



CONTROLE E OTIMIZAÇÃO DE UMA UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE MÚLTIPLAS CORRENTES DE DIESEL

José Izaquiel Santos da Silva

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Argimiro Resende Secchi

Rio de Janeiro

Abril de 2018

CONTROLE E OTIMIZAÇÃO DE UMA UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE
MÚLTIPLAS CORRENTES DE DIESEL

José Izaquiel Santos da Silva

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

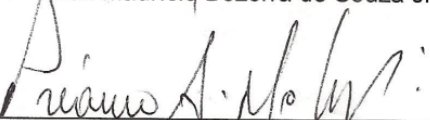
Examinada por:



Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.




Prof. Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.



Prof. Priamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.



Prof. Fernando Cunha Peixoto, D.Sc.



Dr. Marcelo Edral Pacheco, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2018

Silva, José Izaquiel Santos da

Controle e otimização de uma unidade de hidrodessulfurização de múltiplas correntes de diesel / José Izaquiel Santos da Silva. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVII, 115 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Argimiro Resende Secchi.

Tese (doutorado) - UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 96-109.

1. Controle Preditivo. 2. Otimização. 3. Diesel S10. 4. Hidrotratamento. 5. Hidrodessulfurização. I. Secchi, Argimiro Resende. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Virgovino
(em memória) e Maria Amável.

À Edilaisa, pela parceria, amizade
e amor.

AGRADECIMENTOS

A Jeová Deus por tudo.

Ao professor Argimiro Resende Secchi pela orientação, dedicação e ensinamentos.

Aos Professores do PEQ/COPPE pela dedicação, profissionalismo e compromisso com os alunos.

Aos amigos da G-130 (PEQ/COPPE) pela alegria e pelos momentos vividos.

Às secretárias do PEQ/COPPE/UFRJ pela brilhante dedicação aos alunos.

À Secretária Acadêmica Vera Lucia Silva da Cruz pela dedicação e por ser tão eficiente em sua função (PARABÉNS!).

Ao PEQ/COPPE/UFRJ pela oportunidade de fazer parte da sua história.

“Não fiques justo demais, nem te mostres excessivamente sábio”
Eclesiastes 7:16

“E se der medo... finge que tem coragem e vai com medo mesmo. Se der ansiedade... finge que tá tranquilo e vai ansioso mesmo. Se tá cansado... finge que tá bem e vai cansado mesmo. Se está sem paciência... respira fundo e vai assim mesmo. O importante é não parar, não parar”
Retirado da internet

"Noventa por cento do sucesso se baseia simplesmente em insistir"
Woody Allen

"A coragem é a primeira das qualidades humanas, porque garante todas as outras"
Aristóteles

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

CONTROLE E OTIMIZAÇÃO DE UMA UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE MÚLTIPLAS CORRENTES DE DIESEL

José Izaquiel Santos da Silva

Abril/2018

Orientador: Argimiro Resende Secchi

Programa: Engenharia Química

A presença de contaminantes como enxofre, nitrogênio e aromáticos no diesel é rigorosamente controlada, seguindo regulamentações específicas do setor de combustíveis. Esses componentes afetam a qualidade do diesel, impactando nas emissões de poluentes e na comercialização do produto. O processo mais utilizado para atender às especificações do diesel é a hidrogenação catalítica, especificamente o hidrotratamento (HDT). A legislação brasileira impõe o uso do diesel S10. Nessa tese, uma unidade de HDT de múltiplas correntes de diesel foi estudada, usando um modelo matemático fenomenológico de um reator trifásico de leito gotejante (TBR, *trickle-bed reactor*). Estratégias de controle preditivo do processo (MPC) foram implementadas, buscando o produto na especificação do diesel S10. Um problema de otimização do processo de HDT foi proposto e resolvido pelo método do ponto interior, considerando a reação de hidrodessulfurização. A otimização buscou minimizar os custos operacionais, mantendo o teor de enxofre no produto abaixo do valor máximo permitido. Um modelo cinético da desativação catalítica foi testado, no intuito avaliar seus efeitos no processo de HDT de diesel. Com as estratégias de controle e otimização, os teores do contaminante atingiram valores que atendem a especificação do diesel S10. Assim, o controlador MPC apresentou desempenho satisfatório, e, com a otimização, chegou aos valores otimizados de 404,09 US\$/h da função custo, de 699 K da temperatura de alimentação do TBR, de 0,21 cm/s da velocidade superficial do gás hidrogênio. Em termos de otimização, as vazões dos óleos A, B e C foram de, respectivamente, 0,018 cm³/s, 0,022 cm³/s e 0,06 cm³/s, e a concentração de compostos sulfurados resultante da mistura dos óleos na alimentação foi de 302 ppm.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CONTROL AND OPTIMIZATION OF A HYDRODESULFURIZATION UNIT OF MULTIFEED OF DIESEL

José Izaquiel Santos da Silva

April/2018

Advisor: Argimiro Resende Secchi

Department: Chemical Engineering

The presence of contaminants such as sulfur, nitrogen and aromatics in diesel is strictly controlled, following specific regulations of the fuel sector. These components affect diesel quality, impacting pollutant emissions and product marketing. The most widely used process to meet diesel specifications is catalytic hydrogenation, specifically hydrotreatment (HDT). Brazilian legislation imposes the use of S10 diesel. In this thesis, a HDT unit of multiple diesel streams was studied using a phenomenological mathematical model of a trickle-bed reactor (TBR). Predictive control strategies (MPC) were implemented, searching for the product in the S10 diesel specification. A problem of optimization of the HDT process was proposed, solved by the interior point method, considering the hydrodesulfurization reaction. The optimization sought to minimize operating costs by keeping the sulfur content in the product below the maximum allowable value. A kinetic model of catalytic deactivation was tested in order to evaluate its effects in the diesel HDT process. With the control and optimization strategies, the contaminant levels reached values that meet the S10 diesel specification. Thus, the MPC controller presented satisfactory performance and, with the optimization, reached the optimized values of 404.09 US\$/h of the cost function, 699 K of the TBR feed temperature, 0.21 cm/s of the superficial velocity of the hydrogen gas. In terms of optimization, the flow rates of oils A, B and C were 0.018 cm³/s, 0.022 cm³/s and 0.06 cm³/s respectively, and the concentration of sulfur compounds resulting from mixing the oils in the feed was 302 ppm.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Objetivos.....	3
1.2	Contribuições desta Pesquisa.....	5
1.3	Organização da Tese.....	6
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA.....	8
2.1	O Óleo Diesel.....	9
2.1.1	Diesel S10.....	10
2.2	O Processo de Hidrotratamento (HDT) de Diesel.....	10
2.2.1	Reatores de Leito Gotejante (TBR).....	14
2.2.2	Catalisadores e Desativação Catalítica no Processo de HDT de Diesel.....	15
2.3	Modelagem de Sistemas de HDT para a Produção de Óleo Diesel.....	23
2.4	Otimização do Processo de HDT de Diesel.....	25
2.5	Controle do Processo de HDT de diesel.....	28
3	METODOLOGIA DESENVOLVIDA.....	32
3.1	Definição do Problema.....	32
3.1.1	Descrição do Sistema.....	32
3.1.2	Modelo Cinético da Reação de HDS do Processo de HDT de Diesel.....	36
3.1.3	Desativação Catalítica.....	37
3.1.4	Balanço de Massa do Processo de HDT de diesel.....	39
3.1.5	Balanço de Energia do Processo de HDT de diesel.....	42
3.1.6	Condições de Contorno e Condições Iniciais.....	44
3.2	Discretização do Sistema de EDP.....	45
3.3	Convergência da Malha.....	48
3.4	Integração Numérica.....	48
3.5	Otimização do Processo.....	50
3.6	Estratégias de Controle.....	52
3.7	Ferramentas Computacionais utilizadas.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
4.1	Avaliação do modelo matemático do processo de HDT de diesel.....	59
4.1.1	Análise de convergência da discretização do modelo.....	59
4.1.2	Validação do modelo.....	60
4.2	Desativação Catalítica.....	64
4.3	Análise de sensibilidade.....	66
4.4	Identificação das Funções de Transferência.....	72

4.5	Sintonia do MPC	76
4.6	Aplicações do MPC.....	80
4.7	Problema de Otimização.....	88
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
	APÊNDICE	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema simplificado de uma refinaria do petróleo, mostrando a importância do hidrotreatamento (HDT) no refino do petróleo (adaptado de PACHECO, 2008).	3
Figura 2.1: Esquema simplificado de um reator de leito gotejante (TBR) com operação em concorrente (Adaptado de MEDEROS e ANCHEYTA, 2007).....	12
Figura 2.2: Curva típica da desativação catalítica durante o processo de HDT de diesel (Adaptado de ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007).	18
Figura 2.3: Elementos do MPC: saída predita, horizonte de controle e ações de controle (OGUNNAIKE e RAY, 1994).	29
Figura 3.1: Diagrama esquemático do reator de leito gotejante (TBR), representando a operação em concorrente do processo de HDT de diesel.....	33
Figura 3.2: Diagrama esquemático dos pontos de discretização pelo método das linhas.	46
Figura 3.3: Diagrama esquemático do sistema proposto com a malha de controle preditivo (MPC).	53
Figura 3.4: Diagrama esquemático da planta no EMSO acoplada ao simulink por meio da interface EMSO/Matlab. Vista em malha aberta.....	55
Figura 3.5: Visão simplificada da estrutura do MPC: Informações das entradas e saídas da planta do processo na construção do controlador preditivo.	56
Figura 3.6: Diagrama esquemático da malha fechada da planta no EMSO acoplada ao simulink a partir da interface EMSO/Matlab.	56
Figura 4.1: Avaliação das malhas de discretização do modelo, com N variando entre 3 e 130 pontos.....	60
Figura 4.2: Perfis de pressões parciais do H ₂ ao longo do reator: resultados das simulações (linha contínua) e de Mederos e Ancheyta (2007) (tracejada).	62
Figura 4.3: Perfis de pressões parciais do H ₂ S ao longo do reator: resultados das simulações (linha contínua) e de Mederos e Ancheyta (2007) (tracejada).	62
Figura 4.4: Perfil de concentração de enxofre na mistura líquida (CS _L) ao longo do reator: resultados obtidos nas simulações (linha contínua); dados obtidos da literatura (linha tracejada, MEDEROS e ANCHEYTA, 2007).	63
Figura 4.5: Evolução temporal da concentração de compostos sulfurados na mistura líquida (CS _{out}) na saída do TBR; simulação do modelo e literatura (MEDEROS e ANCHEYTA, 2007).	63
Figura 4.6: Atividade catalítica relativa (A _t) na entrada do reator vs. percentual de carbono (coque) no catalisador: comparação dos resultados obtidos nas simulações computacionais (Modelo 1 e Modelo 2) com os dados da literatura obtidos de Furimsky e Massoth (1999).	65
Figura 4.7: Variação temporal da atividade catalítica relativa (A _t) na entrada do reator, estimada com os modelos testados.	65
Figura 4.8: Variação temporal da atividade catalítica relativa (A _t) na entrada do reator, destacando maiores tempos de campanha.....	66
Figura 4.9: a) Função Objetivo (OF) em função das vazões dos óleos no misturador, com a velocidade do gás (<i>uG</i>) igual a 0,4 cm/s e temperatura da carga (T _o) assumindo os valores de 653 K, 683 K e 703 K; b) OF em função de <i>uG</i> e T _o , com a vazão do óleo A (F _A) mantida constante, e a vazão do óleo C (F _C) variando de 0,01 cm ³ /s a 0,04 cm ³ /s.....	67
Figura 4.10: Concentração de compostos sulfurados na saída do reator (CS _{out}) em função das vazões de óleos na entrada do misturador, com a velocidade da superfície	

do gás (uG) igual a 0,4 cm/s e a temperatura da carga (T_o) variando de 653 K a 703 K.	68
Figura 4.11: Concentração de compostos sulfurados na saída do reator (CS_{out}) em função das vazões de óleos no misturador, com: a) $uG = 0,4$ cm/s e $T_o = 702$ K; b) $uG = 0,4$ cm/s e $T_o = 703$ K.	69
Figura 4.12: Concentração de compostos sulfurados em função da velocidade do gás (uG) e da temperatura de entrada (T_o) do reator, com a vazão do óleo A (F_A) mantida constante igual a 0,03 cm ³ /s, e a vazão do óleo C (F_C) variando entre 0,01 cm ³ /s e 0,04 cm ³ /s, em que a vazão do óleo B foi obtida a partir do balanço de massa.	70
Figura 4.13: Variação da concentração de enxofre (CS_{out}) na saída do reator com a vazão de diesel na entrada do reator (F_o) e temperatura da carga (T_o), variando uG entre 0,1 cm/s e 1,0 cm/s.	71
Figura 4.14: Resposta ao degrau unitário das funções de transferência identificadas do processo.	75
Figura 4.15: Sintonia do controlador MPC, em termos de variáveis desvios nas manipuladas (uG , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}). Aumento no setpoint em 10 ppm, $t_s = 8$ min, $P = 10$, $m = 2$, $w_m = [0, 0, 0, 0]$, $w_c = 1$. a) Variável controlada, b) Variáveis manipuladas.	77
Figura 4.16: Sintonia do controlador MPC, em termos de variáveis desvios nas manipuladas (uG , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}). Aumento no setpoint em 10 ppm, $t_s = 8$ min, $P = 28$, $m = 10$, $w_m = [0, 0, 0, 0]$, $w_c = 1$. a) Variável controlada, b) Variáveis manipuladas.	78
Figura 4.17: Sintonia do controlador MPC, em termos de variáveis desvios nas manipuladas (uG , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}). Aumento no setpoint em 10 ppm, $t_s = 8$ min, $P = 28$, $m = 10$, $w_m = [0, 0, 0, 0]$, $w_c = 1 \times 10^{-4}$. a) Variável controlada, b) Variáveis manipuladas.	79
Figura 4.18: Sintonia do controlador MPC, em termos de variáveis desvios nas manipuladas (uG , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}). Aumento no setpoint em 10 ppm, $t_s = 8$ min, $P = 28$, $m = 10$, $w_m = [1, 1, 1, 1]$, $w_c = 1 \times 10^{-4}$. a) Variável controlada, b) Variáveis manipuladas.	79
Figura 4.19: Sintonia do controlador MPC, em termos de variáveis desvios nas manipuladas (uG , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}). Diminuição no setpoint em 150 ppm, $t_s = 8$ min, $P = 20$, $m = 10$, $w_m = [0, 0, 0, 0]$, $w_c = 0,2$. a) Variável controlada, b) Variáveis manipuladas.	80
Figura 4.20: Desempenho do MPC: a) variável controlada (CS_{out}) seguindo o setpoint de $CS_{out} = 10$ ppm. b), c), d) e e) atuações nas variáveis manipuladas (uG , F_A , F_C e T_o), fazendo com que a resposta (CS_{out}) siga o setpoint de $CS_{out} = 10$ ppm.	81
Figura 4.21: Desempenho do MPC: resposta da variável controlada CS_{out} frente às ações nas variáveis manipuladas (Figura 4.22), em que a resposta seguiu a mudança de setpoint (de 160 para 60 ppm em $t = 1,4$ h, e de 60 para 10 ppm em $t = 15$ h).	82
Figura 4.22: Desempenho do MPC: a), b), c) e d) atuações nas variáveis manipuladas (uG , F_A , F_C e T_o) fazendo com que a resposta (CS_{out}) (Figura 4.21) siga a mudança de setpoint (de 160 para 60 ppm em $t = 1,4$ h, e de 60 para 10 ppm em $t = 15$ h).	83
Figura 4.23: Desempenho do MPC: Variável controlada (CS_{out}). Mudanças no setpoint, de 160 para 60 ppm no início, e de 60 para 10 ppm em $t = 15$ h), com perturbações na concentração dos óleos de alimentação no tempo inicial.	84
Figura 4.24: Desempenho do MPC: Variável controlada (CS_{out}) para mudanças no setpoint (de 160 para 60 ppm no tempo inicial, e de 60 para 10 ppm em $t = 15$ h), com perturbações na concentração dos óleos de alimentação no tempo inicial. a) Detalhes da resposta no início do processo; b) Detalhes da resposta durante a perturbação no setpoint.	85
Figura 4.25: Desempenho do MPC: Variável controlada (CS_{out}) para mudanças no setpoint (de 160 para 60 ppm no tempo inicial, e de 60 para 10 ppm em $t = 15$ h), com perturbações na vazão da carga (F_o) no tempo inicial. a) Detalhes da resposta; b) Detalhes da resposta durante a perturbação inicial no setpoint.	86

Figura 4.26: Desempenho do MPC: Variável controlada (CS_{out}) para mudanças no <i>setpoint</i> (de 160 para 60 ppm no tempo inicial, e de 60 para 10 ppm em $t = 15h$), para valores de atividade catalítica de 100%, 80% e 50%, buscando simular situações de maiores tempos de campanha e maiores taxas de desativação catalítica.	87
Figura 4.27: Informações do problema de otimização implementado no EMSO (interface do <i>software</i>).	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Destinação das frações do petróleo, faixa de ebulição e produtos finais (JARULLAH, 2011).	9
Tabela 3.1: Informações sobre o sistema de HDT estudado.	35
Tabela 3.2: Condições iniciais do sistema de HDT estudado.	45
Tabela 3.3: Informações sobre o problema de otimização proposto.....	52
Tabela 4.1: Análise de graus de liberdade do sistema, realizada no EMSO.	61
Tabela 4.2: Polos e zeros das funções de transferência identificadas.	74
Tabela 4.3: Análise da identificação das funções de transferência, a partir da velocidade do gás (g_{11}), das vazões dos óleos A e C (g_{21} e g_{31}), e da temperatura de entrada do reator (g_{41}).	75
Tabela 4.3: Limites nas variáveis manipuladas.....	76
Tabela 4.5: Resultados do problema de otimização proposto.....	90

NOMENCLATURA

a_j	Área superficial específica na interface j (cm^{-1})
A_{inf}	Atividade catalítica no final do tempo de campanha
$A(t)$ ou A_t	Atividade catalítica em função do tempo de campanha
$C_{S,A}$	Concentração de enxofre no óleo A
$C_{S,B}$	Concentração de enxofre no óleo B
$C_{S,C}$	Concentração de enxofre no óleo C
$C_{S,\text{carga}}$	Concentração de enxofre na carga
C_{COQ}^S	Concentração de coque na superfície do catalisador
C_{preCOQ}^S	Concentração de precursores de coque na superfície do catalisador
C_i^j	Concentração molar da espécie i na fase j (mol cm^{-3})
C_P^j	Capacidade calorífica específica da fase j ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
D_a^L	Coefficiente de dispersão axial mássico na fase líquida ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_i^j	Difusividade molecular da espécie i na fase j ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
$F(t)$	Conversão acumulada da reação de HDS
F_A	Vazão do óleo A
F_B	Vazão do óleo B
F_C	Vazão do óleo C
F_{carga}	Vazão da mistura de óleos na entrada do reator
H_i	Constante da lei de Henry para a espécie i ($\text{MPa cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
h_{GL}	Coefficiente de transferência de calor para a interface gás-líquido ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{K}^{-1}$)
h_{LS}	Coefficiente de transferência de calor para a interface líquido-sólido ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{K}^{-1}$)
k_i^j	Coefficiente de transferência de massa da espécie i na interface j (cm s^{-1})
K_{ads}	Constante de equilíbrio de adsorção dos precursores de coque na superfície do catalisador
k_C	Constante cinética de coqueamento catalítico
k_d	Constante cinética de desativação

k_{preCOQ}	Constante da reação de consumo das espécies precursoras de coque
k_T	Constante cinética de coqueamento térmico
K_{H_2S}	Constante de equilíbrio de adsorção para o H_2S ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
M_L	Massa molar do líquido
OF	Função Objetivo (Função Custo)
p_i^j	Pressão parcial da espécie i na fase j (MPa)
P	Pressão total do TBR (MPa)
R	Constante universal dos gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R_{CH}	Relação H_2 /carga (relação carbono-hidrogênio)
r_j	Taxa de reação para cada reação j ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
r_{preCOQ}	Taxa de reação de coqueamento (consumo das espécies precursoras de coque) ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
T_j	Temperatura da fase j (K)
u_j	Velocidade superficial da fase j (cm s^{-1})
t	Tempo - variável independente (s)
X(t)	Conversão da reação de HDS
z	Coordenada axial - variável espacial (cm)

SÍMBOLOS

ε_j	<i>Holdup</i> da fase j
ε_p	Porosidade da partícula de catalisador
ϵ	Fração de vazios do leito catalítico
ρ_B	Densidade no bulk catalítico (g cm^{-3})
ρ_j	Densidade da fase j (g cm^{-3})
ζ	Fração de volume do leito catalítico diluído por partículas inertes
η_j	Eficiência catalítica para a reação j
ΔH_{Rj}	Calor de reação para reação j (J mol^{-1})
ΔH_{ads}	Entalpia de adsorção do, H_2S , gás sulfídrico (J mol^{-1})
σ_i ($i=A,B,C,H_2,Q$)	Custo material ou custo energético dos óleos A, B, C, Hidrogênio (H_2) e carga térmica (Q)

SUBSCRITOS

G	Fase gasosa
HC	Hidrocarboneto
H ₂	Hidrogênio
H ₂ S	Gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio
j	Reações (HDS, HDN _B , HDN _{NB} ou HDA)
L	Fase líquida ou interface gás-líquido
S	Compostos sulfurados, fase sólida ou interface sólido-líquido

SOBRESCRITOS

G	Fase gasosa
L	Fase líquida ou interface gás-líquido
S	Fase sólida ou interface líquido-sólido

SIGLAS

HDT	Hidrotratamento
HDS	Hidrodessulfurização
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDA	Hidrodesaromatização
HDA _s	Hidrodesasfaltenização
HDM	Hidrodesmetalização
HDO	Hidrodesoxigenação
MBR	<i>Moving-Bed Reactor</i> (reator de leito móvel)
TBR	<i>Trickle-Bed Reactor</i> (reator de leito gotejante)
FBR	<i>Fluidized-Bed Reactor</i> (reator de leito fluidizado)
IBP	<i>Initial Boiling Point</i> (ponto de ebulição inicial)
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
HCC	Hidrocraqueamento Catalítico
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
LHSV	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i> (velocidade espacial horária do líquido)

1 INTRODUÇÃO

Problemas ambientais se tornaram questão importante nas discussões em todo o mundo, elevando os anseios por legislações mais restritivas no controle de poluições do meio ambiente, em especial quando se trata de emissões oriundas do uso de produtos derivados do petróleo (FERREIRA *et al.*, 2013; WU e LIU, 2016). O teor de contaminantes influencia na qualidade do óleo diesel, gerando impactos em sua comercialização. A quantidade destes contaminantes presentes no diesel, tais como enxofre e nitrogênio, deve atender às regulamentações contidas em legislações específicas do setor de combustíveis (ANP, 2017).

A qualidade dos combustíveis é um desafio da indústria do petróleo. Em sua grande parte, os subprodutos do refino do petróleo requerem etapas posteriores de tratamento físico e/ou químico que garantem a sua qualidade e especificações exigidas por lei. Desta forma, surge o processo de hidrotreatamento (HDT), o qual tem a finalidade de remover impurezas de fração do petróleo (FERREIRA *et al.*, 2013).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão que regulamenta leis ambientais no Brasil. Por meio do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), o qual fixa limites de emissões e estabelece o desenvolvimento de tecnologias para os veículos em circulação nacional, o Conselho criou a Resolução CONAMA nº 403, de 11 de novembro de 2008 (atendida pelas Resoluções ANP nº 65/2011 e ANP nº 50/2013). Essa resolução estabelece que, a partir de janeiro de 2013, o Diesel S10 (com teor máximo de enxofre de 10 mg/kg ou 10 ppm) seja disponibilizado nas grandes cidades e regiões metropolitanas do território nacional.

O óleo diesel é um dos combustíveis mais utilizados nas principais matrizes energéticas do mundo. A melhora na qualidade deste combustível no Brasil sofreu grande influência da Europa, onde ocorreram mudanças nas exigências no teor de enxofre para valores de concentrações abaixo de 10 ppm (STANISLAUS *et al.*, 2010; KRAUSE, 2011; ICCT, 2016).

