do acúmulo na superfície, o teor de coque no catalisador é calculado através da Equação 4.44, na qual $R_{C/H}$ é a relação carbono-hidrogênio dos hidrocarbonetos precursores de coque presentes no diesel.

$$\% K = \frac{C_K^S \cdot M_L \cdot R_{C/H}}{\rho_L} \quad (4.44)$$

Tendo obtido o teor de coque no catalisador, aplicou-se o modelo descrito por YAMAMOTO *et al.* (1988), que relaciona este teor com a atividade catalítica, conforme Equação 4.45, em que a e b são parâmetros estimados.

$$A(t) = 1 - a \cdot (\%K)^b \quad (4.45)$$

4.3.5. SOLUÇÃO DO MODELO

As equações diferenciais do modelo pseudo-estacionário foram resolvidas através da aplicação do Método de Euler, calculando-se as concentrações e temperaturas de uma dada cota do reator em função da cota imediatamente anterior. Assim, obtêm-se os perfis estacionários de concentração e temperatura para um dado instante de tempo (mês) de análise.

Além o perfil de temperatura e as concentrações nas fases gasosa, líquida e adsorvida em todo o percurso reacional, também foi obtido o perfil de coqueamento do leito catalítico, função das reações de degradação dos precursores ocorridas. De acordo com a Equação 4.45 acima, este perfil influencia a atividade catalítica do próximo período de análise. O cálculo é repetido tantas vezes quanto forem os meses decorridos da campanha da unidade analisada.

A rotina criada para resolução do modelo envolve 4.000 posições no espaço e quantos períodos de tempo foram os meses da campanha analisada, e possui tempo de processamento de alguns minutos.

4.4. ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO

Conforme descrito na seção 3.3, toda a modelagem reacional está baseada naquela descrita por KORSTEN e HOFFMANN (1996). Parte do modelo de desativação, no entanto, foi elaborado para este trabalho, e seus parâmetros necessitam ser estimados. Ao todo, quatro parâmetros necessitam de estimativa: os relacionados à cinética de coqueamento dos precursores – $k_{0,COQ}$ e $E_{A,COQ}$ – e as constantes que relacionam o teor de coque presente no catalisador à atividade catalítica – a e b do modelo de YAMAMOTO *et al.* (1988).

A estratégia utilizada para estimar os parâmetros foi comparar os resultados do modelo aos dados da planta industrial, utilizando-se diversos valores para as quatro constantes em questão. A soma dos quadrados dos erros seria minimizada de forma a se obter o conjunto de parâmetros que mais aproxima os resultados do modelo aos dados da planta industrial. No entanto, devido à grande quantidade de rodadas do modelo rigoroso requerida para obter os resultados necessários, optou-se por desenvolver um modelo empírico, simplificado, a partir do modelo rigoroso.

4.4.1. GERAÇÃO DO MODELO EMPÍRICO

O modelo empírico consiste em uma série de equações que relacionam algum resultado comparável a dados obtidos na planta industrial, y – como, por exemplo, a temperatura em determinada cota do reator e em determinado tempo de campanha – com os coeficientes empíricos a serem estimados (C_0 a C_{14}).

Resultados a serem obtidos (y):

- Teor de enxofre no produto após $\frac{1}{4}$ do tempo final de campanha.
- Teor de enxofre no produto após $\frac{1}{2}$ do tempo final de campanha.
- Teor de enxofre no produto após $\frac{3}{4}$ do tempo final de campanha.
- Teor de enxofre no produto no tempo final de campanha.
- Temperatura na saída do 1º reator após $\frac{1}{4}$ do tempo final de campanha.

- Temperatura na saída do 1º reator após ½ do tempo final de campanha.
- Temperatura na saída do 1º reator após ¾ do tempo final de campanha.
- Temperatura na saída do 1º reator no tempo final de campanha.
- Temperatura na saída do 2º reator após ¼ do tempo final de campanha.
- Temperatura na saída do 2º reator após ½ do tempo final de campanha.
- Temperatura na saída do 2º reator após ¾ do tempo final de campanha.
- Temperatura na saída do 2º reator no tempo final de campanha.
- Teor de coque no catalisador ao final da campanha.

Foi escolhido um modelo multivariável quadrático, linear nos coeficientes, para descrever a relação entre os parâmetros a serem estimados ($k_{0,COQ}$, $E_{A,COQ}$, a e b) e a saída a ser comparada com os dados da planta (y), representado pela Equação 4.46.

$$y = C_0 + C_1.k_{0,COQ} + C_2.E_{A,COQ} + C_3.a + C_4.b + C_5.k_{0,COQ}.E_{A,COQ} + C_6.k_{0,COQ}.a + C_7.k_{0,COQ}.b + C_8.E_{A,COQ}.a + C_9.E_{A,COQ}.b + C_{10}.a.b + C_{11}.k_{0,COQ}^2 + C_{12}.E_{A,COQ}^2 + C_{13}.a^2 + C_{14}.b^2 \quad (4.46)$$

Sendo o modelo empírico escolhido um modelo polinomial de 2ª ordem, são necessários ao menos 3 pontos para ajustar a curva formada pela função polinomial. Como são 4 os parâmetros a serem estimados, são necessários $3^4 = 81$ resultados do modelo rigoroso para que se possa obter as superfícies de variação de cada resultado y com os parâmetros, incluindo a influência da interação entre eles.

O modelo rigoroso foi aplicado diversas vezes, utilizando-se 3 diferentes valores para cada parâmetro ($k_{0,COQ}$, $E_{A,COQ}$, a e b), resultando em 81 combinações que levam a 81 diferentes conjuntos de resultados. Assim, foram obtidas duas matrizes: a matriz de parâmetros (X) e a matriz de resultados (y).

Tabela 4.3: Representação do conjunto de parâmetros utilizados na elaboração da matriz X .

Rodada	k_{0,CO_2}	E_{A,CO_2}	a	b
1	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo
2	Valor médio	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo
3	Valor máximo	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo
...
81	Valor máximo	Valor máximo	Valor máximo	Valor máximo

Tabela 4.4: Representação da matriz de resultados (y).

Rodada	S no produto após 1 ano	...	T saída R-01 após 2 anos	...	T saída R-02 após 3 anos
1	Enxofre 1.1	...	Temp R-01 2.1	...	Temp R-02 3.1
2	Enxofre 1.2	...	Temp R-01 2.2	...	Temp R-02 3.2
...
81	Enxofre 1.81	...	Temp R-01 2.81	...	Temp R-02 3.81

Tendo obtido as duas matrizes, a matriz C dos coeficientes do modelo empírico (C_0 a C_{14}) foi estimada através do Métodos de Mínimos Quadrados, descrito pela Equação 4.47 (MONTGOMERY *et al.*, 2010).

$$C = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (4.47)$$

Para facilitar a visualização da variação dos resultados com os parâmetros e a interação entre eles, foram desenvolvidas as superfícies de resposta abaixo. Cada gráfico contém duas superfícies: as respostas do modelo rigoroso e empírico, as quais não estão identificadas para não prejudicar a visualização. O importante na análise dos gráficos é que as superfícies sejam tão coincidentes, ou seja, sobrepostas, quanto possível.

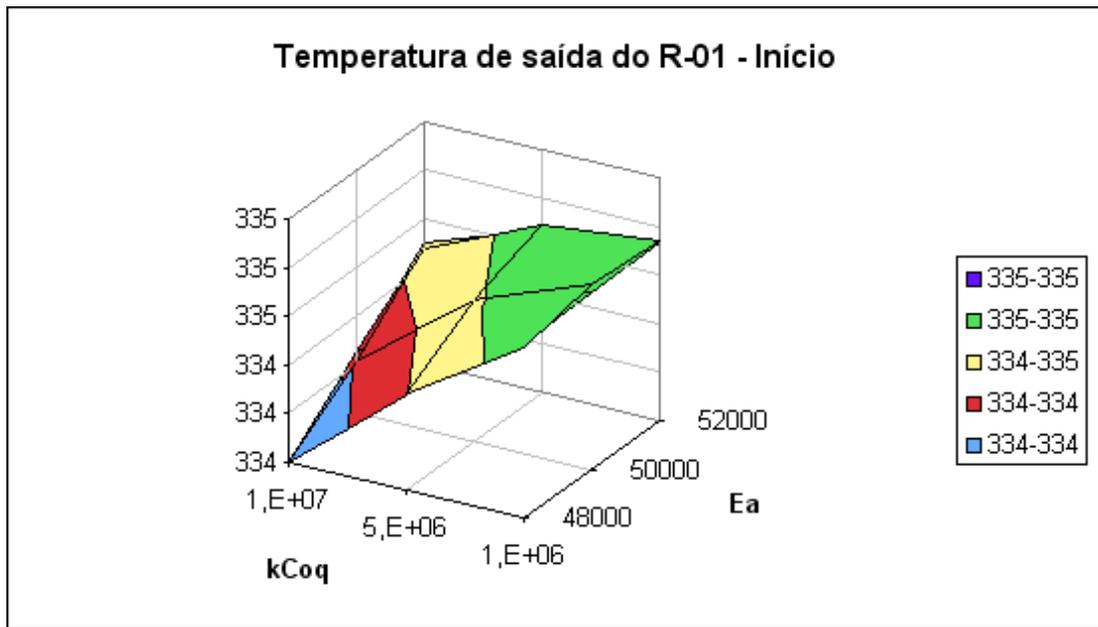


Figura 4.4: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – da temperatura de saída do primeiro reator no início da campanha, variando-se $k_{0,COQ}$ e $E_{A,COQ}$.

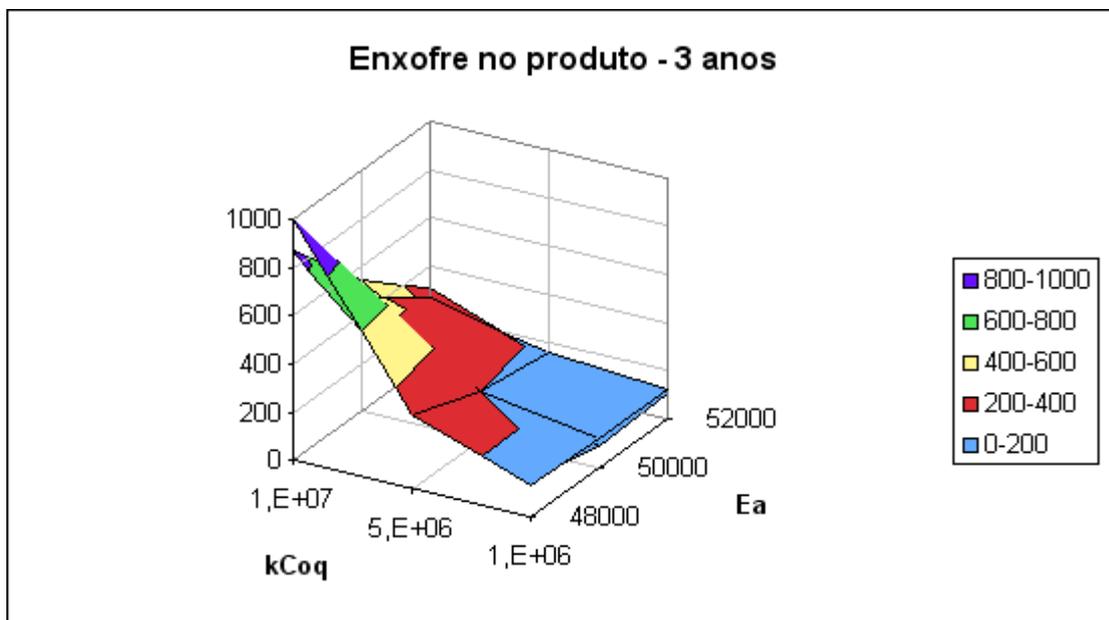


Figura 4.5: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – do enxofre no produto após 3 anos, variando-se $k_{0,COQ}$ e $E_{A,COQ}$.

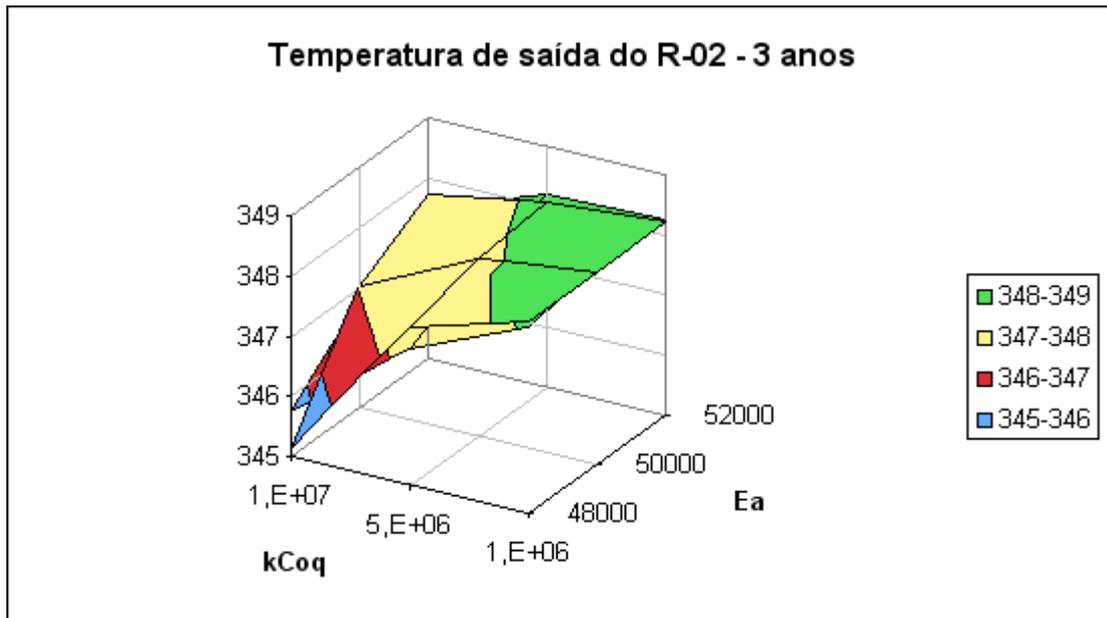


Figura 4.6: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – da temperatura de saída do segundo reator após 3 anos, variando-se k_{0,CO_2} e E_{A,CO_2} .

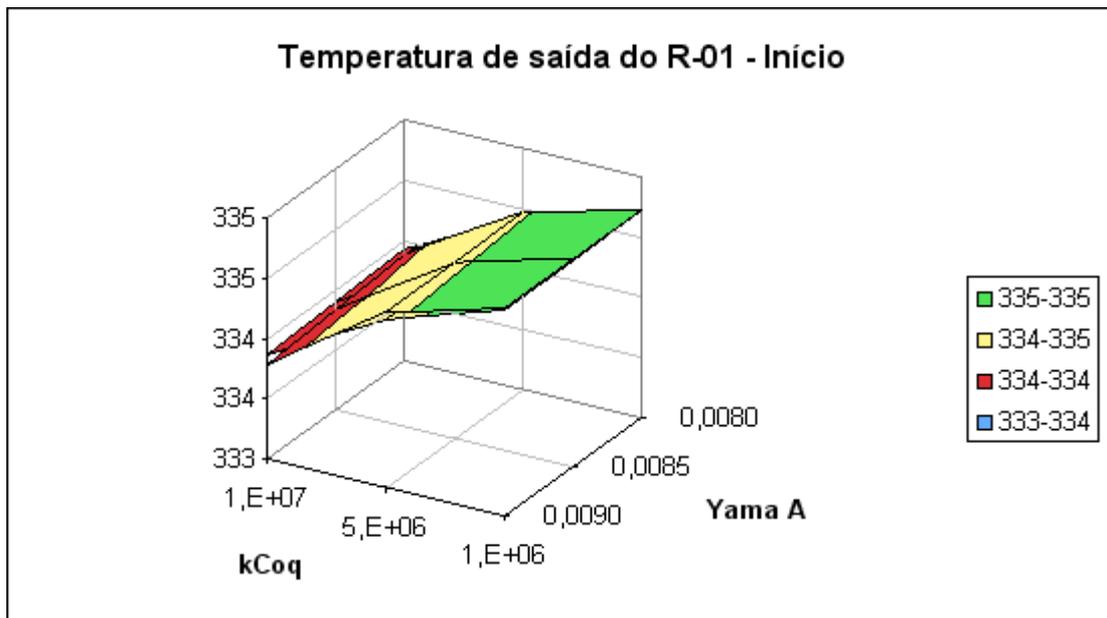


Figura 4.7: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – da temperatura de saída do primeiro reator no início da campanha, variando-se k_{0,CO_2} e a .

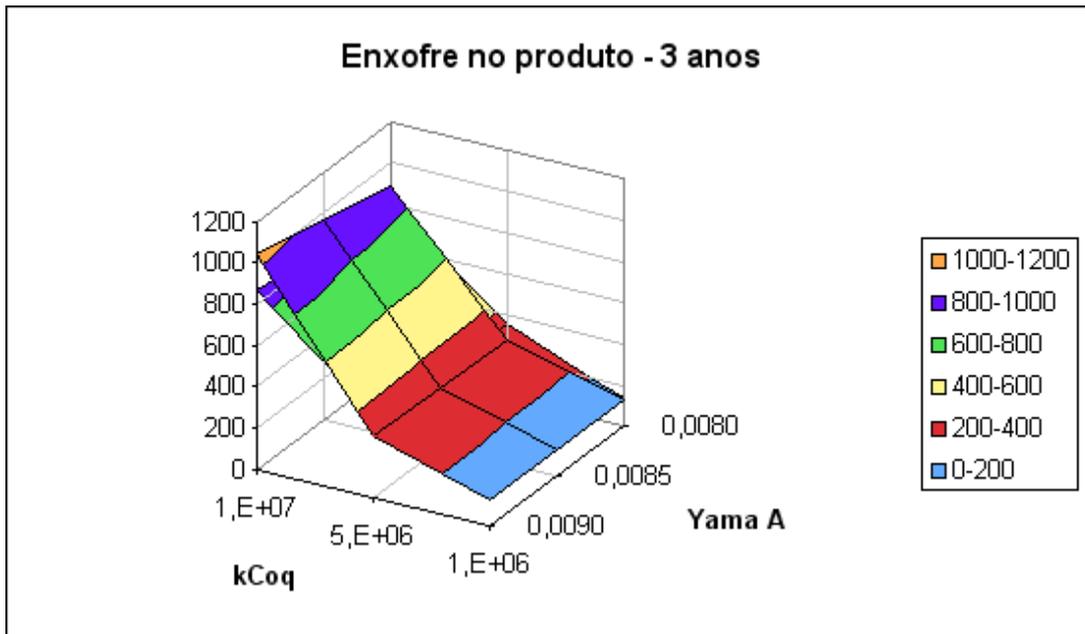


Figura 4.8: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – do enxofre no produto após 3 anos, variando-se $k_{0,COQ}$ e a .

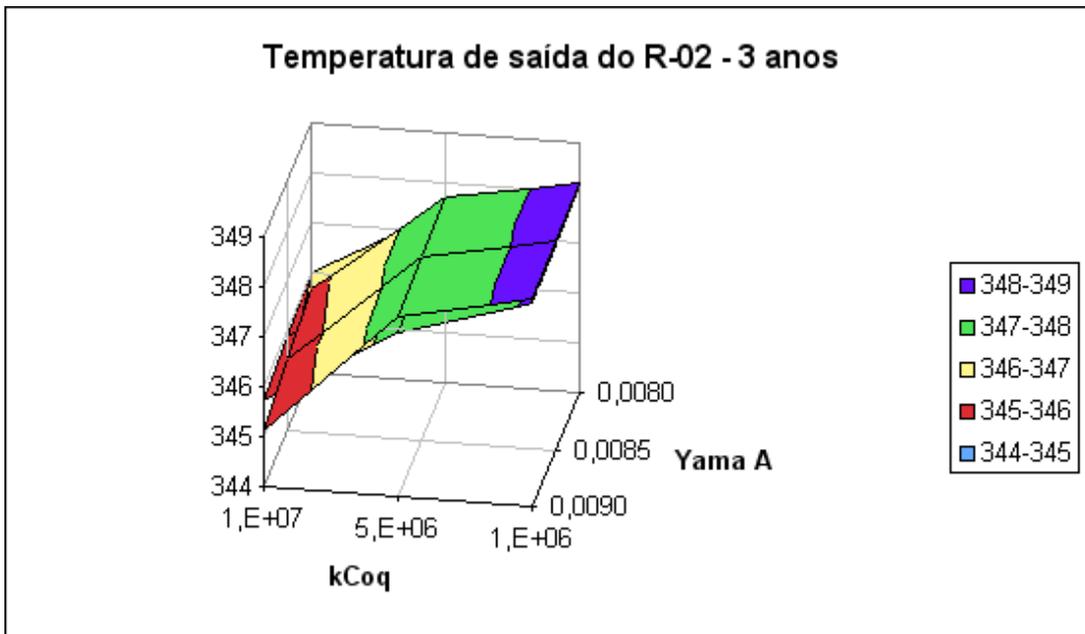


Figura 4.9: Superfícies de resposta – modelos rigoroso e empírico – da temperatura de saída do segundo reator após 3 anos, variando-se $k_{0,COQ}$ e a .

Verifica-se através das Figuras 4.4 a 4.9 que todas as superfícies apresentam elevado grau de sobreposição, mostrando que o modelo empírico é fiel ao modelo

rigoroso dentro das faixas de variação analisadas. O resultado é confirmado pelos dados da Tabela 4.5, que apresenta os coeficientes de correlação para as superfícies. Conclui-se que o modelo empírico é adequado para servir de base à estimativa dos parâmetros de desativação.

Tabela 4.5: Coeficientes de correlação entre as superfícies de resposta do modelo empírico e do modelo rigoroso.

Resposta	Coefficiente de correlação
Teor de enxofre no produto:	
Após 1 ano	0,993
Após 2 anos	0,897
Após 3 anos	0,765
Após 4 anos	0,889
Temperatura na saída do 1º reator:	
Após 1 ano	0,999
Após 2 anos	0,991
Após 3 anos	0,979
Após 4 anos	0,962
Temperatura na saída do 2º reator:	
Após 1 ano	1,000
Após 2 anos	0,998
Após 3 anos	0,990
Após 4 anos	0,972
Percentual de coque no último leito após 4 anos de campanha:	0,995

4.4.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DESATIVAÇÃO

Após a elaboração do modelo empírico, do cálculo dos seus coeficientes através da aplicação do Método de Mínimos Quadrados e da validação através das superfícies

de resposta, pode-se considerar o modelo empírico como uma representação simplificada, porém fiel do modelo rigoroso.

O modelo empírico permite obter um resultado (y) comparável a um dado obtido na planta, tendo como entrada somente os quatro parâmetros de desativação ($k_{0,COQ}$, $E_{A,COQ}$, a e b). O erro entre o resultado obtido pelo modelo empírico e o dado da planta depende, portanto, unicamente do conjunto de parâmetros de desativação utilizado.

De posse do modelo empírico para cada um dos resultados (y) analisados, foi obtida a soma dos quadrados dos desvios, a qual foi minimizada através da variação dos parâmetros de desativação. O conjunto obtido é, portanto, o conjunto ótimo que minimiza o erro em relação aos dados reais da planta industrial, ou seja, o melhor ajuste.

Tabela 4.6: Parâmetros de desativação ajustados.

$k_{0,COQ}$	$1,10 \times 10^7$	h^{-1}
$E_{A,COQ}$	50,5	kJ/mol
a	0,0085	
b	1,65	

4.4.3. ESTIMATIVA DOS DEMAIS PARÂMETROS

A mesma metodologia foi utilizada para a estimativa dos parâmetros cinéticos da reação de HDS, ou seja, os fatores pré-exponenciais $k_{0,HDS}$ para ambas as famílias de compostos sulfurados, a energia de ativação e a entalpia de reação para os hidrocarbonetos alifáticos.

Conforme o procedimento adotado para os parâmetros de desativação, o modelo rigoroso foi aplicado utilizando-se 3 diferentes valores para cada parâmetro ($k_{0,HDS,Alif}$, $k_{0,HDS,Arom}$, $E_{A,HDS}$, ΔH_{HDS}), resultando em 81 combinações que levam a 81 diferentes conjuntos de resultados. Assim, foram obtidas duas matrizes: a matriz de parâmetros (X) e a matriz de resultados (y), esta considerando somente o início da operação, com o catalisador virgem.

Tabela 4.7: Representação do conjunto de parâmetros cinéticos utilizados na elaboração da matriz X .

Rodada	$k_{0,HDS, Alif}$	$k_{0,HDS, Arom}$	$E_{A,HDS}$	ΔH_{HDS}
1	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo
2	Valor médio	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo
3	Valor máximo	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo
...
81	Valor máximo	Valor máximo	Valor máximo	Valor máximo

Tabela 4.8: Representação da matriz de resultados (y) com o catalisador virgem.

Rodada	S no produto	Temperaturas de saída			
		Leito 1 do R-01	Leito 2 do R-01	Leito 1 do R-02	Leito 2 do R-02
1	Enxofre 1	L1 R1 1	L2 R1 1	L1 R2 1	L2 R2 1
2	Enxofre 2	L1 R1 2	L2 R1 2	L1 R2 2	L2 R2 2
...
81	Enxofre 81	L1 R1 81	L2 R1 81	L1 R2 81	L2 R2 81

Os coeficientes de correlação obtidos, mostrados na Tabela 4.9, mostram que novamente houve boa concordância entre os modelos rigoroso e empírico. O ajuste final dos parâmetros cinéticos é apresentado na Tabela 4.10.

Tabela 4.9: Coeficientes de correlação entre as superfícies de resposta do modelo empírico e do modelo rigoroso para os parâmetros de desativação .

Resposta	Coefficiente de correlação
Teor de enxofre no produto	0,996

Temperaturas de saída:

Leito 1 do 1º Reator	0,918
Leito 2 do 1º Reator	0,936
Leito 1 do 2º Reator	0,952
Leito 2 do 2º Reator	0,959

Tabela 4.10: Parâmetros cinéticos de desativação ajustados.

Fator pré-exponencial para sulfurados alifáticos, $k_{0,HDS}$	$3,2 \times 10^{11}$	$(\text{cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})) \cdot (\text{cm}^3/\text{mol})^{0,5}$
Energia de ativação, $E_{A,HDS}$	105	kJ/mol
Calor de HDS de sulfurados alifáticos, ΔH_{HDS}	1.200	kJ/mol
Fator pré-exponencial para sulfurados aromáticos, $k_{0,HDS,ARO}$	$1,5 \times 10^{11}$	$(\text{cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})) \cdot (\text{cm}^3/\text{mol})^{0,5}$
Energia de ativação, $E_{A,HDS,ARO}$	105	kJ/mol
Calor de HDS de sulfurados aromáticos, $\Delta H_{HDS,ARO}$	7.780	kJ/mol

O procedimento foi utilizado também para estimar as constantes do modelo cinético de coqueamento de precursores desenvolvido por DE JONG (1994) a serem utilizadas no modelo: k_C , k_T , coeficientes relacionados ao coqueamento catalítico e térmico, e as constantes de a e b correspondentes do modelo de YAMAMOTO *et al.* (1988).

Tabela 4.11: Representação do conjunto de parâmetros de desativação utilizados na elaboração da matriz X para o modelo de DE JONG (1994).