O funcionamento de motores a diesel é afetado por compostos organossulfurados e organonitrogenados, que causam o surgimento de emissões provenientes da combustão de óleo diesel. Podem ser citadas as emissões de dióxido de carbono, de compostos nitrogenados, de compostos orgânicos voláteis, de compostos sulfurados, dentre outras (FERREIRA, 2011).

Os efeitos dos impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis pressionam e dão a direção da implementação de tecnologias que permitam a redução e remediação da utilização do petróleo para produção de combustíveis industriais e automotivos, o que gera impactos nas operações de refino do petróleo (SACHS, 2007).

A obtenção do óleo diesel passa pelo processo de refino de petróleo, que se baseia nos mecanismos de destilação. Muitos trabalhos e pesquisas existentes atentam para essa operação de separação de misturas líquidas há muito tempo. Assim, nessa operação de refino, vários derivados do petróleo são obtidos (tais como nafta, GLP, diesel, dentre outros). Com limitações do processo nas colunas de destilação e as características da composição dos óleos disponíveis, a utilização das chamadas unidades de conversão de derivados pesados é desejada para que haja um melhor rendimento global do processamento e obtenção de derivados leves e médios, pois nessas unidades ocorre a quebra das moléculas mais longas em hidrocarbonetos de cadeias menores. Como exemplos de unidades de conversão, tem-se o coqueamento retardado, que converte o resíduo de vácuo em derivados semelhantes à faixa de destilação do óleo diesel (contudo, estes derivados precisam passar pelo processo de hidrotreatamento para se tornarem produtos semelhantes ao diesel, os chamados gasóleos de coque); e o craqueamento catalítico fluido (FCC), que tem o objetivo de converter o gasóleo, produto da destilação a vácuo, em GLP e gasolina (FERREIRA, 2011; KRAUSE, 2011).

Na Figura 1.1, detalhes das unidades de conversão de derivados do petróleo e as linhas de obtenção de alguns produtos podem ser observados. Percebe-se que o processo de hidrotreatamento das frações do petróleo é uma etapa necessária para produtos como o diesel e a gasolina, enfatizando e importância desse processo.

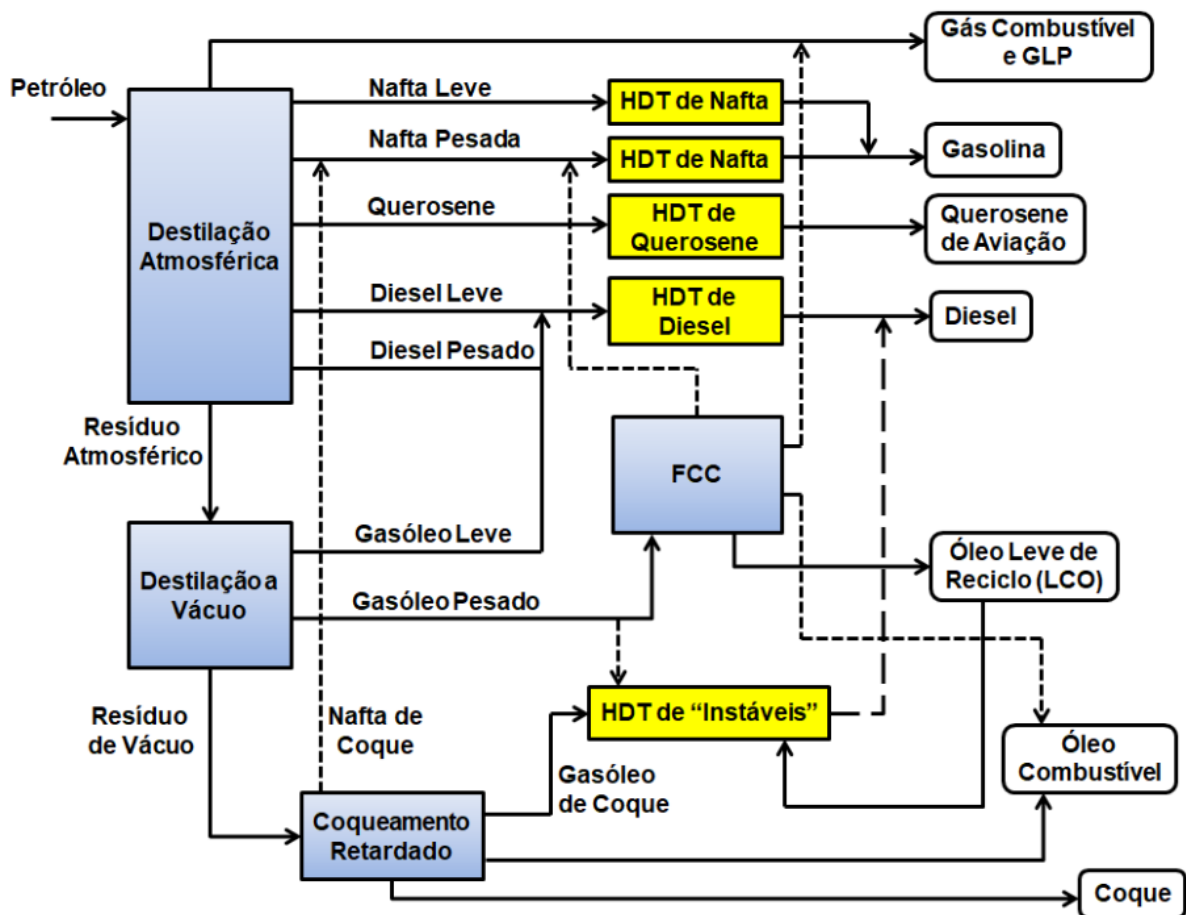


Figura 1.1: Esquema simplificado de uma refinaria do petróleo, mostrando a importância do hidrotreatamento (HDT) no refino do petróleo (adaptado de PACHECO, 2008).

Para atender às especificações existentes que determinam o teor de contaminantes no diesel, o processo de HDT precisa ser controlado e otimizado, visando a maior rentabilidade da operação.

1.1 Objetivos

O controle e a otimização do processo de hidrodessulfurização (HDS) de óleo diesel é de grande interesse, representando etapas fundamentais para a obtenção do produto dentro das especificações de mercado. Modelos

matemáticos do processo são bem difundidos na literatura, contudo estratégias de otimização e controle preditivo no processo de HDS apresentam-se desafiadoras. Outro ponto de interesse é a necessidade de uma modelagem matemática que possibilite avaliar os efeitos da desativação catalítica durante a operação.

Desta forma, a alternativa proposta neste trabalho é a indicação de um modelo matemático do processo de hidrodessulfurização para a obtenção de óleo diesel hidrotratado no processo em escala piloto (que poderá ser utilizadas para gerar informação sobre o comportamento do sistema para uso no projeto de instalações maiores), possibilitando a investigação computacional desta operação, de forma a maximizar a eficiência e os lucros deste processo, respeitando a legislação vigente, a partir de estratégias de controle MPC e de otimização. Adicionalmente, pretende-se dispor de uma metodologia de alimentação com múltiplas correntes de óleos que possibilite o ajuste da carga do sistema, e que sirva como ferramenta para auxiliar o hidrotratamento do diesel, e possa agregar modelos de desativação catalítica, provendo informações relacionadas à atividade do catalisador devido à deposição de coque.

Assim sendo, podem ser enumerados os seguintes objetivos do presente trabalho:

- i. Indicar um modelo matemático do processo de hidrodessulfurização de diesel (incluindo modelos de desativação catalítica), com adição de modelagem matemática de múltiplas correntes de óleos acopladas ao balanço de massa e de energia no reator de leito gotejante;
- ii. Validar o modelo com dados da literatura. As informações utilizadas são obtidas de operação em escala piloto;
- iii. Aplicar estratégia de controle preditivo (MPC) e otimização estacionária do processo de hidrodessulfurização do diesel;

1.2 Contribuições desta Pesquisa

De acordo com os objetivos, busca-se aprimorar uma ferramenta que permita dispor de informações acerca da hidrodessulfurização de óleo diesel, que sirva como base para a implementação de uma unidade de hidrotratamento de destilados. Dessa maneira, pretende-se auxiliar no processo de obtenção do diesel com baixíssima concentração de compostos orgânicos sulfurados, característica do Diesel S10, com a utilização de controlador MPC e problema de otimização estacionária com a reação de HDS e modelo de desativação catalítica por deposição de coque, pois essa abordagem é muito importante e atualmente não é disponível.

De forma resumida, podem ser enumeradas as seguintes contribuições desta pesquisa:

- Implementar e analisar uma estrutura de alimentação de múltiplas correntes de óleos, buscando o ajuste ótimo da carga de um reator de leito gotejante (TBR) em escala piloto para a obtenção do produto dentro da especificação S10;
- Inclusão de modelos de desativação catalítica ao(à) sistema(estrutura) implementado(a) para estudar os efeitos da desativação do catalisador no processo de hidrodessulfurização do diesel e obtenção do diesel com características S10, pois a literatura ainda é carente nesse aspecto;
- Disponibilização de estratégias de controle preditivo (MPC) para o processo de HDS do diesel, visando à obtenção do diesel com a especificação S10;
- Aplicar e disponibilizar problema de otimização estacionária ao processo de hidrodessulfurização do diesel, visando diminuir os custos operacionais, bem como minimizar as emissões de enxofre na atmosfera, oriundos da queima do óleo nos motores de combustão interna. No

problema de otimização, as variáveis do sistema abordadas são as vazões das múltiplas correntes de diesel, a vazão do hidrogênio, a temperatura da alimentação do reator e a concentração de enxofre no produto.

1.3 Organização da Tese

A tese foi organizada em cinco diferentes capítulos: Introdução; Fundamentos Teóricos e Revisão da Literatura; Metodologia Desenvolvida; Resultados e Discussões; Conclusões.

O Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos do processo de hidrotratamento de diesel. O capítulo apresenta, também, as principais características de operação dos reatores utilizados no HDT de diesel. Uma revisão bibliográfica sobre a modelagem de processos de hidrotratamento de diesel foi realizada. Além disso, também é apresentada uma revisão bibliográfica dos estudos sobre desativação catalítica, controle e otimização aplicados ao HDT de diesel.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia desenvolvida, mostrando as hipóteses utilizadas e formulação matemática do processo. As múltiplas correntes de diesel são acopladas ao TBR por meio de um misturador. Os balanços de massa e de energia são apresentados. As estratégias de controle MPC e de otimização são apresentadas. Os *softwares* EMSO e Matlab[®] são apresentados como as ferramentas para a simulação, otimização e controle do processo de HDT do diesel.

O Capítulo 4 apresenta os resultados da aplicação da metodologia. É feita a validação do modelo com dados da literatura. O capítulo também apresenta a análise de sensibilidade, em que são identificadas as variáveis que mais influenciam as respostas. A identificação de sistemas no *System Identification Toolbox* (Matlab) é mostrada e discutida. A sintonia do controlador MPC, bem como suas aplicações são mostradas. O problema de otimização proposto e os resultados do mesmo também são mostrados no final deste capítulo.

O Capítulo 5 apresenta as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Finalmente são listadas as Referências Bibliográficas e apresentado o Apêndice com informações adicionais utilizadas neste trabalho.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

O óleo cru (carga do processo de fracionamento do petróleo) é um material complexo, que consiste de diferentes compostos na forma de hidrocarbonetos, bem como compostos sulfurados, nitrogenados, e alguns componentes metálicos, tais como níquel, vanádio, ferro e cobre (JARULLAH, 2011). Disto, os produtos oriundos do referido fracionamento precisam ser beneficiados, garantindo que o consumo final ocorra de forma segura e satisfatória.

Os próximos itens deste capítulo versam sobre o estado da arte envolvendo o HDT do diesel, enfatizando as características do óleo, o processo de hidrotreatamento e sua evolução, enfatizando reatores de leito gotejante. É feita uma busca na literatura por trabalhos que abordam a desativação catalítica nesse processo, bem como aqueles abordando a modelagem de sistemas de HDT de diesel. Também são mostrados trabalhos com enfoque na otimização e no controle do processo de hidrotreatamento.

Nas unidades de hidrotreatamento, sempre se busca obter uma conversão constante, garantindo que as propriedades dos produtos hidrotreatados estejam em conformidade com as especificações regulamentares em vigor. Assim, as variáveis operacionais são ajustadas de modo a propiciarem a condição de reação mais branda possível, para que as especificações sejam alcançadas (PACHECO, 2008).

Na Tabela 2.1, encontram-se as principais frações do petróleo, bem como o processo de beneficiamento mais empregado e o produto final com informações das faixas de destilação (JARULLAH, 2011; HSU e ROBINSON, 2006), onde se destaca o processo de HDT como etapa de tratamento antes da obtenção do produto final.

Tabela 2.1: Destinação das frações do petróleo, faixa de ebulição e produtos finais (JARULLAH, 2011).

Fração do petróleo	Faixa de ebulição (°C)	Próximo destino	Produto final
GLP	-40 - 0		Propano
Nafta leve	IBP* - 85	HDT	Gasolina
Nafta pesada	85 - 200	Reforma catalítica	Gasolina; aromáticos
Querosene	170 - 270	HDT	Querosene de aviação
Diesel	200 - 400	HDT	Diesel
Gasóleo leve	180 - 240	HDT	Diesel
Gasóleo de vácuo	340 - 566	HDT; FCC; HCC; Planta de lubrificantes	Gasolina; diesel; óleo combustível; lubrificantes; etc
Resíduo de vácuo	> 540	HDT; coqueamento retardado	Óleo combustível; asfalto; outros

* IBP – *Initial Boiling Point* (ponto de ebulição inicial)

2.1 O Óleo Diesel

No mercado brasileiro, o principal combustível comercializado é o óleo diesel. Sendo utilizado na indústria e na geração de energia, em motores ciclo diesel, dentre outros. Contendo hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos, o óleo diesel é um combustível líquido derivado do petróleo. Em sua composição, quantidades menores de enxofre, nitrogênio e oxigênio estão presentes (ANP, 2017; PETROBRAS, 2017).

Segundo a Petrobras (2017), existem algumas denominações para a identificação dos diversos tipos de óleo diesel que são encontrados no mercado. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece a seguinte classificação (ANP, 2017):

- Óleo diesel S10 e S500: para uso rodoviário (veículos automotivos, máquinas agrícolas, máquinas de construção, máquinas industriais);
- Óleo diesel S1800: para uso não rodoviário (mineração a céu aberto, transporte ferroviário, geração de energia elétrica);
- Óleo diesel marítimo A (DMA) e óleo diesel marítimo B (DMB): para uso em embarcações.

2.1.1 Diesel S10

De acordo com a Petrobras (2017):

“O Diesel S-10, que contém o equivalente a um teor máximo de enxofre de 10 miligramas para cada 1.000.000 de miligramas do produto (10 partes por milhão), é adequado para as novas tecnologias de controle de emissões dos novos motores a diesel fabricados a partir de 2012. Ele possibilita a redução das emissões de material particulado em até 80% e de óxidos de nitrogênio em até 98%. Tem ainda número de cetano 48 (medida de qualidade da combustão a diesel), oferecendo a qualquer veículo, mesmo os fabricados antes de 2012, uma melhor conservação do motor e redução dos custos de manutenção.”

Como um dos indicadores da qualidade e do tipo do óleo diesel, tem-se o teor de enxofre. O número de cetanos também confere qualidade ao óleo. Assim, o produto é melhor quanto menor for o teor de enxofre. Desta forma, muitos esforços são necessários para se produzir óleo diesel com o mínimo de enxofre possível (PETROBRAS, 2017).

2.2 O Processo de Hidrotratamento (HDT) de Diesel

A hidrogenação catalítica é uma operação extremamente relevante na indústria do petróleo, visto que este processo melhora uma grande variedade de correntes ou frações do petróleo, desde a nafta da destilação direta até

resíduos da destilação a vácuo ou até mesmo nas operações com óleos crus pesados (ALVAREZ e ANCHEYTA, 2008; ANCHEYTA *et al.*, 2005).

Na composição do óleo diesel, o enxofre existe naturalmente, e removê-lo requer técnicas e processos químicos industriais caros e com devida sofisticação. Nos últimos anos, problemas ambientais se tornaram questão importante nas discussões em todo o mundo, elevando os anseios por uma legislação firme no controle de poluições, em especial quando se trata de emissões oriundas do uso de produtos derivados do petróleo. O Conselho Nacional do Meio Ambiente criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores, o qual fixa limites de emissões e estabelece o desenvolvimento de tecnologias para os veículos em circulação nacional (FERREIRA, 2011). A legislação atual indica que óleo diesel mais puro deve substituir os mais poluentes. O diesel que atende a estas recomendações é o diesel S10, que contém no máximo 10 ppm em termos de enxofre em sua composição. O processo mais importante para atender às especificações relacionadas a esses contaminantes é a hidrogenação catalítica, especificamente o hidrotreamento (HDT). Desta maneira, a produção deste combustível requer o uso intensivo de unidades de hidrotreamento, com a necessidade de catalisadores de elevada atividade e condições operacionais severas (KRAUSE, 2011).

O HDT é um processo em que frações do petróleo reagem com hidrogênio em elevadas pressões e temperaturas na presença de um catalisador heterogêneo. O HDT de diesel é feito com o uso de um reator de leito gotejante (*Trickle Bed Reactor* - TBR) que permite a redução do teor de enxofre e de outros contaminantes. Dessa forma, as correntes de óleo diesel a ser hidrotreado, distribuída no topo do reator, e de hidrogênio, fluem de forma concorrente ou contra-corrente através de um leito fixo de catalisador (MURALI *et al.*, 2007).

Segundo Aye e Zhang (2005) e Ferreira (2011), a representação matemática do HDT de diesel necessita de modelos cinéticos confiáveis para que se tenha um bom desempenho da unidade. Os autores afirmam que a construção de modelos é uma etapa trabalhosa o que intensifica a identificação e a quantificação dos compostos organossulfurados e organonitrogenados contidos no óleo.

Na Figura 2.1, é apresentado um esquema típico de um TBR empregado no hidrotratamento, em que normalmente são introduzidas duas correntes de processo no reator: uma contendo o óleo e outra o gás hidrogênio, gerando gases (como o gás sulfídrico e a amônia) e o hidrocarboneto com o grau de pureza desejado.

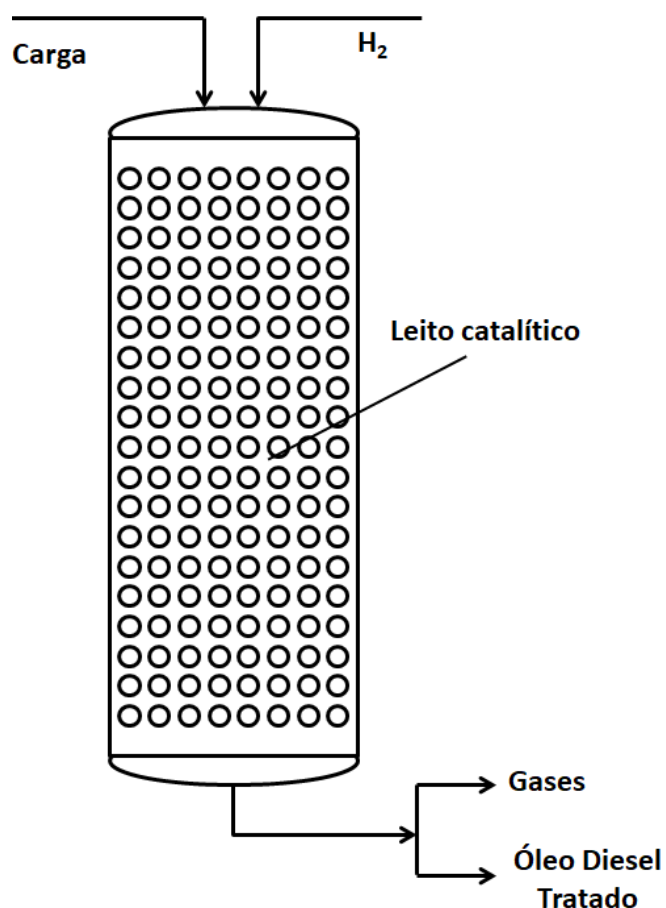


Figura 2.1: Esquema simplificado de um reator de leito gotejante (TBR) com operação em concorrente (Adaptado de MEDEROS e ANCHEYTA, 2007).

Para atender às especificações existentes que determinam o teor de contaminantes no diesel, o processo de HDT precisa ser controlado e otimizado, visando a maior rentabilidade da operação.

A literatura é bem vasta quando se fala do processo de hidrotratamento de frações do petróleo, muitos trabalhos e pesquisas já foram realizados na busca do melhoramento deste processo, tanto em escala piloto quanto comercial. O processo de hidrotratamento de diesel normalmente ocorre em

reator trifásico, envolvendo catálise heterogênea, e muito esforço tem sido feito no intuito de aperfeiçoar esta operação. Muitas das pesquisas desenvolvidas envolvem o processo em abordagem experimental, contudo a escala comercial é operada com desempenho satisfatório, mas os desafios que ainda existem (custo operacional, obtenção do produto dentro das especificações cada vez mais restritas, dentre outros) fazem com que haja um esforço no sentido de otimizar o HDT de óleo diesel. Desta forma, muitos trabalhos, de natureza computacional, têm sido desenvolvidos.

Reatores de leito gotejante são largamente empregados nas refinarias do petróleo para processos de hidrotratamento, hidroacabamento, e para aplicações em processos de hidrocraqueamento (BHASKAR *et al.*, 2004).

Muitos motivos fazem com que a técnica de hidrotratamento de derivados de petróleo se torne importante. Com o processo de HDT, pode-se reduzir, e até eliminar, impurezas como heteroátomos (enxofre, nitrogênio e oxigênio), aromáticos polinucleares e alguns composto metálicos que comprometem a qualidade do óleo diesel, fazendo com que o produto seja obtido, atendendo às especificações vigentes (LI *et al.*, 2013).

O processo de HDT de derivados de petróleo é largamente usado em refinarias modernas há décadas (ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007). A transformação ocorre com reação catalítica do hidrogênio com o material a ser hidrotratado, gerando o produto na qualidade desejada.

Durante o processo de hidrotratamento de diesel ocorrem múltiplas reações, tais como as reações de hidrodessulfurização (HDS), hidrodessnitrogenação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodessaromatização (HDA), hidrodessmetalização (HDM) e hidrodessasfaltenização (HDAs). As condições de operação e reações dependem do tipo e característica da carga e da qualidade do produto desejado.

O processo de HDT de derivados do petróleo tem sido usado há décadas, e desde 2009, na Europa, os combustíveis automotores devem atender às legislações severas que obrigam a utilização do produto com baixíssimos teores de contaminantes, como por exemplo, o diesel com o máximo de 10 ppm em teores de enxofre (MEDEROS, ANCHEYTA e

ELIZALDE, 2012). Atualmente, no Brasil, esta medida já é adotada, indicando que, nos grandes centros, haja a disponibilidade do diesel S10.

Alguns tipos de reatores nos quais o processo de HDT pode ser realizado são os reatores de leito fixo (*fixed-bed reactor*, FBR), os de leito móvel (*moving-bed reactor*, MBR) e os de leito fluidizado (*fluidized-bed reactor*, FBR). Os reatores de leito gotejante se enquadram na categoria FBR (HASSELT *et al.*, 1999; ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007; ALVAREZ e ANCHEYTA, 2008). De acordo com a utilização do TBR, e baseado na direção do fluxo material, esses reatores são chamados de reatores de leito gotejante com escoamento gás-líquido co-corrente ou contra-corrente.

2.2.1 Reatores de Leito Gotejante (TBR)

Reatores de leito gotejante são um tipo de equipamento que opera na condição multifásica com leito catalítico, em que a operação é com uma fase gasosa contínua e uma fase líquida distribuída (gotejante).