Rodada	k_C	k_T	a	b
1	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo
2	Valor médio	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo
3	Valor máximo	Valor mínimo	Valor mínimo	Valor mínimo
...
81	Valor máximo	Valor máximo	Valor máximo	Valor máximo

As respostas do modelo rigoroso avaliadas foram as mesmas utilizadas para avaliar o modelo de desativação proposto neste trabalho, descritas na Tabela 4.4. Da mesma forma como obtido para as constantes do modelo de desativação proposto neste trabalho, foram obtidos bons resultados na comparação entre o modelo empírico e o modelo rigoroso, conforme mostra a Tabela 4.12. Os valores ajustados para os coeficientes são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.12: Coeficientes de correlação entre as superfícies de resposta do modelo empírico e do modelo rigoroso para os parâmetros de desativação de DE JONG (1994).

Resposta	Coefficiente de correlação
Teor de enxofre no produto:	
Após 1 ano	0,996
Após 2 anos	0,983
Após 3 anos	0,962
Após 4 anos	0,966
Temperatura na saída do 1º reator:	
Após 1 ano	0,991
Após 2 anos	0,996
Após 3 anos	0,996
Após 4 anos	0,996
Temperatura na saída do 2º reator:	
Após 1 ano	0,999
Após 2 anos	0,997
Após 3 anos	0,941
Após 4 anos	0,961
Percentual de coque no último leito após 4 anos de campanha:	1,000

Tabela 4.13: Parâmetros de desativação do modelo de DE JONG (1994) ajustados.

k_C	$6,64 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
-------	--------------------------------------

k_T	0,957	kg/(kmol.s)
a	0,0085	
b	1,65	

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a utilização do modelo, ilustrando o uso que se espera obter em escala industrial para simular a perda de atividade catalítica. Primeiramente, no entanto, é necessário validar o modelo através da comparação de seus resultados com os dados de planta industrial.

5.1. COLETA DE DADOS DA PLANTA INDUSTRIAL

5.1.1. UNIDADE U-01 DA REFINARIA A

Todo este trabalho utiliza como referência principal uma unidade real de hidrotratamento de diesel, chamada aqui de U-01, de uma importante refinaria brasileira, chamada aqui de Refinaria A. A unidade U-01 foi inaugurada em 2004 para o tratamento de correntes como o diesel de destilação e o gasóleo de Coque, e sofreu a sua primeira parada para manutenção em meados de 2009. A Tabela 5.1 apresenta as principais características da unidade.

Tabela 5.1: Algumas características da unidade U-01.

Capacidade de projeto	4.000 m ³ /d
Pressão	80 kgf/cm ² g
Temperatura	315 – 400 °C
Velocidade espacial (LHSV)	0,5 h ⁻¹

O catalisador utilizado na U-01 tem características bastante típicas para a natureza do processo e para os objetivos a serem atendidos, sendo fornecido por uma das principais fabricantes mundiais de catalisadores de hidrorrefino.

Tabela 5.2: Características do catalisador utilizado.

Formulação básica	NiMo/Al ₂ O ₃
Tamanho nominal	1,3 mm
Composição da fase ativa:	
Níquel	3,7% em massa
Molibdênio	12,9% em massa
Área superficial	180 m ² /g

O acompanhamento analítico da unidade prevê a realização de amostragens e ensaios periódicos de laboratório para determinação do teor de enxofre na carga e no produto, além de diversas outras análises que são executadas. Além de utilizados para a tomada de ações corretivas, os resultados laboratoriais são armazenados em um banco de dados, ficando disponíveis para futuras consultas e para estudos diversos.

Além da rotina analítica, diversos dados operacionais da planta – tais como pressões, vazões e temperaturas – estão disponíveis em tempo real, sendo arquivadas em outro banco de dados para consulta futura. São estes os dados acompanhados em tempo real pelos operadores, e é a partir deles que são tomadas as diversas ações e decisões que fazem parte do dia a dia de uma unidade de processo em uma refinaria.

Assim, aliando-se resultados de análises de laboratório e os parâmetros operacionais acompanhados em tempo real, tem-se um grande conjunto de dados, permitindo o cruzamento de diversas informações e uma análise detalhada da operação da unidade ao longo de todo o tempo de campanha.

Ao todo, 2.931 análises do teor de enxofre no produto foram consideradas durante a primeira campanha da U-01, já excluindo valores inconsistentes ou fora da sua faixa usual de variação. A exclusão de resultados laboratoriais fora da faixa usual é importante para que não sejam considerados dados obtidos durante ocorrências

operacionais ou momentos de instabilidade na planta. Como estes eventos não são frequentes e geralmente não trazem maiores consequências, não há prejuízo ao descartar tais resultados.

O procedimento utilizado para coleta dos dados industriais foi o seguinte:

1. Coleta de todos os resultados de teor de enxofre no produto. Esta análise é realizada em laboratório três vezes ao dia, e os horários das amostragens são registrados.
2. Coleta das temperaturas de reação em todas as cotas dos reatores no exato momento da realização das amostragens do item 1. Ao todo são 114 termopares fornecendo dados em tempo real, porém os termopares de uma mesma cota foram agrupados, sendo considerado o valor médio de temperatura entre eles.
3. Coleta dos resultados de teor de enxofre na carga. Esta análise não é rotineira, já que o conhecimento das correntes que compõem a carga geralmente é suficiente para que sejam estimados os parâmetros operacionais ideais no momento. Aliados ao conhecimento das vazões das diferentes correntes, porém, os resultados da carga permitem o refinamento das análises de processo.
4. Cálculo da média mensal dos dados dos itens anteriores, uma vez que o modelo considera o intervalo de tempo de um mês entre as rodadas.

A seguir são apresentados os dados obtidos na forma gráfica, na qual são mostrados os valores médios mensais, bem como a sua faixa de variação no mês analisado (valor máximo e valor mínimo). As tabelas completas e dados estatísticos como variância e desvio padrão são apresentados no Anexo I.

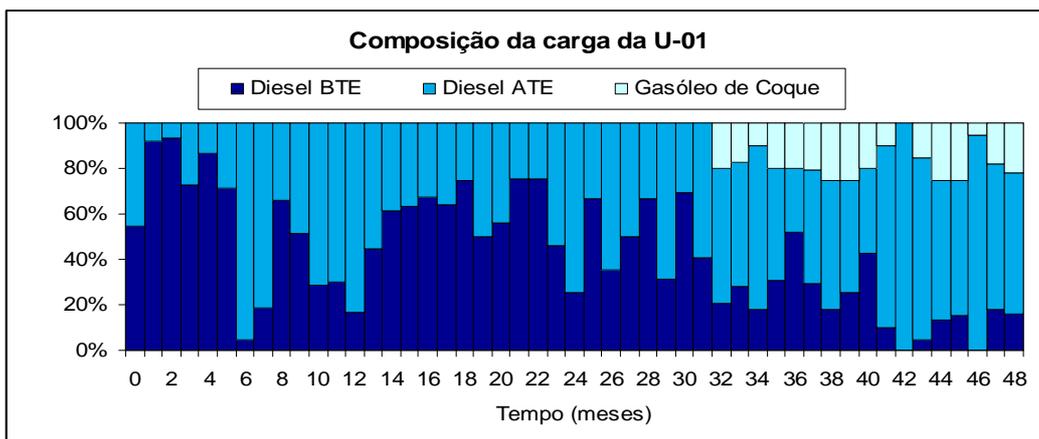


Figura 5.1: Composição média da carga durante a primeira campanha da U-01.

Analisando a Figura 5.1, nota-se que a partir do 32º mês de campanha foi incorporada à carga o gasóleo de Coque, proveniente da então recém inaugurada unidade de Coqueamento Retardado, cujo objetivo é converter o resíduo de destilação a vácuo em uma corrente da mesma faixa de destilação do diesel. Esta corrente possui elevado teor de olefinas e aromáticos, compostos precursores de coque.

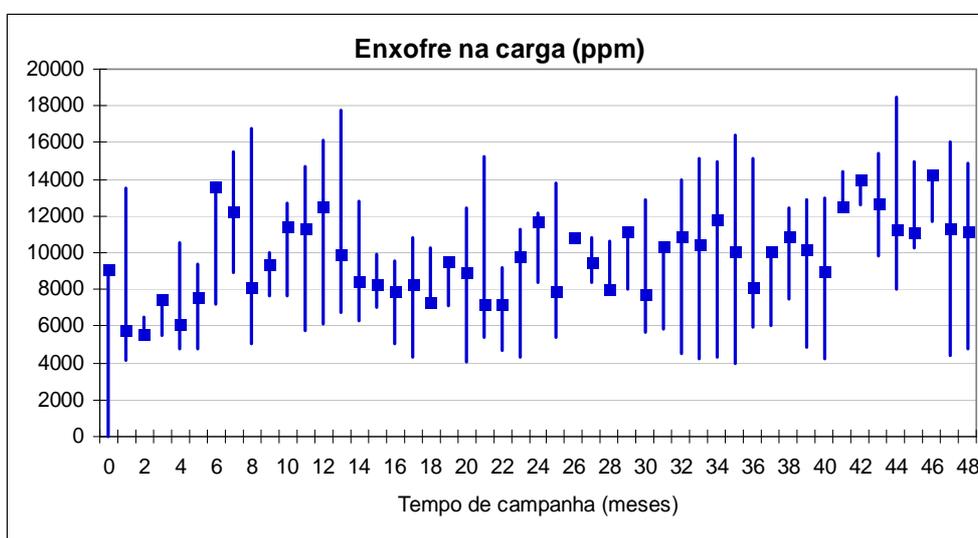


Figura 5.2: Teor de enxofre médio na carga e faixas de variação ao longo da primeira campanha da U-01.

Observando a Figura 5.2, verifica-se que há grande variação no teor de enxofre da carga ao longo de todo o período, variação esta que se deve ao elenco de petróleos

processados na Refinaria A. Esta refinaria possui facilidades para o processamento tanto de petróleos de baixo teor de enxofre (BTE) proveniente dos campos nacionais quanto de alto teor de enxofre (ATE) proveniente do Oriente Médio.

A depender da realidade momentânea da refinaria e da finalidade do produto desejado, pode ser interessante alterar a origem da carga. No cenário atual, no entanto, após a partida da unidade de Coqueamento Retardado, tem sido interessante para a refinaria manter a formulação da carga relativamente constante, processando diesel ATE proveniente de destilação direta e gasóleo de Coque.

A análise laboratorial do teor de enxofre na carga da unidade não faz parte da rotina das refinarias, sendo realizada sob demanda. Isto, porém, não constitui problema para a operação da unidade, uma vez que, conhecendo-se as correntes que compõem a carga e suas proporções, é possível estimar com bastante exatidão as características da carga e utilizá-las como base para definição dos parâmetros operacionais a serem seguidos.

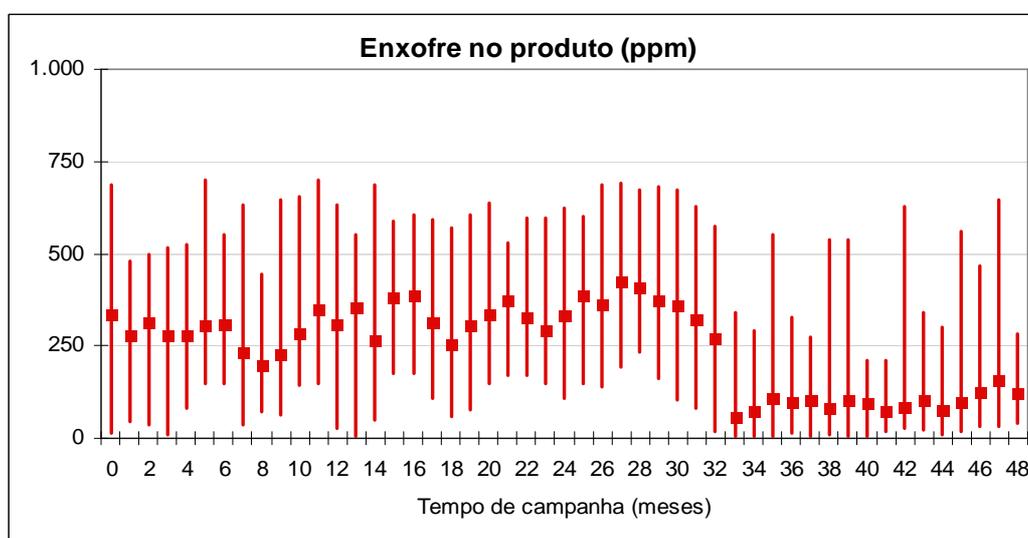


Figura 5.3: Teor de enxofre médio no produto e faixas de variação ao longo da primeira campanha da U-01.

Ao contrário do que ocorre com a carga, a análise laboratorial do teor de enxofre no produto constitui etapa fundamental na rotina da refinaria, realizada três vezes ao dia de forma a garantir o enquadramento e a correta formulação do produto final.

Através da Figura 5.3, é possível observar que, a partir do 33º mês, houve uma grande mudança no teor de enxofre do produto. Esta mudança foi devida à entrada no mercado do diesel metropolitano com 50 ppm de enxofre, o chamado Diesel S50. Desde então, a unidade U-01 passou a operar alternadamente em “campanhas” de Diesel S50 e S500, estando a diferença entre elas basicamente na temperatura de reação e na maior ou menor incorporação de correntes pesadas à carga.

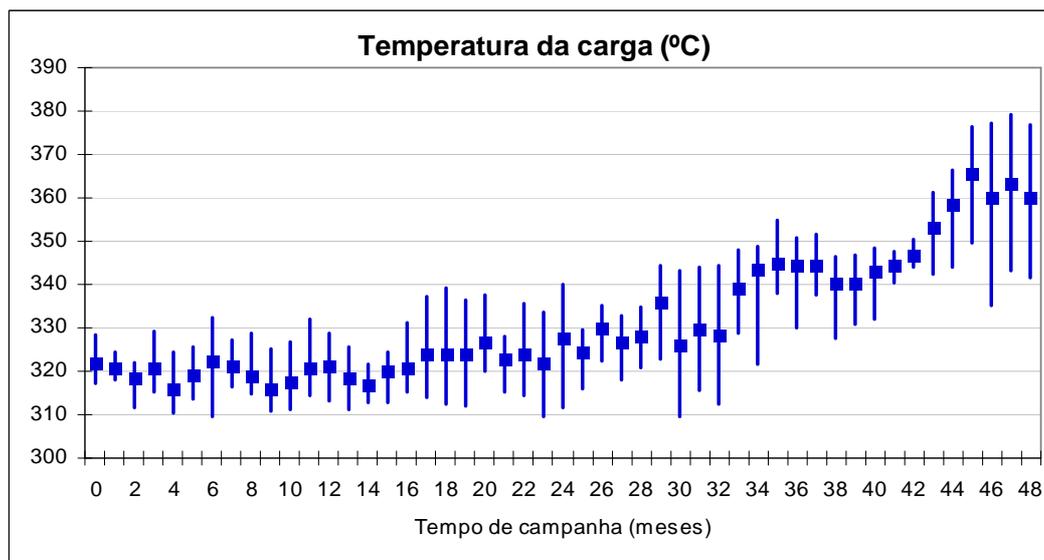


Figura 5.4: Temperatura da carga e faixa de variação ao longo da primeira campanha da U-01.

Observa-se na Figura 5.4 a necessidade de elevar a temperatura da carga para compensar a perda de atividade catalítica. Como operou durante cerca de 30 meses apenas com correntes de destilação direta, a unidade U-01 teve um processo de desativação relativamente lento, permitindo atingir mais de 4 anos de campanha contínua.

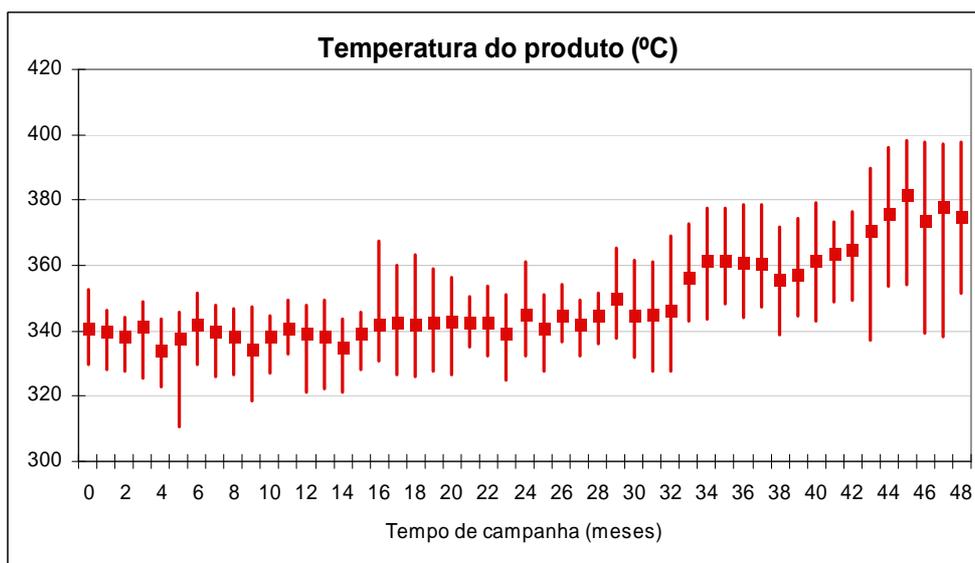


Figura 5.5: Temperatura do produto e faixa de variação ao longo da primeira campanha da U-01.

As temperaturas de saída acompanham a mesma tendência das temperaturas de entrada. Verifica-se pela Figura 5.5 que, mesmo ao final dos 48 meses da campanha analisada, foram atingidas temperaturas médias inferiores a 380°C, indicando que houve a subutilização da unidade na primeira campanha. De fato, conforme já descrito anteriormente, a unidade operou durante quase todo o período com carga proveniente apenas de destilação direta, que não exige tratamento em condições severas.

5.1.2. SEGUNDA CAMPANHA DA U-01

Após a sua primeira parada para manutenção em 2009, a unidade U-01 retornou à operação em condições relativamente diferentes das originais: vem operando com carga mais alta, de 4.500 m³/d, e mais instável, contendo quantidades expressivas de gasóleo de coque. A maior demanda pelo diesel com 50 ppm de enxofre (S50) também vem requerendo a operação da unidade em condições mais severas de temperatura, contribuindo para a desativação mais rápida do catalisador.

Como o tempo da segunda campanha já soma 20 meses, também foram coletados os dados desta campanha, seguindo o mesmo procedimento descrito acima. A

comparação dos resultados do modelo com os dados da segunda campanha é importante, pois permite a avaliação da simulação com dados diferentes dos utilizados na estimativa dos parâmetros do modelo.

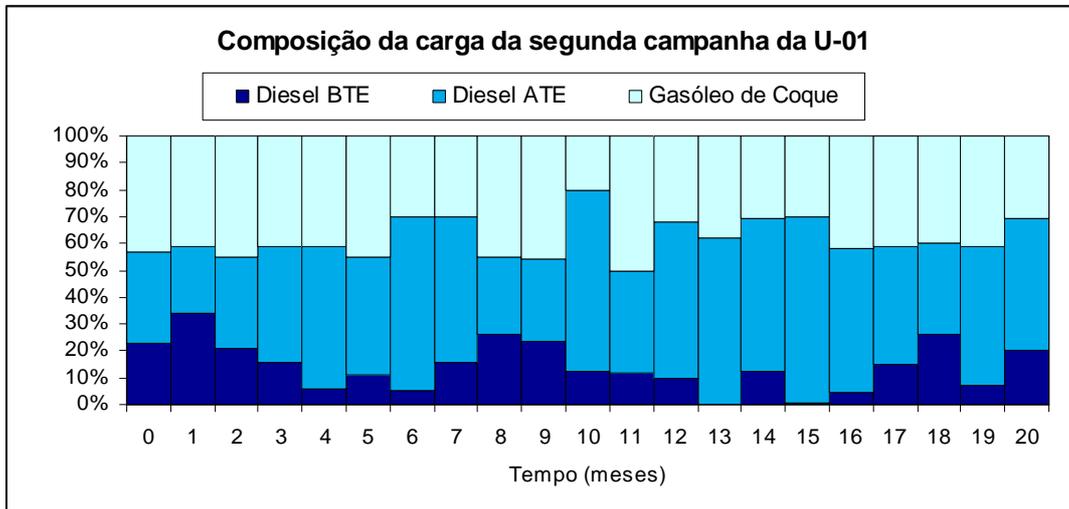


Figura 5.6: Composição média da carga durante a segunda campanha da U-01.

Pela Figura 5.6, verifica-se que, para a segunda campanha da U-01, a refinaria A aumentou consideravelmente a participação do gasóleo de Coque na carga, representando grande ganho econômico em função da considerável diferença de preço entre o diesel e o óleo combustível, destino alternativo para esta corrente.

Com a composição da carga consideravelmente mais constante do que o observado na primeira campanha, é esperado que o teor de enxofre também tenha sido mais uniforme. De fato, conforme observado na Figura 5.7, o teor de enxofre médio na carga ficou quase sempre entre 8.000 e 12.000 ppm, o que é não é uma variação grande quando considerado o elenco de petróleos processado pela refinaria A.

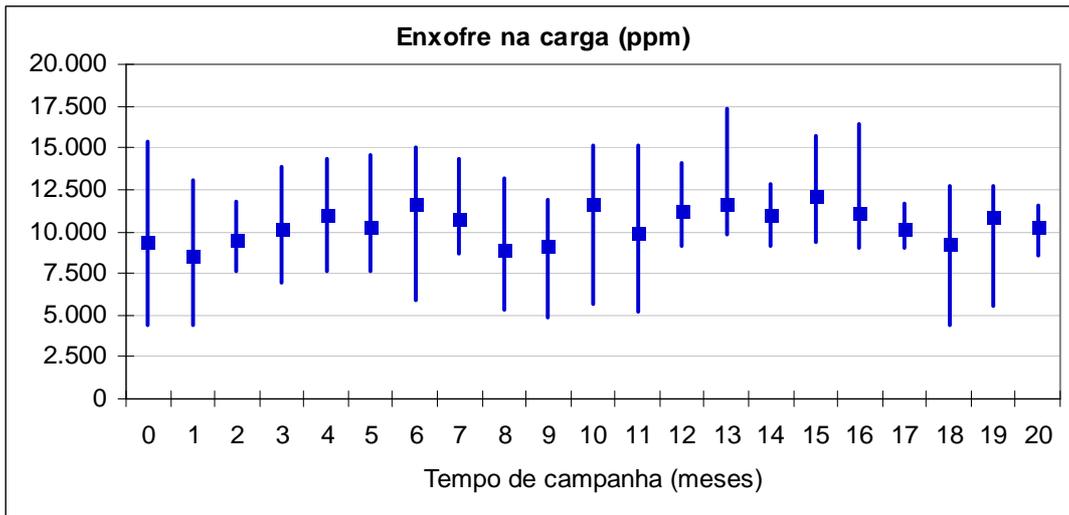


Figura 5.7: Teor de enxofre médio na carga e faixas de variação ao longo da segunda campanha da U-01.

Desde o início, buscou-se, na segunda campanha, teores de enxofre no produto muito mais baixos do que na primeira campanha. Verifica-se também, na Figura 5.8, que nos últimos cinco meses buscou-se atingir resultados consistentemente abaixo dos 50 ppm, como forma de testar a performance da unidade e o desempenho do catalisador.

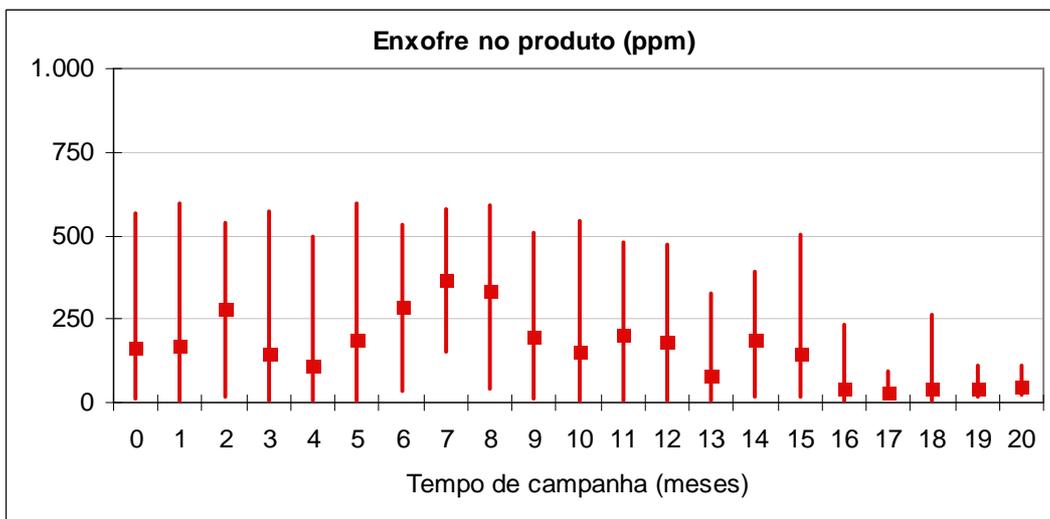


Figura 5.8: Teor de enxofre médio no produto e faixas de variação ao longo da segunda campanha da U-01.

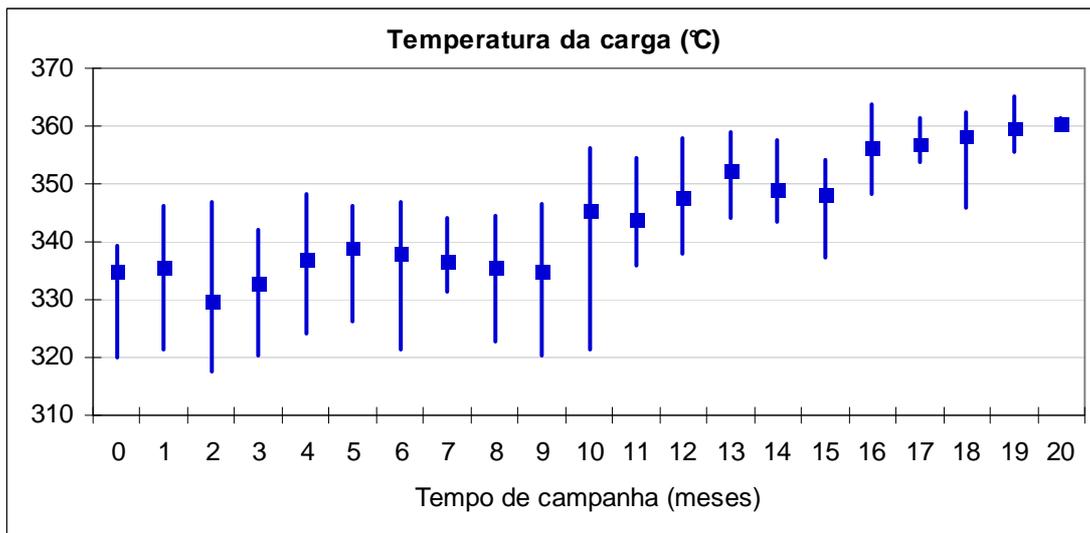


Figura 5.9: Temperatura da carga e faixa de variação ao longo da segunda campanha da U-01.

O ganho econômico conseguido com a incorporação do gasóleo de Coque teve a contrapartida de uma desativação muito mais acelerada do catalisador, conforme pode ser verificado através das Figuras 5.8 e 5.9, nas quais observa-se que, em menos de 20 meses, foram atingidas temperaturas da ordem de 360°C na entrada e superiores a 380°C na saída.

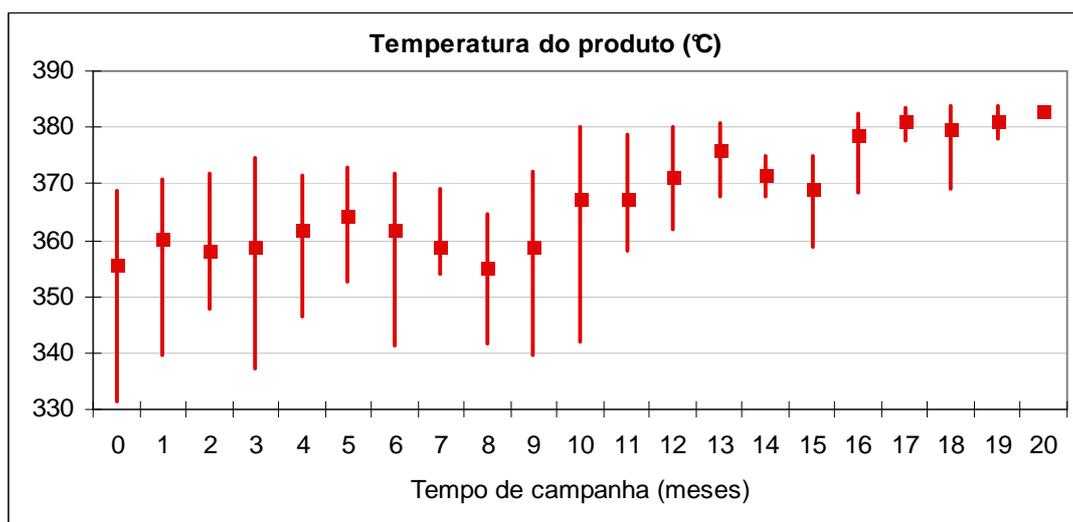


Figura 5.10: Temperatura do produto e faixa de variação ao longo da segunda campanha da U-01.

5.1.3. UNIDADE U-02 DA REFINARIA B

De forma a permitir melhor avaliação do modelo, também foram coletados dados similares de outra unidade industrial de HDT, situada em outra refinaria brasileira. Esta unidade, aqui denominada U-02, possui características de projeto similares à U-01, porém usualmente processa cargas consideravelmente mais instáveis, especialmente o LCO proveniente do processo de craqueamento catalítico.

Tabela 5.3: Algumas características da unidade U-02.

Capacidade de projeto	5.000 m ³ /d
Pressão	80 kgf/cm ² g
Temperatura	315 – 400 °C
Velocidade espacial (LHSV)	0,5 h ⁻¹

A Tabela 5.3 apresenta as principais características da unidade, e o catalisador utilizado tem suas principais propriedades mostradas na Tabela 5.4. Apesar de ser fornecido por outro fabricante, o catalisador usado na campanha analisada da U-02 é bastante similar ao utilizado na U-01, seguindo a mesma formulação básica, típica para o hidrotratamento de correntes instáveis.

Tabela 5.4: Características do catalisador utilizado na U-02.

Formulação básica	NiMo/Al ₂ O ₃
Tamanho nominal	1,6 mm
Área superficial	200 m ² /g

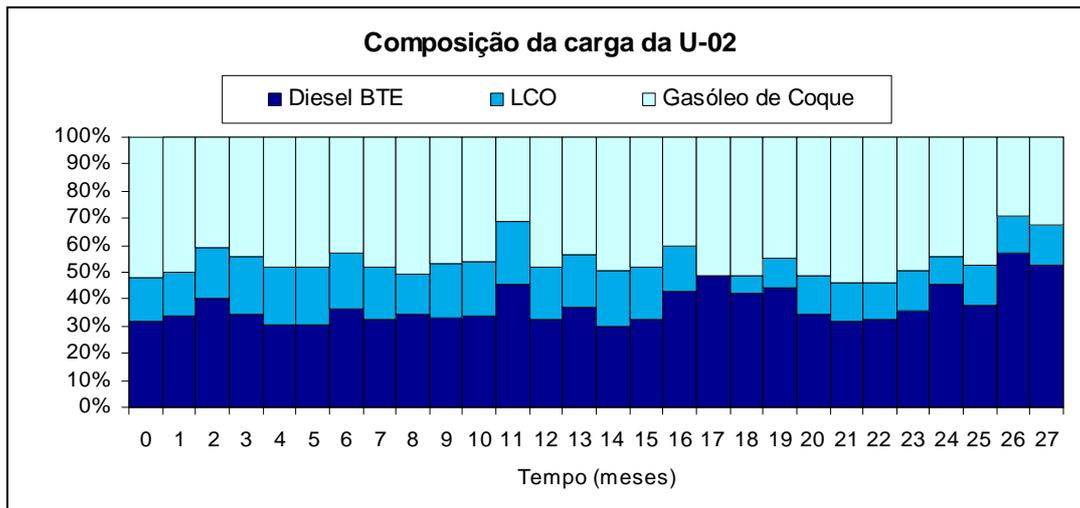


Figura 5.11: Composição média da carga da U-02 da Refinaria B nos meses estudados.

O procedimento para coleta dos dados da última campanha da U-02 foi o mesmo usado para a U-01, ou seja, primeiramente buscando as análises de teor de enxofre no produto e então recuperando os parâmetros operacionais no instante das amostragens.

Conforme pode ser verificado nas Figuras 5.11 e 5.12, a unidade U-02 apresenta composições de carga muito mais uniformes do que as observadas na unidade U-01. Isto se deve, principalmente, ao elenco de petróleos processados na Refinaria B.

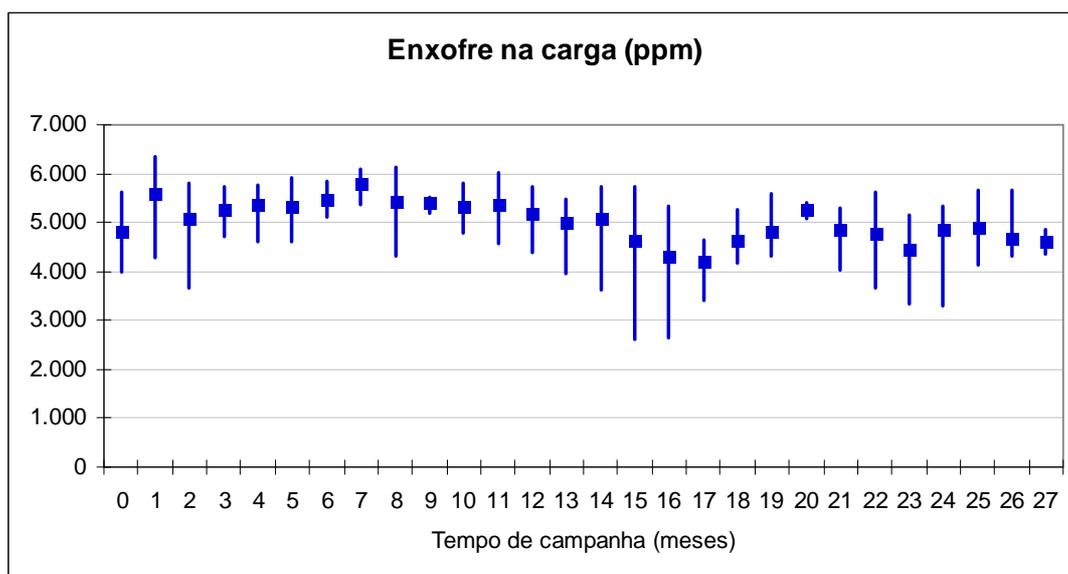


Figura 5.12: Teor de enxofre na carga e faixa de variação ao longo da última campanha completa da U-02.

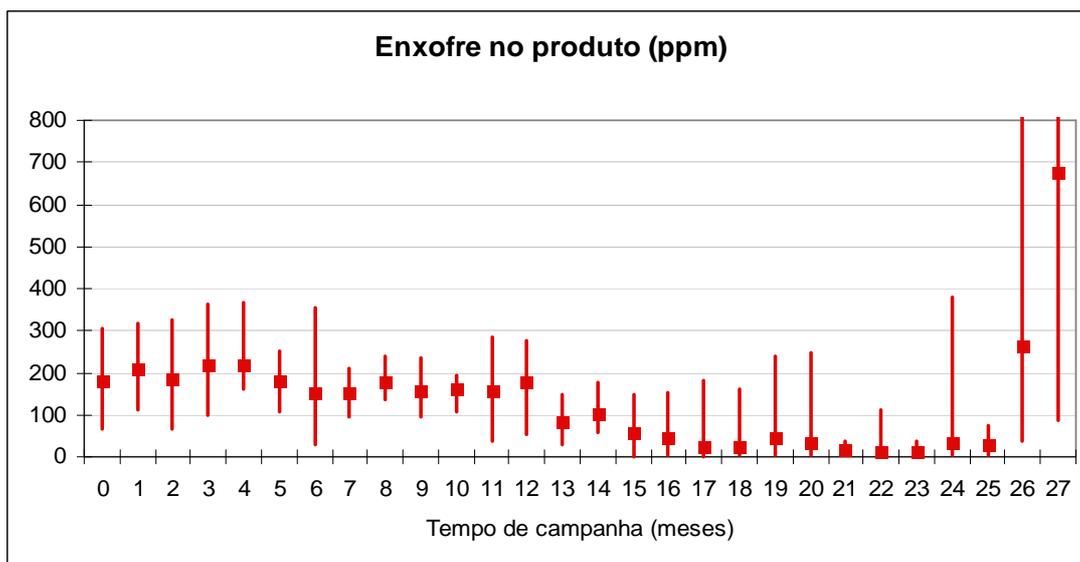


Figura 5.13: Teor de enxofre no produto e faixa de variação ao longo da última campanha completa da U-02.

Pela Figura 5.14, observa-se que a operação da U-02 é muito constante, não havendo grandes variações na temperatura da carga, a qual por sua vez segue uma tendência quase linear de crescimento ao longo dos meses de campanha.

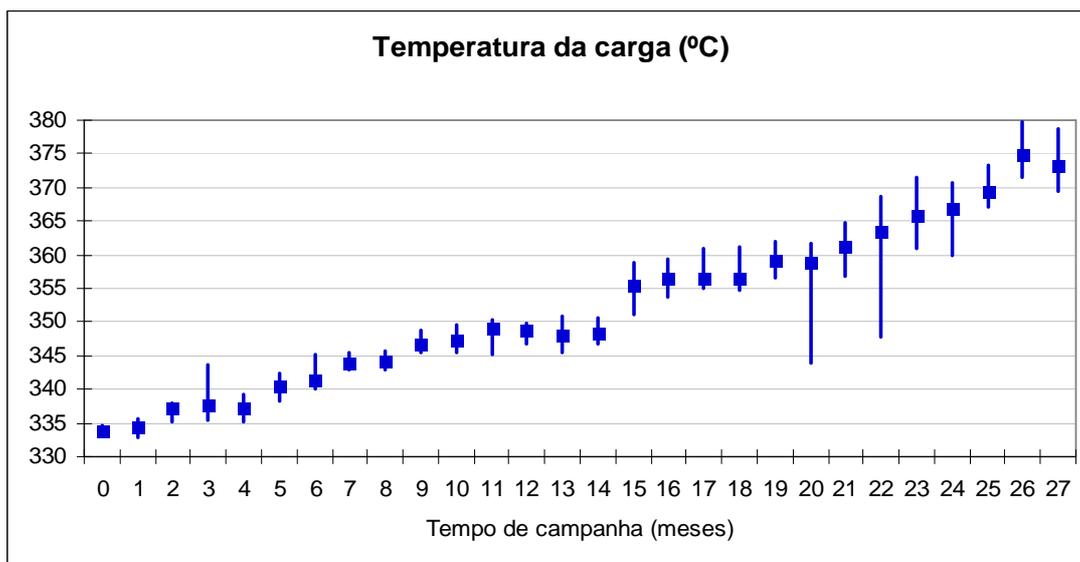


Figura 5.14: Temperatura da carga e faixa de variação ao longo da última campanha completa da U-02.

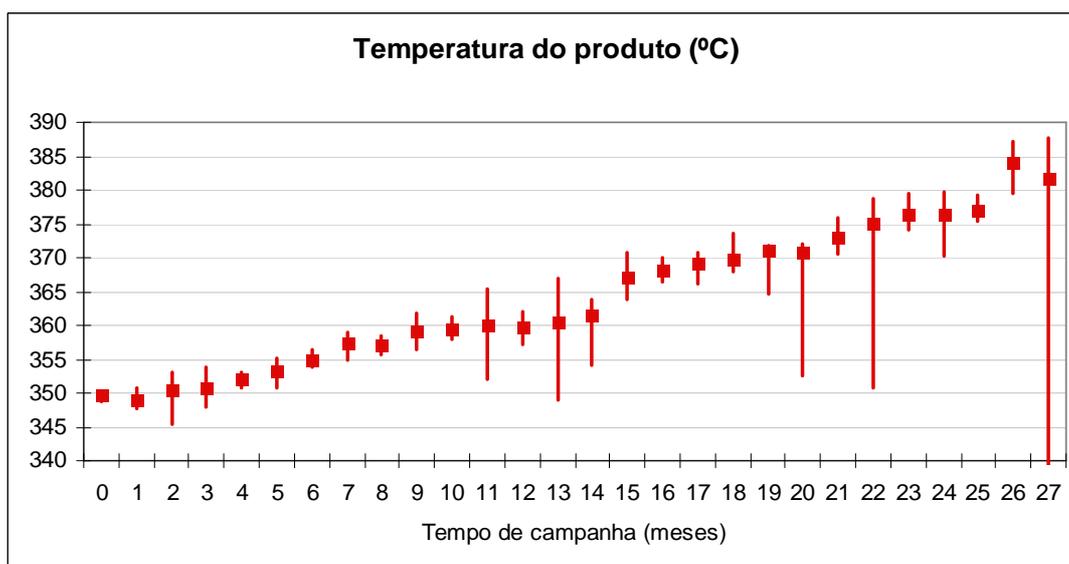


Figura 5.15: Temperatura do produto e faixa de variação ao longo da última campanha completa da U-02.

Através das Figuras 5.13 e 5.15, verifica-se que houve, nos últimos meses de campanha, acelerada perda da atividade catalítica, levando à parada antecipada da unidade. A média das análises de teor de enxofre no produto no último mês atingiu o valor de 677 ppm, portanto acima da especificação do produto diesel S500, o que significa que a Refinaria B não conseguiria atender o mercado deste produto caso dependesse apenas da unidade U-02. A perda do inventário de catalisador da unidade causou uma série de distúrbios e a alteração de diversos parâmetros operacionais, comprometendo a utilização dos dados dos últimos dois meses para análises da operação da unidade em condições normais, que é o escopo deste trabalho.

5.2. ADEQUAÇÃO DO MODELO

A etapa de adequação do modelo se deu através da alimentação, como dados de entrada, dos dados da planta como obtidos ao longo de uma campanha de 48 meses. O procedimento utilizado foi rodar o modelo, alimentando-se o teor de enxofre e a composição da carga como dados de entrada, buscando-se obter o teor de enxofre do

produto através da variação da temperatura da carga. A cada mês, o catalisador é desativado de acordo com a cinética apresentada no Capítulo 3, e um novo teor de enxofre e composição são alimentados ao modelo, até o último mês da campanha.

As Tabelas 5.5 a 5.7 apresentam os parâmetros do modelo da primeira campanha da U-01 da Refinaria A, válidos para todos os 48 meses.

Tabela 5.5: Características da U-01.

Diâmetro do reator	3,5 m
Diâmetro do catalisador	2,0 mm
Porosidade do leito	40 %
Altura do leito 1	3,0 m
Altura do leito 2	3,6 m
Altura do leito 3	6,0 m
Altura do leito 4	6,0 m

Tabela 5.6: Condições operacionais alimentadas ao modelo para a primeira campanha da U-01.

Vazão de carga	4.000 m ³ /d
Pressão de reação	80 kgf/cm ² g
Relação H ₂ /carga	700 Nm ³ /m ³

Tabela 5.7: Propriedades da carga, consideradas constantes durante a campanha.

Massa específica do diesel	850 kg/m ³
Massa molar do diesel	250 kg/kmol
Ponto de ebulição médio	300 °C
Massa molar do gás	5,0 kg/kmol
C _p do gás	14.500 J/kgK
Densidade crítica H ₂	0,3009 g/cm ³
Densidade crítica H ₂ S	0,349 g/cm ³

Os parâmetros cinéticos e de desativação utilizados foram estimados de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 3 e na Seção 4.4 do Capítulo 4, e são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Parâmetros cinéticos utilizados.

Fator pré-exponencial para sulfurados alifáticos, $k_{0,HDS}$	$3,2 \times 10^{11}$	$(\text{cm}^3/(\text{g.h})) \cdot (\text{cm}^3/\text{mol})^{0,5}$
Energia de ativação, $E_{A,HDS}$	105	kJ/mol
Calor de HDS de sulfurados alifáticos, ΔH_{HDS}	1.200	kJ/mol
Fator pré-exponencial para sulfurados aromáticos, $k_{0,HDS,ARO}$	$1,5 \times 10^{11}$	$(\text{cm}^3/(\text{g.h})) \cdot (\text{cm}^3/\text{mol})^{0,5}$
Energia de ativação, $E_{A,HDS,ARO}$	105	kJ/mol
Calor de HDS de sulfurados aromáticos, $\Delta H_{HDS,ARO}$	7.780	kJ/mol
Fator pré-exponencial para a reação de coqueamento, $k_{0,COQ}$	$1,10 \times 10^7$	h^{-1}
Energia de ativação, $E_{A,COQ}$	50,5	kJ/mol
Parâmetro A (YAMAMOTO <i>et al.</i> 1988)	0,0085	
Parâmetro B (YAMAMOTO <i>et al.</i> 1988)	1,65	

Utilizando-se o modelo para simular a primeira campanha da U-01, chega-se à Figura 5.16, que mostra os teores de enxofre na carga e no produto desde o início até o final do período de 48 meses. Conforme descrito na Seção 4.1.1, há grande variação no teor de enxofre na carga por influência do elenco de petróleos processados na Refinaria A. Observa-se como a resposta do modelo, a linha contínua no gráfico, coincide de forma bastante satisfatória com os dados da planta, obtendo um coeficiente de correlação de 0,970.

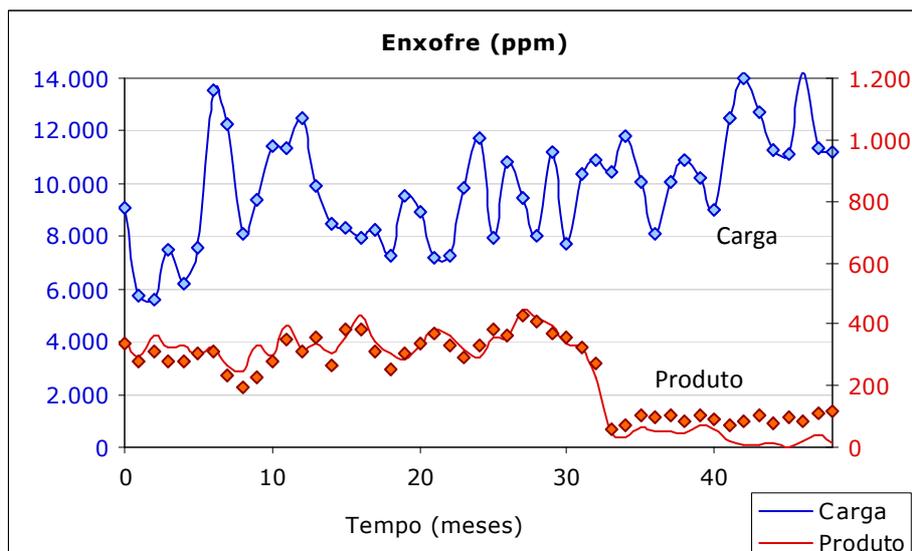


Figura 5.16: Teores de enxofre na carga e no produto na 1ª campanha da U-01. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.

A Figura 5.17 mostra as temperaturas de entrada e de saída do sistema reacional, também para os 48 meses da primeira campanha da U-01. Verifica-se como o modelo previu de forma adequada as variações na temperatura da carga necessárias para compensar alterações na carga, e também o aumento gradual na temperatura necessário para atingir a especificação do produto após a desativação catalítica. Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,961 para a temperatura da carga e de 0,931 para a temperatura do produto, mostrando que o modelo foi capaz de prever com boa exatidão os dados da planta.

Nas curvas em que fica destacada a faixa de variação das temperaturas, foram considerados os valores máximos e mínimos dentre o conjunto de dados utilizados, os quais incluem somente valores obtidos em situações de operação normal, ou seja, sem ocorrências operacionais.

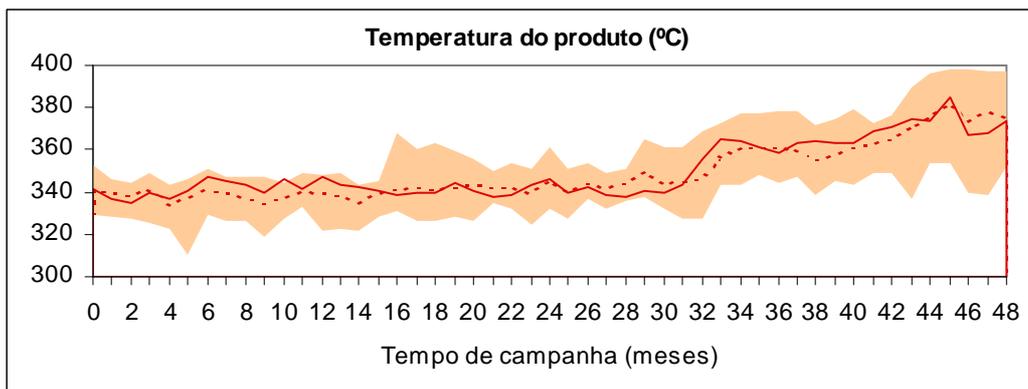
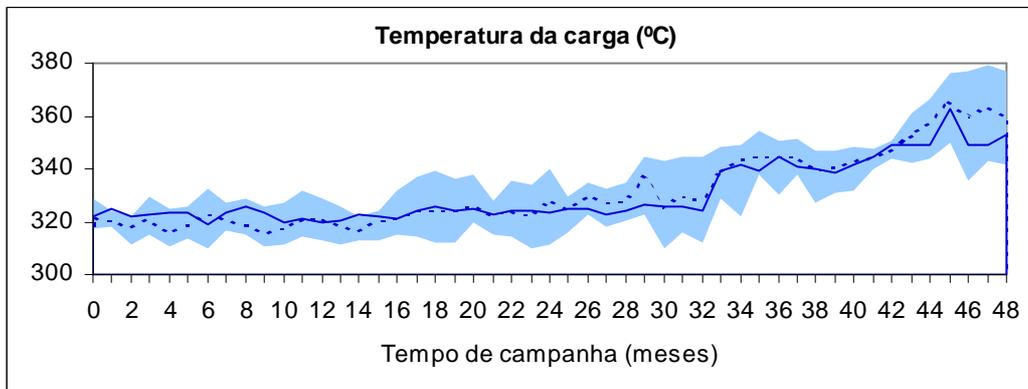
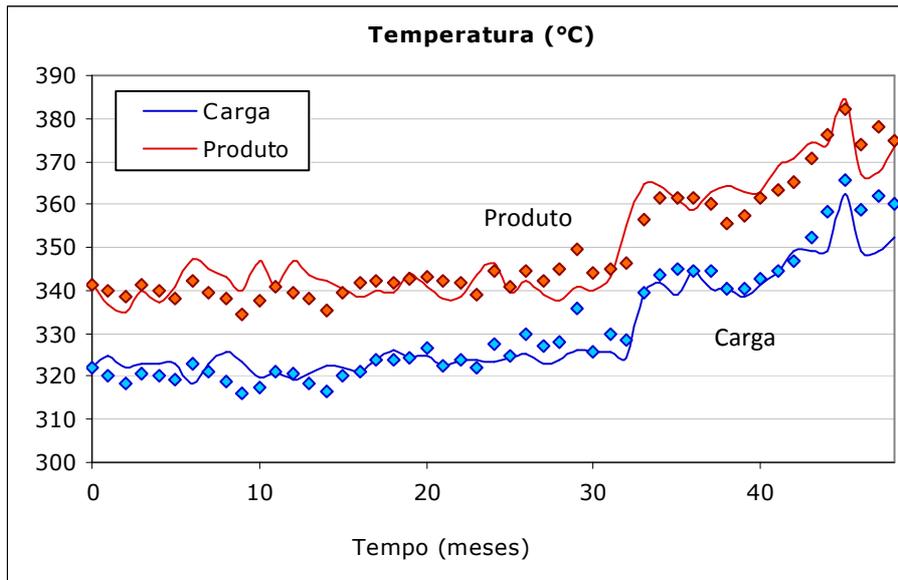


Figura 5.17: Temperaturas de entrada e saída dos reatores na 1ª campanha da U-01.

Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.

Os perfis de temperatura ao longo dos reatores são apresentados na Figura 5.18 em quatro diferentes instantes de tempo: no início e após 2, 3 e 4 anos de campanha. Nas quatro curvas é possível observar os pontos onde são realizados os *quenches*,

injeções de hidrogênio que têm a finalidade de resfriar o reator e prevenir o disparo de temperatura.

É possível observar como os *quenches* foram pouco utilizados no início da campanha, uma vez que a unidade operou, nos primeiros três anos, somente com diesel de destilação direta, carga que gera pouca exotermicidade em comparação com correntes mais instáveis. Após a partida de uma unidade de Coqueamento Retardado, que gera uma carga de elevado teor de olefinas e aromáticos, a Refinaria A passou a operar a U-01 com a carga mais instável, levando a reações mais exotérmicas e demandando maior uso dos *quenches*.

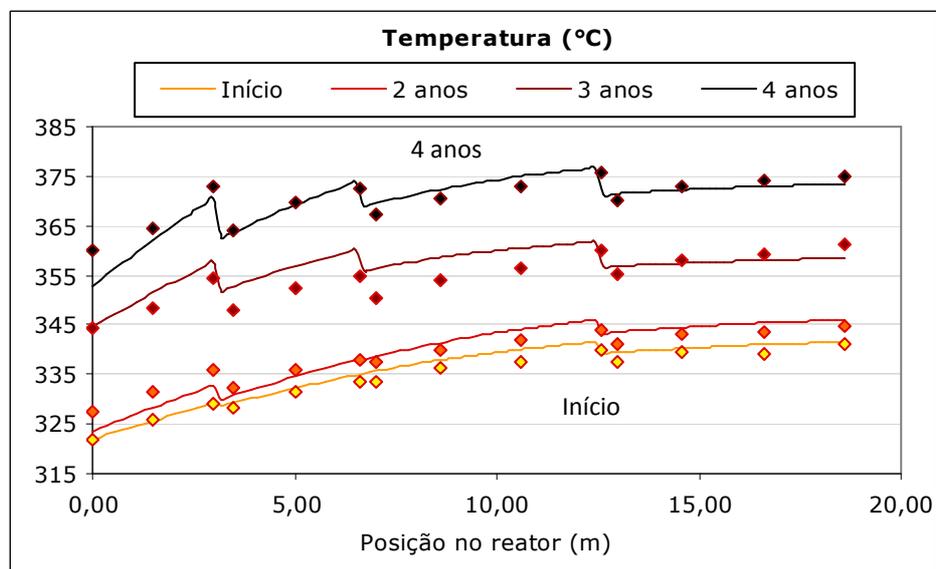


Figura 5.18: Perfis de temperatura no interior do reator em diferentes instantes da 1ª campanha da U-01. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.