Outras definições para o TBR são encontradas na literatura, em que se define também como um equipamento com leito fixo de partículas de catalisador, através do qual passa uma fase gasosa e uma líquida, ambas com baixa velocidade espacial. Este tipo de equipamento tem grande importância na operação de sistemas trifásicos reacionais (gás-líquido-sólido) encontrados no ramo industrial (BHASKAR *et al.*, 2004). Reatores de leito gotejante são frequentemente usados em operações de bancada, bem como em plantas experimentais piloto para determinar cinética de reações e para gerar dados utilizados em escala comercial do processo de hidrotreatamento de diesel.

O processo de HDT de diesel é muito complexo, apresentando muitas dificuldades na sua concepção e execução. A natureza das impurezas presentes faz com que esta complexidade seja mais acentuada, influenciando nas condições e características do catalisador a ser utilizado. Esse processo é fortemente influenciado pelo projeto do reator a ser utilizado, bem como do arranjo do leito catalítico a ser utilizado e do método com a qual é operado o reator. Fazendo essas considerações, o hidrotreatamento pode ocorrer em reator de leito fixo, leito móvel ou uma mistura destes. Entretanto, para o HDT

de diesel, utiliza-se, em grande escala, um tipo de reator, conhecido como reator de leito gotejante (TBR), no qual a carga flui lentamente através do leito catalítico (Figura 2.1), o que o assemelha a um gotejamento (ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007).

No processo de HDT em um TBR, os fenômenos de transferência de massa e energia são complexos, demandando um grande esforço experimental para a determinação dos parâmetros dos modelos na abordagem matemática da operação (FERREIRA, 2011).

Na operação de um TBR, as transferências de massa e de calor precisam ser bem analisadas. De acordo com Mederos *et al.* (2009), fatores como dispersão axial e resistência à transferência de calor dificultam e deixam o problema operacional mais difícil de lidar.

De acordo com Mederos, Ancheyta e Chen (2009), dependendo das condições experimentais, os reatores de leito gotejante precisam ser bem caracterizados, pois a particularidade do fluxo material no seu interior deve ser controlada, e, desta maneira, o regime de gotejamento será predominante. Estes mesmos autores fizeram uma revisão da literatura, enfatizando os critérios e o comportamento do processo de HDT em reatores do tipo TBR, deixando em evidência recomendações de como usar tais critérios e instruções de procedimentos de experimentos com processos de hidrotratamento. Muitos desafios são enfrentados na operação deste tipo de equipamento, e, dependendo das condições experimentais, atenção especial é requerida na performance da operação, visto que fatores como condições de escoamento, efeitos de parede do reator, dentre outros, podem deixar os dados obtidos com pouco acurácia.

2.2.2 Catalisadores e Desativação Catalítica no Processo de HDT de Diesel

O petróleo é uma mistura complexa que consiste de hidrocarbonetos de diferentes massas molares. Seus componentes podem possuir, em sua real constituição, heteroátomos tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio, e, em muitos casos, metais (como por exemplo, vanádio, níquel e ferro). Muitos

compostos podem ser encontrados nesse óleo cru, como parafinas, naftênicos, asfaltenos, e aromáticos. Para que as moléculas pesadas do petróleo sejam transformadas, os catalisadores necessitam de uma vasta quantidade de poros para permitir a difusão de tais moléculas grandes para os sítios catalíticos. Entretanto, um maior tamanho de poros do catalisador reduz a área superficial, fato que diminui a atividade catalítica específica (ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007). Estes mesmos autores afirmaram que quando as limitações difusionais não geram grandes problemas, como é no caso em que a carga é de óleos leves, a área superficial é crítica. Em contrapartida, no caso de cargas com óleos pesados, há a necessidade de uma porosidade adequada para a retenção factível de metais, pois, desta forma, haverá uma maior extensão na "vida" do catalisador, que decresce rapidamente devido à deposição de coque e de metais. Os pesquisadores também concluem que, no caso do óleo pesado, as propriedades texturais dos catalisadores podem ser mais importantes do que a área superficial e, também, mais do que a composição química da superfície.

No processo de HDT de diesel, o meio catalítico é heterogêneo. A catálise heterogênea, então, entra em cena como sendo um fator de extrema necessidade (DIETZ, 2014), desempenhando uma grande função no processo de purificação de correntes de derivados do petróleo, incluindo linhas de HDT de diesel. Os catalisadores têm a função aumentar a remoção de contaminantes, tais como compostos sulfurados, das correntes de diesel, promovendo as reações envolvidas no hidrotreatamento para estes tipos de compostos (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Antes de aplicações industriais, os catalisadores para o processo de HDT são testados e avaliados no processo em escala piloto para gerar dados cinéticos experimentais e também para estudar as condições operacionais, dentre outros aspectos necessários (BHASKAR *et al.*, 2004). Como se podem verificar nos trabalhos de Alvarez e Ancheyta (2008), durante o processo de hidrotreatamento de diesel, duas etapas da desativação catalítica são observadas: desativação por deposição de coque na superfície do catalisador, e desativação devido à deposição de metais também nesta superfície.

Em processos de hidrotreatamento, o suporte do catalisador é de extrema importância, e, devido a esse detalhe, muitos esforços estão sendo conduzidos

para o melhoramento e desenvolvimento de formulações e na preparação desses catalisadores (SPEIGHT, 2004; ANCHEYTA e SPEIGHT 2007). Dentre alguns suportes utilizados na manufatura do catalisador para o HDT de óleos, destaca-se a alumina, que é largamente empregada visto que combina características necessárias ao referido processo de HDT.

Catalisadores de HDT são ativos para uma série de reações importantes (HDS, HDN, HDA, HDO, HDM). Essas reações ocorrem nos sítios ativos do catalisador. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura afirma que os catalisadores utilizados no processo de hidrotreamento de diesel consistem de sulfetos mistos de metais em transição (molibdênio, promovido pelo níquel ou cobalto), suportados tipicamente em γ -alumina (γ -Al₂O₃), ou seja, CoMo ou NiMo suportado em γ -Al₂O₃ (FURIMSKY e MASSOTH, 1999; ANCHEYTA e SPEIGHT 2007; PACHECO, 2008; STANISLAUS *et al.*, 2010; KRAUSE, 2011). O investimento em pesquisas visando ao melhoramento de suporte de catalisadores é muito importante para a indústria do petróleo. Suportes que garantem a minimização das limitações difusionais, com adequada distribuição de tamanho de partículas, são requeridos e apresentam muito gargalos nos dias atuais.

Durante a operação de hidrotreamento, o catalisador é mantido num leito fixo, assim os projetos das unidades de HDT de diesel são apresentados visando à operação contínua para um período entre dois e quatro anos (tempo de campanha), que é um tempo médio para que haja a desativação do catalisador e o processo não seja mais viável. A desativação do catalisador é inerente ao processo de hidrotreamento, podendo ocorrer por muitos motivos, tais como por deposição de coque ou metais no seio do catalisador (o que bloqueia os poros desse material, e diminui a sua área superficial ativa), pelo envenenamento dos sítios ativos do catalisador (um veneno, neste caso, é uma substância que compete para a adsorção nos sítios ativos) e pela degradação química, térmica ou mecânica nesses sítios (SILVA, 1995; PACHECO, 2008; LÓPEZ GARCÍA *et al.*, 2010; KRAUSE, 2011; DIETZ, 2014; SILVA, 2016).

A deposição de coque causa o recobrimento da superfície catalítica, e é a principal causa da desativação de catalisadores de HDT de diesel (BACAUD *et al.*, 2005). Com a diminuição da atividade do catalisador, algumas medidas são necessárias, como promover o aumento da temperatura ao longo do tempo

de campanha, visando à manutenção da conversão requerida no referido processo de HDT (ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007; PACHECO, 2008).

Na Figura 2.2, uma curva típica desse fenômeno pode ser observada, em que se pode chegar a uma variação de, aproximadamente, 100 K na temperatura média do reator com o tempo de campanha que pode chegar até 5 anos (TOPSØE *et al.*, 2005; ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007; PACHECO, 2008). Contudo, segundo Cooper e Donnis (1996), Ancheyta e Speight (2007) e Krause (2011), devido às restrições estruturais e termodinâmicas, e de operação do processo, esta metodologia de se aumentar a temperatura é limitada devido às características físico-químicas das espécies químicas presentes e da manufatura dos equipamentos, dentre outros. Portanto, o acompanhamento da atividade catalítica é fator primordial para garantir a eficácia do processo. E os autores afirmam que o grau e o tipo de desativação vão depender das características da carga, do catalisador e das condições operacionais.

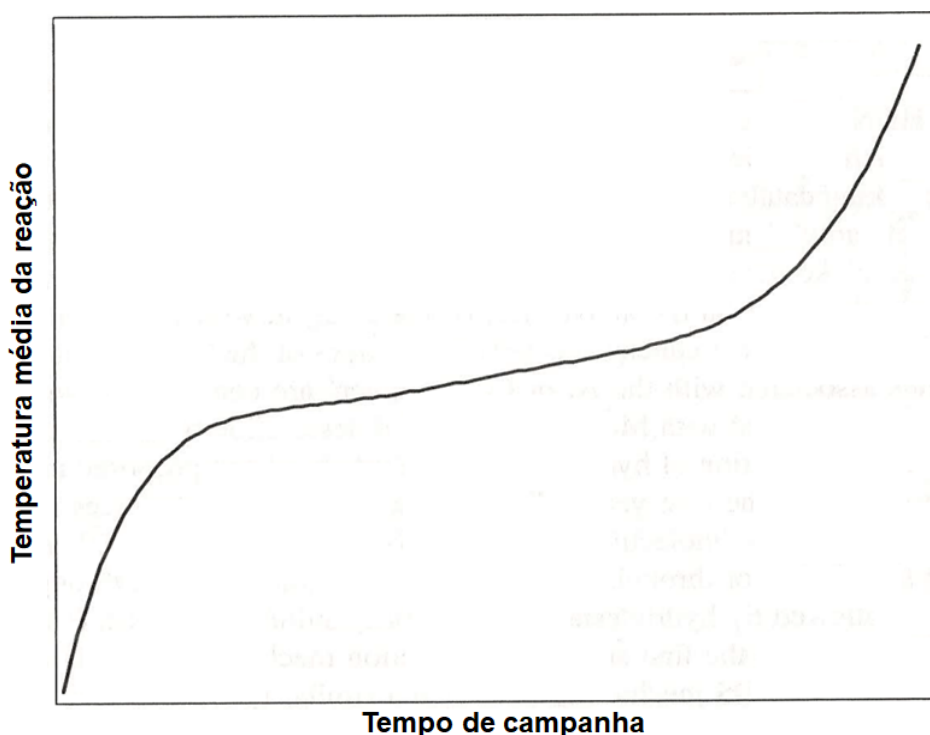


Figura 2.2: Curva típica da desativação catalítica durante o processo de HDT de diesel (Adaptado de ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007).

Segundo Maity *et al.* (2013), o petróleo é composto principalmente por óleos, resinas e asfaltenos, os quais dependem da origem fóssil. Devido ao fato de serem precursores do coque, a quantidade de asfaltenos presente é uma das principais causas de desativação dos catalisadores nos processos de hidrotratamento de frações do petróleo. Esses autores também afirmaram que durante a operação do processo de HDT de diesel, a atividade catalítica cai rapidamente à medida que a deposição de coque ocorre na superfície do catalisador. A queda na atividade catalítica, nesse caso, é causada pela deposição de coque sobre a superfície do catalisador, o que acarreta na diminuição da área superficial do leito catalítico.

De acordo com Sie (2001), as condições operacionais do HDT, a natureza da desativação catalítica, a possibilidade de regeneração do catalisador, bem como a atividade do catalisador são fatores imprescindíveis para determinar o tipo de tecnologia envolvida na operação em questão. O mesmo autor afirma que mecanismos de desativação do catalisador podem ocorrer, dependendo da qualidade da carga a ser processada. Contudo, a relação entre a desativação catalítica, o projeto e a operação do HDT pode ser analisada pelas características do processo, nas quais os efeitos da desativação podem direcionar a escolha das condições factíveis operacionais do hidrotratamento de diesel, favorecendo o desenvolvimento de novas tecnologias para melhorar o desempenho deste processo, e incentivando cada vez mais as pesquisas voltadas para este setor. Sie (2001) também afirma que muitos esforços para a melhoria do processo de HDT de diesel se fundamentam em buscar possibilidades de aplicar novos catalisadores para operar o HDT de diesel, e que atendam a critérios de viabilidade econômica especificada.

Alguns estudos tratam diretamente da desativação acelerada, em que condições severas são impostas ao processo, visando verificar o desempenho da planta e do catalisador quando submetidos a condições severas. Nos trabalhos de Tanaka *et al.* (1998), o desempenho de catalisadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ foi estudado em condições de desativação acelerada no processo de HDT de diesel numa planta piloto que representasse a operação industrial. Nos seus estudos, esses pesquisadores verificaram o impacto da alta temperatura reacional imposta, o que resultou no aumento considerável da formação de

coque, que foi considerado como a grande causa da desativação catalítica. Os autores também concluíram que o aumento da temperatura implica diretamente na perda de atividade do catalisador, ao mesmo tempo em que aumenta a taxa reacional da formação do produto. Assim, é necessário o estudo de condições ótimas operacionais para se ter eficácia no processo.

Pacheco (2008) estudou, com abordagem experimental, a desativação catalítica acelerada em planta piloto com condições operacionais severas, destacando a deposição de coque no processo de HDT de destilados médios, com enfoque na análise individual da desativação, em que as reações de HDS, HDN e hidrogenação de aromáticos são abordadas de forma particular no estudo da desativação do catalisador. De acordo com o autor, o carregamento, a sulfetação, bem como a estabilização catalítica são detalhes importantes e que precisam ser avaliados no início da operação para assegurar que os resultados obtidos representem, satisfatoriamente, o desempenho real do catalisador. Pacheco (2008) desenvolveu uma metodologia de desativação acelerada para prever perdas de atividade, as quais podem ser comparadas com perdas características dos finais das campanhas industriais em unidades de HDT. Quanto à desativação, essa metodologia também permite detalhar comportamentos de catalisadores comerciais. O autor mostrou que a seleção do catalisador no HDT de diesel pode ser auxiliada, de forma efetiva, com a metodologia apresentada em seus estudos.

A desativação catalítica no processo de hidrotratamento de diesel foi estudada por Krause (2011). Em seus estudos, o catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃ foi levado em consideração, visando à exploração da sua importância no HDT. A cinética de desativação foi o que motivou a pesquisa do referido autor, visto que alguns trabalhos abordam a caracterização do catalisador desativado. O pesquisador concluiu que o modelo matemático desenvolvido (validado com dados industriais reais) representa satisfatoriamente a desativação catalítica no processo de HDT de diesel nas condições testadas, e que possíveis etapas de otimização do HDT de diesel podem ser auxiliadas com esse estudo.

Baseado nos trabalhos de Yamamoto *et al.* (1988), os detalhes do modelo de desativação catalítica adotado por Krause (2011) mostraram que o consumo das espécies precursoras de coque está relacionada com a atividade catalítica (Equações 2.1 e 2.2), pois este consumo gera o coque que é

depositado na superfície catalítica, em que C_{COQ}^S é concentração de coque na superfície do catalisador, $A(t)$ é a atividade catalítica em função do tempo de campanha, k_{preCOQ} é constante da reação de consumo das espécies precursoras de coque, C_{preCOQ}^S é a concentração de precursores de coque na superfície do catalisador, r_{preCOQ} é a taxa de reação de coqueamento (consumo das espécies precursoras de coque), 'a' e 'b' são parâmetros ajustáveis do modelo, M_L é a massa molar do líquido, ρ_L é a densidade do líquido, R_{CH} é a relação H_2 /carga (relação carbono-hidrogênio).

$$\frac{dC_{COQ}^S}{dt} = A(t) k_{preCOQ} C_{preCOQ}^S = r_{preCOQ} \quad (2.1)$$

$$A(t) + a \left(\frac{C_{COQ}^S M_L R_{CH}}{\rho_L} \right)^b = 1 \quad (2.2)$$

O percentual mássico de coque no catalisador é dado pelo termo entre parênteses na Equação 2.2, em que dados do material a ser hidrotratado são levados em consideração.

A cinética de reação de HDS foi avaliada em Krause (2011), e o termo de desativação foi adicionado a esta, conforme a Equação 2.3, que é uma cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood, em que r_{HDS} é a taxa de reação de HDS, k_{HDS} é a constante cinética da reação de HDS, C_S^S é a concentração de enxofre na superfície do catalisador, $C_{H_2}^S$ é a concentração de hidrogênio na superfície do catalisador, k_{H_2S} é a constante de equilíbrio de adsorção de gás sulfídrico na superfície do catalisador e $C_{H_2S}^S$ é a concentração de gás sulfídrico nesta mesma superfície.

$$r_{HDS} = A(t) \frac{k_{HDS}(C_S^S)(C_{H_2}^S)^{0.45}}{[1+k_{H_2S}(C_{H_2S}^S)]^2} \quad (2.3)$$

Nos seus estudos, Krause (2011) abordou a formação de coque fazendo as seguintes considerações (conforme a Equação 2.4):

→ Formação de coque devido à reação catalítica de formação (primeiro termo em colchetes da Equação 2.4);

→ Formação de coque por via térmica (segundo termo em colchetes da Equação 2.4).

$$r_{\text{preCOQ}} = \left[\frac{k_C K_{\text{ads}} (C_{\text{preCOQ}}^S)}{1 + K_{\text{ads}} (C_{\text{preCOQ}}^S)} \right] + \left[\frac{k_T (C_{\text{preCOQ}}^S)^2}{p_{\text{H}_2}^G} \right] \quad (2.4)$$

em que k_C é a constante cinética de coqueamento catalítico, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção dos precursores de coque na superfície do catalisador, k_T é a constante cinética de coqueamento térmico, $p_{\text{H}_2}^G$ é a pressão parcial do hidrogênio na fase vapor.

Dietz (2014), em suas pesquisas, estudou a desativação catalítica no processo de HDT de diesel, enfatizando os efeitos e a dinâmica desta em duas abordagens.

Primeiramente, foi considerado que a atividade catalítica durante a campanha era função da extensão da ocorrência de reações, denotada $F(t)$. A modelagem desenvolvida por Dietz (2014) pode ser vista nas Equações 2.5 e 2.6, em que A_{inf} é a atividade final do catalisador (atividade do catalisador com tempo tendendo ao infinito, ou seja, é a atividade ao final do tempo de campanha), $F(t)$ é a conversão acumulada da reação de HDS, k_d é a constante cinética de desativação e $X(t)$ é a conversão da reação de HDS.

$$A(t) = A_{\text{inf}} + (1 - A_{\text{inf}}) \exp(-F(t)) \quad (2.5)$$

$$F(t) = k_d \int_0^t X(v) dv \quad (2.6)$$

A outra abordagem feita por Dietz (2014) considera uma modelagem empírica para representar a diminuição da atividade catalítica durante o tempo de campanha. Esta abordagem também está baseada nos trabalhos de Froment e Bischoff (1990), Equação 2.7, em que α é um parâmetro associado

à velocidade de desativação catalítica. Estes mesmos autores consideraram que α admite valores diferentes conforme o número de leitos catalíticos.

$$A(t) = (1 - \alpha t)^{-2} \quad (2.7)$$

A desativação de catalisadores no HDT de diesel (planta piloto) foi estudada por Novaes *et al.* (2017). Em seus estudos, Novaes *et al.* (2017) estudaram a perda acelerada da atividade do catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃ devido à deposição de coque. Os autores afirmaram que a temperatura da reação é um bom fator para promover a desativação catalítica, e que a configuração do leito catalítico é um fator chave para manter atividade catalítica residual.

Em buscas detalhadas na literatura, percebeu-se que há carência de trabalhos referentes à desativação catalítica envolvendo o processo de hidrotratamento de óleo diesel. Portanto muitos gargalos ainda existem, o que deve servir de incentivo para trabalhos e pesquisas que tratam destas questões, bem como os motivos econômicos e ambientais demandam muitas pesquisas nesta direção.

2.3 Modelagem de Sistemas de HDT para a Produção de Óleo Diesel

No processo de HDT de diesel, no tocante ao desenvolvimento de modelos matemáticos, o estudo da dinâmica do processo surge como uma ferramenta fundamental para a engenharia de controle, buscando determinar as variáveis que mais influenciam o comportamento desse processo.

Korsten e Hoffmann (1996) consideraram pesquisas sobre HDT de gasóleo. Esses pesquisadores fizeram comparações de operações em escala piloto, fazendo-se uso de correlações para o cálculo de transferência de massa, além de outros parâmetros do processo, tais como dados de solubilidades. Foi testado o modelo baseado na teoria dos dois filmes, e um modelo reacional foi utilizado, considerando a reação de HDS, com a taxa de reação do tipo *Langmuir-Hinshelwood*. Os autores afirmaram que a hidrodessulfurização é fortemente limitada pelo H₂S, e, por isso, a taxa de

reação de HDS é expressa em termos da concentração na superfície do catalisador.

Mederos e Ancheyta (2007) fizeram comparações do processo de HDT de gasóleo de vácuo, com duas configurações do reator do tipo TBR, incluindo as reações de HDS, HDN e HDA. Os autores comparam o processo em contracorrente *versus* concorrente, propondo modelagem matemática do processo dinâmico. Em seus estudos, estes pesquisadores fizeram testes computacionais do processo em escala piloto e em escala industrial, e afirmaram que o processo em contracorrente pode apresentar potencial para ser utilizado para uma dessulfurização aprofundada das frações de óleo desde que haja uma minimização dos efeitos de inibição por alguns produtos tais como o H₂S. Mederos e Ancheyta (2007) também concluíram que a transferência de massa do gás sulfídrico da fase líquida para a gasosa prevalece, reduzindo, desta forma, os efeitos de inibição nas reações do HDT quando os reagentes avançam em sentido ascendente no reator. Na operação em contracorrente, o fluxo gasoso passa por uma etapa de resfriamento, assim, o balanço de energia deve ser considerado para essa fase. Nesse estudo, o processo foi modelado considerando as fases sólida, líquida e gasosa.

A cinética na modelagem do TBR foi estudado por Jiménez *et al.* (2007) para o HDT de gasóleo de vácuo, e apresentaram modelos cinéticos para simulações do processo de HDS. Suas pesquisas foram de caráter computacional, e vários modelos cinéticos foram estudados nas simulações. Dentre suas conclusões, afirmaram que a produção de H₂S é muito diferente quando se utilizam modelos cinéticos obtidos de leis de potência do que quando se utilizam modelos do tipo *Langmuir-Hinshelwood*. Desta maneira, estes pesquisadores reproduziram dados de plantas comerciais e de plantas pilotos do processo, e mostraram que a abordagem com o modelo cinético do tipo *Langmuir-Hinshelwood* apresentou uma melhor representação dos dados.

A dinâmica do processo de HDT de óleo leve foi estudada por Liu *et al.* (2008), considerando as reações de HDS, HDN e HDA, com o balanço de massa e energia. O modelo foi validado utilizando dados experimentais, e nas conclusões foi mostrado que a velocidade espacial do líquido e a temperatura

da carga apresentam significativa influência nas eficiências das citadas reações.

Jarullah *et al.* (2011a) desenvolveram modelos cinéticos e simularam a hidrodessulfurização e a hidrodessmetalização de óleo em um TBR. Esses pesquisadores empregaram uma técnica de otimização e avaliaram o melhor modelo cinético do processo em uma planta piloto, em que a função objetivo do problema de otimização para determinar os parâmetros cinéticos se baseou na minimização da soma dos quadrados dos erros entre os dados experimentais e os estimados da concentração de nitrogênio, vanádio e níquel presentes nos produtos. As pesquisas foram desenvolvidas com uma série de experimentos em um TBR isotérmico, utilizando um leito catalítico cobalto-molibdênio suportado em alumina (CoMo/ γ -Al₂O₃). Com esse trabalho, um modelo matemático trifásico e heterogêneo baseado na teoria dos dois filmes foi desenvolvido.

Para o processo de HDT de diesel, a principal desvantagem dos reatores de leito fixo, em relação ao MBR e FBR, é a maior taxa de desativação catalítica com o tempo de operação. Esse fato reduz a duração da campanha para 2 a 4 anos (KORSTEN e HOFFMANN, 1996; MEDEROS e ANCHEYTA, 2007; JIMÉNEZ *et al.*, 2007; ALVAREZ e ANCHEYTA, 2008; MEDEROS *et al.*, 2012). Esse gargalo é amenizado quando ocorre a seleção adequada e preparação do catalisador, bem como controlando a qualidade dos produtos e mantendo o processo de desativação catalítica sob controle (ALVAREZ e ANCHEYTA, 2008).

2.4 Otimização do Processo de HDT de Diesel

Shokri *et al.* (2010) determinaram as condições ótimas do processo de hidrodessulfurização de óleo diesel, abordando metodologias de RTO (*Real Time Optimization*) em uma planta piloto, considerando, como variáveis de otimização, a temperatura, a pressão, a velocidade espacial do líquido e a quantidade de enxofre no produto. Em suas conclusões, os autores afirmaram que, inicialmente, o aumento da pressão causa a diminuição da quantidade de

enxofre no produto, entretanto foi observado que a continuação do aumento da pressão pode causar o aumento dessa quantidade de enxofre. Shokri *et al.* (2010) também afirmaram que o aumentando da vazão da carga e a pressão do sistema simultaneamente, com a temperatura do sistema constante, a quantidade de enxofre no produto aumenta.

Zhang *et al.* (2010) aplicaram programação não linear multiperíodo para diminuir o consumo de energia e de material no HDT de diesel de uma unidade industrial. Os autores mostraram que os resultados são mais vantajosos quando são otimizados os consumos de energia e de massa simultaneamente, do que aqueles obtidos a partir de métodos que otimizam estes itens individualmente.

Ahmad *et al.* (2011) estudaram o processo de hidrotratamento de diesel, abordando a integração do projeto desse processamento, e estudaram a operação em escala convencional da indústria. Nesse trabalho, os autores propuseram um problema de otimização da planta de HDT de diesel, empregando o algoritmo *simulated annealing* (KIRKPATRICK *et al.*, 1983) para minimizar o custo de operação da unidade de HDT, tendo como variáveis de otimização a temperatura e a pressão de partida da planta.

A otimização do processo de hidrotratamento pode se beneficiar de modelos cinéticos confiáveis das reações de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação, dentre outras. Como na indústria química e petroquímica, o controle e a otimização de sistemas são temas de muitas discussões, a otimização de processos é bastante desejada, visto que se insere no anseio de se ter uma melhor rentabilidade do processo (FERREIRA, 2011).

A otimização do processo de HDT de diesel é um problema complexo, visto que há um tratamento simultâneo de diferentes modelos não lineares. Na literatura, foram encontrados poucos trabalhos abordando a otimização do processo de HDT de diesel, bem como o controle do processo. Esta escassez pode ser justificada pelos desafios do desenvolvimento e implementação de novas tecnologias do HDT, visando ao atendimento às legislações atuais que delimitam o teor de contaminantes no produto, pois a adaptação às normas vigentes requer um aprofundamento e empenho nas pesquisas, visando à melhoria do setor (FERREIRA *et al.*, 2013).

Jarullah *et al.* (2011b) estudaram o processo de HDT de óleo em um TBR em escala piloto, considerando as reações de hidrodessulfurização, hidrodensnitrogenação, hidrodesasfaltenização, hidrodесmetalização, utilizando um leito catalítico de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em condições específicas. Os autores obtiveram dados experimentais do processo numa planta piloto e montaram um problema de otimização para minimizar os custos operacionais do mesmo. O problema foi formulado com Programação Não-Linear (NLP), em que a resolução foi feita usando a Programação Quadrática Sucessiva (SQP) no *software* gPROMS (PSE, 2012), tendo como variáveis de otimização as temperaturas de entrada e saída do sistema, sujeitas às limitações do sistema, tais como, a quantidade de calor envolvida no processo e a sua pressão. Os autores mostraram que, com a otimização, os custos foram reduzidos em, aproximadamente, 55%.

Ani *et al.* (2015) abordaram o problema de HDT de diesel, considerando as reações de HDS, HDN e HDA. Os autores aplicaram a otimização multiobjetivo baseada em algoritmo genético, buscando as melhores condições de operação do TBR. Os objetivos da otimização foram minimizar a concentração de compostos sulfurados e a concentração de compostos aromáticos na fase líquida na saída do reator, colocando restrições na temperatura de alimentação do TBR, na pressão de operação do reator, no tempo de residência da fase líquida e na razão $\text{H}_2/\text{óleo}$ na alimentação do processo. Nesse estudo, os pesquisadores obtiveram soluções otimizadas em pareto não dominadas. Os autores concluíram que a temperatura muito elevada na vazão de alimentação do hidrogênio não é recomendada por razões econômicas, bem como pelo fato de que essa alta temperatura favorece a desativação catalítica, visto que acelera a formação de coque. As conclusões também apontaram que as soluções otimizadas diminuiriam bastante os teores de contaminantes no óleo tratado.

Assim, conforme revisão feita na literatura, poucos trabalhos contemplam problemas específicos de otimização do processo de HDT de óleo diesel. Outros trabalhos não focam especificamente na otimização do processo de HDT de diesel, contudo parte deles aborda a estimação paramétrica do modelo matemático, visando minimizar a quantidade de contaminantes no

produto, especialmente o enxofre, mas sem enfoque na otimização da planta (ELFGHI e AMIN, 2012; BOAHENE *et al.*, 2013).

Do exposto, ainda existem gargalos quando se trata do processo de HDT de diesel, tais como o desenvolvimento de estratégias de controle preditivo e de otimização, bem como a consideração de modelos de desativação catalítica. Pesquisas com maior enfoque nesta direção são necessárias para o desenvolvimento de melhorias do setor.

2.5 Controle do Processo de HDT de diesel

Temas tais como os problemas ambientais que demandam cuidados, as necessidades econômicas, os requisitos de segurança, dentre outros, são fatores importantes que influenciam as especificações de qualidade dos produtos industriais. A integração entre os processos industriais torna as plantas modernas de processamento mais difíceis de operar. Estes fatores contribuem para o argumento de que a área de controle de processo é de grande interesse e importância (SILVA *et al.*, 2015).

De acordo com Seborg *et al.* (2004) e Carelli (2008), ao mesmo tempo em que a qualidade do produto e as exigências ambientais são atendidas, há a necessidade de sistemas de controle avançado de processo em plantas modernas integrados a computadores, para que tenha-se uma operação mais segura e eficaz.

Dentre as técnicas de controle avançado, o Controle Preditivo (MPC ou *Model Predictive Control*) é considerado a maneira mais geral de colocar o problema de controle no domínio do tempo. As diversas aplicações dos controladores MPC os habilitam como sistemas de controle eficientes, capazes de operar por longos períodos de tempo com pouca intervenção (OGUNNAIKE e RAY, 1994).

O MPC designa métodos de controle em que há uso explícito de um modelo para prever a saída do processo em instantes de tempo futuros (horizonte). Também há o cálculo de uma sequência de controle que minimiza uma função objetivo e, finalmente, uma estratégia de horizonte descendente (com atualização *feedback*, em que o valor medido é realimentado). No

controle preditivo, com base em informações passadas de u (entradas) e y (saídas) e em uma projeção para as ações de controle futuras, a saída de um modelo do processo é predita ao longo de um horizonte de predição P . Uma função objetivo quadrática, apropriada de erros futuros e ações de controle, é minimizada para fornecer uma sequência sugerida de ações de controle futuras (Figura 2.3). Neste tipo de controle, apenas a primeira ação de controle é implementada (horizonte descendente) (SILVA *et al.*, 2015; MATHWORKS, 2017).

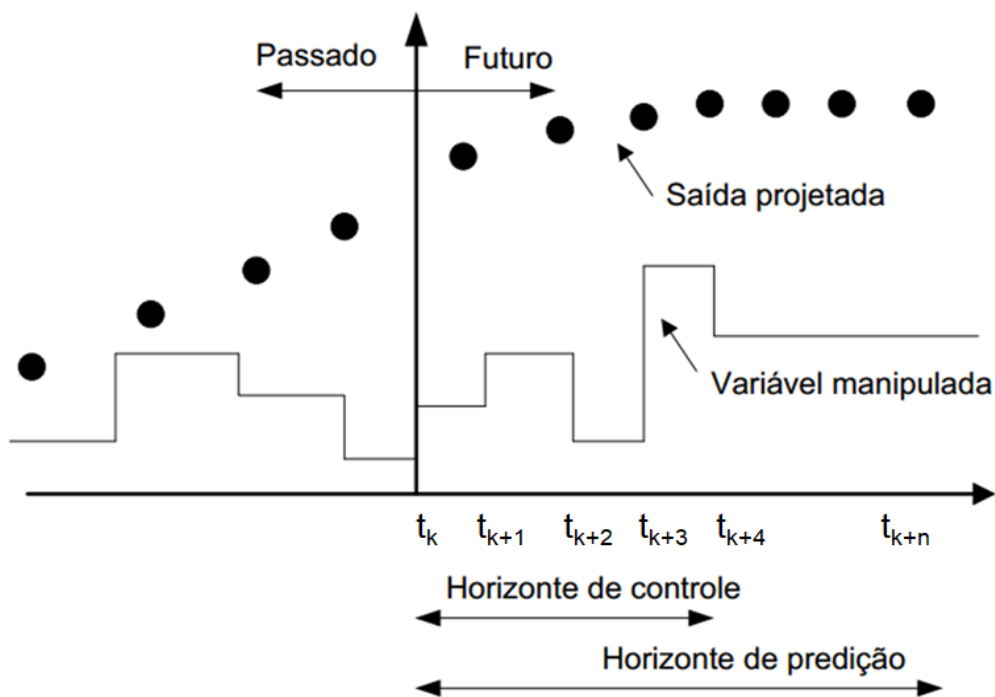


Figura 2.3: Elementos do MPC: saída predita, horizonte de controle e ações de controle (OGUNNAIKE e RAY, 1994).

Lababidi *et al.* (2004) estudaram a aplicação de MPC com restrições em uma planta piloto de HDT de diesel oriundo da destilação atmosférica do fracionamento do petróleo, considerando a reação de HDS. Em seus estudos, os autores focaram na produção de óleo com quantidades desejadas de contaminantes. O controlador foi experimentalmente montado visando otimizar as temperaturas da zona de reação, resultando numa melhor eficiência do processo com relação à dessulfurização. Os pesquisadores definiram como variáveis de controle, a pressão do sistema (variável manipulada), e três diferentes intervalos de temperaturas de operação do reator. Verificou-se

também que a estratégia de controle preditivo apresentou um melhor desempenho quando comparada à condição normal do processo, controlada pelo controlador PID já existente na planta. Nesse trabalho, Lababidi *et al.* (2004), testaram o controle preditivo *offline*, em que as simulações visavam checar o modelo dinâmico da planta piloto e a modelagem matemática do controlador MPC antes de ativá-lo *online*. Os autores concluíram que o controlador preditivo com restrições foi satisfatoriamente implementado e testado para a hidrodessulfurização de diesel.

Carelli (2008) estudou a ação de Controladores PID e Preditivo Generalizado (GPC), avaliando o desempenho estocástico e determinístico de um reator de HDT, analisando a resposta de controladores de realimentação em comparação com preditivos, em um leito de um reator de hidrotratamento de diesel. O autor analisou uma malha de controle cascata de um leito do reator do processo de HDT de diesel, em que uma malha mestre controlava a temperatura de saída deste leito por meio da manipulação do *setpoint* requerido na malha escrava, a qual controlava a temperatura de entrada do referido leito, manipulando a vazão de combustível que entra no forno da planta. Carelli e de Souza (2009) também fizeram abordagens similares às de Carelli (2008) e chegaram a resultados e conclusões semelhantes.

Strutzel (2014) aplicou estratégias de controle e otimização em unidades industriais de HDT de diesel, abordando controlador MPC. O autor formulou uma função objetivo econômica, visando ao aumento da conversão da carga bruta em produtos hidrotratados e à minimização do consumo de insumos. O pesquisador abordou estudos de casos, nos quais se testou a eficácia do controlador, obtendo respostas em malha fechada para modelos do controlador sem incertezas e modelos com incerteza. Para a aplicação do controlador, as variáveis controladas do processo escolhidas foram a temperatura média do leito catalítico, a quantidade de enxofre no diesel, a vazão total de instáveis (LCO e gasóleo de coque), o excesso de H_2 na reação e a pressão de H_2 no compressor da unidade. As variáveis manipuladas foram as temperaturas de entrada no reator e no forno da planta, bem como a vazão de LCO e o volume de carga da unidade. O controlador MPC possuía horizonte de predição infinito (o que gerava estabilidade no sistema em malha fechada) e controle por zonas e funis de cada saída do processo (o que libera graus de liberdade que podem

ser direcionados para a otimização em tempo real). O pesquisador concluiu que o controlador foi capaz de estabilizar o sistema de forma suave, direcionando a planta para condições mais estáveis de operação.

Silva *et al.* (2015) aplicaram estratégias de controle preditivo ao processo de HDT de diesel, buscando verificar, computacionalmente, a dinâmica do processo na obtenção de óleo diesel S10. Neste estudo, os autores, controlaram a concentração de enxofre na saída do reator TBR, com distúrbios na vazão de hidrogênio e fazendo-se manipulações na vazão de óleo da carga. Como conclusões, os pesquisadores afirmaram que seus estudos preliminares do comportamento servo e regulador de uma malha SISO que visa controlar a variável de saída, com manipulações na carga, indicaram que a estratégia de controle implementada satisfaz os objetivos do trabalho. Os autores também concluíram que estudos posteriores mais aprofundados precisam ser feitos, enfatizando os efeitos multivariáveis e não linear do problema, tornando o controlador mais rigoroso.

As buscas na literatura por trabalhos que abordassem o processo de HDT de óleo diesel mostraram que há escassez de trabalhos com este enfoque, limitando-se aos apresentados até então. Aliado a isto, nos dias atuais, devido à grande oferta de óleos combustíveis fósseis com grandes quantidades de contaminantes, bem como as limitações mais severas da legislação vigente e as margens de lucro do processo, o controle do processo de HDT de diesel se torna cada vez mais necessário (CAMELO, 2012).

Desse modo, busca-se a modelagem matemática que represente o processo de hidrodessulfurização de óleo diesel, que permita o desenvolvimento e inclusão de estratégias de controle preditivo do processo e de estratégias de otimização estacionária buscando minimizar o custo operacional. A análise da desativação catalítica é um fenômeno intrínseco ao processo de hidrotratamento, nesse trabalho são abordados modelos matemáticos para simular a influência da desativação na qualidade do produto especificado. Dessa maneira, pretende-se abordar o processo de hidrodessulfurização em escala piloto, buscando auxiliar e representar os dados industriais de HDT, pois estas informações são muito importantes e atualmente não são disponíveis.

3 METODOLOGIA DESENVOLVIDA

Neste capítulo são apresentadas a descrição do sistema que foi estudado, as hipóteses do modelo implementado, a formulação de um problema de otimização, bem como simulações do processo proposto com a implementação de estratégias de controle preditivo.

3.1 Definição do Problema

Nesta seção, descreve-se o hidrotreatamento de óleo diesel, abordando uma modelagem matemática que considera a presença de três fases (gás, líquido e sólido) em um reator de leito gotejante, considerando a reação de hidrodessulfurização. O reator é acoplado a um misturador com aquecimento, o qual recebe as múltiplas correntes de diesel, gerando a alimentação do TBR. Na corrente de produto, é obtido o diesel hidrotreatado.

3.1.1 Descrição do Sistema

Com o objetivo de estudar a influência de efeitos de misturas de óleos no processo de hidrotreatamento de diesel, foi montado um sistema com múltiplas correntes (três) de diesel a ser tratado, as quais alimentam o misturador (*mixer*) e são aquecidas para entrar no reator juntamente com uma corrente de hidrogênio.

A Figura 3.1 mostra um esquema do sistema de estudo proposto, em que o processo ocorre na presença de leito catalítico, e a alimentação ocorre no topo do TBR, o que caracteriza uma operação em concorrente. Três diferentes tipos de óleo diesel a ser tratados (óleo A, óleo B e óleo C) são misturados e aquecidos para alimentar o reator. Uma corrente de gás

hidrogênio (H_2) também alimenta o TBR. Estes compostos misturados promoverão a reação na superfície do catalisador. A corrente de produto é obtida na parte inferior do reator, na qual o óleo tratado é obtido na fase líquida, e o contaminante removido deixa o reator na fase gasosa.

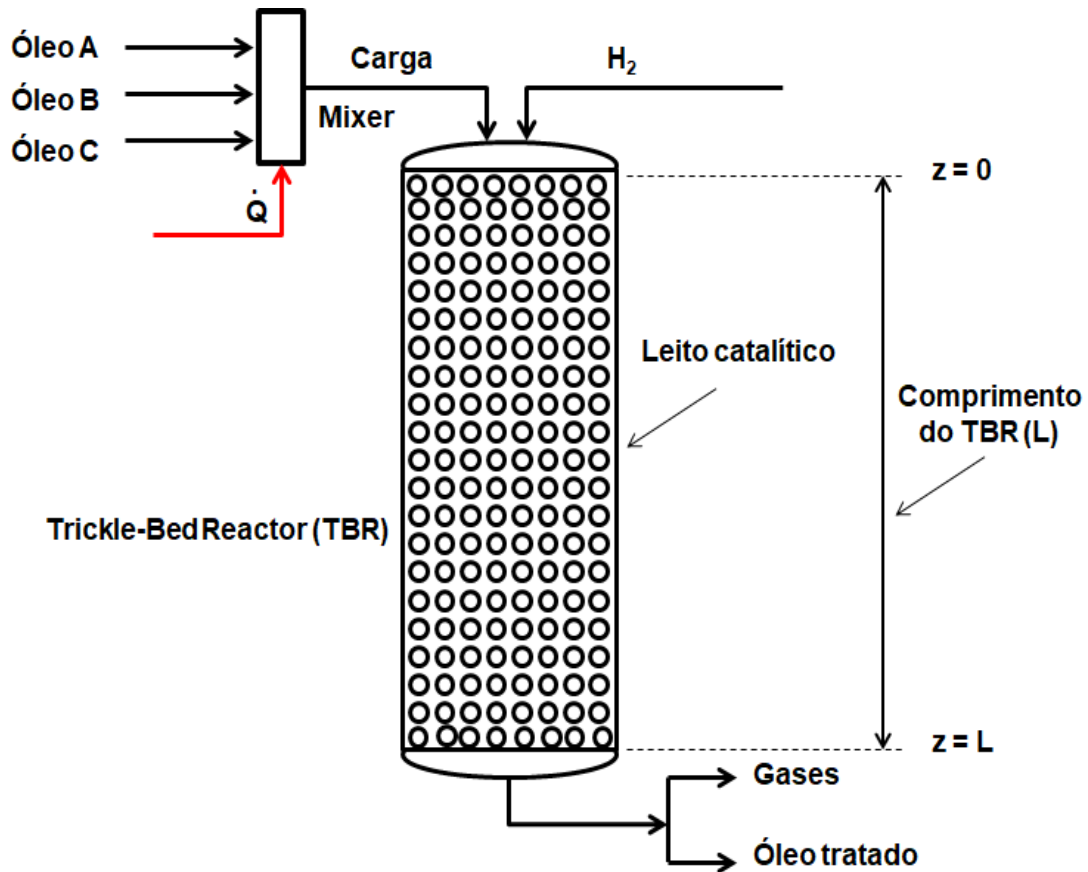


Figura 3.1: Diagrama esquemático do reator de leito gotejante (TBR), representando a operação em concorrente do processo de HDT de diesel.

Hipóteses

As seguintes hipóteses foram utilizadas no desenvolvimento do modelo matemático para o processo de hidrotratamento de diesel, considerando a reação de HDS:

- Operação em escala piloto, pois as menores dimensões possibilitam obter informações sobre o comportamento do sistema e permita determinar se o processo é técnica e

economicamente viável, assim como estabelecer os parâmetros de operação ótimos para o posterior projeto e construção da planta em escala industrial (KORSTEN e HOFFMANN, 1996; ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007);

- Sistema trifásico: fase gás, líquida e sólida;
- Misturador com dinâmica desprezível;
- Duas interfaces (gás-líquido e líquido-sólido), através das quais ocorre a transferência de massa;
- Operação concorrente, o que garante menor perda de atividade do catalisador, menor variação da pressão do H₂ (MEDEROS e ANCHEYTA, 2007);
- Operação em fluxo descendente;
- Pressão de operação constante;
- A reação ocorre na superfície do catalisador;
- Modelo dinâmico do processo;
- Modelo matemático unidimensional (isto é, não há gradientes radiais de concentração e temperatura) (MEDEROS e ANCHEYTA, 2007);
- As velocidades do líquido e do gás são constantes ao longo do reator. As pequenas dimensões do TBR possibilitam essa especificação (ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007);
- Reação de hidrodessulfurização;
- Leito catalítico CoMo/ γ -Al₂O₃. Os catalisadores de CoMo suportados em alumina possuem maior área superficial e maior área de poro quando comparado com o outros catalisadores tradicionais (ANCHEYTA e SPEIGHT, 2007; HART, 2014).

As condições de operação, os parâmetros e as correlações utilizadas para o cálculo de propriedades do sistema foram baseados nos trabalhos de Korsten e Hoffmann (1996), Mederos e Ancheyta (2007), Jiménez *et al.* (2007), Liu *et al.* (2008), Alvarez e Ancheyta (2008a), Alvarez e Ancheyta (2008b) e Mederos *et al.* (2012). Detalhes e informações podem ser vistos no Apêndice.

Dados do sistema e condições operacionais são apresentados na Tabela 3.1. Os custos dos óleos (A, B e C), hidrogênio e energia foram baseados nos valores de mercado atuais (ABRADEE, 2017; ALICE-Web, 2017; ANP, 2017). Os graus API dos óleos foram considerados iguais a 22, e a massa molar da carga foi considerada igual a 441,9 kg/kmol (MEDEROS e ANCHEYTA, 2007). A concentração de compostos sulfurados da mistura dos óleos na entrada do reator e a vazão do óleo B são obtidas a partir do balanço de massa realizado no misturador.

Tabela 3.1: Informações sobre o sistema de HDT estudado.

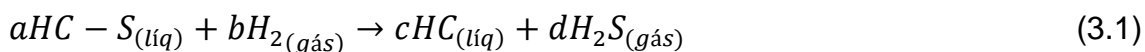
Informações do sistema	Valores
Concentração de compostos orgânicos sulfurados (ppm) ^a	400 (óleo A)
	300 (óleo B)
	200 (óleo C)
Alimentação (cm ³ /s) ^a	Na entrada do TBR (balanço de massa)
	0,03 (óleo A)
	Óleo B (obtida por balanço de massa)
	0,02 (óleo C)
	0,1 (entrada do TBR)
T _{MABP} - Temperatura média de ebulição (°C) ^b	476
Velocidade superficial do gás (cm/s) ^b	0,28
Comprimento do TBR (cm) ^b	35
Diâmetro equivalente das partículas (cm) ^b	2,54×10 ⁻¹ (CoMo/γ-Al ₂ O ₃)
Pressão de operação (MPa) ^b	5,3
LHSV (h ⁻¹) ^b	1
Custo material (US\$/cm ³) ^c	1,3×10 ⁻³ (óleo A)
	1,4×10 ⁻³ (óleo B)
	1,5×10 ⁻³ (óleo C)
	2,0×10 ⁻³ (H ₂)
Custo de energia (US\$/kJ) ^c	3,0

^a baseado em dados industriais (Alice-Web, 2017; ANP, 2017); ^b Abradee (2017), Alice-Web (2017) e ANP (2017), ^c Mederos e Ancheyta (2007).

A cinética da reação considerada e os detalhes que a envolvem serão apreciados na sequência.