O modelo, conforme pode ser observado na Figura 5.18, previu corretamente o perfil de temperatura ao longo dos reatores e a necessidade de maiores temperaturas na medida em que o coqueamento do catalisador ocorre ao longo dos anos.

Com base nos resultados apresentados, concluiu-se que o modelo está adequado para reproduzir os dados da planta que foram utilizados na estimativa dos seus parâmetros. A próxima etapa é a validação propriamente dita, na qual o modelo será utilizado para reproduzir um conjunto de dados diferente daquele que foi utilizado na estimativa dos parâmetros.

5.3. VALIDAÇÃO DO MODELO

5.3.1. SEGUNDA CAMPANHA DA U-01

A validação do modelo se deu através de sua aplicação para reproduzir os dados da segunda campanha da U-01, para a qual foram alimentados os mesmos parâmetros considerados na primeira campanha e apresentados nas Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7. A única alteração realizada nos dados de configuração do modelo foi a vazão de carga de referência, que passou de 4.000 para 4.500 m³/d, conforme apresentado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Condições operacionais alimentadas ao modelo para a segunda campanha da U-01.

Vazão de carga	4.500	m ³ /d
Pressão de reação	80	kgf/cm ² g
Relação H ₂ /carga	700	Nm ³ /m ³

Novamente, o teor de enxofre na carga em cada mês de operação foi alimentado ao modelo, que buscou obter os valores de enxofre no produto de acordo com as análises observadas na planta, através da variação da temperatura da carga. Observa-se, na Figura 5.19, que o teor de enxofre na carga apresentou valores médios mais elevados e variações menores do que na primeira campanha. Isto se deve à definição de uma carga padrão para esta unidade, composta de diesel de petróleo de alto teor de enxofre e gasóleo de Coque, cuja proporção pode variar em função da operação das unidades ou dos objetivos a serem atingidos.

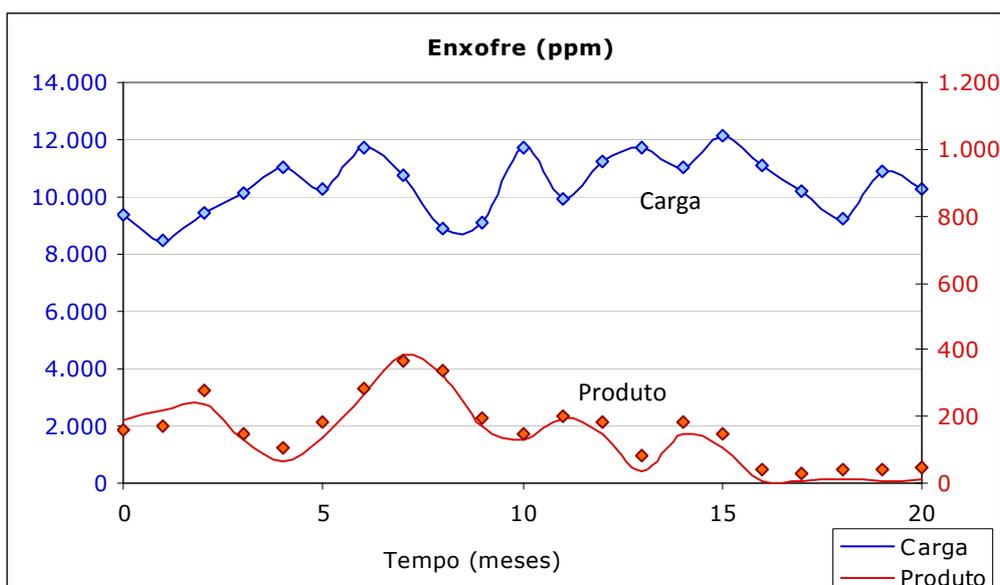


Figura 5.19: Teores de enxofre na carga e no produto na 2ª campanha da U-01. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.

Observa-se que o modelo novamente obteve um bom ajuste com os dados de saída da planta, a exemplo do que ocorreu na primeira campanha. Isto se traduz através do coeficiente de correlação de 0,974. O ajuste também pode ser considerado satisfatório quando se observa a Figura 5.18, que mostra as temperaturas de entrada e saída dos reatores ao longo dos meses de operação. Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,944 para a temperatura de entrada e de 0,911 para a temperatura de saída.

É possível observar na Figura 5.20 que, na segunda campanha, foi necessária a operação com temperatura de entrada consideravelmente mais elevada – na faixa de 330°C no início – ao passo que, na primeira campanha, os valores iniciais foram da faixa de 320°C. Isto se deve à maior presença de compostos instáveis oriundos do gasóleo de Coque, demandando maior severidade para que sejam obtidas elevadas conversões de compostos sulfurados. Verifica-se que a unidade já atinge, na saída do último reator, temperaturas superiores a 380°C, valor considerado bastante elevado, indicando que em breve será requerida a parada da unidade para substituição do leito catalítico.

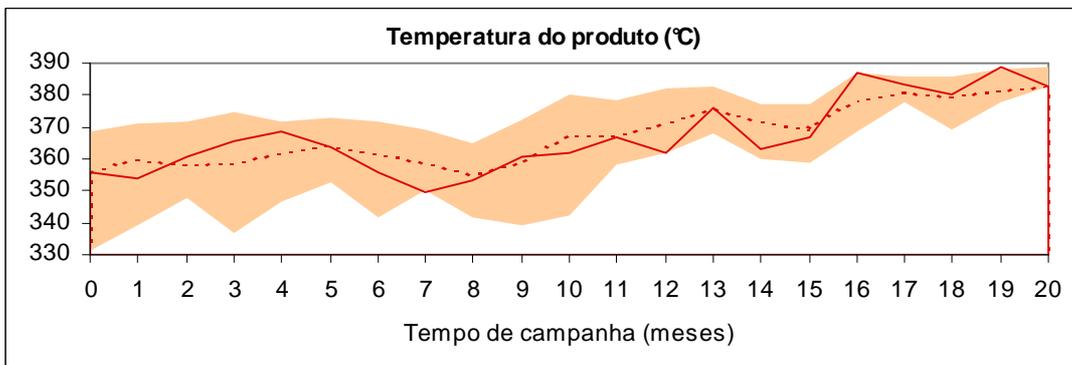
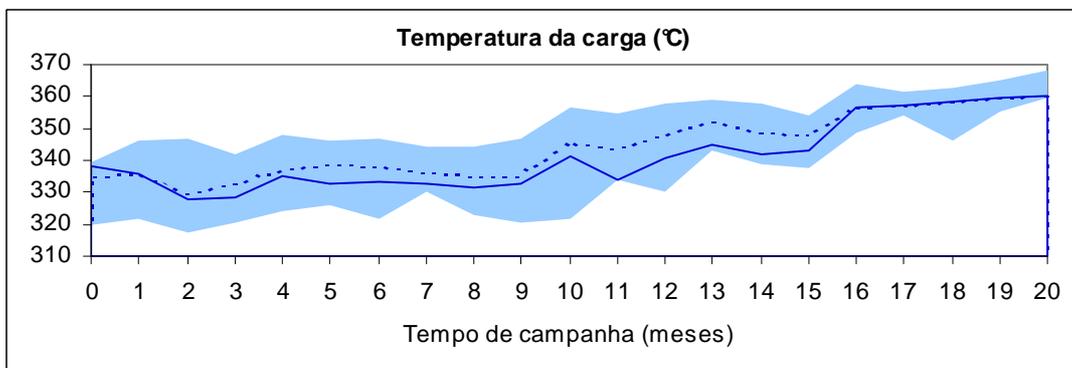
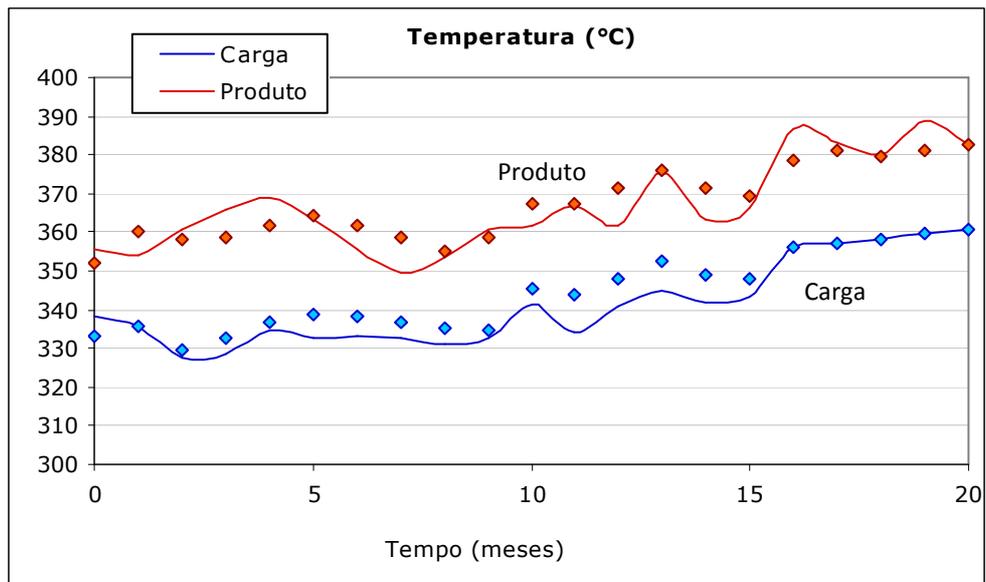


Figura 5.20: Temperaturas de entrada e saída dos reatores na 2ª campanha da U-01.

Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.

A Figura 5.21 mostra os perfis de temperatura ao longo do percurso através dos leitos catalíticos em três diferentes instantes de tempo. Novamente é possível observar como os *quenches* são necessários para controlar a temperatura de reação frente à elevada exotermicidade das reações. Em comparação com a primeira campanha, é possível notar que as reações são consideravelmente mais exotérmicas, demandando também maior resfriamento através dos *quenches*.

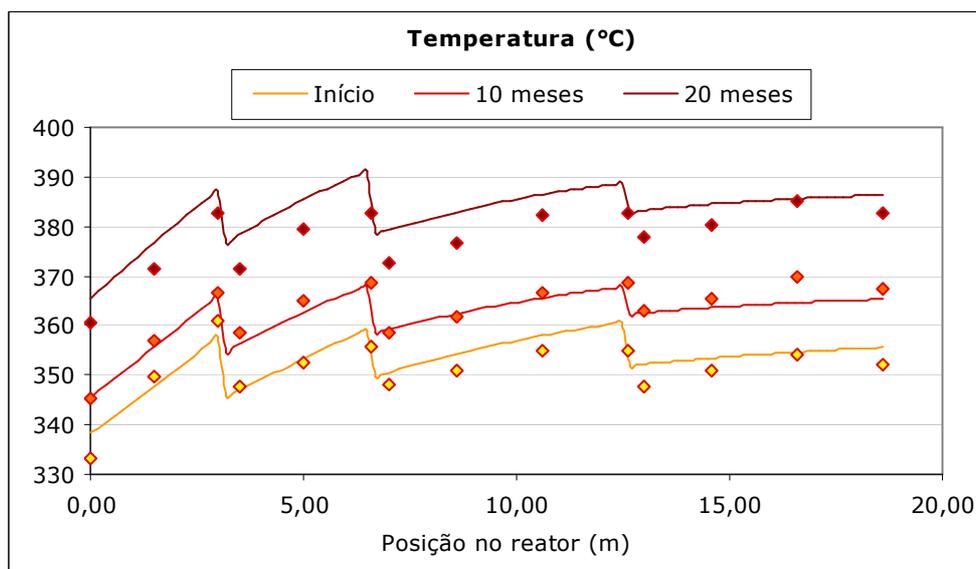


Figura 5.21: Perfis de temperatura no interior do reator em diferentes instantes da 2ª campanha da U-01. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.

5.3.2. UNIDADE U-02 DA REFINARIA B

As Tabelas 5.10 a 5.12 apresentam os parâmetros do operacionais da U-02 da Refinaria B, válidos para todos os 27 meses da campanha analisada. Diferentemente da U-01 da Refinaria A, o primeiro reator da U-02 possui três leitos, além de um maior diâmetro dos reatores, necessário para suportar a maior vazão de carga. As demais características da U-02 são bastante similares às da U-01, especialmente aquelas relativas à severidade, como pressão, velocidade espacial e temperaturas de operação.

Tabela 5.10: Características da U-02.

Diâmetro do reator	4,2 m
Diâmetro do catalisador	2,0 mm
Porosidade do leito	40 %
Altura do leito 1	2,8 m
Altura do leito 2	3,0 m
Altura do leito 3	4,3 m
Altura do leito 4	4,6 m
Altura do leito 5	3,5 m

Tabela 5.11: Condições operacionais alimentadas ao modelo para a U-02.

Vazão de carga	5.500 m ³ /d
Pressão de reação	80 kgf/cm ² g
Relação H ₂ /carga	700 Nm ³ /m ³

Tabela 5.12: Propriedades da carga, consideradas constantes durante a campanha.

Massa específica do diesel	860 kg/m ³
Massa molar do diesel	265 kg/kmol
Ponto de ebulição médio	304 °C
Massa molar do gás	5,0 kg/kmol
C _p do gás	14.500 J/kgK
Densidade crítica H ₂	0,3009 g/cm ³
Densidade crítica H ₂ S	0,349 g/cm ³

Os parâmetros cinéticos mostrados na Tabela 5.13 são os mesmos utilizados para a primeira e segunda campanhas da U-01, conforme apresentado nas seções anteriores.

Tabela 5.13: Parâmetros cinéticos utilizados.

Fator pré exponencial para sulfurados alifáticos, $k_{0,HDS}$	$3,2 \times 10^{11}$	$(\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{h})) \cdot (\text{cm}^3/\text{mol})^{0,5}$
Energia de ativação, $E_{A,HDS}$	105	kJ/mol
Calor de HDS de sulfurados alifáticos, ΔH_{HDS}	1.200	kJ/mol
Fator pré exponencial para sulfurados aromáticos, $k_{0,HDS,ARO}$	$1,5 \times 10^{11}$	$(\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{h})) \cdot (\text{cm}^3/\text{mol})^{0,5}$
Energia de ativação, $E_{A,HDS,ARO}$	105	kJ/mol
Calor de HDS de sulfurados aromáticos, $\Delta H_{HDS,ARO}$	7.780	kJ/mol
Fator pré exponencial para a reação de coqueamento, $k_{0,COQ}$	$1,10 \times 10^7$	h^{-1}
Energia de ativação, $E_{A,COQ}$	50,5	kJ/mol
Parâmetro a (YAMAMOTO <i>et al.</i> 1988)	0,0085	
Parâmetro b (YAMAMOTO <i>et al.</i> 1988)	1,65	

A Figura 5.22 apresenta os teores de enxofre na carga e no para a campanha da U-02. Verifica-se que o modelo foi capaz de prever com boa exatidão os dados da planta, inclusive nos dois últimos meses, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,966. Nestes meses, no entanto, houve a perda da atividade do leito catalítico, com diversos impactos em variáveis operacionais e nas próprias condições da unidade. Neste período, pode-se afirmar que os dois últimos meses não são representativos para o estudo de situações de operação normal, que é o escopo deste trabalho.

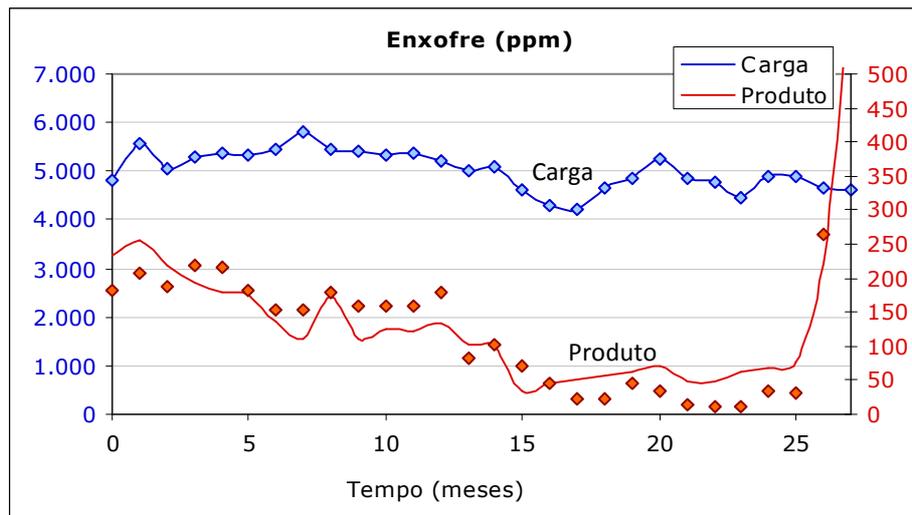


Figura 5.22: Teores de enxofre na carga e no produto da U-02. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.

A previsão das temperaturas de reação também se dá de forma satisfatória até os últimos dois meses, quando a unidade sai da situação de operação normal para a realidade da perda do inventário de catalisador. Verifica-se, pela Figura 5.23, que o modelo previu com boa qualidade as temperaturas tanto na entrada quanto na saída dos reatores, com os resultados estando sempre dentro da faixa de variação observada na unidade. As exceções ficam sendo os dois últimos meses de campanha, quando a perda severa da atividade catalítica foi acompanhada de diversas variações nas condições operacionais. Por isto, os dados referentes aos meses 26 e 27 podem ser desprezados para a validação do modelo.

Os coeficientes de correlação foram de 0,923 para a curva da temperatura de entrada e de 0,776 para a temperatura de saída quando incluídos os dois últimos meses de campanha, mostrando, como já era esperado, que o modelo não foi capaz de prever o comportamento da planta na situação de perda abrupta da atividade catalítica. Quando excluídos os dois últimos meses, os coeficientes passam para 0,984 para a temperatura de entrada e 0,976 para a temperatura de saída, mostrando a validade do modelo em situações normais de operação.

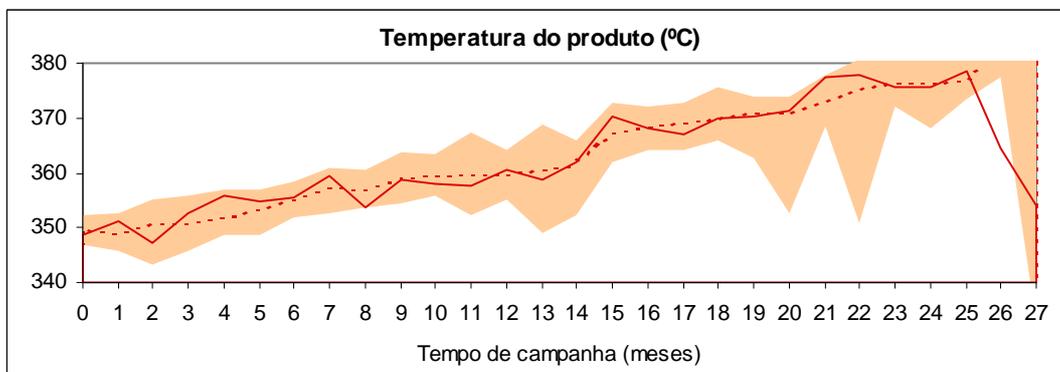
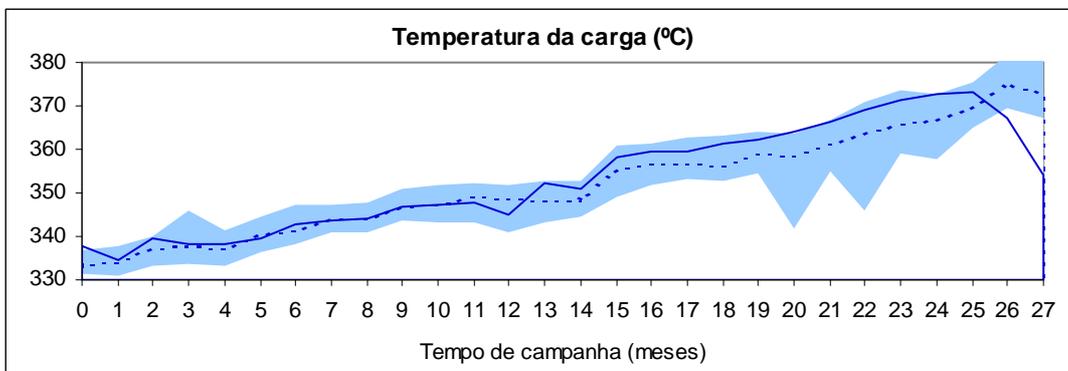
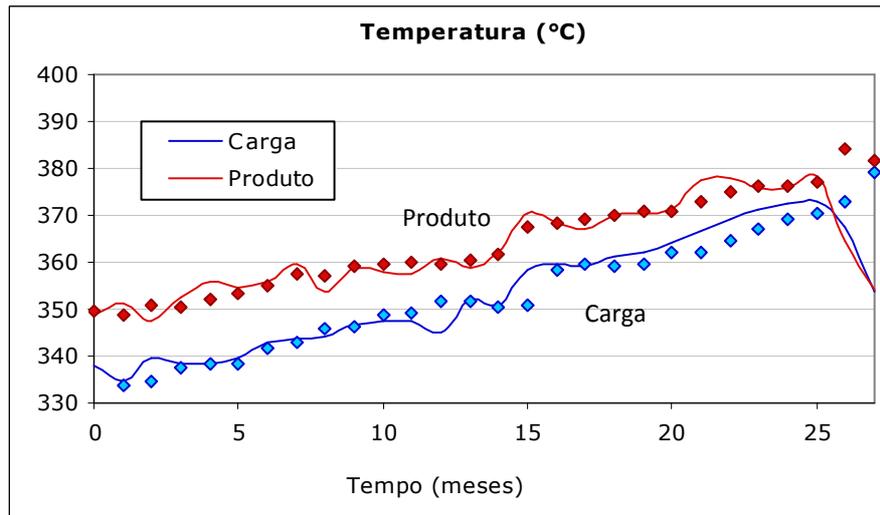


Figura 5.23: Temperaturas de entrada e saída dos reatores da U-02. Linha cheia: modelo. Pontos: dados da planta.

O fato de terem sido obtidos bons resultados para as unidades U-01 e U-02 utilizando-se o mesmo conjunto de parâmetros de desativação indica que os catalisadores utilizados possuem propriedades similares, apesar de serem fornecidos por fabricantes diferentes. Os resultados também indicam a validade da hipótese avaliada

por PACHECO (2008), de que a energia de ativação das reações de interesse se mantém constante ao longo do tempo, mesmo com a desativação catalítica. A observação de que as reações envolvidas são prejudicadas uniformemente pelo coqueamento também se mostra válida devido aos resultados satisfatórios do modelo.

5.4. USO DO MODELO NA OTIMIZAÇÃO DA UNIDADE

Após a validação do modelo, esta seção trata da sua utilização para os objetivos propostos, que são a análise e a otimização do uso do catalisador ao longo da campanha da unidade industrial de hidrotratamento. A seguir, são apresentados os resultados da simulação da unidade U-01 da Refinaria A, cujas condições gerais são apresentadas nas Tabelas 5.14 a 5.18 a seguir. Ao contrário do que foi feito na etapa de validação do modelo, a simulação da unidade considerou a composição da carga constante ao longo da campanha.

Tabela 5.14: Características da U-01.

Diâmetro do reator	3,5 m
Diâmetro do catalisador	2,0 mm
Porosidade do leito	40 %
Altura do leito 1	3,0 m
Altura do leito 2	3,6 m
Altura do leito 3	6,0 m
Altura do leito 4	6,0 m

Tabela 5.15: Condições operacionais alimentadas ao modelo.

Vazão de carga	4.500 m ³ /d
Pressão de reação	80 kgf/cm ² g
Relação H ₂ /carga	700 Nm ³ /m ³

Tabela 5.16: Propriedades da carga, consideradas constantes durante a campanha.

Massa específica do diesel	850	kg/m ³
Massa molar do diesel	250	kg/kmol
Ponto de ebulição médio	300	°C
Massa molar do gás	5,0	kg/kmol
Cp do gás	14.500	J/kgK
Densidade crítica H ₂	0,3009	g/cm ³
Densidade crítica H ₂ S	0,349	g/cm ³

Tabela 5.17: Parâmetros cinéticos utilizados.

Fator pré exponencial para sulfurados alifáticos, $k_{0,HDS}$	$3,2 \times 10^{11}$	(cm ³ /(g.h)).(cm ³ /mol) ^{0,5}
Energia de ativação, $E_{A,HDS}$	105	kJ/mol
Calor de HDS de sulfurados alifáticos, ΔH_{HDS}	1.200	kJ/mol
Fator pré exponencial para sulfurados aromáticos, $k_{0,HDS,ARO}$	$1,5 \times 10^{11}$	(cm ³ /(g.h)).(cm ³ /mol) ^{0,5}
Energia de ativação, $E_{A,HDS,ARO}$	105	kJ/mol
Calor de HDS de sulfurados aromáticos, $\Delta H_{HDS,ARO}$	7.780	kJ/mol
Fator pré exponencial para a reação de coqueamento, $k_{0,COQ}$	$1,10 \times 10^7$	h ⁻¹
Energia de ativação, $E_{A,COQ}$	50,5	kJ/mol
Parâmetro A (YAMAMOTO <i>et al.</i> 1988)	0,0085	
Parâmetro B (YAMAMOTO <i>et al.</i> 1988)	1,65	

Tabela 5.18: Composição da carga.

Composição: Diesel de destilação	40%
Gasóleo de coque	60%
Teor de enxofre na carga	9.075 ppm
Enxofre alifático	5.899 ppm
Enxofre aromático	3.176 ppm

5.4.1. SIMULAÇÃO SEM COMPENSAÇÃO DA DESATIVAÇÃO

Em uma primeira etapa, foi simulada uma campanha de 36 meses mantendo-se constante a temperatura da carga, de forma a verificar as consequências da desativação catalítica e a necessidade de haver a sua compensação através da elevação da temperatura. Na Figura 5.24 observa-se como a deposição de coque no catalisador causa a redução da conversão da reação de HDS, fazendo com que o produto esteja fora de especificação – com teor de enxofre acima de 500 ppm – já no oitavo mês de campanha.

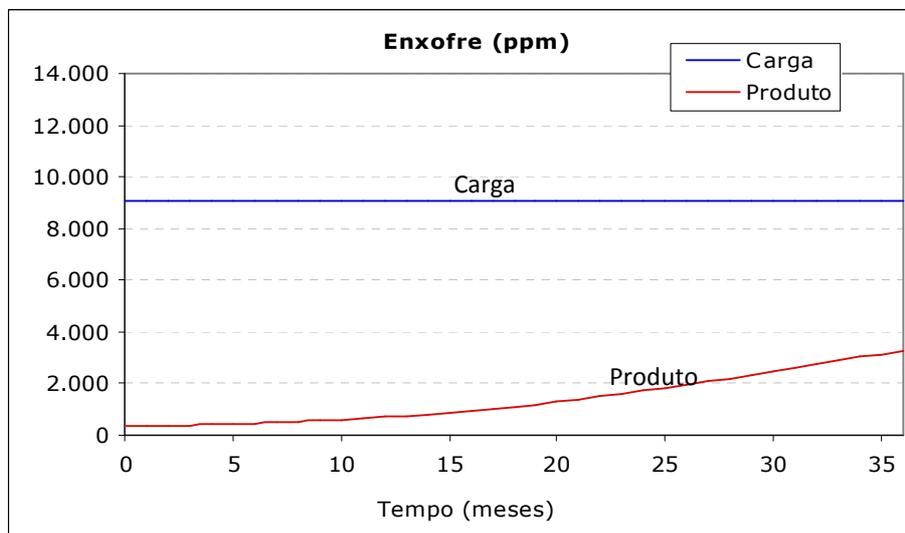


Figura 5.24: Teor de enxofre na carga e no produto sem compensação da desativação.

Sem a compensação através do maior aquecimento da carga, a temperatura na saída dos reatores, bastante elevada no início da operação, tende a cair justamente pela menor conversão causada pela desativação catalítica, conforme ilustrado pela Figura 5.25.

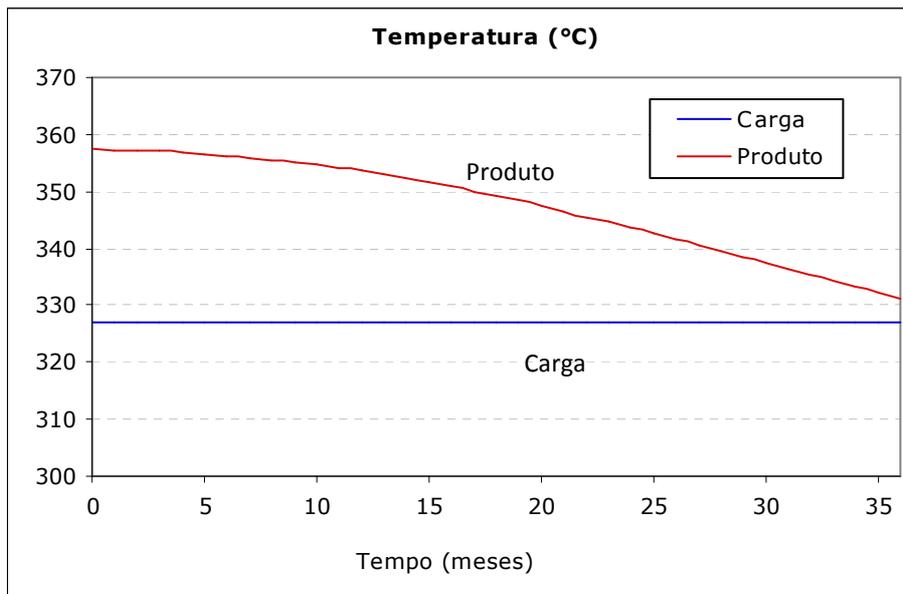


Figura 5.25: Temperatura da carga e do produto sem compensação de desativação.

A Figura 5.26 mostra como a remoção do enxofre ocorre no interior dos reatores. Verifica-se, após três anos de campanha, como o enxofre deixa de ser removido nos leitos iniciais, comprometendo os objetivos de remoção e a especificação do produto.

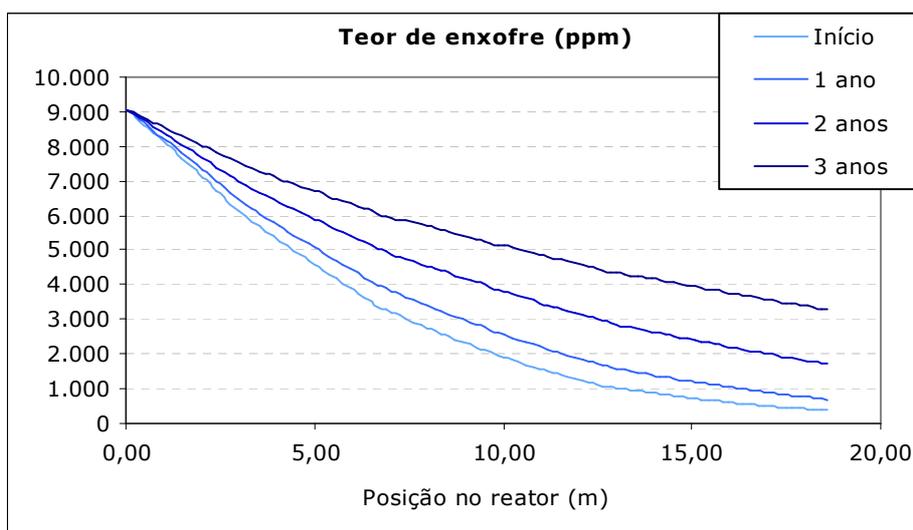


Figura 5.26: Perfil de concentração de enxofre ao longo dos reatores sem compensação da desativação.

5.4.2. COM COMPENSAÇÃO DA DESATIVAÇÃO

Após a utilização do modelo para ilustrar como seria uma campanha caso não fosse aumentada a temperatura de entrada para compensar a perda de atividade, foi feita uma nova simulação, agora mantendo o mesmo teor de enxofre no produto final, objetivo principal do hidrotreatamento. Coube ao modelo definir a temperatura da carga de forma a atingir o teor de enxofre correto no produto, o que foi obtido conforme ilustrado pela Figura 5.27.

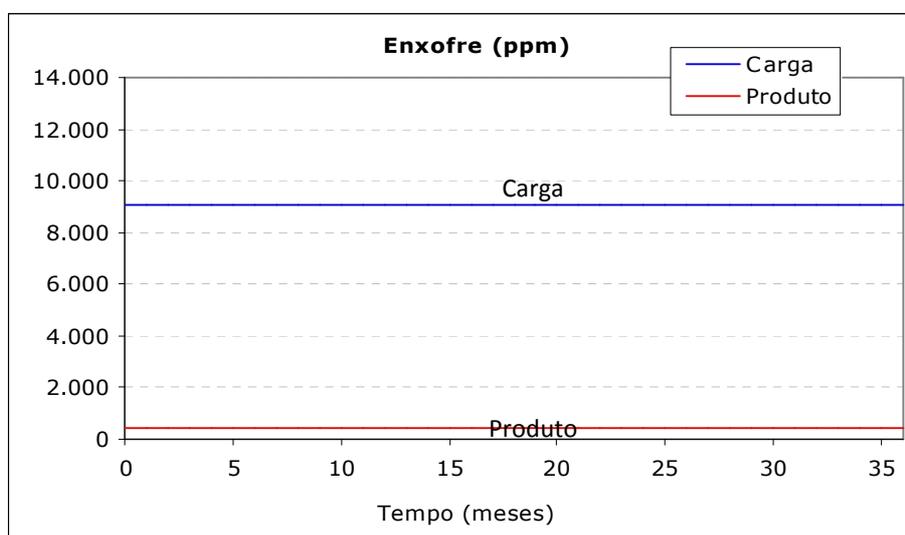


Figura 5.27: Teor de enxofre na carga e no produto, constantes ao longo da campanha simulada da unidade U-01.

A Figura 5.28 mostra a evolução das temperaturas da carga e do produto ao longo da campanha simulada da unidade U-01. Verifica-se como, com a desativação do catalisador, a reação de HDS requer maiores temperaturas com o passar dos meses. De acordo com a previsão feita pelo modelo, no 35º mês seria atingida a temperatura de 380°C na saída do último reator, temperatura considerada limite para final de campanha na maioria das unidades convencionais de HDT. Isto significa que a unidade U-01 chegaria ao final do período de 36 meses no limite da atividade catalítica, cumprindo sua campanha teórica de forma otimizada.

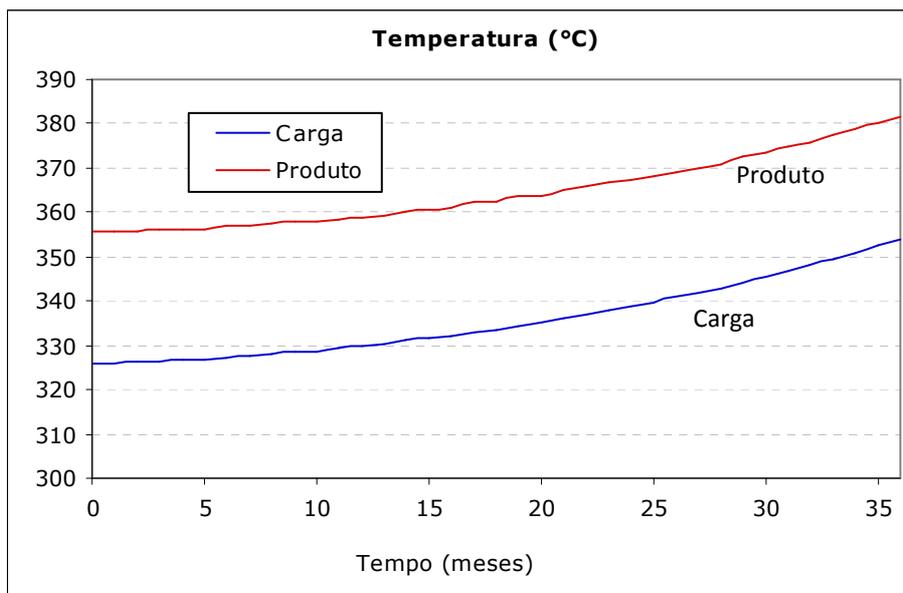


Figura 5.28: Temperatura da carga e do produto ao longo da campanha simulada da U-01.

O perfil de temperatura ao longo dos reatores é mostrado na Figura 5.29, na qual também se observa o papel dos *quenches* no resfriamento dos leitos catalíticos. É possível verificar que, após três anos de campanha, a temperatura elevada acima de 380°C também é atingida na saída do primeiro leito do segundo reator, que equivale à cota de 12,6 metros no percurso do sistema reacional. Esta observação reforça a necessidade da parada da unidade para substituição do leito catalítico com aproximadamente 36 meses de campanha, que é o período da chamada “campanha teórica” das unidades convencionais de HDT.

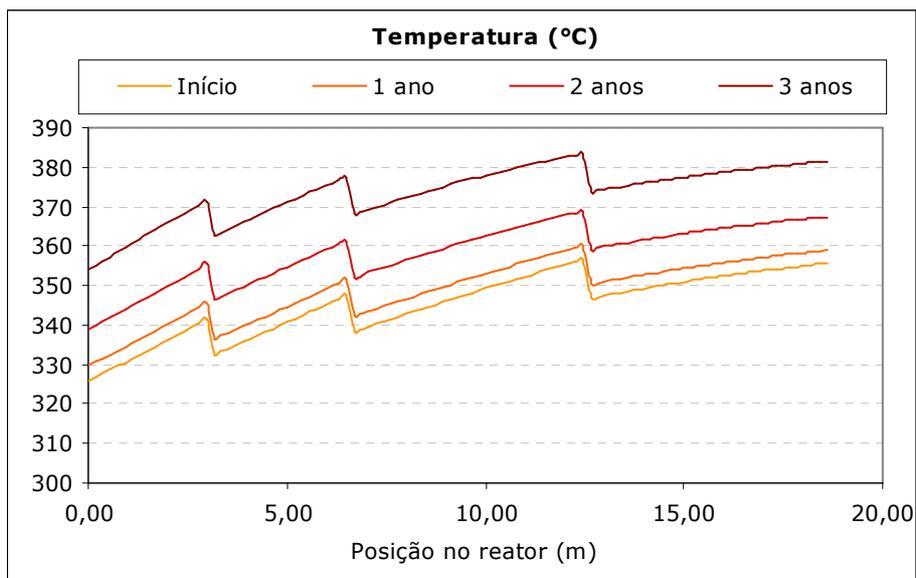


Figura 5.29: Perfis de temperatura ao longo do sistema reacional.

A presença do hidrogênio na fase líquida é fundamental não somente para que se processem as reações de interesse, mas também para a manutenção da atividade catalítica através da hidrogenação dos precursores de coque. Por isto são utilizadas pressões parciais tão elevadas. A Figura 5.30 mostra os perfis de concentração do hidrogênio na fase líquida no início e no final da campanha simulada.

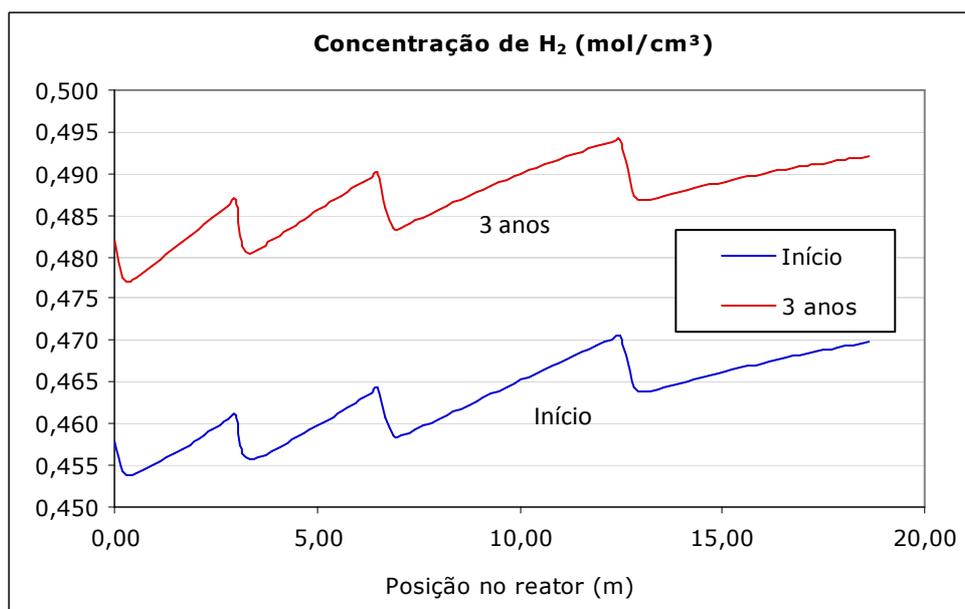


Figura 5.30: Concentração de hidrogênio na fase líquida.

Verifica-se que, uma vez que o hidrogênio é misturado à carga já antes da bateria de pré-aquecimento, a variação da sua concentração na fase líquida é pequena. A previsão do modelo é de que, uma vez consumido nas reações, o hidrogênio é repostado através da sua absorção da fase gasosa.

A concentração na fase líquida é mais impactada pela temperatura, que nestas condições de alta pressão influi positivamente na solubilidade, conforme pode ser observado pela diminuição da concentração na fase líquida nos pontos de entrada dos *quenches*, quando a temperatura é reduzida. É interessante observar que, apesar de os *quenches* serem injeções extras de hidrogênio em fase gasosa, o seu efeito imediato é de ligeira diminuição da concentração do hidrogênio na fase líquida, resultante na diminuição da temperatura. Outra observação interessante é como as maiores temperaturas de reação levam, de acordo com o modelo, a maiores concentrações de hidrogênio na fase líquida no final da campanha, favorecendo as reações de hidrodessulfurização.

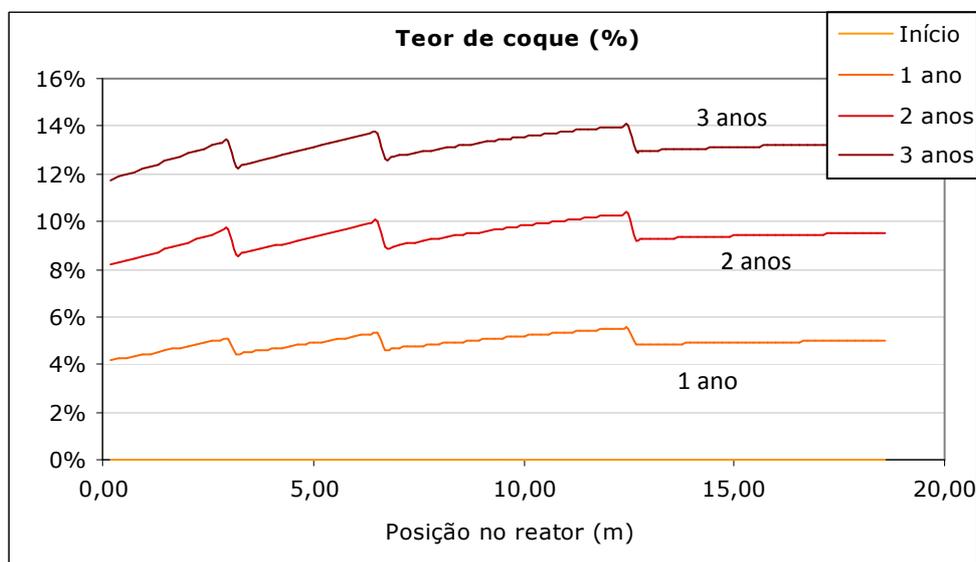


Figura 5.31: Percentual em massa de coque no catalisador.

A desativação catalítica é ilustrada pela Figura 5.31, que mostra o percentual em massa de coque depositado no catalisador. Em primeira análise, poderia ser prevista uma tendência de maiores teores de coque ocorrerem logo na entrada do primeiro

reator, onde a carga se encontra com grandes concentrações de compostos precursores. No entanto, as maiores temperaturas atingidas nos últimos leitos também exercem forte papel para promover reações de coqueamento. Isto é observado em unidades industriais, onde muitas vezes se observa teores de coque ainda maiores no final do sistema reacional (TAILLEUR, 2008).

PACHECO *et al.* (2011) apresentam a caracterização do catalisador desativado, coletado na entrada e na saída do segundo reator de uma unidade industrial cuja carga era bastante similar à carga simulada. Os percentuais de coque obtidos pelos autores foram muito similares aos resultados do modelo, conforme demonstrado na Tabela 5.19.

Tabela 5.19: Comparação entre os teores de coque previstos pelo modelo e os dados obtidos por PACHECO *et al.* (2011).

Percentual de coque em massa	Modelo	PACHECO <i>et al.</i> (2011)
Entrada do 2º reator	12,4%	12,0%
Saída do 2º reator	13,6%	13,3%

Verifica-se, analisando-se a Figura 5.31, que o percentual de coque no catalisador é praticamente constante ao longo do sistema reacional, porém é prevista leve tendência a maiores teores de compostos carbonáceos nos leitos inferiores do reator (identificados pelas cotas maiores entre *quenches* na Figura 5.31). Este resultado está de acordo com o que observado nas refinarias brasileiras e também com os resultados obtidos por VOGELAAR *et al.* (2010) em seu estudo sobre o hidrotratamento de gasóleo de vácuo. A atividade catalítica ao longo dos leitos, função do teor de coque, é apresentada na Figura 5.32.

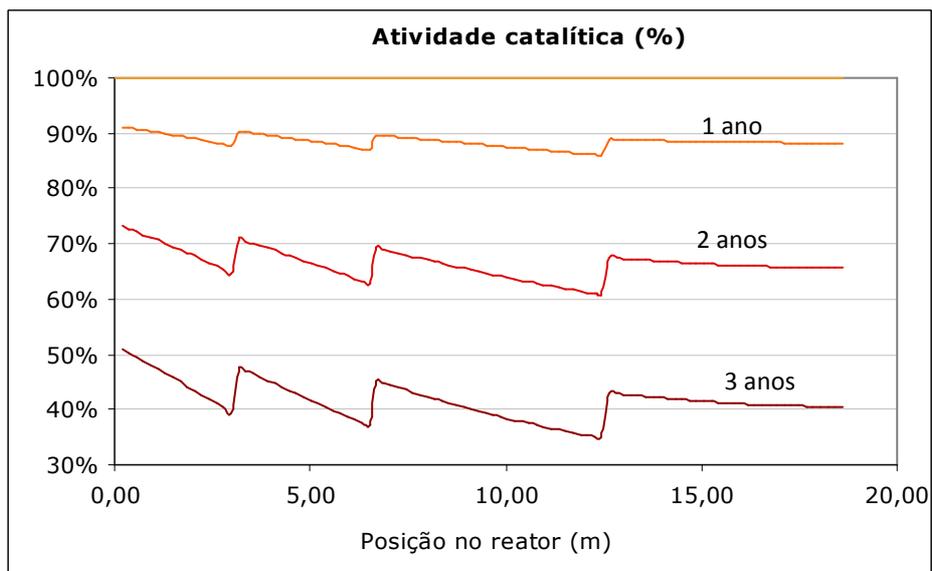


Figura 5.32: Atividade catalítica ao longo do reator, prevista a partir do percentual de coque no catalisador segundo o modelo de YAMAMOTO *et al.* (1988).

Apesar de a composição do coque não ser homogênea em todo o reator (VOGELAAR *et al.*, 2010; PACHECO, 2008; TAILLEUR, 2008), o modelo prevê que a atividade catalítica se mantém praticamente constante ao longo do percurso nos reatores, o que é constatado observando-se a Figura 5.33. Verifica-se que o perfil do enxofre ao longo dos reatores se mantém praticamente inalterado mesmo com a desativação catalítica.

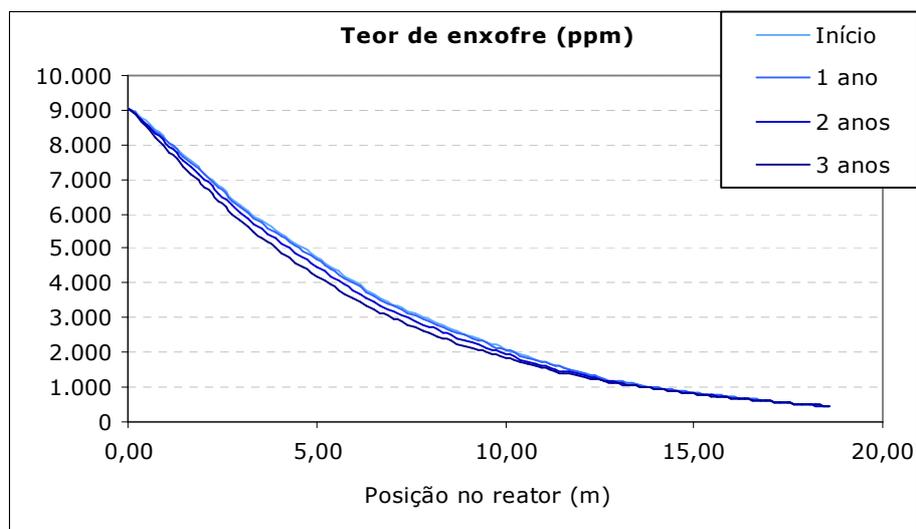


Figura 5.33: Variação da concentração do enxofre ao longo do percurso nos reatores.

5.4.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS DE DESATIVAÇÃO

Conforme descrito no Capítulo 3, os parâmetros de desativação para o modelo de DE JONG (1994) também foram estimados através da mesma metodologia. A Tabela 5.20 apresenta os parâmetros de desativação utilizados, sendo que os demais parâmetros e as configurações da unidade são iguais aos utilizados nas duas seções anteriores.

Tabela 5.20: Parâmetros de desativação utilizados.

Constante cinética do coqueamento catalítico, $k_{C,0}$	$6,64 \times 10^{-2}$	s^{-1}
Constante cinética do coqueamento térmico, k_T	0,957	kg/(kmol.s)
Constante de equilíbrio de adsorção dos precursores, K_{ADS}	$2,01 \times 10^4$	m^3/mol
Teor de coque no catalisador desativado	15%	em massa
Parâmetro A (YAMAMOTO <i>et al.</i> 1988)	0,0085	
Parâmetro B (YAMAMOTO <i>et al.</i> 1988)	1,65	

Através da Figura 5.34, é possível verificar que, utilizando os parâmetros estimados, ambos os modelos levaram a resultados bastante semelhantes. Ainda assim, é possível notar uma leve tendência, no final do período observado de 36 meses, de haver uma previsão de desativação mais intensa segundo o modelo de DE JONG (1994), representado pelos pontos discretos. Isto se deve à influência do termo relativo à desativação térmica pelo mecanismo de radicais livres, cada vez mais representativo nas altas temperaturas de final de campanha.

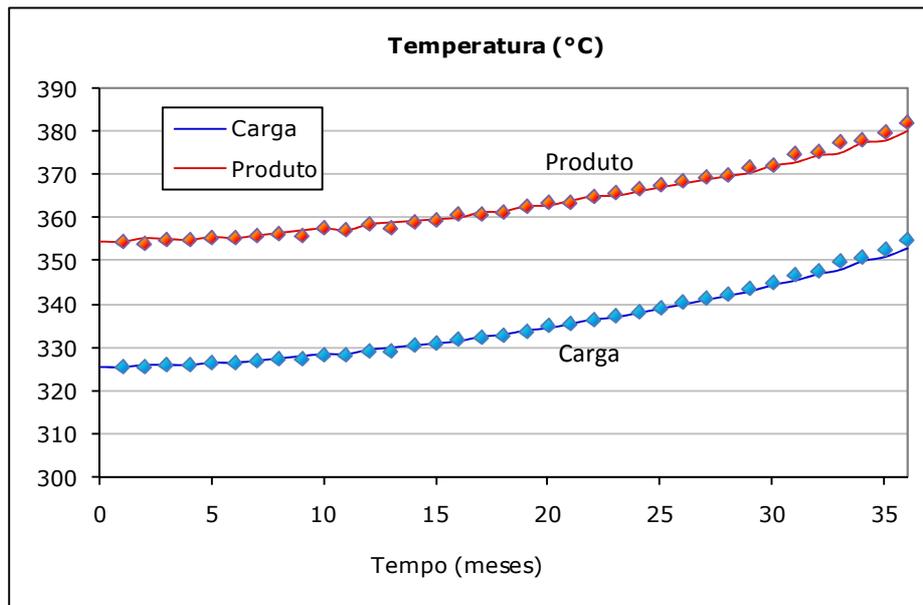


Figura 5.34: Comparação entre os resultados do modelo de desativação proposto neste trabalho – linha contínua – e por DE JONG (1994) – pontos discretos.

Devido à coincidência dos resultados, optou-se por continuar a utilizar, no restante dos estudos apresentados, o modelo de primeira ordem proposto neste trabalho.

5.4.4. ANÁLISE DE UMA CAMPANHA EM ANDAMENTO

Será apresentado a seguir um estudo para otimização da segunda campanha da unidade U-01, cujos primeiros 20 meses já foram apresentados no item 4.3.1 deste Capítulo. Após a constatação de que temperaturas consideravelmente elevadas vêm sendo atingidas na saída do último reator, serão propostas alternativas para que seja atingido o tempo teórico de campanha da unidade, que é de 36 meses.

A seguir serão apresentados os resultados da simulação da continuação da 2ª campanha da U-01 considerando a operação com uma carga contendo 50% de gásóleo de coque, conforme Tabela 5.21, com o objetivo de atingir um teor de enxofre no produto inferior a 50 ppm. Até o 20º mês foram utilizados os dados originais da planta, exatamente como apresentado na Seção 4.3.1 deste capítulo.

Tabela 5.21: Composição da carga a partir do 21º mês.