3.1.2 Modelo Cinético da Reação de HDS do Processo de HDT de Diesel

Neste trabalho de tese, foi considerado que as frações dos óleos que alimentam o misturador contêm uma grande quantidade de compostos orgânicos sulfurados, e que, durante a reação, o H₂S é adsorvido nos sítios ativos do catalisador. A reação HDS foi considerada irreversível, conforme a estrutura base para a obtenção da cinética da reação de acordo com a Equação 3.1, em que *a*, *b*, *c* e *d* são os coeficientes estequiométricos da reação de HDS.



Na abordagem, considerou-se que o teor de compostos orgânicos sulfurados e a concentração de hidrogênio têm um efeito positivo (Korsten e Hoffman, 1996), visto que, normalmente, a reação HDS é representada pela equação estequiométrica prática e generalizada, que é uma abordagem amplamente aceita e que engloba a reação HDS de compostos orgânicos sulfurados (Dibenzotiofeno-DBT e seus alquil derivados) em uma única expressão (YUI e SANFORD, 1991; STANISLAUS e COOPER, 1994; COOPER e DONNIS, 1996; KORSTEN e HOFFMAN, 1996; BHASKAR *et al.*, 2004; RODRÍGUEZ e ANCHEYTA, 2004; MEDEROS e ANCHEYTA, 2007; ALVAREZ e ANCHEYTA, 2008a).

O modelo da reação HDS é o tipo de *Langmuir-Hinshelwood* (FROMENT e BISCHOFF, 1990; FROMENT *et al.*, 1994), que leva em consideração os efeitos inibitórios da formação de H₂S, incluindo uma constante de equilíbrio de adsorção de H₂S descrita pela equação de Van't Hoff para relacionar o coeficiente de equilíbrio com a temperatura na adsorção do sulfato de hidrogênio nos sítios ativos do catalisador (KORSTEN e HOFFMANN, 1996; MEDEROS e ANCHEYTA, 2007; MURALI *et al.*, 2007;

ALVAREZ e ANCHEYTA, 2008b; KALLINIKOS *et al.*, 2010; ALVAREZ *et al.*, 2011; BAO *et al.*, 2011). Desta forma, a taxa de reação de HDS ocorre de acordo com a Equação 3.2.

$$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{HDS}} C_{\text{S}}^{\text{S}} (C_{\text{H}_2}^{\text{S}})^{0,45}}{[1+k_{\text{H}_2\text{S}} (C_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{S}})]^2} \quad (3.2)$$

r_{HDS} é a taxa da reação de HDS; C_{S}^{S} (mol cm⁻³) é a concentração de enxofre na superfície do catalisador (fase sólida); $C_{\text{H}_2}^{\text{S}}$ (mol cm⁻³) é a concentração de hidrogênio na superfície do catalisador; k_{HDS} (mol cm⁻³ s⁻¹) é a constante aparente da reação de HDS; $k_{\text{H}_2\text{S}}$ (cm³ mol⁻¹) é a constante de adsorção para o H₂S; $C_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{S}}$ (mol cm⁻³) é a concentração de sulfeto de hidrogênio na superfície do catalisador.

A cinética de desativação catalítica e os detalhes da atividade do catalisador são abordados a seguir.

3.1.3 Desativação Catalítica

Um modelo de atividade catalítica foi testado para ponderar a influência dos efeitos da desativação catalítica no processo de hidrodessulfurização do diesel, baseado na metodologia descrita por Yamamoto *et al.*, (1988), Krause (2011) e Furimsky e Massoth (1999). Foi considerado o catalisador CoMo/ γ -Al₂O₃, sendo avaliada a contaminação por deposição de coque na superfície do catalisador (diagnosticada pelo decréscimo da atividade, bem como a taxa de formação de coque durante o processo).

A cinética de reação HDS abordada (discutida na seção anterior) é do tipo *Langmuir-Hinshelwood*, sendo adicionada a atividade catalítica, visando observar seus efeitos na taxa reacional da hidrodessulfurização do diesel (Equação 3.3).

$$r_{\text{HDS}} = A(t) \frac{k_{\text{HDS}} (C_{\text{S}}^{\text{S}}) (C_{\text{H}_2}^{\text{S}})^{0,45}}{[1+k_{\text{H}_2\text{S}} (C_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{S}})]^2} \quad (3.3)$$

em que $A(t)$, dada em termos percentuais, é a atividade catalítica em função do tempo de campanha da unidade de HDT.

A atividade foi avaliada em termos da taxa de formação de coque, o que implica na deposição de coque na superfície do catalisador e, conseqüentemente, o envenenamento do leito catalítico e perda da atividade. A taxa de precursores de coque adotada se baseou em adaptações feitas nas abordagens de Yamamoto *et al.* (1988) e Krause (2011), em que a produção de coque ocorre por via catalítica e por via térmica. A equação da taxa de reação de coqueamento de precursores de coque pode ser apreciada na Equação 3.4.

$$r_{\text{preCOQ}} = \frac{k_C K_{\text{ads}} (C_{\text{preCOQ}}^S)}{1 + K_{\text{ads}} (C_{\text{preCOQ}}^S)} + \frac{k_T (C_{\text{preCOQ}}^S)^2}{p_{\text{H}_2}^G} \quad (3.4)$$

em que r_{preCOQ} é a taxa de reação de coqueamento dos precursores do coque, k_C é a constante cinética de coqueamento catalítico, k_T é a constante cinética de coqueamento térmico, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção dos precursores de coque na superfície do catalisador, C_{preCOQ}^S é a concentração de precursores de coque na superfície do catalisador, $p_{\text{H}_2}^G$ é a pressão parcial do hidrogênio na fase gasosa.

A formação de coque é dada pela Equação 3.5, que representa a taxa de acúmulo de coque ao longo do tempo, em que os precursores de coque são consumidos, gerando o coque. Este fica depositado no catalisador.

$$\frac{\partial C_{\text{COQ}}^S}{\partial t} = A(t) k_{\text{preCOQ}} C_{\text{preCOQ}}^S \quad (3.5)$$

em que C_{COQ}^S é a concentração de coque na superfície do catalisador, k_{COQ} é a constante reacional da reação de coqueamento.

O teor de coque disposto na superfície foi levado em consideração para determinar a atividade catalítica, conforme a Equação 3.6 (YAMAMOTO *et al.*, 1988; FURIMSKY e MASSOTH, 1999; KRAUSE, 2011), em que M_L é a massa molar da mistura líquida e R_{CH} é a relação carbono-hidrogênio no diesel a ser

hidrotratado, ρ_L é a densidade da mistura líquida. O termo entre parênteses observado na Equação 3.6 é o teor percentual de coque acumulado na superfície do leito catalítico.

$$A(t) = 1 - 0,0085 \left(\frac{C_{COQ}^S M_L R_{CH}}{\rho_L} \right)^{1,65} \quad (3.6)$$

Um modelo de atividade catalítica apresentado por Froment e Bischoff (1991) e Dietz (2014), Equação 3.7, já apresentada na Seção 2.2.2 (Equações 2.5 e 2.6), foi testado e discutido, buscando observar sua influência no HDT de óleo diesel.

$$A(t) = A_{inf} + (1 - A_{inf}) e^{-k_d \int_0^t X(v) dv} \quad (3.7)$$

Informações sobre os valores dos parâmetros dos modelos da desativação podem ser encontradas no Apêndice.

3.1.4 Balanço de Massa do Processo de HDT de diesel

A modelagem do TBR para o HDT de diesel apresentada por Mederos e Ancheyta (2007) foi utilizada como referência para esta pesquisa de tese. Junto a essa modelagem, no presente trabalho, foi proposta a inclusão do misturador com as múltiplas correntes de diesel. As equações dos balanços podem ser vistas como segue:

No misturador

Os balanços de massa global e por componente no misturador são dados pelas Equações 3.8 e 3.9, respectivamente. A dinâmica no misturador foi negligenciada por ser considerada muito pequena comparada à do reator.

$$F_{carga} = F_A + F_B + F_C \quad (3.8)$$

$$C_{S,carga} F_{carga} = C_{S,A} F_A + C_{S,B} F_B + C_{S,C} F_C \quad (3.9)$$

em que F_{carga} ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) é a vazão da mistura de óleos na entrada do TBR; F_A ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), F_B ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) e F_C ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) são, respectivamente, as vazões dos óleos A, B e C alimentando o misturador; $C_{S,carga}$ (mol cm^{-3}) é a concentração de enxofre na entrada do TBR; $C_{S,A}$ (mol cm^{-3}), $C_{S,B}$ (mol cm^{-3}) e $C_{S,C}$ (mol cm^{-3}) são, respectivamente, as concentrações de enxofre nos óleos A, B e C.

No reator (TBR)

As seguintes equações de balanço de massa no TBR foram baseadas nos trabalhos de Mederos e Ancheyta (2007).

Fase gasosa:

O modelo da fase gasosa ocorre como mostrado na Equação 3.10, em que não se considera dispersão axial, visto que a velocidade superficial do gás é bem maior que a do líquido e a difusividade na fase gás é mais elevada, resultando em um número de Peclet nessa fase suficientemente alto para que o termo advectivo seja mais relevante que o termo difusivo. O modelo pode ser utilizado tanto para operação em escala piloto e industrial (KORSTEN e HOFFMANN, 1996; MEDEROS e ANCHEYTA, 2007).

$$\varepsilon_G \frac{\partial p_i^G}{\partial t} = -u_G \frac{\partial p_i^G}{\partial z} - R T_G k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{\mathcal{H}_i} - C_i^L \right) \quad (3.10)$$

$$i = \text{H}_2 \text{ e } \text{H}_2\text{S}$$

em que ε_G é o *holdup* da fase gasosa; p_i^G (MPa) é a pressão parcial do componente i ; t (s) é a variável tempo; u_G (cm s^{-1}) é a velocidade superficial do gás; z (cm) é a variável espacial; R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) é a constante universal dos gases; T_G (K) é a temperatura da fase gasosa; k_i^L (cm/s) é o coeficiente de transferência de massa do componente i na interface do líquido; a_L (cm^{-1}) é a área específica na interface líquida; \mathcal{H}_i ($\text{MPa cm}^3 \text{mol}^{-1}$) é a constante da lei de

Henry para o componente i ; C_i^L (mol cm⁻³) é a concentração do componente i na fase líquida; H_2 é gás hidrogênio; H_2S é o gás sulfídrico.

Fase líquida:

O modelo da fase líquida é mostrado nas Equações 3.11 e 3.12, em que se considera dispersão axial. O modelo também pode ser utilizado tanto para operação em escala piloto e industrial (KORSTEN e HOFFMANN, 1996; MEDEROS e ANCHEYTA, 2007). A Equação 3.11 é para o hidrogênio e para o sulfeto de hidrogênio na fase líquida, enquanto a Equação 2.12 é para o enxofre e hidrocarboneto.

$$\varepsilon_L \frac{\partial C_i^L}{\partial t} = -u_L \frac{\partial C_i^L}{\partial z} + \varepsilon_L D_a^L \frac{\partial^2 C_i^L}{\partial z^2} + k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{\mathcal{H}_i} - C_i^L \right) - k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \quad (3.11)$$

$i = H_2$ e H_2S

$$\varepsilon_L \frac{\partial C_i^L}{\partial t} = -u_L \frac{\partial C_i^L}{\partial z} + \varepsilon_L D_a^L \frac{\partial^2 C_i^L}{\partial z^2} - k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \quad (3.12)$$

$i = S$ e HC

em que ε_L é o *holdup* da fase líquida; u_L (cm s⁻¹) é a velocidade superficial do líquido; D_a^L (cm² s⁻¹) é o coeficiente mássico de dispersão axial na fase líquida; k_i^S (cm s⁻¹) é o coeficiente de transferência de massa do componente i na interface da fase sólida; a_S (cm⁻¹) é a área específica na interface da fase sólida; C_i^S (mol cm⁻³) é a concentração do componente i na fase sólida; componente i igual a S , representa os compostos sulfurados; componente i igual a HC , representa os hidrocarbonetos.

Fase sólida:

O modelo da fase sólida (Equação 3.13) considera que a reação ocorre na superfície do catalisador e que ocorre transferência de massa na interface líquido-sólido. Esta representação matemática pode ser utilizado tanto para

operação em escala piloto quanto para industrial (KORSTEN e HOFFMANN, 1996; MEDEROS e ANCHEYTA, 2007).

$$\varepsilon_p (1-\varepsilon) \frac{\partial C_i^S}{\partial t} = k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \pm \rho_B \varphi \eta_{\text{HDS}} r_{\text{HDS}} \quad (3.13)$$

$i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{S} \text{ e } \text{HC}$

em que ε_p é a porosidade da partícula de catalisador; ε é a fração de vazios do leito catalítico; o sinal " \pm " significa: "-" para os reagentes, "+" para os produtos; ρ_B (g cm^{-3}) é a densidade bulk; φ é a fração de molhamento das partículas de catalisador; η_{HDS} é o fator de efetividade para a reação de hidrodesulfurização (HDS); r_{HDS} ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) é a taxa da reação de HDS.

3.1.5 Balanço de Energia do Processo de HDT de diesel

O balanço de energia no TBR para o HDT de diesel também foi baseado em a Mederos e Ancheyta (2007), no qual, com este trabalho de tese, foi proposta a inclusão do misturador com as múltiplas correntes de diesel.

No misturador

O balanço de energia no misturador é dado pela Equação 3.14. A dinâmica no misturador foi negligenciada por ser considerada muito pequena comparada à do reator.

$$F_{\text{carga}} h_{\text{carga}} + \dot{Q} = F_A h_A + F_B h_B + F_C h_C \quad (3.14)$$

em que h_{carga} (kJ kmol^{-1}) é a entalpia da carga do TBR; \dot{Q} (kW) é a energia para aquecer a mistura de óleos no misturador; h_A (kJ kmol^{-1}), h_B (kJ kmol^{-1}) e h_C (kJ kmol^{-1}) são, respectivamente, as entalpias das correntes dos óleos A, B e C alimentando o misturador.

No reator (TBR)

As seguintes equações do balanço de energia no TBR foram baseadas nos trabalhos de Mederos e Ancheyta (2007). Na modelagem matemática (Equações 3.15 a 3.17), consideram-se as transferências de calor nas interfaces gás-líquido e líquido-sólido sem dispersão axial. O modelo pode ser utilizado tanto para operação em escala piloto e industrial (KORSTEN e HOFFMANN, 1996; MEDEROS e ANCHEYTA, 2007).

Fase gasosa:

$$\varepsilon_G \rho_G CP_G \frac{\partial T_G}{\partial t} = -u_G \rho_G CP_G \frac{\partial T_G}{\partial z} - h_{GL} a_L (T_G - T_L) \quad (3.15)$$

Fase líquida:

$$\varepsilon_L \rho_L CP_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = -u_L \rho_L CP_L \frac{\partial T_L}{\partial z} + h_{GL} a_L (T_G - T_L) - h_{LS} a_S (T_L - T_S) \quad (3.16)$$

Fase sólida:

$$(1-\varepsilon) \rho_S CP_S \frac{\partial T_S}{\partial t} = h_{LS} a_S (T_L - T_S) + \rho_B \eta_{HDS} r_{HDS} (-\Delta H_R^{HDS}) \quad (3.17)$$

em que ρ_G (g cm^{-3}), ρ_L (g cm^{-3}) e ρ_S (g cm^{-3}) são, respectivamente, a massa específica das fases gasosa, líquida, sólida e ; CP_G ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$), CP_L ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) e CP_S ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) são, respectivamente, as capacidades caloríficas das fases gasosa, líquida e sólida; h_{GL} ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{K}^{-1}$) e h_{LS} ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{K}^{-1}$) são, respectivamente, os coeficientes de trocas de calor nas interfaces gás-líquido e líquido-sólido; T_G (K), T_L (K) e T_S (K) são, respectivamente, as temperaturas das fases gasosa, líquida e sólida; ΔH_R^{HDS} (J mol^{-1}) é o calor da reação de HDS.

3.1.6 Condições de Contorno e Condições Iniciais

Condições de contorno

As seguintes condições de contorno foram aplicadas às equações diferenciais (em que o subscrito “0” se refere aos valores na alimentação):

Em $z = 0$:

As pressões parciais dos componentes gasosos na entrada do reator são:

$$p_i^G = (p_i^G)_0, \quad i = H_2 \text{ e } H_2S$$

As concentrações dos componentes nas fases líquida na entrada do reator foram baseadas nas condições de contorno de Danckwerts/Langmuir (DANCKWERTS, 1995):

$$C_i^L = (C_i^L)_0 + \left(\frac{L}{Pe}\right) \frac{\partial C_i^L}{\partial z}$$

$$C_i^S = 0$$

$$i = H_2, H_2S, S \text{ e } HC.$$

O número de Peclet (Pe) foi calculado com a utilização da correlação de Hocham-Effort, Equação 3.18, que específica para processo de HDT de diesel em escala piloto (MEDEROS e ANCHEYTA, 2007).

$$Pe = 0,034 \times (Re_{liq})^{0,5} \times 10^{0,003 \times (Re_{gás})} \quad (3.18)$$

em que Re_{liq} e $Re_{gás}$ são os números de Reynolds das fases líquida e gasosa.

As temperaturas de cada fase na entrada do reator são:

$$T_L = T_S = T_0, \quad T_G = (T_G)_0$$

em que T_0 é a temperatura da carga.

Em $z = L$:

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial z} = 0, \quad i = H_2, H_2S, S \text{ e HC}$$

Condições iniciais

As seguintes condições iniciais foram aplicadas às equações diferenciais (Tabela 3.2), em que o subscrito “0” se refere aos valores na alimentação:

Tabela 3.2: Condições iniciais do sistema de HDT estudado.

Em $z = 0$	Em $0 < z \leq L$
$p_i^G = (p_i^G)_0, \quad i = H_2, H_2S$	$p_{H_2}^G = (p_{H_2}^G)_0, \quad p_{H_2S}^G = 0$
$C_i^L = (C_i^L)_0, \quad i = H_2, H_2S, S \text{ e HC}$	$C_i^L = 0, \quad i = H_2, H_2S$
$C_i^S = 0, \quad i = H_2, H_2S, S \text{ e HC}$	$C_i^S = 0, \quad i = H_2, H_2S$
$T_L = T_S = T_0, \quad T_G = (T_G)_0$	$T_L = T_S = T_0, \quad T_G = (T_G)_0$

3.2 Discretização do Sistema de EDP

O sistema de equações diferenciais parciais (EDP), descrevendo a transferência de calor e de massa no reator, foi transformado em um conjunto de equações algébrico-diferenciais ordinárias de primeira ordem (EAD), utilizando o método das diferenças finitas, e deixando a variável tempo sem discretizar, ou seja, aplicando o conhecido método das linhas (MOL) (HAMDI *et al.*, 2007). A Figura 3.2 mostra um esquema básico genérico em que os pontos “i” da discretização podem ser vistos, em que ΔL é a distância entre os pontos, t é o tempo, N é o número total de pontos, $i = 1$ é a alimentação, $i = N$ é a saída.

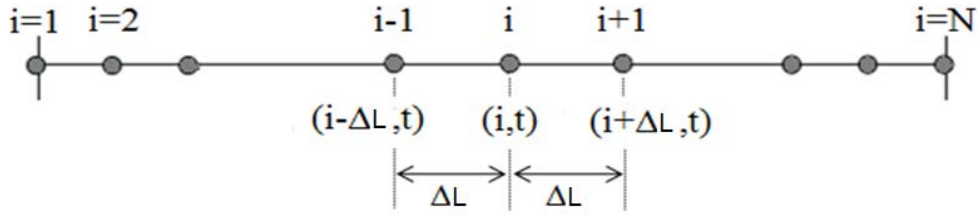


Figura 3.2: Diagrama esquemático dos pontos de discretização pelo método das linhas.

A seguir estão as equações em suas formas discretizadas:

Balanço de massa

Fase gasosa:

$$\varepsilon_G \frac{dp_{ij}^G}{dt} = -u_G \frac{(p_{i,j+1}^G - p_{i,j-1}^G)}{2 \Delta L} - RT_j^G k_{ij}^L a_L \left(\frac{p_{ij}^G}{\mathcal{H}_{ij}} - C_{ij}^L \right) \quad (3.19)$$

$$i = \text{H}_2 \text{ e } \text{H}_2\text{S}$$

$$j = 1, 2, \dots, N \quad \text{em que } N \text{ é o número de pontos da discretização.}$$

Fase líquida:

$$\varepsilon_L \frac{dc_{ij}^L}{dt} = -u_L \frac{(c_{i,j+1}^L - c_{i,j-1}^L)}{2 \Delta L} + \varepsilon_L D_a^L \frac{(c_{i,j+1}^L - 2c_{ij}^L + c_{i,j-1}^L)}{\Delta L^2} + k_{ij}^L a_L \left(\frac{p_{ij}^G}{\mathcal{H}_{ij}} - C_{ij}^L \right) - k_{ij}^S a_S (C_{ij}^L - C_{ij}^S) \quad (3.20)$$

$$i = \text{H}_2 \text{ e } \text{H}_2\text{S}$$

$$j = 1, 2, \dots, N \quad \text{em que } N \text{ é o número de pontos da discretização.}$$

$$\varepsilon_L \frac{dc_{ij}^L}{dt} = -u_L \frac{(c_{i,j+1}^L - c_{i,j-1}^L)}{2 \Delta L} + \varepsilon_L D_a^L \frac{(c_{i,j+1}^L - 2c_{ij}^L + c_{i,j-1}^L)}{\Delta L^2} - k_{ij}^S a_S (C_{ij}^L - C_{ij}^S) \quad (3.21)$$

$$i = \text{S e HC}$$

$$j = 1, 2, \dots, N \quad \text{em que } N \text{ é o número de pontos da discretização.}$$

Fase sólida:

$$\varepsilon_p(1-\epsilon) \frac{dC_{ij}^S}{dt} = k_{ij}^S a_S (C_{ij}^L - C_{ij}^S) \pm \rho_B \varphi \eta_{HDS,j} r_{HDS,j} \quad (3.22)$$

$i = H_2, H_2S, S \text{ e } HC$

$j = 1, 2, \dots, N$ em que N é o número de pontos da discretização.

Balço de energia

Fase gasosa:

$$\varepsilon_G \rho_G C_P^G \frac{dT_j^G}{dt} = -u_G \rho_G C_P^G \frac{(T_{j+1}^G - C_{j-1}^G)}{2 \Delta L} - h_{GL} a_L (T_j^G - T_j^L) \quad (3.23)$$

$j = 1, 2, \dots, N$ em que N é o número de pontos da discretização.

Fase líquida:

$$\varepsilon_L \rho_L C_P^L \frac{dT_j^L}{dt} = -u_L \rho_L C_P^L \frac{(T_{j+1}^L - C_{j-1}^L)}{2 \Delta L} + h_{GL} a_L (T_j^G - T_j^L) - h_{LS} a_S (T_j^L - T_j^S) \quad (3.24)$$

$j = 1, 2, \dots, N$ em que N é o número de pontos da discretização.

Fase sólida:

$$(1-\epsilon) \rho_S C_P^S \frac{dT_j^S}{dt} = h_{LS} a_S (T_j^L - T_j^S) + \rho_B \eta_{HDS,j} r_{HDS,j} (-\Delta H_R^{HDS}) \quad (3.25)$$

$j = 1, 2, \dots, N$ em que N é o número de pontos da discretização.

Condições de Contorno

Em z = 0:

$$C_{i,0}^L = (C_i^L)_0 + \left(\frac{L}{Pe}\right) \left(\frac{C_{i,1}^L - C_{i,0}^L}{\Delta z}\right)$$

$i = H_2, H_2S, S$ e HC;

Δz é o espaçamento entre os pontos da discretização;

o subscrito “o” se refere aos valores na alimentação.

Em z = L:

$$C_{i,N+1}^L = C_{i,N}^L$$

$i = H_2, H_2S, S$ e HC, em que N é o número de pontos da discretização.

3.3 Convergência da Malha

O número de pontos de discretização necessário para que o método numérico utilizado obtivesse a solução satisfatória foi determinado utilizando, como critério de convergência da malha, o módulo da diferença entre os valores das variáveis do processo obtidos nos pontos de discretização da malha de refinamento $k+1$ e os valores obtidos nos pontos de discretização pela malha de refinamento k . Assim, a convergência foi obtida quando o referido módulo da diferença fosse inferior a 10^{-5} para cada variável.