Composição:	Diesel de destilação	50%
	Gasóleo de coque	50%
Teor de enxofre na carga		9.710 ppm
	Enxofre alifático	6.797 ppm
	Enxofre aromático	2.913 ppm

A Figura 5.35 mostra o teor de enxofre na carga e no produto para o caso analisado. Verifica-se que, a partir do 21º mês a carga permanece constante, bem como o teor de enxofre a ser obtido no produto, sendo que para este último foi considerada uma tolerância de 45 ± 5 ppm de forma a facilitar a convergência do modelo.

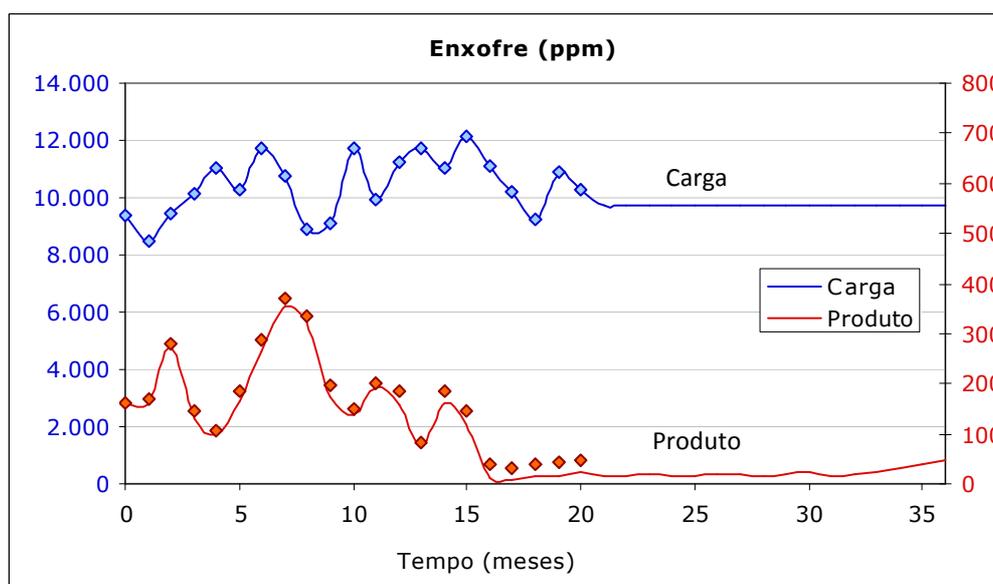


Figura 5.35: Projeção da continuação da 2ª campanha da U-01 considerando 50% de gasóleo de coque na carga e 50 ppm de enxofre no produto.

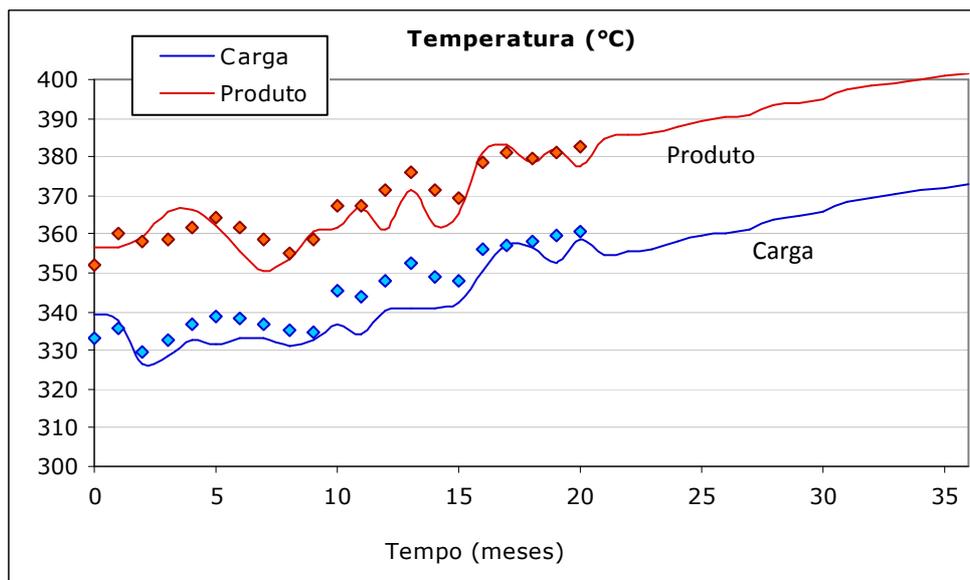


Figura 5.36: Projeção das temperaturas da 2ª campanha da U-01 considerando 50% de gás-óleo de coque na carga e 50 ppm de enxofre no produto.

Verifica-se na Figura 5.36 que, no final do período de 36 meses, há grande probabilidade de que seja atingida a temperatura de 400°C na saída do segundo reator. Esta temperatura é o limite metalúrgico da unidade, e a operação prolongada acima deste valor constitui risco para a integridade dos equipamentos e para a segurança da planta. O gráfico indica, portanto, que uma parada deverá ser programada para antes dos 36 meses, a menos que sejam tomadas medidas corretivas como as que serão propostas nesta seção.

Considerando que as demais condições operacionais – pureza do hidrogênio, água de lavagem, eficiência de permutadores, etc. – se encontram dentro dos valores adequados, as seguintes alternativas podem ser adotadas para reduzir o ritmo da desativação catalítica:

- Redução da vazão de carga.
- Redução do teor de instáveis da carga.
- Flexibilização da especificação do produto.

Não foram consideradas as possibilidades de alteração da pressão de operação nem da relação H_2 /Carga, pois essas são variáveis de projeto da unidade, e não variáveis

operacionais. A alteração destas variáveis significaria a mudança nas condições de operação, principalmente, do compressor de reciclo, máquina que não possui esta flexibilidade.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nas simulações dos meses restantes de campanha da U-01 considerando as três alternativas apresentadas, mostrando os seus efeitos, vantagens e desvantagens. A decisão pela alternativa a ser adotada dependerá de diversos fatores como o esquema de produção da refinaria, as demandas do mercado, as facilidades logísticas para recebimento de produtos e as correntes disponíveis para incorporação no produto final. Após a análise da unidade de HDT pelo seu engenheiro de acompanhamento, caberá ao engenheiro de Programação de Produção definir qual alternativa é a mais adequada para a realidade da refinaria no momento da análise.

5.4.4.1. REDUÇÃO DA VAZÃO DE CARGA

Sendo o processo de HDT realizado em leito fixo, reduzir a vazão significa aumentar o tempo de residência e de contato entre os reagentes e o catalisador, sendo que a consequência imediata é o aumento da conversão de praticamente todas as reações de interesse. Logo, considerando que será atingido um mesmo nível de conversão da reação de HDS, serão necessárias menores temperaturas de reação.

A Figura 5.37 mostra a simulação da campanha da U-01 considerando a redução da vazão de carga de 4.500 para 4.000 m³/d a partir do 21º mês. Verifica-se que há imediata redução da temperatura requerida na entrada do sistema reacional, acompanhada por semelhante redução na temperatura de saída.

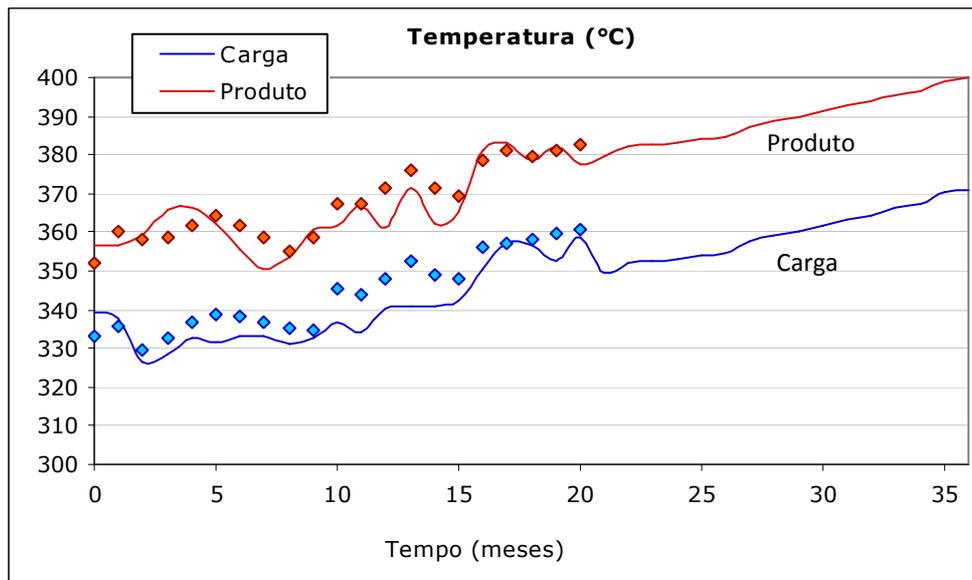


Figura 5.37: Temperaturas de entrada e saída obtidas com carga reduzida para 4.000 m³/d a partir do 21º mês.

Na Figura 5.38 é apresentada a comparação, a partir do 21º mês, entre a evolução da temperatura de saída do produto considerando as cargas de 4.000 e 4.500 m³/d. Nota-se que, ao reduzir a carga, foi atingido o objetivo de atingir a mesma conversão com menores temperaturas, chegando ao final dos 36 meses com a temperatura de saída abaixo de 400°C, que é uma condição segura de operação para os equipamentos da unidade. A operação em temperaturas mais brandas também traz o efeito de preservação do catalisador, uma vez que as reações de coqueamento também são favorecidas por altas temperaturas.

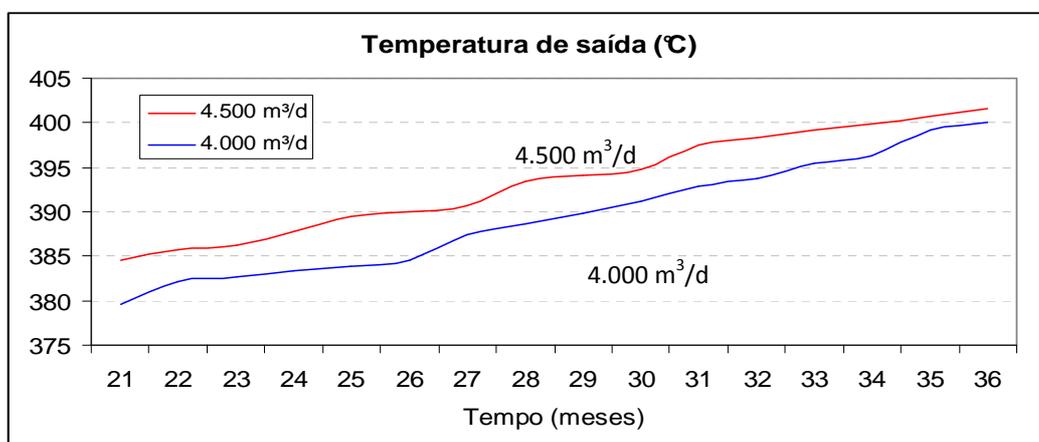


Figura 5.38: Comparação entre as simulações do restante da campanha da U-01 com diferentes vazões de carga.

A redução de carga em uma unidade de HDT, no entanto, pode causar sérios impactos no esquema de refino, e as consequências devem ser levadas em consideração ao tomar a decisão de não antecipar a parada para troca do inventário de catalisador. A refinaria deve contar, por exemplo, com alternativas para mistura ou escoamento da produção do diesel não hidrotratado, algo que se torna cada vez mais difícil no mercado mundial. Caso não haja tais alternativas para a refinaria estudada, a próxima solução seria reduzir o processamento de petróleo nas destilações de forma a equilibrar a produção de diesel com a capacidade atual de hidrotratamento, com possíveis impactos no atendimento ao mercado não somente do diesel, mas também de outros derivados.

5.4.4.2. REDUÇÃO DO TEOR DE INSTÁVEIS DA CARGA

Três efeitos ocorrerão simultaneamente ao se reduzir a presença de compostos instáveis na carga: redução no ritmo da desativação catalítica pela menor presença de precursores; redução da geração de calor de reação devido à carga mais estável; melhor conversão das reações de HDS devido à menor presença do “enxofre aromático”, de remoção mais difícil (GATES e TOPSOE, 1997).

A continuação da campanha foi simulada reduzindo-se a participação do gasóleo de coque na carga de 50% para 40%.

Tabela 5.22: Composição da carga a partir do 21º mês.

	Original	Modificado
Composição: Diesel de destilação	50%	60%
Gasóleo de coque	50%	40%
Teor de enxofre na carga (ppm)	9.710	10.310
Enxofre alifático	6.797	7.733
Enxofre aromático	2.913	2.577

Conforme pode ser verificado na Figura 5.39, novamente foi possível atingir temperaturas abaixo de 400°C na saída do reator em todo o período devido à menor taxa de desativação do catalisador. A exotermicidade das reações também foi diminuída, o que permite um melhor controle da temperatura e portanto da desativação térmica do catalisador, principalmente no primeiro leito catalítico

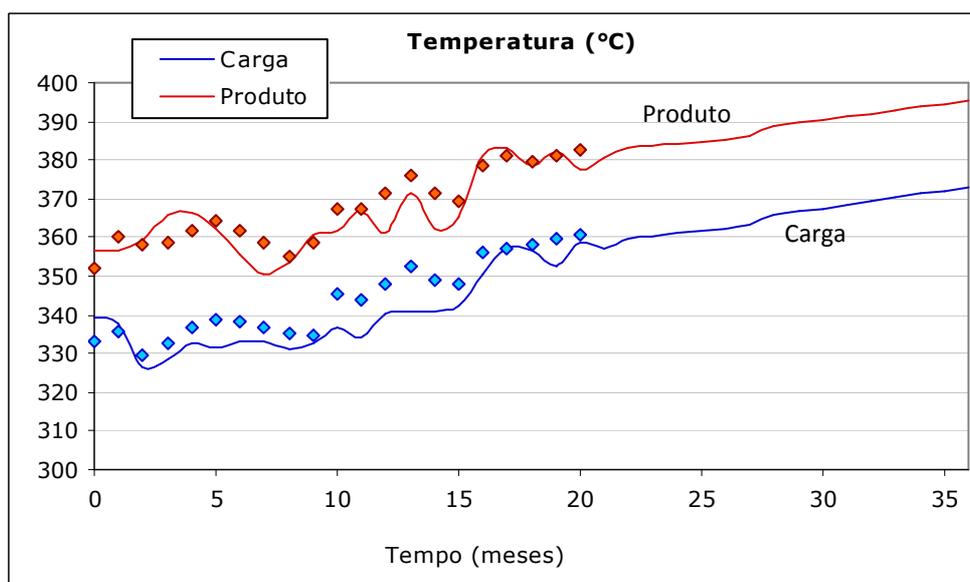


Figura 5.39: Temperaturas de entrada e saída obtidas com o teor de gásóleo de coque na carga reduzido para 40% a partir do 21º mês.

A Figura 5.40 apresenta uma comparação com o caso original, onde fica claro o efeito nocivo da presença de compostos instáveis sobre a atividade catalítica. Por não envolver a redução da carga da unidade nem alterar significativamente as características do produto, a redução do teor de instáveis na carga costuma ser a alternativa imediatamente mais aceita na operação cotidiana de uma refinaria.

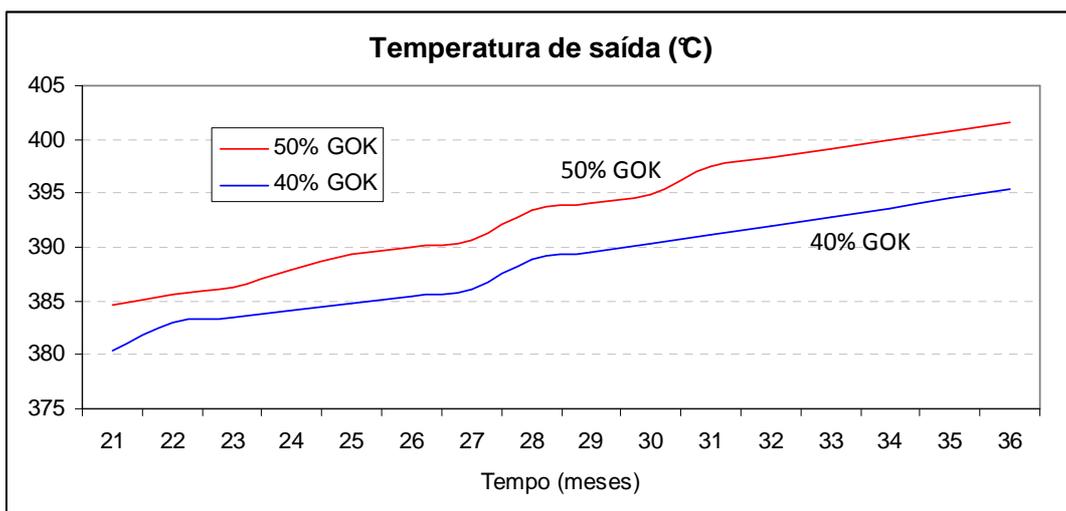


Figura 5.40: Comparação entre as simulações do restante da campanha da U-01 com diferentes teores de gásóleo de coque (GOK).

No entanto, deixar de processar determinado volume de correntes instáveis geralmente significa a degradação deste volume para fins menos nobres, como gásóleo para craqueamento catalítico (FCC) ou óleo combustível. Se estes forem os únicos destinos alternativos para as correntes instáveis, o resultado trará grandes perdas financeiras para a refinaria.

5.4.4.3. FLEXIBILIZAÇÃO DA ESPECIFICAÇÃO DO PRODUTO

O objetivo de uma unidade de hidrotreatamento de diesel é viabilizar a obtenção de um produto dentro das especificações definidas pela Agência Reguladora, em especial o teor de enxofre. É possível que seja conveniente para a refinaria a sobreespecificação do produto do HDT para viabilizar a incorporação de outras correntes no produto final, maximizando assim a produção de óleo diesel.

Outra característica das unidades de HDT brasileiras é o uso frequente para produzir diesel de diferentes especificações em determinados momentos, como por exemplo, S50 e S500. É comum que ocorra a operação com o objetivo de produzir S50 até encher os estoques deste produto, e então retornar a unidade para a condição menos severa de produção de S500.

Caso haja mercado suficiente para o diesel de especificação menos restrita, é possível para a refinaria optar por importar o produto mais restritivo de forma a preservar a vida útil do catalisador até que seja atingido o prazo programado para a parada da unidade.

A Figura 5.41 mostra os resultados obtidos ao aumentar o teor de enxofre na saída de 50 para 100 ppm, requerendo menores temperaturas de reação. Isto significa que a refinaria não terá mais condições de produzir o diesel S50 com a unidade avaliada e terá de importar o produto para abastecimento do mercado. Porém, ainda haverá condições para manter a maximização da produção do diesel S500 através da incorporação de outras correntes.

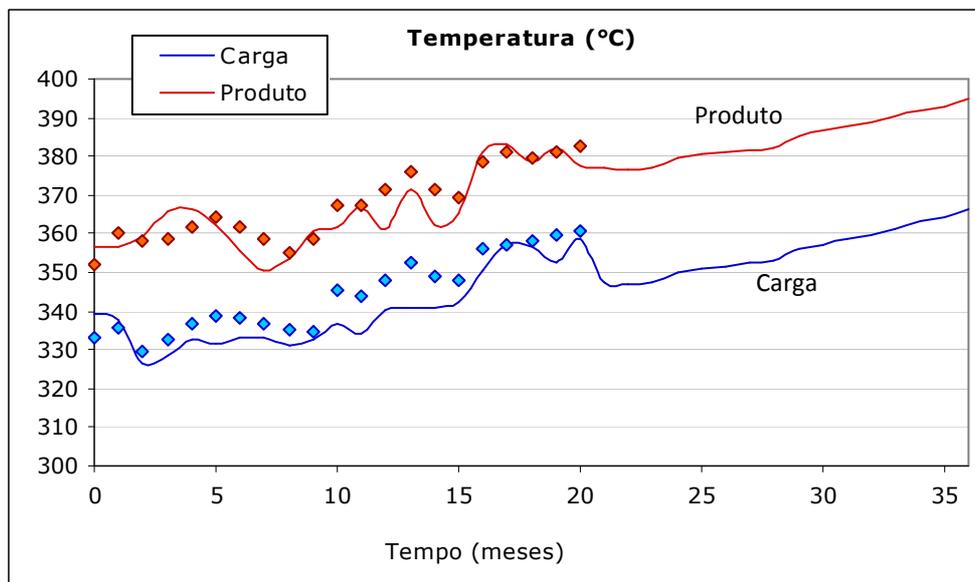


Figura 5.41: Temperaturas de entrada e saída obtidas com o teor de enxofre no produto mantido em 100 ppm a partir do 21º mês.

A comparação entre as temperaturas de saída considerando a produção com 50 e 100 ppm de enxofre é mostrada na Figura 5.42. Verifica-se que novamente foram atingidas temperaturas inferiores a 400°C no final da campanha, representando uma condição segura para a unidade.

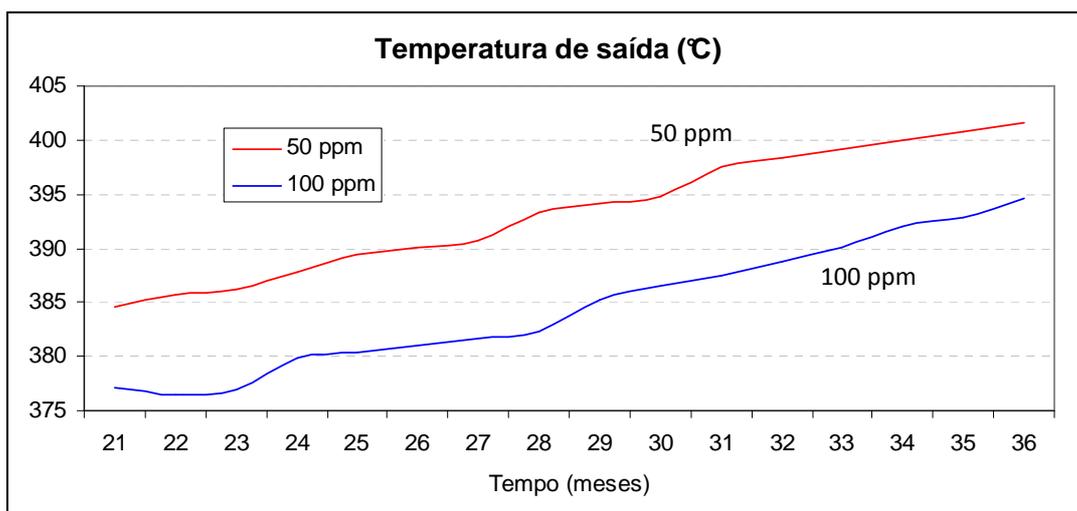


Figura 5.42: Comparação entre as simulações do restante da campanha da U-01 com diferentes especificações de enxofre na saída.

É interessante observar como uma diferença relativamente pequena de enxofre no produto causa tamanha diferença nas temperaturas de reação envolvidas. Isto se deve ao fato de que, nestes patamares tão reduzidos de concentração de enxofre, as espécies sulfuradas presentes são aquelas de mais difícil remoção, necessitando de condições mais severas para serem removidas. De fato, unidades de HDT com o objetivo de produzir o chamado *Ultra Low Sulfur Diesel* (ULSD – diesel de enxofre ultra baixo), com teores de enxofre abaixo de 15 ppm, geralmente são projetadas com pressões de operação acima de 150 atm e temperaturas médias de operação acima de 350°C (TAILLEUR, 2008).

5.4.5. PLANEJAMENTO DE UMA CAMPANHA COMPLETA

A definição do tempo de campanha de uma unidade específica de HDT envolve diversas variáveis. No Brasil, tradicionalmente utiliza-se o tempo de campanha teórica de 36 meses para o planejamento das paradas de manutenção de unidades de HDT que processam correntes instáveis como o gasóleo de Coque e o LCO. Devido ao elevado impacto trazido pela parada de uma unidade de HDT, é desejável que esta seja realizada em conjunto com a parada programada de outras unidades, particularmente aquelas que

forneem as correntes a serem tratadas, como destilações e unidades de Coqueamento Retardado. Uma parada de manutenção em uma grande refinaria com um mês de duração pode envolver entre cinco e dez mil trabalhadores e valores que podem chegar a dezenas de milhões de reais em equipamentos e serviços.

Dado o exposto no parágrafo anterior, é possível inferir o quão graves podem ser as consequências da perda da atividade catalítica antes do tempo planejado. Por isto, é importante o planejamento correto da campanha levando-se em consideração os objetivos da unidade, as correntes a serem tratadas e o tempo esperado de duração, já que é possível que algum dos pontos citados não seja atingido em sua totalidade.

A seguir será apresentada a simulação de uma campanha da U-01 da refinaria A, considerando que se deseja incorporar 10% de LCO na carga e obter um diesel com teor de enxofre de 50 ppm. Os dados utilizados na simulação são apresentados nas Tabelas 5.23 a 5.26 a seguir.

Tabela 5.23: Condições operacionais alimentadas ao modelo.

Vazão de carga	4.500	m ³ /d
Pressão de reação	80	kgf/cm ² g
Relação H ₂ /carga	700	Nm ³ /m ³

Tabela 5.24: Propriedades da carga, consideradas constantes durante a campanha.

Massa específica do diesel	850	kg/m ³
Massa molar do diesel	250	kg/kmol
Ponto de ebulição médio	300	°C
Massa molar do gás	5,0	kg/kmol
Cp do gás	14.500	J/kgK
Densidade crítica H ₂	0,3009	g/cm ³
Densidade crítica H ₂ S	0,349	g/cm ³

Tabela 5.25: Parâmetros cinéticos utilizados.

Fator pré exponencial para sulfurados alifáticos, $k_{0,HDS}$	$3,2 \times 10^{11}$	$(\text{cm}^3/(\text{g.h})) \cdot (\text{cm}^3/\text{mol})^{0,5}$
Energia de ativação, $E_{A,HDS}$	105	kJ/mol
Calor de HDS de sulfurados alifáticos, ΔH_{HDS}	1.200	kJ/mol
Fator pré exponencial para sulfurados aromáticos, $k_{0,HDS,ARO}$	$1,5 \times 10^{11}$	$(\text{cm}^3/(\text{g.h})) \cdot (\text{cm}^3/\text{mol})^{0,5}$
Energia de ativação, $E_{A,HDS,ARO}$	105	kJ/mol
Calor de HDS de sulfurados aromáticos, $\Delta H_{HDS,ARO}$	7.780	kJ/mol
Fator pré exponencial para a reação de coqueamento, $k_{0,COQ}$	$1,10 \times 10^7$	h^{-1}
Energia de ativação, $E_{A,COQ}$	50,5	kJ/mol
Parâmetro A (Yamamoto <i>et al.</i> 1988)	0,0085	
Parâmetro B (Yamamoto <i>et al.</i> 1988)	1,65	

Tabela 5.26: Características da carga.

Teor de enxofre na carga	9.000	ppm
Composição da carga:		
Diesel DD	50%	
Gasóleo de Coque	40%	
LCO	10%	

É esperado que tamanha presença de compostos instáveis cause elevada desativação catalítica, além da necessidade de temperatura da carga mais elevada logo no início da campanha devido à maior presença do enxofre “aromático”, de difícil remoção. Assim como foi observado na U-02 da refinaria B – Seções 4.1.2 e 4.3.2 – é provável que não seja possível atingir o tempo de 36 meses antes da parada para troca do leito catalítico.

De fato, a Figura 5.43 mostra que, no 30º mês de campanha, são atingidas temperaturas de 400°C na saída do segundo reator, chegando-se ao final dos 36 meses com temperaturas próximas de 420°C, consideradas extremamente elevadas.

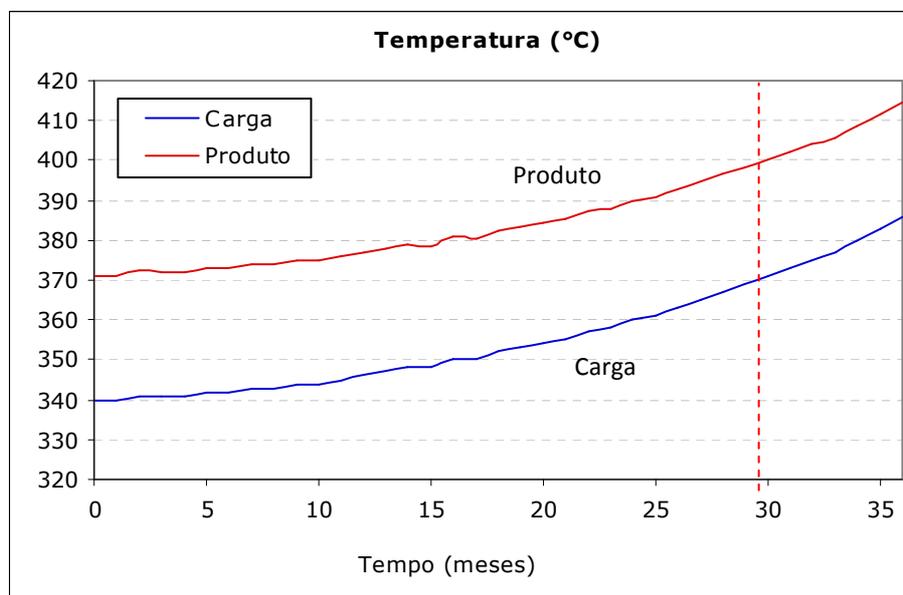


Figura 5.43: Resultados considerando a carga com 40% Gasóleo de Coque e 10% LCO, com 50 ppm de enxofre no produto.

A primeira indicação, portanto, é de que não seria possível atingir o tempo de campanha proposto. Assim, a refinaria terá de escolher, através da sua equipe de engenharia de Programação de Produção e da rodada de um modelo de programação linear, qual das três especificações requeridas – qualidade da carga, qualidade do produto e tempo de campanha – será flexibilizada.

A primeira opção para manter o tempo de campanha em 36 meses seria reduzir a incorporação do LCO na carga, substituindo-o por diesel de destilação. Neste caso, o percentual máximo para a unidade seria de aproximadamente 4%, conforme observado na Figura 5.44, na qual se observa que foi atingida a temperatura de 400°C no último mês de campanha quando este percentual foi utilizado.

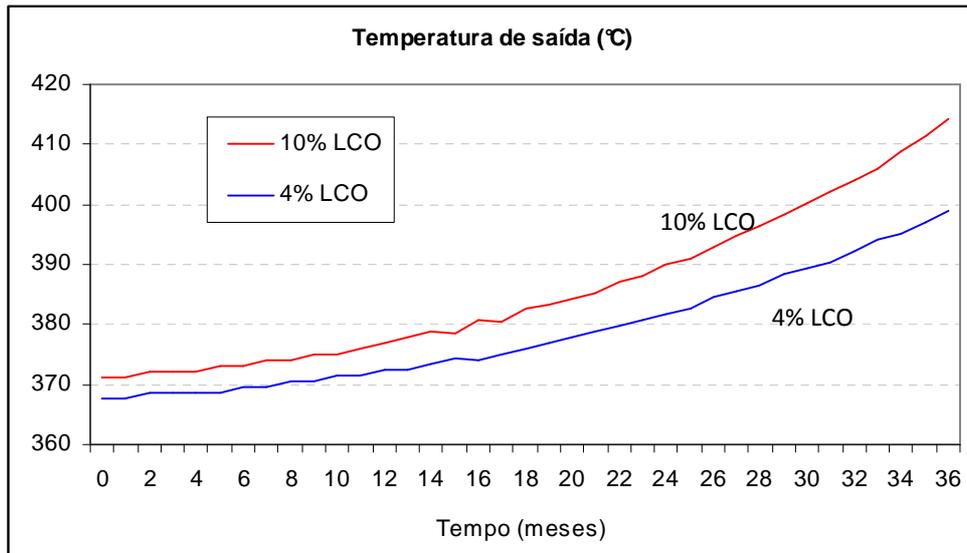


Figura 5.44: Temperatura de saída do 2º reator considerando o caso base com 10% de LCO e o caso alternativo com 4% de LCO na carga.

A opção por obter um produto com maior teor de enxofre e utilizar outras formas de atender o mercado de S50 também pode ser viável, desde que haja mercado suficiente para o produto alternativo – presumivelmente o diesel S500. Como a alternativa implica a interrupção da produção do diesel S50, devem ser previstas alternativas para a produção deste derivado.

Neste caso, caso a refinaria opte por flexibilizar a especificação do produto da unidade, o teor médio mínimo de enxofre no produto deve ser de 115 ppm para que sejam mantidos os 36 meses de campanha, conforme mostrado na Figura 5.45. Esta corrente, incorporada à mistura que formará o diesel S500, abre oportunidades de otimização ao permitir a incorporação de correntes com teor de enxofre mais elevado, provenientes de destilação direta. Dependendo das facilidades logísticas existentes, este ganho pode compensar a perda com a interrupção da produção do diesel S50.

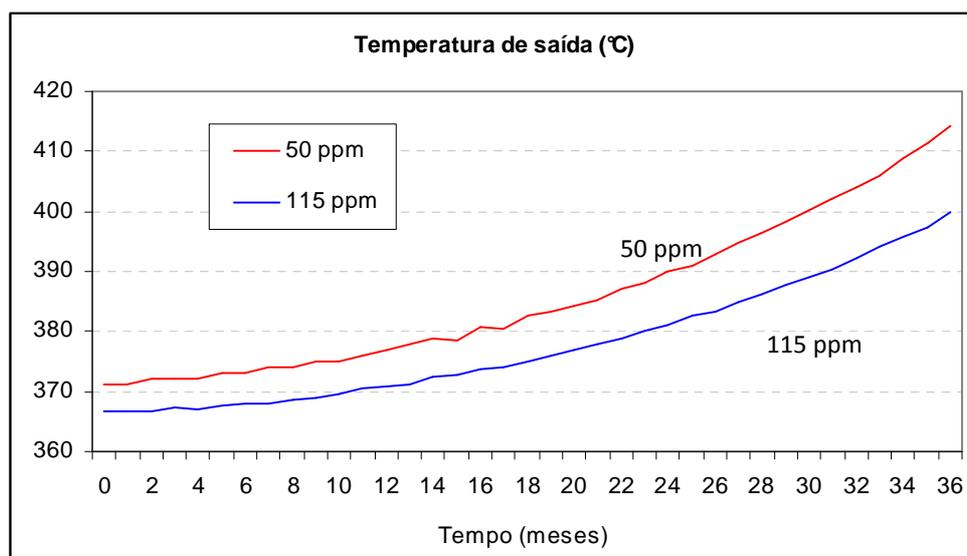


Figura 5.45: Temperatura de saída do 2º reator considerando o caso base com 50 ppm e o caso alternativo com 115 ppm de enxofre no produto.

Uma alternativa muito utilizada mundialmente e que vem ganhando cada vez mais força no Brasil é a operação da unidade em campanhas mais longas, porém com uma pequena parada na metade do tempo apenas para troca do catalisador e a realização de pequenos serviços de manutenção. Para as paradas curtas, geralmente são utilizados catalisador pressulfetados e preativados, representando o ganho de três a quatro dias no prazo para a nova partida da unidade. Uma parada mais curta também pode permitir, através do uso da capacidade de estocagem, que as unidades que geram carga para o HDT permaneçam em operação.

Para o sistema reacional, a realização de uma campanha longa com troca do catalisador é o mesmo que realizar duas campanhas curtas. Assim, é possível trabalhar com ainda mais severidade, ou então com maior presença de instáveis na carga. De acordo com a Figura 5.46, caso seja realizada uma campanha de 48 meses com parada para troca do catalisador, pode-se utilizar até 17% de LCO na carga e ainda assim atingir os 50 ppm de enxofre no produto.

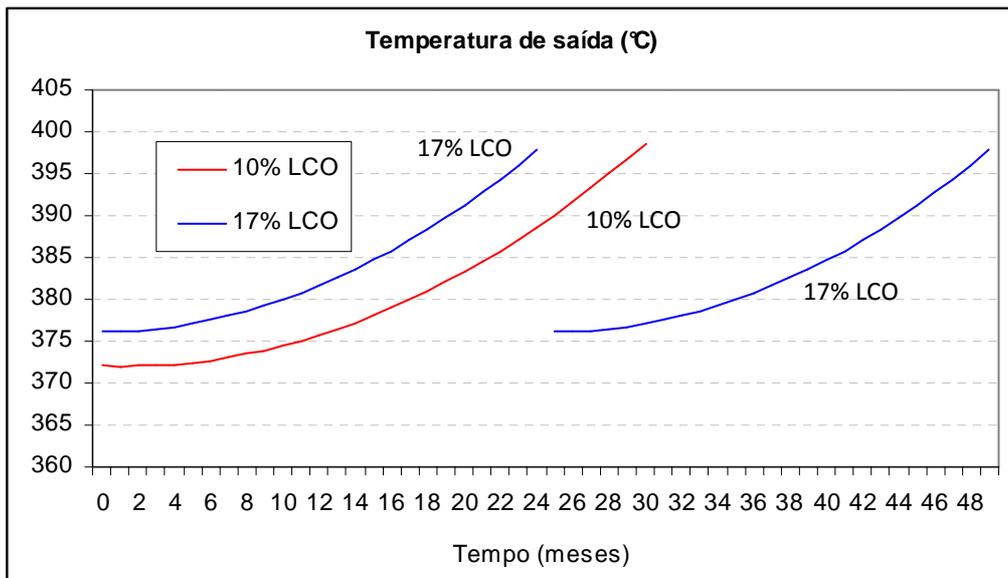


Figura 5.46: Resultado obtido com uma campanha de 48 meses com parada para troca do catalisador, em comparação com a campanha original limitada em 30 meses.

A opção por realizar uma campanha longa com parada para troca do catalisador envolve a antecipação de custos bastante elevados. Em função de suas particularidades, cada refinaria obterá ganhos de diferentes magnitudes ao se operar um HDT em condições mais severas. Cabe à equipe de engenharia, de posse dos custos envolvidos, calcular se o ganho supera a elevação dos custos em um cenário de longo prazo.

6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Foi desenvolvido um modelo de um sistema reacional de hidrotratamento, conforme proposta original deste trabalho. Com o diferencial de envolver também a desativação catalítica, o modelo mostrou-se capaz de simular o processo de hidrotratamento de diesel com catalisadores NiMo/Al₂O₃ durante todo o tempo de campanha, em condições normais de operação. A validade dos resultados foi comprovada através da comparação com os dados coletados de duas plantas industriais, obtendo-se coeficientes de correlação superiores a 0,9 mesmo considerando a grande variação das variáveis operacionais e resultados analíticos apresentados nas próprias unidades.

O fato de o modelo ter tido sucesso em reproduzir três diferentes conjuntos de dados industriais mostra a validade das hipóteses adotadas, segundo as observações de PACHECO (2008), de que a desativação é causada principalmente pela deposição de coque e que os sítios são desativados de maneira uniforme, mantendo constante a energia de ativação para todas as reações envolvidas.

A estratégia adotada para estimativa dos parâmetros cinéticos do modelo mostrou-se bem sucedida, permitindo a obtenção de parâmetros capazes de reproduzir com boa exatidão as três campanhas analisadas das unidades industriais. O modelo “empírico” simplificado adotado para a estimativa dos parâmetros obteve boa exatidão ao prever os resultados do modelo rigoroso. Foram obtidos coeficientes de correlação entre os modelos superiores a 0,96 para as temperaturas de reação, principais, indicadores da atividade catalítica.

A adoção, na definição dos componentes do modelo, de duas espécies sulfuradas constituiu grande ganho ao permitir a previsão de maior conversão da dessulfurização do diesel proveniente de petróleo com alto teor de enxofre, o que não seria possível com a adoção de um só *lump* de sulfurados. Ainda assim, é importante ressaltar que considerar somente duas espécies sulfuradas pode gerar erros significativos quando os teores de enxofre se tornam muito baixos, o que se tornará realidade com a introdução

do diesel S10 no mercado e com as novas unidades de HDT que entrarão em operação nas refinarias brasileiras.

A utilização do modelo permitiu verificar como as novas especificações do diesel exigirão temperaturas consideravelmente mais elevadas de operação, tendo como consequência imediata a desativação mais acelerada dos catalisadores. Uma consequência de longo prazo será a redução dos tempos de vida dos catalisadores, com a provável adoção de campanhas longas entrecortadas por paradas para substituição dos leitos catalíticos.

As análises apresentadas da utilização do modelo permitiram observar o quanto a desativação catalítica pode influir no esquema de refino, podendo levar a redução de carga ou degradação de correntes, ambas significando elevada perda financeira para a refinaria.

Por ter o diferencial de ser baseado na cinética e não na caracterização do catalisador desativado, o modelo demonstrou ter bom potencial de utilização pelas equipes de engenharia das refinarias, permitindo a análise da atividade catalítica em qualquer instante da operação, utilizando análises laboratoriais rotineiras da unidade e sem a necessidade de coleta de amostras do catalisador. As análises apresentadas neste trabalho demonstram como o modelo pode ser usado tanto para traçar estratégias de controle da desativação numa campanha em andamento quanto para planejar uma campanha completa, contribuindo para a maximização da produção de diesel

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Incluir no modelo as condições e configurações dos ensaios de desativação acelerada realizados em plantas piloto, confirmando a validade do modelo e das hipóteses adotadas também para esta aplicação.

- Considerar separadamente as espécies olefínicas e aromáticas, que possuem reatividades e potencial precursor de coqueamento bastante diferentes. No modelo, estas espécies foram agrupadas como uma só família de compostos instáveis.
- Considerar também as espécies nitrogenadas no modelo. Presentes em quantidades significativas nos petróleos nacionais e nas frações oriundas de processos de conversão, os nitrogenados desempenham importante papel de inibição da atividade catalítica para as reações de HDS.
- Obter mais dados do catalisador desativado, preferencialmente adotando metodologia mais completa do que a utilizada normalmente para as refinarias brasileiras. Esta caracterização permitiria melhor validação do perfil de coqueamento existente no interior do reator, agregando informações importantes e permitindo o refinamento do modelo de desativação utilizado.
- Validar o modelo para aplicações mais brandas e também mais severas, adotando as medidas corretivas que forem necessárias para garantir a acurácia dos resultados.
- Validar o modelo ou reestimar os seus parâmetros para tipos diferentes de catalisador, incluindo os lançamentos de última geração que iniciam a operação nas refinarias brasileiras.
- Aumentar o número de espécies sulfuradas no modelo. Esta sugestão se tornará de grande importância para a análise das futuras unidades produtoras de diesel com teor de enxofre abaixo de 10 ppm. Nestes níveis de conversão, pequenas variações no teor de enxofre do produto podem significar diferenças significativas nas temperaturas de reação e, portanto, na desativação catalítica.

7. REFERÊNCIAS

- AIR LIQUIDE. *Gas Encyclopedia*. Disponível em: <<http://encyclopedia.airliquide.com>>. Acessado em 18 dez. 2010.
- ALBEMARLE. Hydrotreating Catalysts. Disponível em <<http://www.albemarle.com>>. Acessado em 12 abr. 2011.
- ALVAREZ, A., ANCHEYTA, J. "Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixed-bed reactor system". *Applied Catalysis A: General*, v. 351, pp. 148-158, 2008.
- ALVAREZ, A., ANCHEYTA, J., MUÑOZ, J. A. D., "Modeling, simulation and analysis of heavy oil hydroprocessing in fixed-bed reactors employing liquid quench streams". *Applied Catalysis A: General*, v. 361, pp. 1-12, 2009.
- ANCHEYTA, J., SPEIGHT, J. G. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*. CRC Press, 2007.
- BACAUD, R., GAMEZ, S., VRINAT, M. "Aging of industrial hydrotreating catalyst", in: *Preprint 230th ACS Division of Petroleum Chemistry*, vol. 50/4, PP. 375-377, 2005.
- BARTHOLOMEW, C. H. "Mechanisms of Catalyst Deactivation". *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 17-60, 2001.
- BEECKMAN, J. W., FROMENT, G. F. "Catalyst Deactivation by Site Coverage and Pore Blockage". *Chemical Engineering Science*, v. 35, pp. 805-815, 1979.
- BONFÁ, M. H. P. *Diesel S10: impacto sobre o rendimento do parque de refino brasileiro em 2020 e propostas mitigadoras*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- CHANG, J., LIU, J., LI, D. "Kinetics of resid hydrotreating reactions". *Catalysis Today*, v. 43, pp. 233-239, 1998.

- CONCOA. *Hydrogen Properties*. Disponível em: <<http://www.concoa.com>>. Acessado em 18 dez. 2010.
- COOPER, B. H., DONNIS, B. B. L. "Aromatic saturation of distillates: an overview". *Applied Catalysis A: General*, v. 137, pp. 203-223, 1996.
- COTTA, R. M., WOLF-MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R. "A Cape of HDT Industrial Reactor for Middle Distillates". *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, pp. 1731-1735, 2000.
- DE JONG, K. P. "Effects of Vapor-Liquid Equilibria on Coke Deposition in Trickle Bed Reactors during Heavy Oil Processing 2: Modeling". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, pp. 3141-3145, 1994.
- DUFRESNE, P. "Hydroprocessing Catalysts Regeneration and Recycling". *Applied Catalysis A: General*, v. 322, pp. 67-75, 2007.
- FORZATTI, P., LIETTI, L. "Catalyst Deactivation". *Catalysis Today*, v. 52, pp. 165-181, 1999.
- FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2 ed. John Wiley & Sons Inc., 1990.
- FROMENT, G. F., CASTANEDA-LOPEZ, L. C., MARIN-ROSAS, C. "Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil and heavy gas oil using the structural contributions approach". *Catalysis Today*, v. 130, pp. 446-454, 2008.
- FURIMSKY, E., MASSOTH, F. E. "Deactivation of Hydroprocessing Catalysts". *Catalysis Today*, v. 52, pp. 381-495, 1999.
- GARY, J.H., HANDWERK, G.E. *Petroleum Refining*. Marcel Dekker, New York, 1984
- GATES, B. C., TOPSOE, H. "Reactivities in deep hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene". *Polyhedron*, v. 16, pp. 3213-3217, 1997.

- GIRGIS, M. J., GATES, B. C. "Reactivities, reaction networks and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing compounds". *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 30, pp. 2021-2058, 1991.
- HPC - Hydrocarbon Publishing Company, *Advanced Clean Middle Distillates Production Technology*, 2000.
- IFP - Institut Français du Pétrol. *Economic Framework of Refining*. IFP Training, Paris, França, 2011.
- IFQC - International Fuel Quality Center. *International Diesel rankings - Top 100 Sulfur*. Disponível em < www.ifqc.org >. Acessado em 30 abr. 2011.
- JIMENEZ, F., OJEDA, K., SANCHEZ, E. *et al.* "Modeling of trickle bed reactor for hydrotreating of vacuum gas oils: effect of kinetic type on reactor modeling". *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 24, pp. 515-520, 2007.
- KAGAMI, N., VOGELAAR, B. M., VAN LANGEVELD, A. D. *et al.* "Catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel". *Applied Catalysis A: General*, v. 293, pp. 11-23, 2005.
- KALLINIKOS, L. E., BELLOS, G. D., PAPAYANNAKOS, N. G. "Study of the catalyst deactivation in an industrial gasoil HDS reactor using a mini-scale laboratory reactor". *Fuel*, v. 87, pp. 2444-2449, 2008.
- 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*, v. 130, pp. 243-248, 2008.
- KOH, J. H., LEE, J. J., KIM, H. *et al.* "Correlation of the deactivation of CoMo/Al₂O₃ in hydrodesulfurization with surface carbon species". *Applied Catalysis B: Environment*, v. 86, pp. 176-181, 2009.
- KORSTEN, H., HOFFMANN, U. "Three Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle Bed Reactors", *AIChE Journal*, v. 42, pp. 1350-1360, 1996.
- LETZSCH, W. "Global Demand for Catalytic Technology Increases", *Fuel*. Disponível

em: <<http://www.hartfuel.com/f.catalyst.html>>. Acessado em 11 jun. 2010.

MAGNOUX, P., RABEHARITSARA, A., CERQUEIRA, H. S. "Influence of Reaction Temperature and Crystallite Size on HBEA Zeolite Deactivation by Coke". *Applied Catalysis A: General*, v. 304, pp. 142-151, 2006.

MENON, P. G. "Coke on Catalysts - Harmful, Harmless, Invisible and Beneficial Types". *Journal of Molecular Catalysis*, v. 59, pp. 207-220, 1990.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 3. ed. John Wiley & Sons, EUA, 2003.

MOULIJN, J. A., VAN DIEPEN, A. E., KAPTEIJN, F. "Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?". *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 3-16, 2001.

OKAMOTO, Y., OCHIAI, K., KAWANO, M. *et al.* "Effects of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts". *Applied Catalysis A: General*, v. 226, pp. 115-127, 2002.

OLIVEIRA, C. C. *Hidrotratamento de Diesel: Simulação de um Caso Industrial com Modelagem Composicional por Misturas Contínuas*. Tese de M.Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

OYAMA, S. T., GOTT, T., ZAOH, H. *et al.* "Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review". *Catalysis Today*, v. 143, pp. 94-107, 2009.

PACHECO, M. E. *Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto*. Tese de D.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

PACHECO, M. E., SALIM, V. M. M., PINTO, J. C. "Accelerated deactivation of hydrotreating catalysts by coke deposition". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, pp. 5975-5981, 2011.

PATANKAR, S. V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Hemisphere Publishing Corporation, EUA, 1980.

- PERRY, R. H., GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 8 ed. McGraw Hill, EUA, 2007.
- RICHARDSON, S. M., NAGAISHI, H. GRAY, M. "Initial Coke Deposition on a NiMo/ γ -Al₂O₃ Bitumen Hydroprocessing Catalyst". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 3940-3950, 1996.
- SCHWEITZER, J. M., LOPEZ-GARCIA, C., FERRE, D. "Thermal runaway analysis of a three-phase reactor for LCO hydrotreatment". *Chemical Engineering Science*, v. 65, pp. 313-321, 2010.
- SILVA, R. M. C. F. *Cinética e Modelagem do Reator de HDT*. Dissertação de M.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1995.
- SILVA, R. M. C. F. *Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocrackeamento de Frações de Petróleo*. Tese de D.Sc, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- STANISLAUS, A., MARAFI, A., RANA, M. S. "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production". *Catalysis Today*, v. 153, pp. 1-68, 2010.
- TAILLEUR, R. G. "Deactivation of WNiPd/TiO₂Al₂O₃ catalyst during the upgrading of LCO". *Fuel*, v. 87, pp. 2551-2562, 2008.
- TAMM, P. W., HARNSBERGER, H. P., BRIDGE, A. G. "Effects of Feed Metals on Catalyst Aging on Hydroprocessing Residuum". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 20, pp. 262-273, 1981.
- TOPSOE, H. "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysis". *Applied Catalysis A: General*, v. 322, pp. 3-8, 2007.
- TOPSOE, H., CLAUSEN, B. S., MASSOTH, F. E. "Hydrotreating Catalysis". In: *Science and Technology*, v. 11, Anderson, J. R., Boudart, M. (eds.), Springer-Verlag-Berlin-Heidelberg, New York, 1996.
- VERSTRAETE, J. J., LE LANNIC, K., GUIBARD, I. "Modeling fixed bed residue

hydrotreating process". *Chemical Engineering Science*, v. 62, pp. 5402-5408, 2007.

VOGELAAR, B. M., EIJSBOUTS, S., BEERGWERFF, J. A. *et al.* "Hydroprocessing Catalyst Deactivation in Commercial Practice". *Catalysis Today*, v. 154, pp. 256-263, 2010.

WEISSMANN, J. G., EDWARDS, J. C. "Characterization and aging of (commercial alumina-supported NiMo and CoMo) hydrotreating catalysts exposed to industrial processing conditions". *Applied Catalysis A: General*, v. 142, pp. 289-314, 1998.

YAMAMOTO, Y., KUMATA, F., MASSOTH, F. E. "Hydrotreating Catalyst Deactivation by Coke from SCR-II Oil". *Fuel Processing Technology*, v. 19, pp. 253-263, 1988.