3.4 Integração Numérica

A escolha do algoritmo de integração numérica deve ser motivada pela rigidez do sistema nos casos de EDOs e de EADs, bem como quando se refere ao índice diferencial do sistema, no caso de EADs. Na caracterização das EADs, o principal parâmetro avaliado é o índice diferencial, que corresponde ao

número mínimo de vezes que o sistema de EADs, ou um subconjunto deste, precisa ser diferenciado (em relação à variável independente) até ser transformado em um sistema de EDOs (que apresenta índice diferencial igual a zero). Caso o sistema apresente índice superior (>1), é preciso que haja a redução do seu índice diferencial para que possa ser resolvido por meio de um algoritmo de integração, ou através do uso de métodos numéricos apropriados para EADs de índice elevado (LOURENÇO e SECCHI, 2002; LEMOS, 2007).

As Equações 3.26 e 3.27 são formas genéricas de um sistema de EDOs e EADs linearmente implícita, respectivamente, em que \mathbf{y} é o vetor de variáveis de estado; \mathbf{u} , vetor de variáveis de entrada; \mathbf{f} , vetor de funções características do sistema. \mathbf{M} é a matriz de massa, e serve para representar sistemas de EDOs (quando \mathbf{M} não é singular) e EADs (quando \mathbf{M} é singular) (LEMOS, 2007).

$$\mathbf{M} \frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{f}(t, \mathbf{y}, \mathbf{u}) \quad (3.26)$$

Generalizando, um sistema algébrico-diferencial qualquer pode ser expresso pela Equação 3.27, em que \mathbf{w} é o vetor de variáveis algébricas, \mathbf{y}' é o vetor de derivadas das variáveis de estado.

$$\mathbf{F}(t, \mathbf{y}, \mathbf{y}', \mathbf{w}, \mathbf{u}) = 0 \quad (3.27)$$

Existem muitos métodos desenvolvidos para resolver sistemas de EADs, tais como os que utilizam as fórmulas BDF (*Backward Differentiation Formulas*) e os métodos Implícitos de Runge-Kutta (*Implicit Runge-Kutta Methods*). Entre as rotinas que utilizam as formulações BDF, podem-se citar: DASSL (PETZOLD, 1982), DASSLC (SECCHI, 2012), MEBDF (ABDULLA, 2000; ABDULLA *et al.*, 2001), SUNDIALS (HINDMARSH *et al.*, 2005). Já as rotinas que se baseiam nos métodos de Runge-Kutta, tem-se o PSIDE (LIOEN *et al.*, 1998) como exemplo.

Neste trabalho, a integração numérica foi avaliada com a rotina DASSLC e as equações algébricas foram resolvidas utilizando o método de Newton-Raphson, implementado no pacote computacional SUNDIALS.

3.5 Otimização do Processo

Como já discutido, a legislação brasileira atual estabelece, nas grandes cidades do Brasil, que o óleo diesel combustível apresente concentração de enxofre de, no máximo, 10 ppm (ANP, 2017). Um problema de otimização foi proposto, visando minimizar os custos operacionais do processo de hidrodessulfurização (HDS) do óleo diesel, sujeito à limitação que estabelece a concentração máxima de enxofre no produto. Foi utilizado o algoritmo **IPOPT** (*Interior Point Optimization*), o qual é um algoritmo de ponto interior que faz uso da abordagem primal-dual (WÄCHTER e BIEGLER, 2006), para resolver o problema de otimização.

Limitações em variáveis como temperatura e pressão reacional e na velocidade espacial do líquido devem ser levadas em consideração, pois influenciam o desempenho do hidrotreatamento. Muitos pesquisadores mostraram que a temperatura da reação pode variar muito de acordo com as características da carga. Korsten e Hoffman (1996) estudaram a reação HDS nas temperaturas de 350°C a 400°C, mostrando que as análises podem ser realizadas em temperaturas maiores, dependendo das características da carga. Esses autores também analisaram os efeitos da pressão sobre a reação HDS, mostrando que o aumento de pressão favorece a reação com limites que dependem da natureza da alimentação e do catalisador. Os autores apontaram que a reação HDS, nas condições estudadas, apresentou bom desempenho entre 6 MPa e 10 MPa. Os autores analisaram a velocidade espacial do líquido entre 0,9 (h⁻¹) e 4,8 (h⁻¹) mostrando que os valores menores favorecem a reação de HDS. Análises e conclusões semelhantes foram relatadas na literatura (MEDEROS e ANCHEYTA, 2007; AL-DAOUS e ALI, 2012; NOVAES *et al.*, 2017; TAO *et al.*, 2017).

Com base na literatura e nas análises de sensibilidades realizadas, os limites das variáveis de otimização foram escolhidos.

A Função Objetivo (OF), dada pela Equação 3.28 (função custo), foi proposta para representar os custos do processo.

Problema de otimização:

Minimize:

$$OF = \sigma_A F_A + \sigma_B F_B + \sigma_C F_C + \sigma_{H_2} F_{H_2} + \sigma_Q \dot{Q} \quad (3.28)$$

Sujeito a:

Restrições de igualdades:

Modelo matemático do processo.

Restrições de desigualdades:

$$1 \times 10^{-6} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right) \leq F_A \leq F_{\text{carga}}$$

$$1 \times 10^{-6} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right) \leq F_B \leq F_{\text{carga}}$$

$$1 \times 10^{-6} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right) \leq F_C \leq F_{\text{carga}}$$

$$0.05 \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right) \leq u_G \leq 1.0 \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right)$$

$$653 \text{ (K)} \leq T_0 \leq 710 \text{ (K)}$$

$$0 \text{ (ppm)} < CS_{\text{out}} \leq 10 \text{ (ppm)}$$

em que OF (US\$ h⁻¹) é a função objetivo; σ_A (US\$ cm⁻³), σ_B (US\$ cm⁻³), σ_C (US\$ cm⁻³) e σ_{H_2} (US\$ cm⁻³) são, respectivamente, os custos dos óleos A, B e C e do gás hidrogênio; σ_Q (US\$ kJ⁻¹) é o custo do calor fornecido (energia); F_{H_2} (cm³ s⁻¹) é a vazão de alimentação do hidrogênio no TBR; T_0 (K) é a temperatura da carga; CS_{out} (ppm) é a concentração de enxofre na saída do TBR.

As restrições do problema de otimização foram escolhidas, observando condições operacionais típicas do processo de HDS de óleo diesel, com base nos trabalhos de Korsten e Hoffmann (1996), Alvarez e Ancheyta (2007) e Novaes *et al.* (2017). Na Tabela 3.3, são encontradas informações do número dos pontos da discretização da coordenada espacial do TBR, a qual foi dividida

em 110 pontos para gerar uma boa convergência da malha. E, devido a isto, tem-se o número de restrições de igualdades correspondentes à aplicação das equações dos balanços em cada ponto discreto do reator. As restrições de desigualdades são características da operação em escala piloto abordada (KORSTEN e HOFFMANN, 1996; MEDEROS e ANCHEYTA, 2007; NOVAES *et al.*, 2017), e também foram baseadas em análises de sensibilidades realizadas (mostradas na Seção 4.2).

Os graus de liberdade do problema de otimização abordado são referentes às variáveis de decisão, a temperatura da carga, a velocidade superficial do gás hidrogênio, e duas das vazões das múltiplas correntes de óleo no misturador (a terceira é dependente). O ajuste das vazões dos óleos ocorre de forma que a vazão de entrada do reator.

Tabela 3.3: Informações sobre o problema de otimização proposto

Detalhes do problema de otimização	Valores
Número de pontos da discretização	110
Número de restrições de igualdades	4.980
Número de restrições de desigualdades	6
Graus de liberdade do problema de otimização	4

3.6 Estratégias de Controle

A estratégia de controle preditivo proposta para aplicar ao processo de HDT de diesel foi elaborada com o intuito de atuar e garantir que o sistema responda e atenda às necessidades de se ter hidrocarboneto com um grau de pureza satisfatório na saída do reator. Foram implementadas estratégias de controle MPC na hidrodessulfurização do diesel, tendo como base mecanismos existentes na literatura.

Controle Preditivo (MPC)

Estratégias de controle preditivo baseada em modelo (MPC) foram abordadas com o objetivo de controlar a concentração de enxofre na saída do

reator, manipulando as vazões dos óleos A e C, a temperatura de entrada do reator e a velocidade do gás hidrogênio, na presença de distúrbios nas concentrações destes óleos no misturador. Um diagrama esquemático do controlador MPC implementado pode ser observado na Figura 3.3. O controlador foi projetado para que a resposta seguisse o *setpoint*, atingindo a concentração de enxofre máxima de 10 ppm (uma das características do Diesel S10).

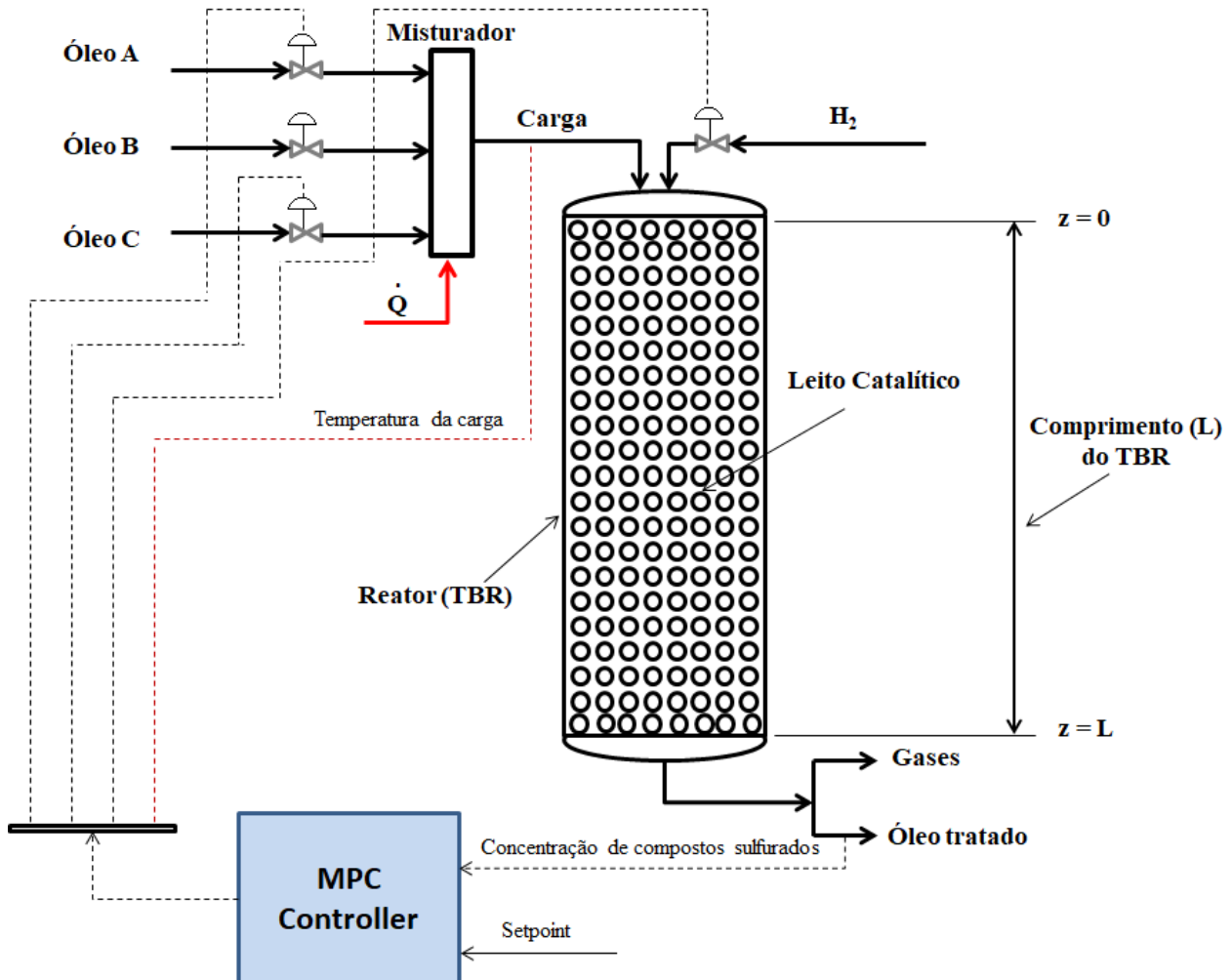


Figura 3.3: Diagrama esquemático do sistema proposto com a malha de controle preditivo (MPC).

Criou-se uma interface EMSO-MATLAB para simular a planta no MATLAB. A planta foi colocada no *Simulink* com o uso da interface. Na Figura 3.4, pode ser visualizado o esquema proposto, em que foi criada uma *s-function* (a qual permite chamar a planta virtual no EMSO), e que no bloco

interno (PLANTA_EMSO), desta figura, foi configurada a função (com cinco variáveis de entrada, uma de saída, e tempo de amostragem de 5 segundos).

A partir de análises de sensibilidades realizadas, a temperatura de entrada do reator (T_o), a velocidade do gás (u_G) e as vazões de diesel (F_A e F_C) no misturador foram escolhidas para serem as variáveis manipuladas no sistema de controle MPC proposto. A concentração de enxofre (CS_{out}) na saída do reator foi escolhida como sendo a variável controlada. A vazão de líquido na entrada do reator (F_0) foi colocada como variável de entrada para contabilizar possíveis distúrbios na carga. Uma função custo (discutida no problema de otimização) foi colocada como variável de saída observada (OF), mas não foi controlada no processo. Disto, um esquema 5x2 (5 entradas e 2 saídas) é observado na Figura 3.4, contudo, neste trabalho de tese, foi considerada a estrutura 4x1 (quatro entradas e uma saída) para a etapa de identificação, simulação e controle do processo.

Com a estrutura e os limites impostos às variáveis manipuladas, pode-se analisar a competição entre eles, uma vez que as vazões dos óleos, a velocidade superficial do hidrogênio e a temperatura de entrada do reator podem ser manipuladas simultaneamente para obter uma melhor combinação desses valores, obtendo, desta forma, o produto dentro da especificação. Essa estrutura 4x1 é uma das vantagens de usar o MPC em vez do controlador PID, pois é possível usar mais de um grau de liberdade para conduzir o processo até a condição operacional desejada. Essa configuração é ainda mais atraente quando as respostas dinâmicas do sistema têm velocidades diferentes para diferentes variáveis de entrada, como é o caso do processo HDT. Além disso, é bem conhecido que o MPC pode lidar muito bem com restrições. Uma restrição ativa remove um grau de liberdade do controlador, desta forma, essa estrutura permite a disponibilidade dos graus de liberdade adicionais, que faz com que o MPC não perca o controle do sistema, o que aconteceria com o PID quando a variável manipular saturasse.

Assim, foram feitos testes em malha aberta para retirar dados de entrada e de saída da planta, os quais serviram para gerar modelos identificados ajustados. Estes modelos foram obtidos a partir de simulações da planta em malha aberta (Figura 3.4), com perturbações degraus de 10% na velocidade do gás na entrada do TBR, observando os valores de saída da

concentração de enxofre, os quais foram levados ao *System Identification Toolbox (ident toolbox)* no Matlab, gerando, em seguida, uma função de transferência para esta etapa de observação. Enquanto perturbações foram feitas na variável u_G para este procedimento de identificação, as outras variáveis foram mantidas constantes. Este procedimento foi repetido para as outras três entradas do processo. Ao final, quatro modelos de funções de transferência do processo foram identificados.

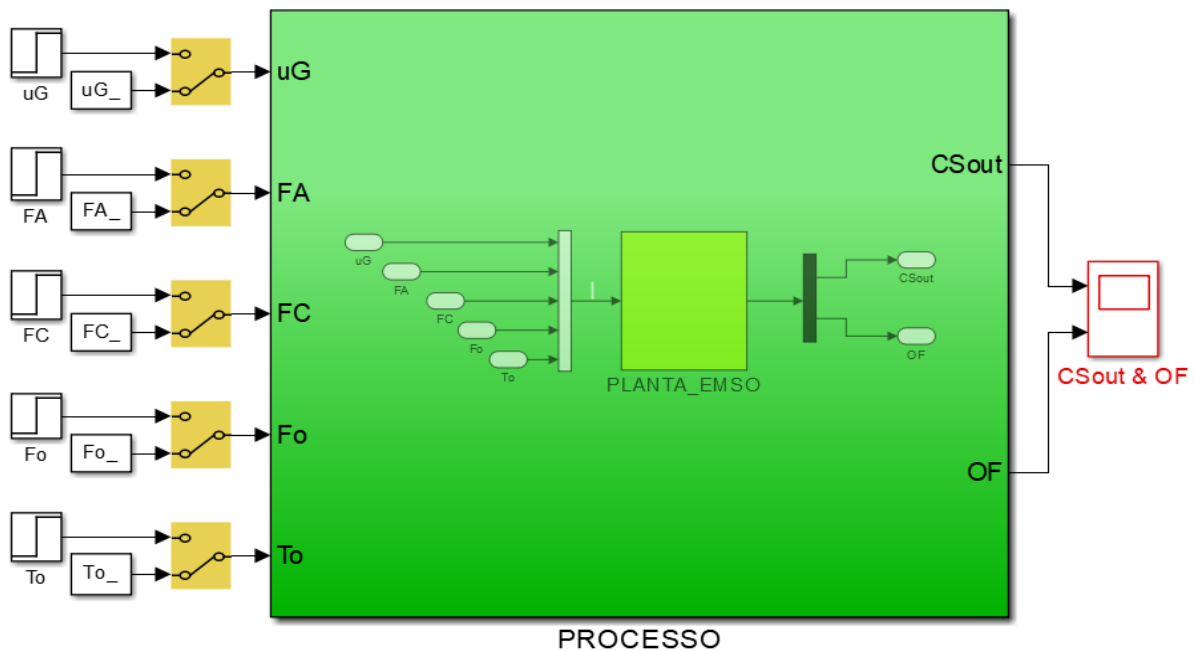


Figura 3.4: Diagrama esquemático da planta no EMSO acoplada ao *simulink* por meio da interface EMSO/Matlab. Vista em malha aberta.

O bloco MPC foi adicionado ao diagrama de bloco no *Simulink*. Desta forma, a planta pode ser controlada diretamente com o uso do diagrama de processo (Figura 3.5). Os modelos identificados foram utilizados para estruturar o controlador MPC e implementar estratégia de controle no *simulink*/Matlab a partir da planta do processo no EMSO.

As Figuras 3.5 e 3.6 mostram esquemas da malha fechada da planta no EMSO acoplada ao *simulink* a partir da interface EMSO/Matlab.

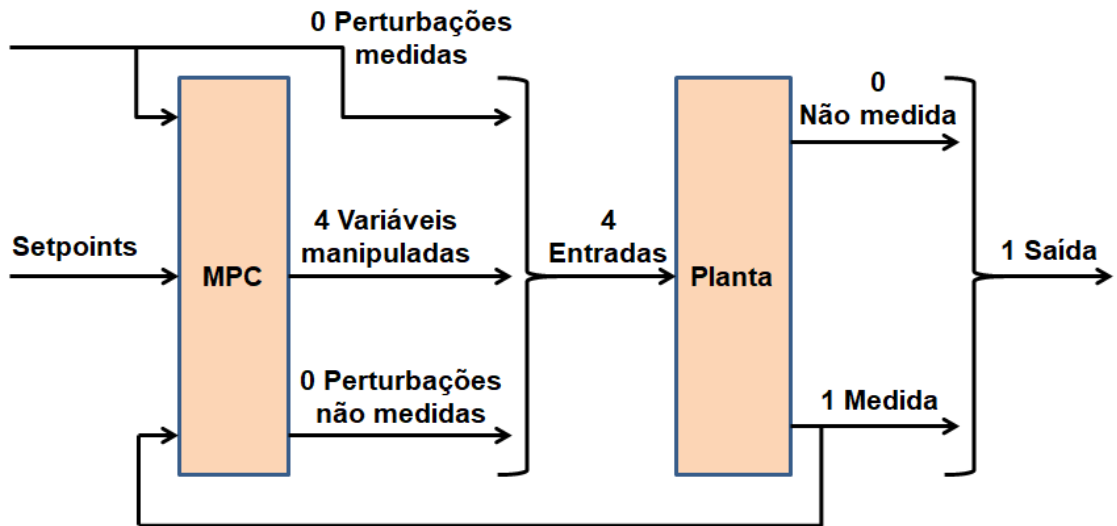


Figura 3.5: Visão simplificada da estrutura do MPC: Informações das entradas e saídas da planta do processo na construção do controlador preditivo.

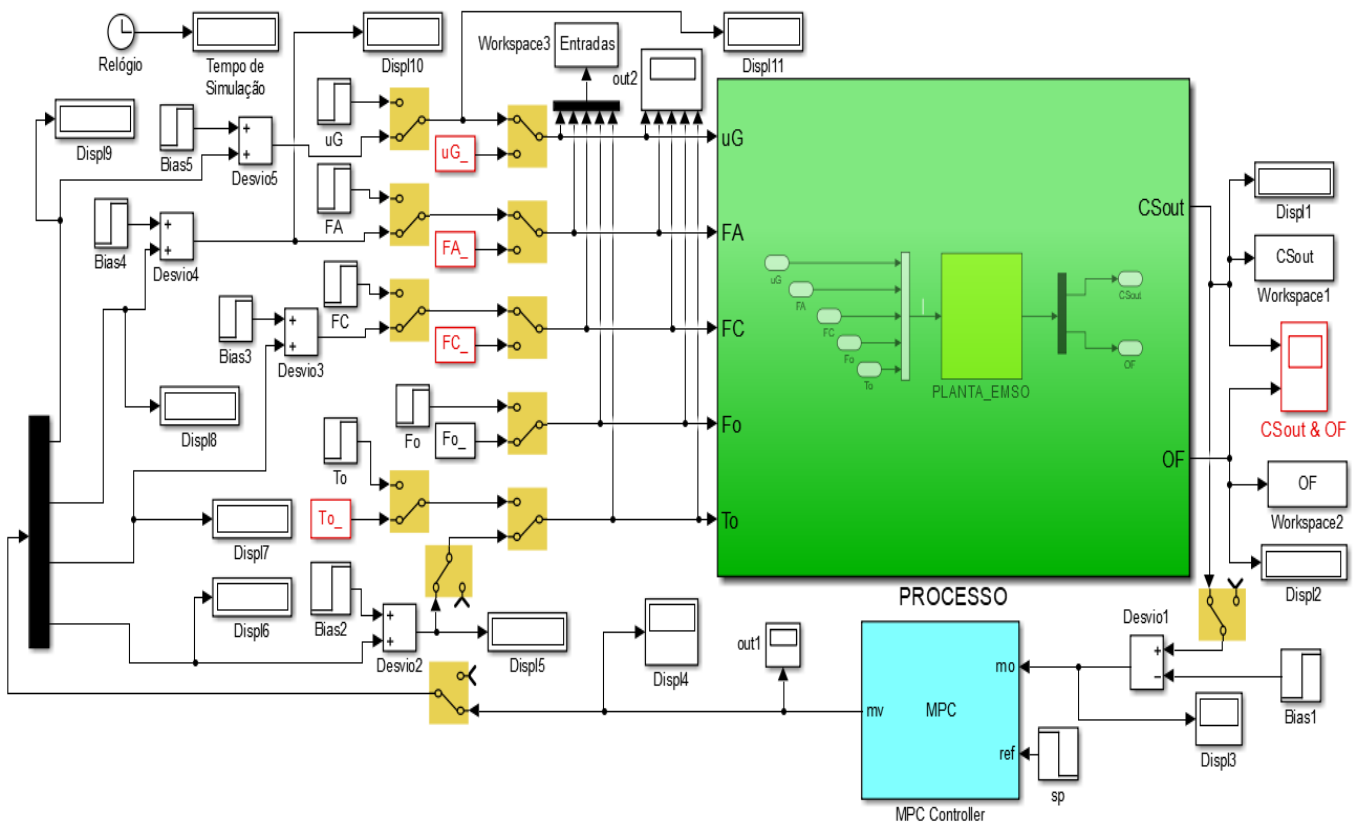


Figura 3.6: Diagrama esquemático da malha fechada da planta no EMSO acoplada ao *simulink* a partir da interface EMSO/Matlab.