ANEXO 1: DADOS COLETADOS DAS PLANTAS INDUSTRIAIS

A1. PRIMEIRA CAMPANHA DA U-01

Tabela A-1: Teor de enxofre na carga da U-01, primeira campanha.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio Padrão
0	26	13.500	5.860	9.075	6.661.578	2.581
1	6	6.500	4.130	5.743	985.387	993
2	2	5.700	5.520	5.610	16.200	127
3	9	10.500	5.460	7.472	3.313.469	1.820
4	7	9.330	4.740	6.170	4.349.067	2.085
5	5	11.100	4.800	7.570	6.067.650	2.463
6	7	15.500	7.210	13.573	8.094.490	2.845
7	10	16.800	8.880	12.291	7.945.388	2.819
8	7	9.960	5.050	8.065	2.912.692	1.707
9	9	12.700	7.630	9.386	3.666.783	1.915
10	7	14.700	7.670	11.427	5.395.024	2.323
11	3	16.100	5.780	11.327	27.074.133	5.203
12	7	17.710	6.110	12.492	11.474.367	3.387
13	6	12.800	6.740	9.950	6.334.840	2.517
14	3	9.940	6.300	8.470	3.679.900	1.918
15	4	9.550	7.030	8.325	1.177.633	1.085
16	2	10.800	5.050	7.925	16.531.250	4.066
17	3	10.300	4.350	8.250	11.417.500	3.379
18	1	7.260	7.260	7.260	-	-
19	6	12.400	7.160	9.525	4.764.950	2.183
20	10	15.200	4.070	8.958	14.925.640	3.863
21	3	9.160	5.420	7.227	3.508.933	1.873
22	9	11.300	4.720	7.246	4.590.328	2.143
23	7	12.200	4.360	9.831	8.110.748	2.848
24	5	13.800	8.370	11.734	4.078.280	2.019
25	4	10.800	5.450	7.970	4.872.867	2.207
26	1	10.800	10.800	10.800	-	-
27	4	10.600	8.340	9.470	1.038.533	1.019
28	1	7.990	7.990	7.990	-	-
29	3	12.900	9.110	11.170	3.672.700	1.916
30	5	9.630	5.690	7.748	2.499.020	1.581
31	25	14.000	5.900	10.340	3.640.996	1.908
32	17	15.174	4.540	10.934	9.999.290	3.162
33	6	15.000	4.200	10.410	12.615.800	3.552
34	10	16.400	4.300	11.770	17.759.259	4.214
35	6	15.100	4.000	10.068	13.945.617	3.734

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio Padrão
36	3	9.990	5.980	8.103	4.062.033	2.015
37	5	12.400	6.000	10.100	7.780.000	2.789
38	3	12.900	7.500	10.900	8.760.000	2.960
39	3	13.000	4.880	10.193	21.196.133	4.604
40	4	14.400	4.240	8.970	30.154.047	5.491
41	2	12.600	12.400	12.500	20.000	141
42	2	15.407	12.600	14.004	3.939.625	1.985
43	10	18.500	9.850	12.682	5.585.041	2.363
44	3	15.000	8.020	11.273	12.348.133	3.514
45	5	11.722	10.300	11.097	421.569	649
46	4	16.000	12.100	14.263	4.045.625	2.011
47	8	14.860	4.375	11.314	16.415.787	4.052
48	35	16.266	4.760	11.211	18.204.337	4.267

Tabela A-2: Teor de enxofre no produto da U-01, primeira campanha.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	37	685	12	336	29.068	3
1	15	480	47	279	16.274	2
2	14	500	35	313	16.892	3
3	23	516	8	278	17.274	3
4	42	523	80	278	12.996	11
5	17	700	150	303	19.022	3
6	30	550	150	308	14.488	5
7	40	634	38	233	23.206	3
8	34	446	73	195	7.603	3
9	35	645	63	229	13.965	4
10	32	655	144	281	16.656	4
11	30	699	150	349	25.016	4
12	35	633	27	311	19.592	6
13	30	552	6	355	24.327	4
14	31	687	50	266	16.873	3
15	29	587	177	382	7.103	2
16	40	607	176	384	13.910	3
17	51	590	106	314	14.184	6
18	40	568	57	255	21.352	8
19	47	607	77	306	24.814	6
20	50	637	150	337	17.576	4
21	47	530	172	371	10.041	3
22	27	596	169	329	11.573	6
23	37	597	150	293	8.476	5
24	37	624	109	333	16.276	6
25	32	603	150	384	16.068	3
26	27	686	141	362	11.283	3
27	34	689	192	427	16.953	3
28	35	672	231	410	12.749	3
29	35	683	160	370	18.883	5

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
30	65	674	102	360	20.927	9
31	70	628	80	324	22.513	6
32	75	572	16	271	28.234	9
33	48	339	3	60	6.502	5
34	56	293	3	73	5.025	4
35	46	552	6	107	13.434	3
36	41	326	14	100	6.457	4
37	45	275	3	102	4.634	3
38	25	539	11	82	12.065	5
39	31	538	3	103	16.492	4
40	33	212	6	92	2.719	5
41	27	209	16	71	2.281	2
42	32	626	25	87	13.436	1
43	39	343	23	103	5.283	9
44	70	301	10	75	3.601	4
45	97	559	17	99	4.807	5
46	110	468	32	87	7.344	12
47	97	644	32	108	11.116	9
48	88	284	41	119	2.596	10

Tabela A-3: Temperatura de entrada dos reatores da U-01, primeira campanha.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	37	328	317	322	12	3
1	15	324	318	321	3	2
2	14	322	311	318	8	3
3	23	329	315	321	12	3
4	24	325	310	316	16	4
5	17	326	314	319	6	3
6	30	332	310	323	21	5
7	40	327	316	321	9	3
8	34	329	315	319	8	3
9	35	325	311	316	14	4
10	32	327	311	318	13	4
11	30	332	314	321	15	4
12	33	329	313	321	17	4
13	29	325	311	319	13	4
14	30	322	313	317	4	2
15	29	324	313	320	5	2
16	40	331	315	321	12	3
17	51	337	314	324	36	6
18	40	339	312	324	57	8
19	47	336	312	324	34	6
20	50	337	320	327	14	4
21	47	328	315	323	9	3
22	27	336	315	324	35	6
23	37	334	310	322	28	5

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

Tabela A-4: Temperatura de saída dos reatores da U-01, primeira campanha.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	37	353	330	341	24	5
1	15	346	328	340	25	5
2	14	344	328	338	20	4
3	23	349	326	341	23	5
4	25	344	323	334	46	7
5	17	346	311	338	68	8
6	28	351	330	342	24	5
7	40	348	326	340	27	5
8	34	347	327	338	13	4
9	35	347	319	334	36	6
10	32	345	327	338	16	4
11	30	349	333	341	16	4
12	35	348	321	339	37	6
13	30	349	322	338	25	5
14	31	343	321	335	30	5
15	29	346	328	339	19	4
16	40	368	331	342	36	6
17	51	360	326	342	43	7

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
18	39	363	326	342	76	9
19	47	359	328	343	43	7
20	50	356	326	343	28	5
21	47	350	335	343	18	4
22	27	354	332	342	26	5
23	36	351	325	339	49	7
24	36	361	332	345	51	7
25	32	351	327	341	33	6
26	27	354	336	345	20	4
27	34	349	332	342	17	4
28	35	351	336	344	18	4
29	35	366	338	350	45	7
30	65	361	332	344	56	7
31	70	361	327	345	50	7
32	75	369	327	346	72	8
33	48	373	343	356	66	8
34	56	378	343	362	67	8
35	45	378	348	361	56	7
36	41	379	344	361	70	8
37	44	379	347	360	57	8
38	25	372	339	356	58	8
39	29	374	345	357	62	8
40	33	379	343	361	60	8
41	26	373	349	364	46	7
42	32	377	349	365	36	6
43	37	390	337	371	122	11
44	68	396	354	376	110	11
45	97	398	354	382	99	10
46	109	398	339	374	188	14
47	95	397	338	378	134	12
48	87	398	352	375	112	11

A2. SEGUNDA CAMPANHA DA U-01

Tabela A-5: Teor de enxofre na carga da U-01, segunda campanha.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	20	15.395	4.365	9.353	5.007.506	2.238
1	29	13.055	4.380	8.501	3.173.980	1.782
2	12	11.810	7.575	9.446	2.102.744	1.450
3	14	13.899	6.965	10.117	5.050.576	2.247
4	24	14.336	7.611	11.017	2.953.625	1.719
5	20	14.600	7.587	10.274	2.733.718	1.653

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
6	14	15.044	5.842	11.725	6.925.176	2.632
7	9	14.297	8.686	10.788	2.583.064	1.607
8	12	13.123	5.350	8.931	5.788.531	2.406
9	13	11.963	4.863	9.127	6.442.527	2.538
10	13	15.172	5.613	11.702	7.895.406	2.810
11	17	15.131	5.234	9.937	9.984.033	3.160
12	10	14.152	9.176	11.225	1.876.733	1.370
13	12	17.370	9.792	11.711	3.964.666	1.991
14	8	12.791	9.156	11.019	1.607.501	1.268
15	11	15.712	9.323	12.159	4.934.969	2.221
16	21	16.421	9.005	11.073	2.350.550	1.533
17	13	11.624	9.068	10.184	532.922	730
18	27	12.677	4.340	9.262	7.269.235	2.696
19	19	12.720	5.495	10.897	2.351.840	1.534
20	6	11.548	8.529	10.288	1.167.127	1.080

Tabela A-6: Teor de enxofre no produto da U-01, segunda campanha.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	89	569	11	162	29.121	171
1	86	599	6	171	28.854	170
2	46	536	16	279	31.398	177
3	85	571	7	147	23.937	155
4	86	498	7	108	17.519	132
5	63	594	7	185	28.078	168
6	43	530	38	286	17.320	132
7	56	578	150	369	11.675	108
8	61	590	43	335	17.603	133
9	57	507	13	197	23.276	153
10	72	545	7	149	25.229	159
11	56	479	7	202	21.419	146
12	52	473	7	184	19.772	141
13	70	328	7	83	6.847	83
14	28	392	16	185	7.999	89
15	32	505	15	145	11.595	108
16	106	233	7	40	1.389	37
17	98	94	11	31	241	16
18	102	262	7	40	1.469	38
19	64	114	15	43	629	25
20	21	114	23	48	746	27

Tabela A-7: Temperatura de entrada dos reatores da U-01, segunda campanha.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	81	339	320	335	29	5
1	84	346	321	336	45	7

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
2	46	347	317	330	95	10
3	85	342	320	333	40	6
4	86	348	324	337	45	7
5	63	346	326	339	43	7
6	43	347	321	338	68	8
7	47	344	330	336	10	3
8	61	344	323	335	33	6
9	57	347	320	335	103	10
10	72	356	321	345	62	8
11	56	354	334	344	33	6
12	51	358	330	348	28	5
13	70	359	343	352	13	4
14	28	358	339	349	8	3
15	32	354	337	348	13	4
16	106	364	348	356	8	3
17	98	361	354	357	3	2
18	102	363	346	358	10	3
19	64	365	355	360	2	1
20	21	368	360	360	0	1

Tabela A-8: Temperatura de saída dos reatores da U-01, segunda campanha.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	79	369	331	356	90	9
1	84	371	339	360	55	7
2	46	372	348	358	50	7
3	85	375	337	359	99	10
4	86	371	347	362	53	7
5	63	373	353	364	42	7
6	43	372	341	362	95	10
7	47	369	350	359	9	3
8	61	365	342	355	27	5
9	57	372	339	359	150	12
10	72	380	342	367	86	9
11	56	379	358	367	43	7
12	51	382	362	371	29	5
13	70	383	368	376	11	3
14	28	377	360	371	3	2
15	32	377	359	369	27	5
16	106	387	368	379	8	3
17	98	386	378	381	1	1
18	102	386	369	380	12	3
19	64	388	378	381	1	1
20	21	389	383	383	0	0

A2. U-02 DA REFINARIA B

Tabela A-9: Teor de enxofre na carga da U-02.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	5	5.614	4.006	4.831	385.933	621
1	9	6.342	4.266	5.577	372.877	611
2	9	5.800	3.655	5.065	487.199	698
3	7	5.737	4.700	5.273	179.148	423
4	9	5.769	4.606	5.374	114.881	339
5	8	5.894	4.599	5.339	157.557	397
6	7	5.822	5.116	5.468	60.121	245
7	6	6.109	5.384	5.806	61.174	247
8	8	6.121	4.304	5.442	344.616	587
9	7	5.519	5.200	5.401	10.409	102
10	8	5.788	4.802	5.328	110.067	332
11	9	6.028	4.567	5.376	211.976	460
12	10	5.728	4.387	5.196	156.340	395
13	6	5.494	3.954	5.022	302.768	550
14	6	5.735	3.638	5.076	575.062	758
15	11	5.725	2.610	4.633	1.016.805	1.008
16	10	5.332	2.633	4.303	988.813	994
17	9	4.644	3.403	4.207	149.117	386
18	9	5.245	4.165	4.653	137.328	371
19	7	5.599	4.321	4.837	183.118	428
20	8	5.422	5.095	5.260	13.716	117
21	9	5.288	4.041	4.850	136.567	370
22	9	5.629	3.666	4.781	471.888	687
23	8	5.136	3.322	4.453	539.070	734
24	6	5.340	3.306	4.874	604.447	777
25	9	5.672	4.127	4.897	241.163	491
26	9	5.648	4.305	4.673	247.499	497
27	4	4.874	4.359	4.620	70.885	266

Tabela A-10: Teor de enxofre no produto da U-02.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	10	307	65	183	5.490	74
1	11	317	111	208	6.356	80
2	12	324	64	186	5.705	76
3	17	361	100	217	5.976	77
4	12	368	159	217	2.915	54
5	20	250	109	183	2.066	45
6	17	356	28	154	5.425	74
7	17	211	93	154	691	26
8	20	240	138	179	781	28

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
9	27	234	93	158	991	31
10	29	195	109	159	545	23
11	30	283	36	158	2.726	52
12	31	276	53	179	2.045	45
13	27	150	27	83	981	31
14	33	177	58	103	1.072	33
15	50	147	2	58	2.313	48
16	58	154	4	46	1.779	42
17	75	181	2	24	759	28
18	73	160	3	23	629	25
19	74	240	2	45	2.339	48
20	70	246	4	34	1.523	39
21	75	36	3	15	71	8
22	73	112	2	12	261	16
23	76	37	3	12	74	9
24	66	380	3	34	3.723	61
25	70	76	5	30	155	12
26	56	1.302	37	264	82.634	287
27	17	1.449	86	677	213.321	462

Tabela A-11: Temperatura de entrada dos reatores da U-02.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	10	337	331	334	0	0
1	11	338	331	334	1	1
2	12	340	333	337	1	1
3	17	346	333	338	5	2
4	12	341	333	337	3	2
5	20	344	336	341	2	1
6	17	347	338	341	2	1
7	17	347	341	344	0	1
8	20	348	341	344	1	1
9	27	351	343	347	1	1
10	29	352	343	347	1	1
11	30	352	343	349	1	1
12	31	352	341	349	1	1
13	27	353	343	348	2	2
14	33	353	345	348	1	1
15	51	361	349	356	5	2
16	58	361	352	357	2	1
17	75	363	353	357	1	1
18	73	363	353	357	1	1
19	74	364	355	359	2	1
20	70	364	342	359	4	2
21	75	367	355	361	4	2
22	73	371	346	364	5	2
23	76	373	359	366	2	1

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
24	66	373	358	367	2	2
25	70	375	365	369	4	2
26	56	382	370	375	2	1
27	16	381	367	373	7	3

Tabela A-12: Temperatura de saída dos reatores da U-02.

Mês	Amostras	Máximo	Mínimo	Média	Variância	Desvio padrão
0	10	352	347	350	0	0
1	11	353	346	349	1	1
2	12	355	343	351	4	2
3	17	356	346	351	2	1
4	12	357	349	352	1	1
5	20	357	349	353	1	1
6	17	358	352	355	1	1
7	17	361	353	357	1	1
8	20	361	354	357	1	1
9	27	364	354	359	1	1
10	29	363	356	360	0	1
11	30	367	352	360	5	2
12	31	364	355	360	1	1
13	27	369	349	361	8	3
14	33	366	352	361	3	2
15	51	373	362	367	2	1
16	58	372	364	368	1	1
17	75	373	364	369	1	1
18	73	376	366	370	1	1
19	74	374	363	371	1	1
20	70	374	353	371	5	2
21	75	378	368	373	4	2
22	73	381	351	375	9	3
23	76	381	372	376	1	1
24	66	382	368	376	1	1
25	70	381	373	377	1	1
26	56	389	377	384	3	2
27	17	390	333	382	164	13

ANEXO 2: MODELO DESENVOLVIDO

```
'Atribuição de valores às constantes -----

PressaoSI = PressaoKGF * 101325
PressaoPSIA = PressaoKGF * 14.223343
ro0_liq_ENG = ro0_liq_SI * 2.2046226 / 35.314667
DeltaRoP = (0.167 + (16.181 * 10 ^ (-0.0425 * ro0_liq_ENG))) * (PressaoPSIA / 1000) - 0.01 * (0.299 +
(263 * 10 ^ (-0.0603 * ro0_liq_ENG))) * (PressaoPSIA / 1000) ^ 2
T50Rankine = (T50 + 273.16) * 9 / 5
AreaSecao = 3.14159 * Diametro ^ 2 / 4
uLiqCM = uLiqSI * 100
k0HDS = k0HDS_CM / (0.000001 ^ -0.5) / 3600
k0HO = k0HO_CM / (0.000001 ^ -0.5) / 3600
k0COQ = k0COQ_CM / (0.000001 ^ -0.5) / 3600
VolMolCritLIQ = MMLiq * (0.0075214 * (T50Rankine ^ 0.2896) * (ro0_liq_SI / 1000) ^ -0.7666) *
2.2046226 / 0.035314667
VolMolLIQ = 0.285 * VolMolCritLIQ ^ 1.048
VolMolCritH2 = 2 / roCritH2
VolMolH2 = 0.285 * VolMolCritH2 ^ 1.048
VolMolCritH2S = 34 / roCritH2
VolMolH2S = 0.285 * VolMolCritH2S ^ 1.048
DeltaZ = (Leito1 + Leito2 + Leito3 + Leito4 + Leito5) / jmax

'Loops -----

For i = 0 To imax

    For j = 0 To jmax

        A(0, j) = 1 'Atividade inicial é 100% em todo o leito
        A(0, j + 1) = 1
        A(i, jmax + 1) = A(i, jmax)
        T(i, 0) = TCarga 'Condição de contorno para a temperatura

        DeltaRoT(i, j) = (0.0133 + 152.4 * (ro0_liq_ENG + DeltaRoP) ^ -2.45) * (T(i, j) * 9 / 5 - 520) -
(0.0000081 - 0.0622 * 10 ^ (-0.764 * (ro0_liq_ENG + DeltaRoP))) * (T(i, j) * 9 / 5 - 520) ^ 2
        roLIQ(i, j) = (ro0_liq_ENG + DeltaRoP - DeltaRoT(i, j)) * 35.314667 / 2.2046226
        GliqSI(i, j) = roLIQ(i, j) * uLiqSI
```

$a_{\text{Visc}}(i, j) = 10.313 * \text{Log}(T(i, j) * 9 / 5 - 460) / \text{Log}(10) - 36.447$
 $\text{ViscCP}(i, j) = 3.141 * (10 \wedge 10) * (T(i, j) * 9 / 5 - 460) \wedge (-3.444) * ((\text{Log}(40) / \text{Log}(10)) \wedge a_{\text{Visc}}(i, j))$
 $\text{ViscSI}(i, j) = \text{ViscCP}(i, j) / 100$
 $\text{CpLiq}(i, j) = 1000 * 4.1868 * ((0.415 / \text{Sqr}(\text{roLIQ}(i, j) \wedge 15.6)) + 0.0009 * (T(i, j) - 288.15))$
 $\text{SolubH2CM}(i, j) = -0.559729 - 0.42947 * 0.001 * (T(i, j) - 273.16) + 3.07539 * 0.001 * ((T(i, j) - 273.16) / (\text{ro0_liq_SI} / 1000)) + 1.94593 * 0.000001 * (T(i, j) - 273.16) \wedge 2 + 0.835783 / ((\text{ro0_liq_SI} / 1000) \wedge 2)$
 $\text{SolubH2SI}(i, j) = \text{SolubH2CM}(i, j) / 1000 / 1000000$
 $\text{SolubH2SCM}(i, j) = \text{Exp}(3.367 - 0.00847 * (T(i, j) - 273.16))$
 $\text{SolubH2SSI}(i, j) = \text{SolubH2SCM}(i, j) / 1000 / 1000000$
 $\text{HenryH2}(i, j) = 0.02271 / (\text{SolubH2SI}(i, j) * \text{roLIQ}(i, j))$
 $\text{HenryH2S}(i, j) = 0.02271 / (\text{SolubH2SSI}(i, j) * \text{roLIQ}(i, j))$
 $\text{DiffH2}(i, j) = 0.0000000893 * ((\text{VolMolLIQ} \wedge 0.267) / (\text{VolMolH2} \wedge 0.433)) * T(i, j) / \text{ViscCP}(i, j)$
 $\text{DiffH2S}(i, j) = 0.0000000893 * ((\text{VolMolLIQ} \wedge 0.267) / (\text{VolMolH2S} \wedge 0.433)) * T(i, j) / \text{ViscCP}(i, j)$
 $\text{DiffS}(i, j) = 0.0000000893 * ((\text{VolMolLIQ} \wedge 0.267) / (\text{VolMolLIQ} \wedge 0.433)) * T(i, j) / \text{ViscCP}(i, j)$
 $k_{\text{LaLH2}}(i, j) = \text{DiffH2}(i, j) * \text{Alfa1} * ((\text{GliqSI}(i, j) / 10 / \text{ViscCP}(i, j)) \wedge \text{Alfa2}) * \text{Sqr}(\text{ViscCP}(i, j) / ((\text{roLIQ}(i, j) / 1000) * \text{DiffH2}(i, j)))$
 $k_{\text{LaLH2S}}(i, j) = \text{DiffH2S}(i, j) * \text{Alfa1} * ((\text{GliqSI}(i, j) / 10 / \text{ViscCP}(i, j)) \wedge \text{Alfa2}) * \text{Sqr}(\text{ViscCP}(i, j) / ((\text{roLIQ}(i, j) / 1000) * \text{DiffH2S}(i, j)))$
 $k_{\text{SaSH2}}(i, j) = (\text{DiffH2}(i, j) * \text{AsCM} \wedge 2) * 1.8 * (((\text{GliqSI}(i, j) / 10) / (\text{AsCM} * \text{ViscCP}(i, j))) \wedge 0.5) * (\text{ViscCP}(i, j) / ((\text{roLIQ}(i, j) / 1000) * \text{DiffH2}(i, j))) \wedge 0.3333$
 $k_{\text{SaSH2S}}(i, j) = (\text{DiffH2S}(i, j) * \text{AsCM} \wedge 2) * 1.8 * (((\text{GliqSI}(i, j) / 10) / (\text{AsCM} * \text{ViscCP}(i, j))) \wedge 0.5) * (\text{ViscCP}(i, j) / ((\text{roLIQ}(i, j) / 1000) * \text{DiffH2S}(i, j))) \wedge 0.3333$
 $k_{\text{SaSSulf}}(i, j) = (\text{DiffS}(i, j) * \text{AsCM} \wedge 2) * 1.8 * (((\text{GliqSI}(i, j) / 10) / (\text{AsCM} * \text{ViscCP}(i, j))) \wedge 0.5) * (\text{ViscCP}(i, j) / ((\text{roLIQ}(i, j) / 1000) * \text{DiffS}(i, j))) \wedge 0.3333$
 $\text{VazaoGAS}(i, j) = \text{ReIH2HC} * \text{Vazao} / (0.02271 * 3600 * 24) * 8.314 * T(i, j) / (\text{PressaoSI})$
 $u_{\text{GAS}}(i, j) = \text{VazaoGAS}(i, j) / \text{AreaSecao}$
 $\text{roGAS}(i, j) = \text{PressaoSI} * \text{MMGas} / (8.314 * T(i, j)) / 1000$
 $k_{\text{HDS}}(i, j) = k_{0\text{HDS}} * \text{Exp}(-\text{EaHDS} / (8.314 * T(i, j)))$
 $k_{\text{HO}}(i, j) = k_{0\text{HO}} * \text{Exp}(-\text{EaHO} / (8.314 * T(i, j)))$
 $k_{\text{COQ}}(i, j) = k_{0\text{COQ}} * \text{Exp}(-\text{EaCOQ} / (8.314 * T(i, j)))$

Demais condições de contorno

$\text{pH2}(i, 0) = \text{PressaoSI}$
 $\text{pH2S}(i, 0) = 0$
 $\text{CH2Liq}(i, 0) = \text{pH2}(i, 0) / \text{HenryH2}(i, 0)$
 $\text{CH2SLiq}(i, 0) = 0$
 $\text{CSLiq}(i, 0) = 1000 * \text{roLIQ}(i, 0) * (\text{SCarga} * (1 - \text{InstCarga} / 1000000) / 1000000) / \text{MMLiq}$
 $\text{CInstLiq}(i, 0) = 1000 * \text{roLIQ}(i, 0) * (\text{SCarga} * (\text{InstCarga} / 1000000) / 1000000) / \text{MMLiq}$
 $\text{CQLiq}(i, 0) = 1000 * \text{roLIQ}(i, 0) * (\text{QCarga} / 1000000) / \text{MMLiq}$

k = 1

If j < 500 Then Iteracoes = 10 Else Iteracoes = 10

If Metodo = "Euler Implícito" Then Iteracoes = Iteracoes Else Iteracoes = 1

Residuo = 1

Do While Residuo > 0.001

PHH2(i, j + 1) = pH2_1(i, j + 1) / HenryH2(i, j)

PHH2S(i, j + 1) = pH2S_1(i, j + 1) / HenryH2S(i, j)

rHDS(i, j + 1) = A(i, j + 1) * kHDS(i, j) * (CSSol_1(i, j + 1) ^ OrdemS) * (CH2Sol_1(i, j + 1) ^ OrdemH2) / (1 + KadsH2S * CH2SSol_1(i, j + 1)) ^ 2

rHO(i, j + 1) = A(i, j + 1) * kHO(i, j) * (CInstSol_1(i, j + 1) ^ OrdemS) * (CH2Sol_1(i, j + 1) ^ OrdemH2) / (1 + KadsH2S * CH2SSol_1(i, j + 1)) ^ 2

If ModeloDesativacao = "Krause" Then

rCOQ(i, j + 1) = A(i, j + 1) * kCOQ(i, j) * CQSol_1(i, j + 1)

Else

rCOQ(i, j + 1) = DeJongKc * (1 - (100 * CKSol(i, j) * MMLiq / 850 / 1000) / DeJongDmax) * DeJongKads * CQSol_1(i, j + 1) / (1 + DeJongKads * CQSol_1(i, j + 1)) + DeJongKt * CQSol_1(i, j + 1) ^ 2 / pH2_1(i, j + 1)

End If

pH2(i, j + 1) = pH2(i, j) - DeltaZ * (8.314 * T_1(i, j + 1) * kLaLH2(i, j) / uGAS(i, j)) * (PHH2(i, j + 1) - CH2Liq_1(i, j + 1))

pH2S(i, j + 1) = pH2S(i, j) - DeltaZ * (8.314 * T_1(i, j + 1) * kLaLH2S(i, j) / uGAS(i, j)) * (PHH2S(i, j + 1) - CH2SLiq_1(i, j + 1))

CH2Liq(i, j + 1) = CH2Liq(i, j) + (DeltaZ / uLiqSI) * (kLaLH2(i, j) * (PHH2(i, j + 1) - CH2Liq_1(i, j + 1)) - kSaSH2(i, j) * (CH2Liq_1(i, j + 1) - CH2Sol_1(i, j + 1)))

CH2SLiq(i, j + 1) = CH2SLiq(i, j) + (DeltaZ / uLiqSI) * (kLaLH2S(i, j) * (PHH2S(i, j + 1) - CH2SLiq_1(i, j + 1)) - kSaSH2S(i, j) * (CH2SLiq_1(i, j + 1) - CH2SSol_1(i, j + 1)))

CSLiq(i, j + 1) = CSLiq(i, j) - (DeltaZ / uLiqSI) * kSaSSulf(i, j) * (CSLiq_1(i, j + 1) - CSSol_1(i, j + 1))

CInstLiq(i, j + 1) = CInstLiq(i, j) - (DeltaZ / uLiqSI) * kSaSSulf(i, j) * (CInstLiq_1(i, j + 1) - CInstSol_1(i, j + 1)) 'O kS é o mesmo dos sulfurados

CQLiq(i, j + 1) = CQLiq(i, j) - (DeltaZ / uLiqSI) * kSaSSulf(i, j) * (CQLiq_1(i, j + 1) - CQSol_1(i, j + 1)) 'O kS é o mesmo dos sulfurados

CH2Sol(i, j + 1) = CH2Sol(i, j) + (DeltaZ / uLiqSI) * (kSaSH2(i, j) * (CH2Liq_1(i, j + 1) - CH2Sol_1(i, j + 1)) - EsteqH2 * rHDS(i, j + 1) - EsteqHO * rHO(i, j + 1))


```
        TCarga = TCarga - DeltaT
    End If
Else
    TCarga = TCarga + DeltaT
End If
Else
    If DatosPlanta = "SIM" Then
        Resultado = 1
        TCarga = TPlanta(i) + 273.16
    End If

End If

Loop

Next i
```