A função objetivo do controlador segue a formulação apresentada na Equação 3.29, com a qual as saídas do MPC são calculadas, o que levam as

variáveis controladas seguirem o *setpoint* de forma otimizada. Em cada instante de amostragem, as saídas futuras do controlador são determinadas de forma que haja a minimização da função objetivo J (Equação 3.29), em que k é o instante de amostragem, P é o horizonte de predição, m é o horizonte de controle, γ_i é o peso do erro na variável controlada no tempo i , \hat{y}_i é a saída predita pelo modelo no instante de tempo i , y_{set_i} é o valor do *setpoint* no instante i , λ_j é o fator de supressão de movimento da saída de controle no instante de tempo j , $\Delta U_j = U_j - U_{j-1}$ é o valor da saída de controle no instante de tempo j . Restrições são impostas da seguinte forma: $\hat{y}_{min} \leq \hat{y} \leq \hat{y}_{max}$, $U_{min} \leq U \leq U_{max}$, $\Delta U_{min} \leq \Delta U \leq \Delta U_{max}$, além das restrições de igualdade impostas pelo modelo linear de predição.

$$J = \sum_{i=k+1}^{k+P} \gamma_i (\hat{y}_i - y_{set_i})^2 + \sum_{j=k}^{k+m-1} \lambda_j \Delta U_j^2 \quad (3.29)$$

Os pesos nas variáveis de entrada e na variável de saída, o tempo de amostragem, o horizonte de predição e o horizonte de controle são os parâmetros que serão sintonizados. Na Seção 4.5, detalhes das restrições impostas ao MPC e os valores dos parâmetros da sintonia podem ser apreciados. As possíveis perturbações na vazão de entrada do reator e/ou nas concentrações de compostos sulfurados nos óleos A, B de C podem ser habilitadas na estrutura estudada.

3.7 Ferramentas Computacionais utilizadas

Para efetuar os estudos propostos nesta tese, foram utilizados os recursos oferecidos pelo software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) como plataforma para modelagem, simulação e otimização do processo (SOARES, 2003; SOARES e SECCHI, 2003; SOARES, 2007).

As equações algébricas foram resolvidas, utilizando o *SUNDIALS algorithms (SUite of Nonlinear and Differential/ALgebraic equation Solvers)* (HINDMARSH *et al.*, 2005), e o problema de otimização foi resolvido com a

utilização do algoritmo IPOPT, os quais já fazem parte da estrutura do EMSO (SOARES, 2007; FURLAN *et al.*, 2010; MAGALHÃES, 2010; ALMEIDA NETO, 2011; CANABARRO, 2011; SILVA *et al.*, 2012).

As estratégias de controle preditivo (MPC) do processo foram implementadas com a utilização do MATLAB®/Simulink, por meio de uma interface EMSO-MATLAB abordada.

A máquina utilizada para a realização deste trabalho de tese foi um Notebook Dell Core i7 (I14-5447-A40, Inspiron 14 – 5000 series), placa de vídeo de 2GB, disco rígido de 1TB com 8GB SSD, memória de 16GB. As versões do EMSO e do Matlab foram, respectivamente, 0.10.6 e R2014a.

Desta forma, a metodologia abordada permitirá a simulação e análise do processo de hidrodessulfurização, com aplicações de estratégias de controle MPC e de otimização estacionária, buscando a produção de diesel dentro da especificação S10.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente é mostrada a etapa de avaliação do modelo matemático do processo de HDT de diesel, em que dados da literatura foram utilizados para validar o modelo matemático. Em seguida é mostrado um estudo de caso em que foram feitas análises de sensibilidades para verificar quais variáveis escolher para as etapas de controle e otimização, bem como definir restrições do processo. A outra etapa foi a avaliação da identificação do modelo, seguida da sintonia do modelo MPC. Aplicações do MPC são mostradas e discutidas na sequência. Por fim, o problema de otimização é avaliado e discutido.

Os modelos de desativação catalítica testados não influenciaram significativamente nas respostas, visto que a atividade sofre variações mais acentuadas em tempos operacionais maiores do processo de HDT em questão. Como as simulações realizadas ocorreram em tempos muito menores que aqueles em que a desativação se acentua, os efeitos não foram significativos para os tempos de simulações abordados nesta tese. Testes com valores de atividades catalíticas reduzidos buscando simular situações com tempos maiores de campanha foram realizados e também serão mostrados.

4.1 Avaliação do modelo matemático do processo de HDT de diesel

4.1.1 Análise de convergência da discretização do modelo

Os resultados dos testes da convergência das malhas de discretização estão mostrados na Figura 4.1. Foi analisado o refinamento da malha com relação com número de pontos de discretização (N) do comprimento do reator. Foram realizadas simulações com diferentes N , para verificar a convergência da resposta do modelo matemático. Quanto maior o N , maior o número de equações a serem resolvidas. Assim, percebe-se que, quando $N=110$ pontos, a resposta é satisfatória (obtida com uma tolerância de $1E-5$) de uma malha de

refinamento da resposta para a outra. Portanto, foram escolhidos 110 pontos para a discretização do modelo matemático do comprimento do TBR.

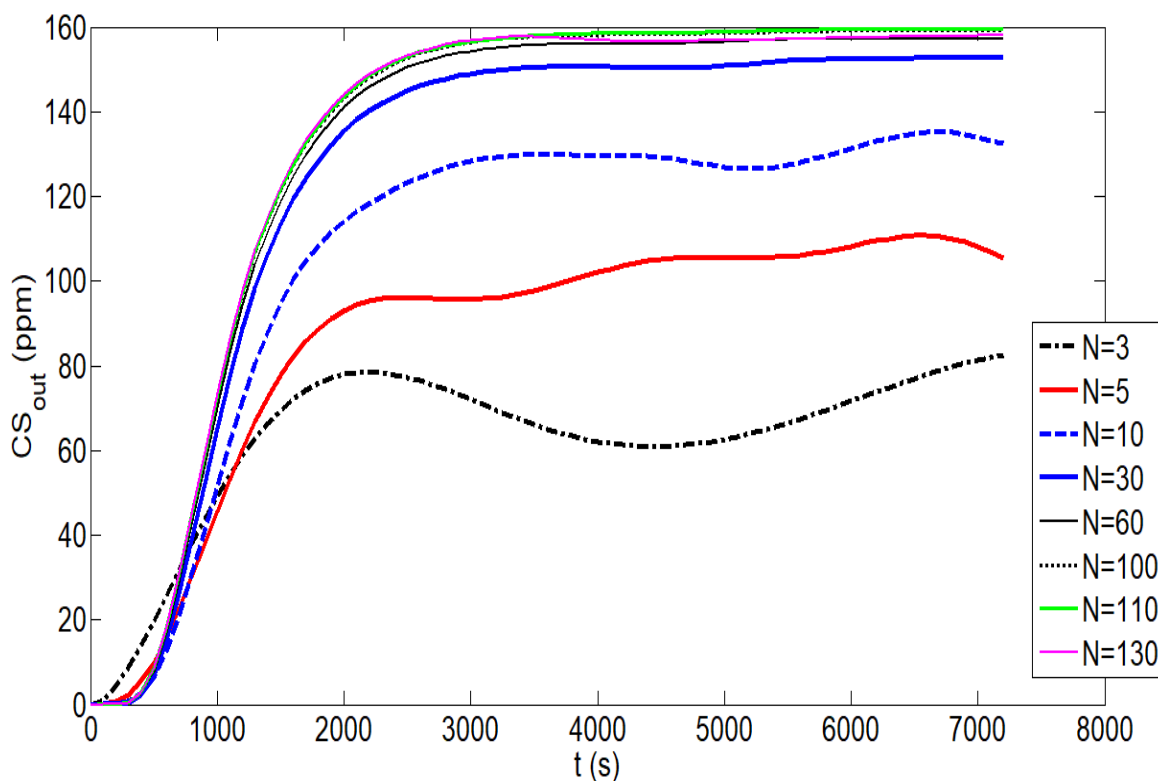


Figura 4.1: Avaliação das malhas de discretização do modelo, com N variando entre 3 e 130 pontos.

4.1.2 Validação do modelo

Neste trabalho, os dados operacionais do processo de hidrotreatamento em escala piloto foram extraídos dos trabalhos de Mederos e Ancheyta (2007) para validar o modelo matemático. Os autores consideraram um processo de HDT de diesel com uma única alimentação, com $u_G = 0,028$ cm/s, $u_L = 1,75 \times 10^{-2}$ cm/s, em que u_G e u_L são, respectivamente, as velocidades superficiais do líquido e do gás através do reator, a temperatura de alimentação foi de 653 K e pressão de operação do reator igual a 5,3 MPa. O modelo em estado estacionário validado pode ser visto no trabalho de Silva e Secchi (2018).

Na Tabela 4.1, é apresentada a análise de graus de liberdade do sistema, e também é mostrado o índice estrutural diferencial do sistema (índice

1). Como o índice estrutural é igual a 1, o algoritmo numérico proposto para a integração do sistema não apresenta problemas de índice durante a simulação, conforme discutido na Seção 3.4.

Tabela 4.1: Análise de graus de liberdade do sistema, realizada no EMSO.

Informações do sistema	Valor
Número de variáveis	4.988
Número de equações	4.975
Número de especificações	13
Graus de liberdade	0
Índice estrutural diferencial	1
Graus de liberdade dinâmicos	1.650
Número de condições iniciais	1.650

Os perfis de pressões parciais dos componentes gasosos, H_2 e H_2S , ao longo do reator, podem ser visualizados nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente. Pode ser observado que os resultados obtidos nas simulações são similares aos observados na literatura, indicando que o modelo implementado é representativo para as condições testadas do processo.

Mederos e Ancheyta (2007) discutiram sobre algumas condições operacionais do processo de HDT e mostraram que a operação em concorrente com a carga saturada de hidrogênio é a abordagem que melhor se ajusta aos dados experimentais. Os parâmetros do modelo disponibilizados por esses autores (ver Apêndice) foram utilizados para validar a modelagem abordada nesse trabalho de tese.

Os perfis de pressões parciais do H_2 e H_2S , bem como a evolução temporal da concentração de compostos orgânicos sulfurados na saída do TBR são mostrados nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente. Observa-se que os perfis obtidos nas simulações realizadas apresentam leve diferença daqueles obtidos por Mederos e Ancheyta (2007), que pode ser devido ao método numérico utilizado na integração, assim como devido à acurácia numérica dos resultados do modelo matemático do processo.

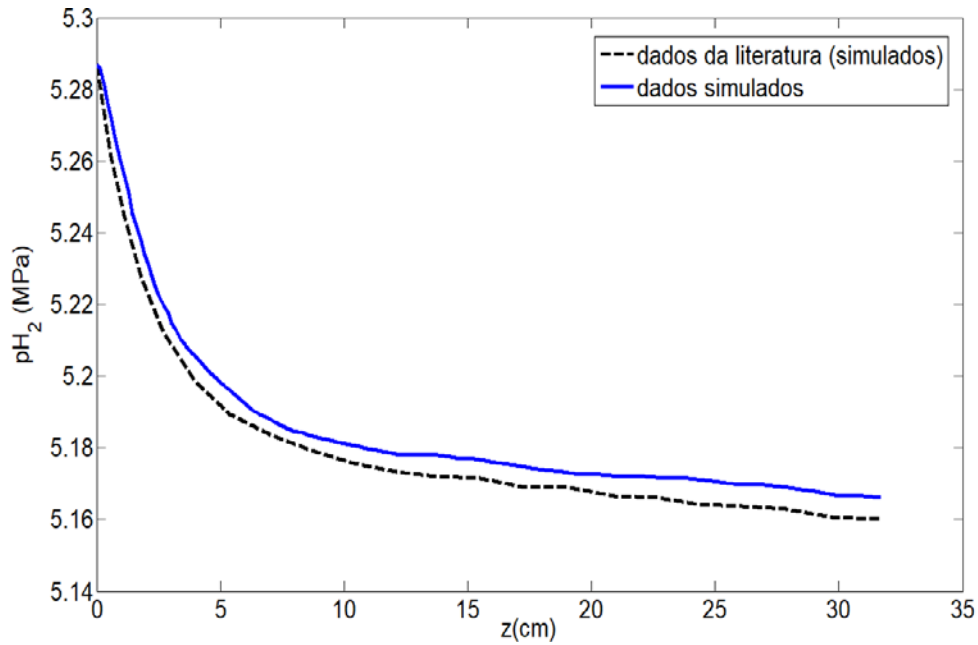


Figura 4.2: Perfis de pressões parciais do H_2 ao longo do reator: resultados das simulações (linha contínua) e de Mederos e Ancheyta (2007) (tracejada).

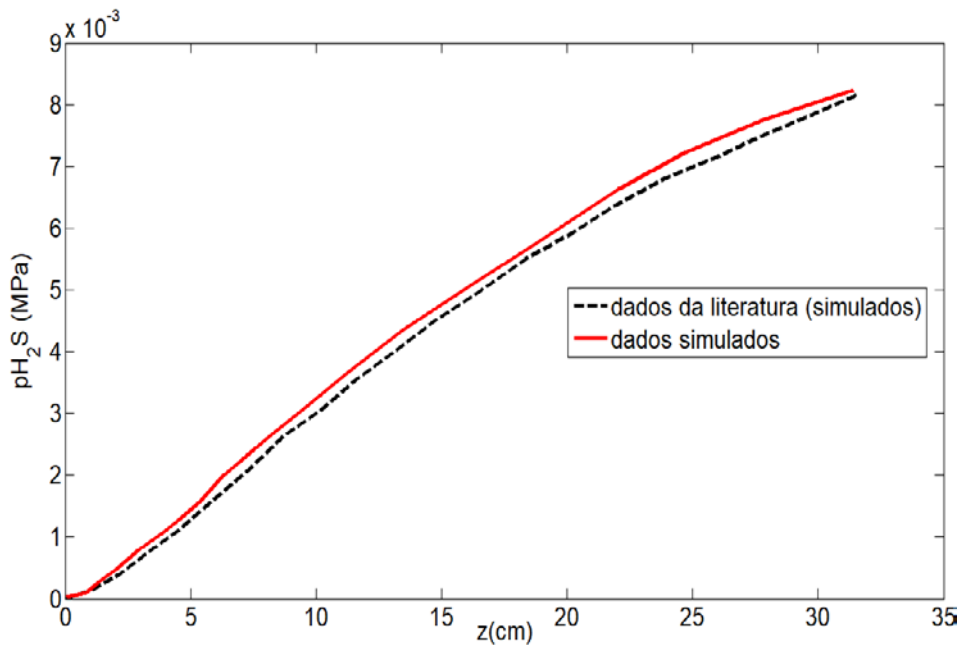


Figura 4.3: Perfis de pressões parciais do H_2S ao longo do reator: resultados das simulações (linha contínua) e de Mederos e Ancheyta (2007) (tracejada).

A Figura 4.5 mostra a dinâmica da concentração de enxofre na saída do reator. O estado estacionário é alcançado no tempo de 0,6 hora. A resposta seguiu a mesma tendência observada na literatura (a linha tracejada e o dado experimental são dos trabalhos de Mederos e Ancheyta, 2007). A linha contínua são os valores obtidos nas simulações do modelo.

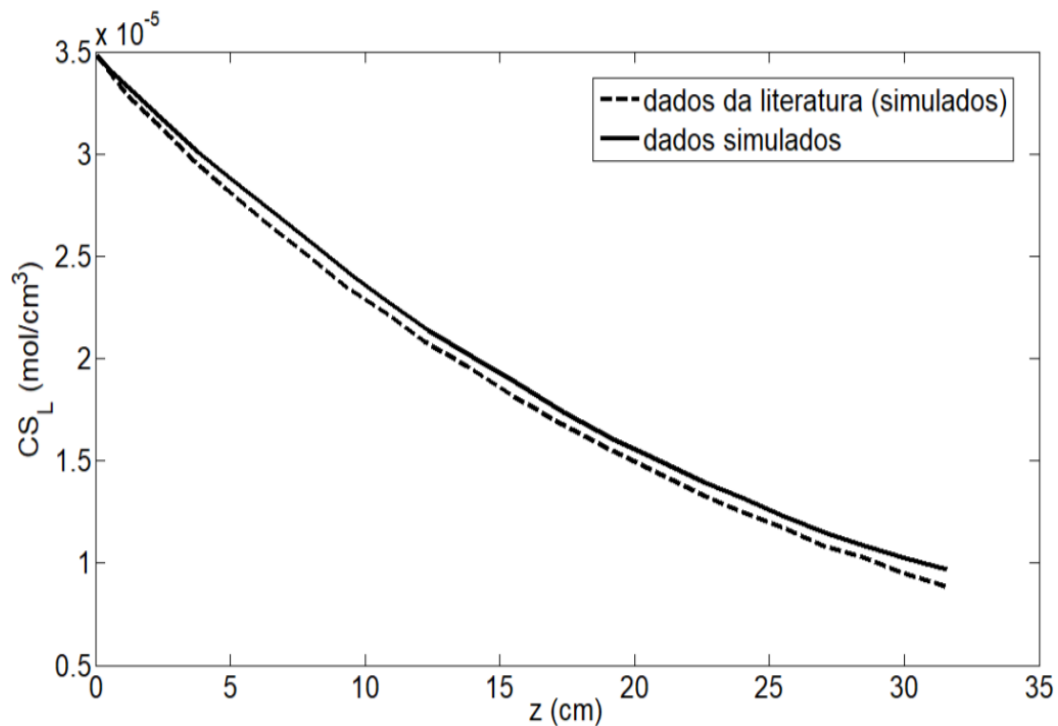


Figura 4.4: Perfil de concentração de enxofre na mistura líquida (CS_L) ao longo do reator: resultados obtidos nas simulações (linha contínua); dados obtidos da literatura (linha tracejada, MEDEROS e ANCHEYTA, 2007).

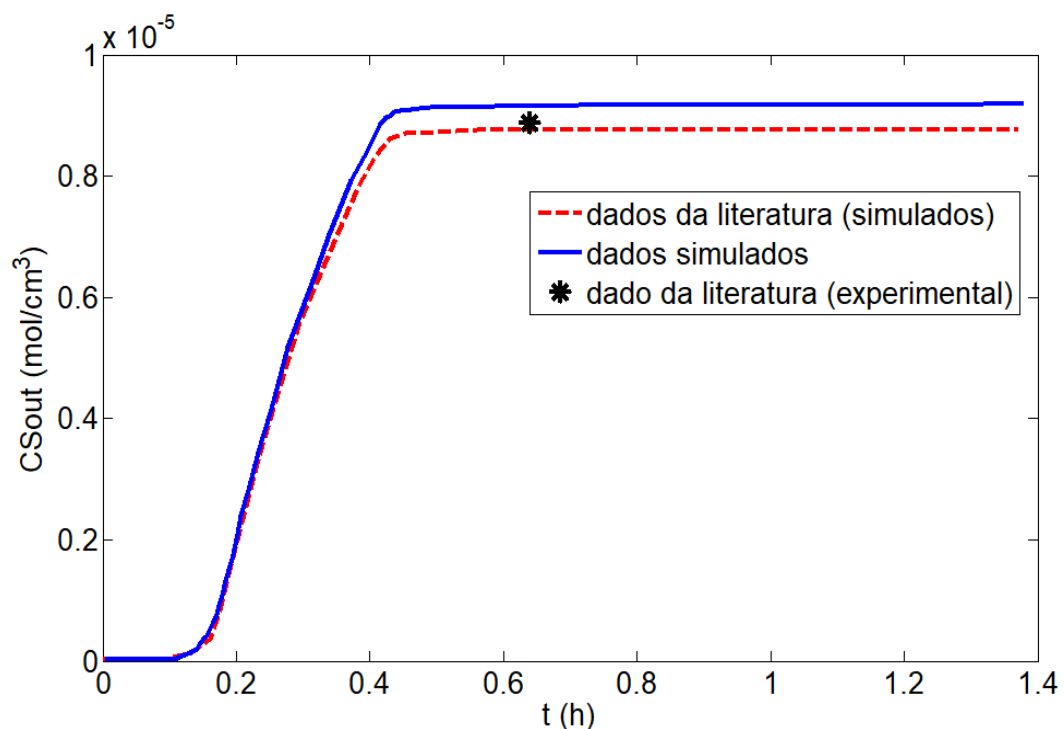


Figura 4.5: Evolução temporal da concentração de compostos sulfurados na mistura líquida (CS_{out}) na saída do TBR; simulação do modelo e literatura (MEDEROS e ANCHEYTA, 2007).

4.2 Desativação Catalítica

Os modelos de desativação catalítica testados não influenciaram significativamente nas respostas, visto que a atividade sofre variações mais acentuadas em tempos operacionais maiores do processo de HDT em questão. Como as simulações realizadas ocorreram em tempos muito menores que aqueles em que a desativação se acentua, os efeitos não foram significantes para os tempos de simulações abordados nesta tese.

A desativação catalítica foi abordada em termos de deposição de coque na superfície do catalisador. Assim, o efeito da desativação pode ser analisado com a observação da formação de coque na superfície do catalisador. A literatura relata que a completa desativação catalítica em processos de HDT é demorada, cerca de 2 a 5 anos (FURIMSKY e MASSOTH, 1999; PACHECO, 2008).

Yamamoto *et al.* (1988) e Krause (2011) indicaram que a cobertura completa dos poros do catalisador, devido à deposição de coque (carbono), ocorre quando o teor deste composto chega a valores em torno de 20% em termos de carbono. Na Figura 4.6, a atividade relativa está mostrada em função do percentual de carbono (coque) na superfície do catalisador. Percebe-se que quanto maior a quantidade de carbono, menor será a atividade catalítica (conseqüentemente, a desativação será maior).

Para esta análise, quando o percentual de carbono chegou próximo de 18% em massa, o catalisador atingiu valor de atividade muito baixa (abaixo de 10% de atividade), o que significa que é inviável manter o processo de HDT com níveis tão altos de desativação catalítica. Este resultado está de acordo com o observado na literatura (FURIMSKY e MASSOTH, 1999). O Modelo 1 (Equação 3.6) e o Modelo 2 (Equação 3.7) testados apresentaram desempenhos similares, como podem ser observado nas Figuras 4.6 e 4.7.

Simulações computacionais mostraram que as variações temporais na atividade catalítica, para os modelos testados, são bem pequenas dentro do tempo de verificado, Figura 4.6, (STANISLAUS *et al.*, 2010).

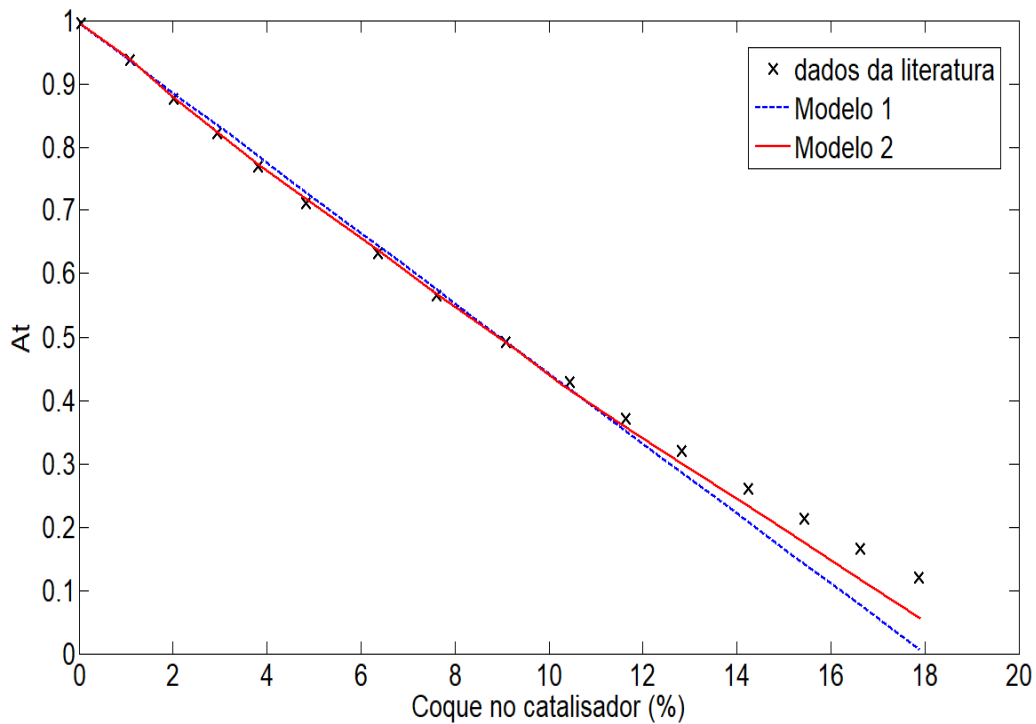


Figura 4.6: Atividade catalítica relativa (A_t) na entrada do reator vs. percentual de carbono (coque) no catalisador: comparação dos resultados obtidos nas simulações computacionais (Modelo 1 e Modelo 2) com os dados da literatura obtidos de Furimsky e Massoth (1999).

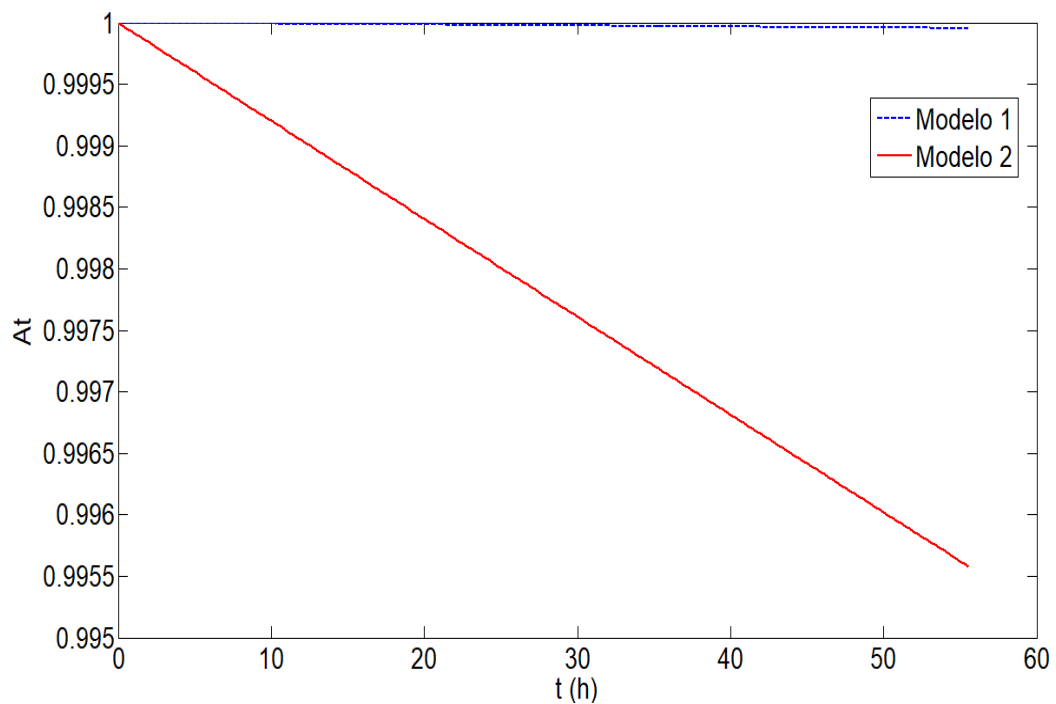


Figura 4.7: Variação temporal da atividade catalítica relativa (A_t) na entrada do reator, estimada com os modelos testados.

Buscando verificar possíveis tempos maiores de campanha, em termo de diminuição da atividade do catalisador, foram realizadas simulações com o Modelo 2 com esta finalidade. A Figura 4.8 mostra que a atividade chega a valores mínimos, chegando a valores abaixo de 30% a partir de 900 dias de operação, correspondendo a uma deposição de aproximadamente 13% de coque na superfície do catalisador, o que pode inviabilizar o processo.

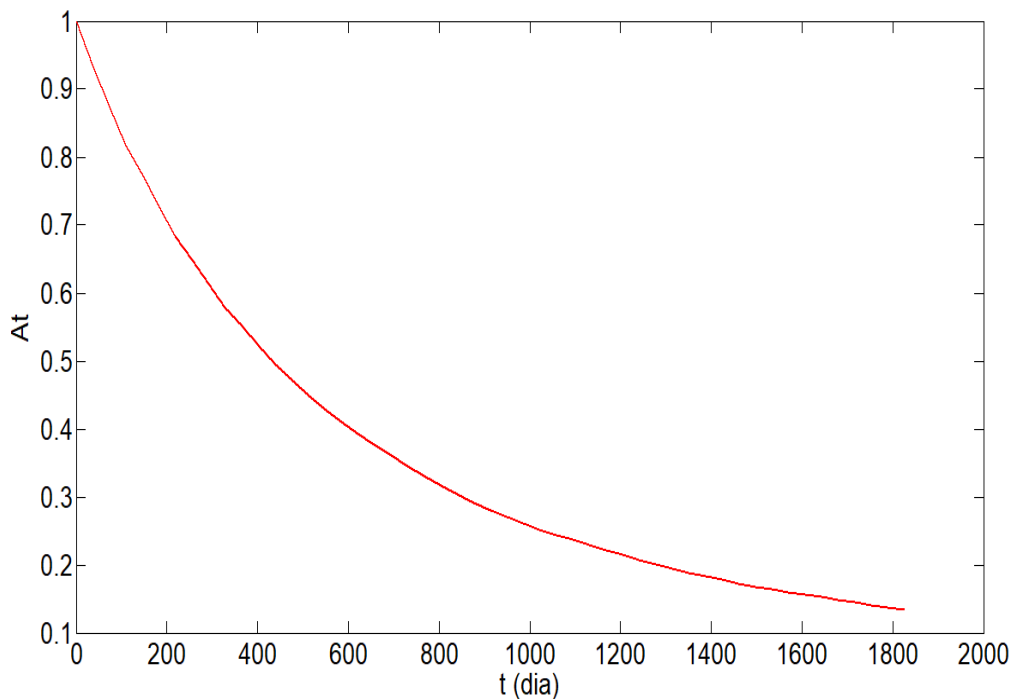


Figura 4.8: Variação temporal da atividade catalítica relativa (A_t) na entrada do reator, destacando maiores tempos de campanha.

4.3 Análise de sensibilidade

Análises de sensibilidades foram realizadas dentro das restrições do processo para compreender o comportamento da função objetivo (OF).

A Figura 4.9 mostra que os custos são reduzidos quando valores mais baixos da temperatura da carga são considerados, o que implica em menor fornecimento de energia para aquecer a mistura dos óleos A, B e C. O valor da função objetivo também diminui quando a velocidade do gás hidrogênio é reduzida, de modo que há um fluxo de gás menor que alimenta o sistema

(Figura 4.9b), assim a função objetivo diminui conforme T_o e u_G diminuem. Na Figura 4.9b, a vazão de alimentação do óleo A (F_A) foi mantida constante e a vazão de alimentação do óleo C (F_C) variou de 0,01 cm^3/s a 0,04 cm^3/s , a vazão de alimentação do óleo B (F_B) foi obtida a partir do balanço de massa. Observa-se que as variações feitas em F_C não causaram mudanças no valor da função objetivo para as condições operacionais testadas, não mostrando sensibilidade (para cada valor F_C , foram geradas superfícies que se sobrepõem). Na Figura 4.9a, para cada valor de T_o , os valores da função objetivo são constantes com as variações em F_A e F_C , uma vez que a estrutura da função objetivo faz com que F_B compense mudanças em F_A e F_C , gerando planos paralelos aos eixos de F_A e F_C . As maiores sensibilidades observadas foram para variações de u_G e T_o (Figura 4.9b).

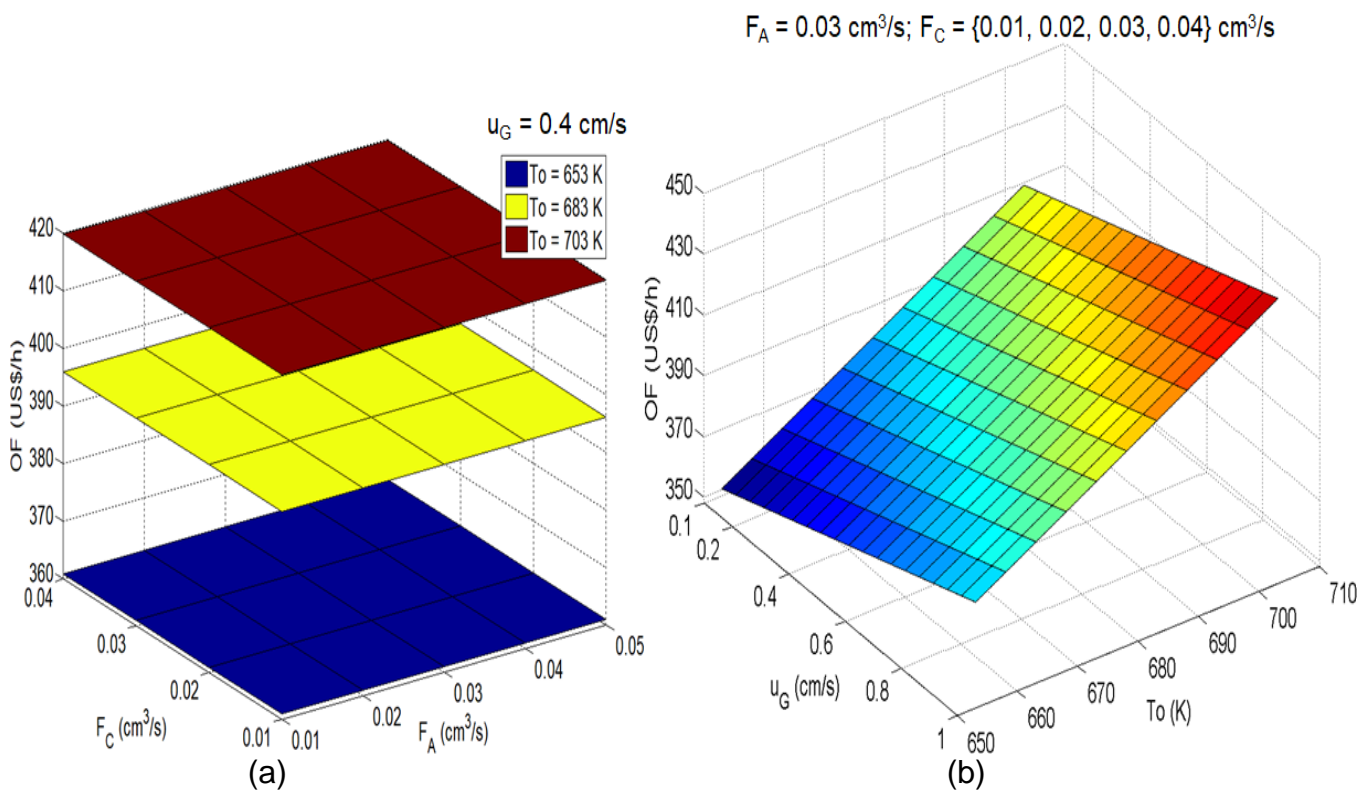


Figura 4.9: a) Função Objetivo (OF) em função das vazões dos óleos no misturador, com a velocidade do gás (u_G) igual a 0,4 cm/s e temperatura da carga (T_o) assumindo os valores de 653 K, 683 K e 703 K; b) OF em função de u_G e T_o , com a vazão do óleo A (F_A) mantida constante, e a vazão do óleo C (F_C) variando de 0,01 cm^3/s a 0,04 cm^3/s .

A Figura 4.10 mostra o comportamento da concentração de enxofre (CS_{out}) na saída do reator como função das vazões da alimentações dos óleos no misturador. Percebe-se que a manipulação da temperatura da carga (T_o) gera consideráveis variações em CS_{out} , assim a concentração de enxofre na saída do reator diminui com o aumento de temperatura da carga. Observa-se também que as vazões dos óleos que alimentam o sistema impactam nos valores de CS_{out} . Nestes casos, as maiores sensibilidades são observadas quando T_o é variada.

A concentração de enxofre de 10 ppm na saída do reator foi obtida entre $T_o = 702$ K e $T_o = 703$ K, considerando $u_G = 0,4$ cm/s (Figuras 4.10 e 4.11). Estas condições operacionais favorecem a taxa da reação de HDS. Na Figura 4.11, a concentração de enxofre na saída do reator é de cerca de 10 ppm, indicando que, desta forma, o produto especificado pode ser obtido.

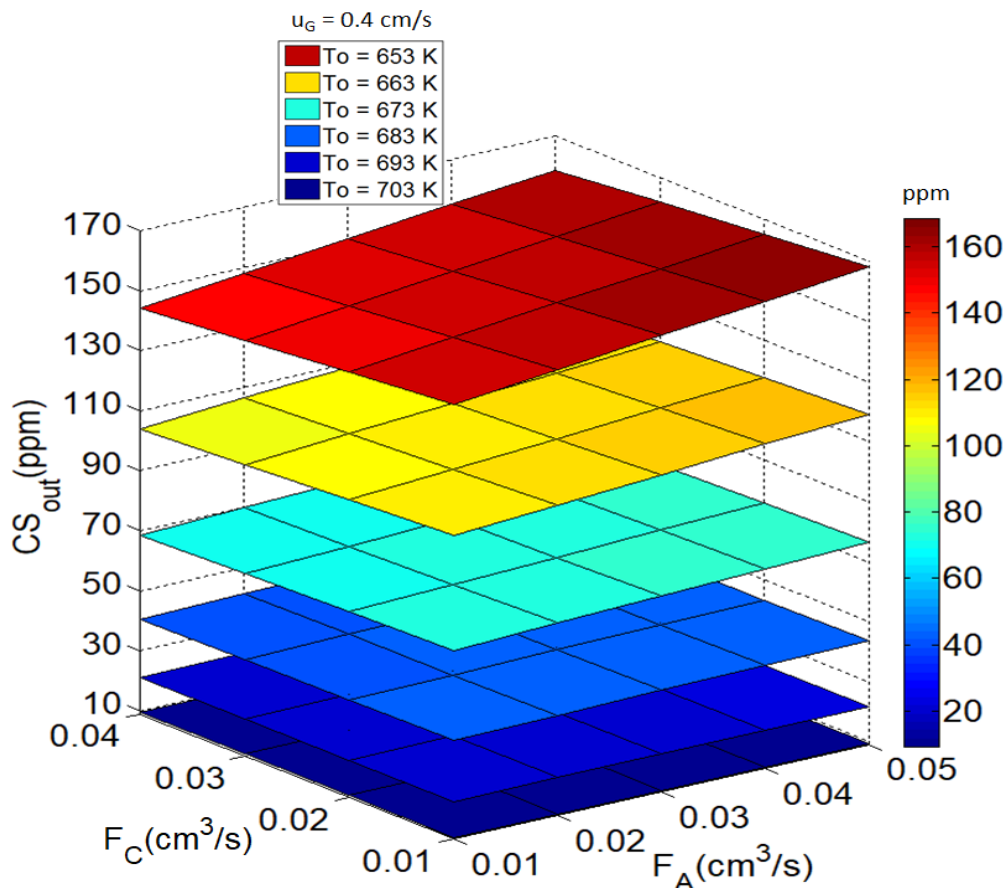


Figura 4.10: Concentração de compostos sulfurados na saída do reator (CS_{out}) em função das vazões de óleos na entrada do misturador, com a velocidade da superfície do gás (u_G) igual a 0,4 cm/s e a temperatura da carga (T_o) variando de 653 K a 703 K.

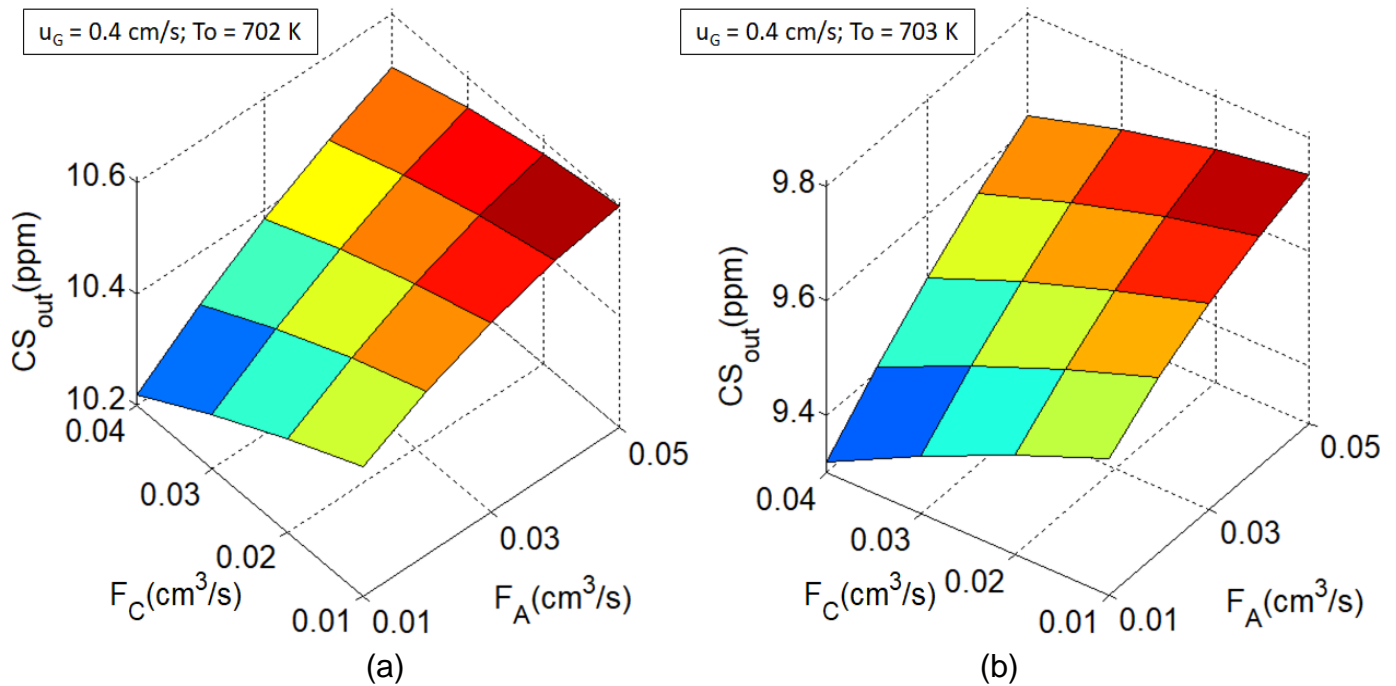


Figura 4.11: Concentração de compostos sulfurados na saída do reator (CS_{out}) em função das vazões de óleos no misturador, com: a) $u_G = 0,4$ cm/s e $T_o = 702$ K; b) $u_G = 0,4$ cm/s e $T_o = 703$ K.

A Figura 4.12 mostra o comportamento da concentração de enxofre na saída do reator, com a variação de u_G e de T_o . A vazão do óleo A (F_A) foi mantida constante a $0,03$ cm^3/s , a vazão do óleo C (F_C) variou entre $0,01$ cm^3/s e $0,04$ cm^3/s , a vazão do óleo B (F_B) foi calculada a partir do balanço de massa, de forma que a vazão de alimentação do reator foi mantida constante (conforme discutido na Seção 3.1).

A Figura 4.12 também mostra que, entre as temperaturas de 650 K e 680 K, a sensibilidade é maior para a variação de u_G . A partir de 680 K, a resposta é mais sensível à variação da temperatura T_o . As condições para a obtenção do produto com concentrações em torno de 10 ppm de enxofre são observadas a partir da temperatura de 700 K e a velocidade do gás entre $0,1$ cm/s e $0,5$ cm/s.

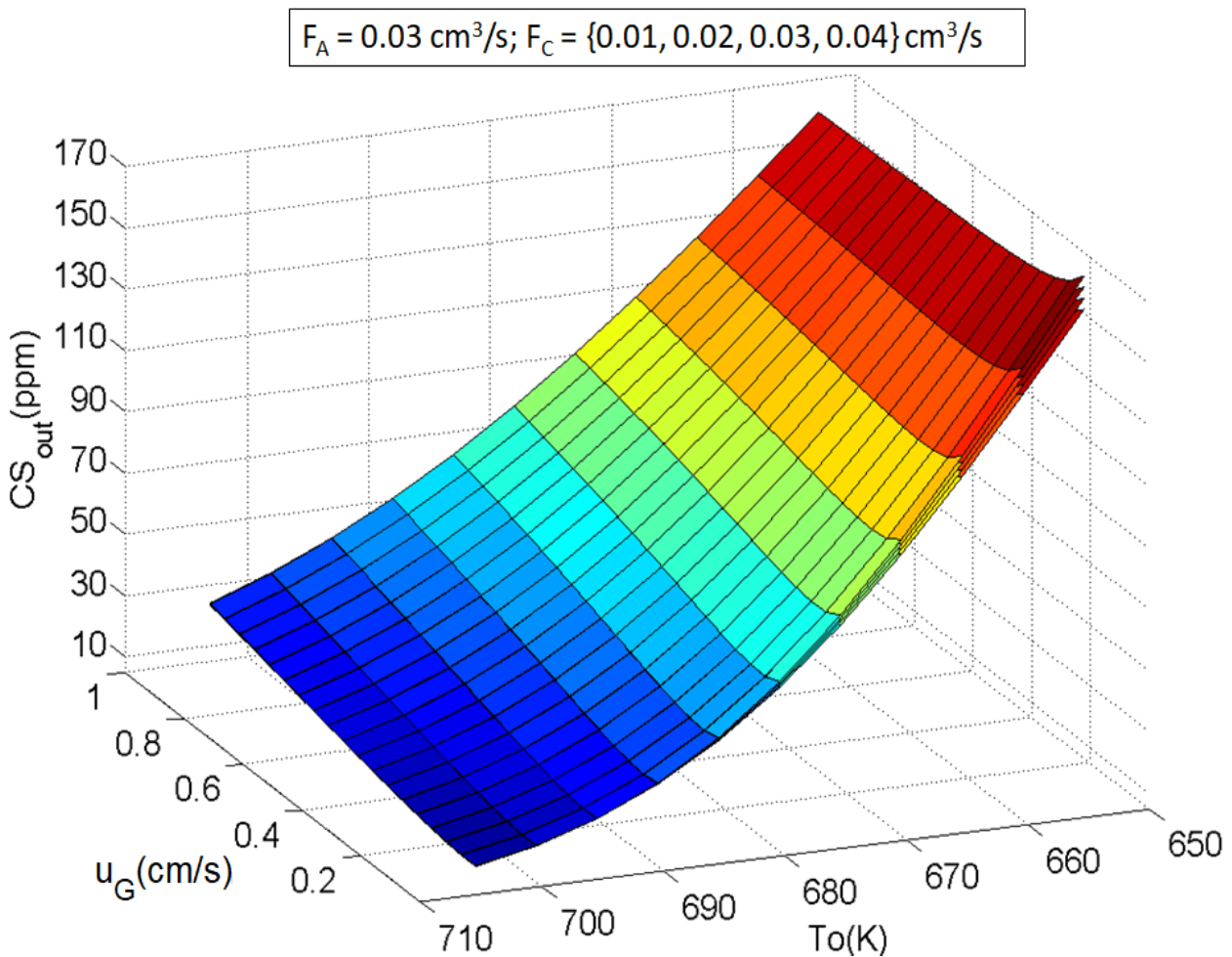


Figura 4.12: Concentração de compostos sulfurados em função da velocidade do gás (u_G) e da temperatura de entrada (T_o) do reator, com a vazão do óleo A (F_A) mantida constante igual a $0,03 \text{ cm}^3/\text{s}$, e a vazão do óleo C (F_C) variando entre $0,01 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $0,04 \text{ cm}^3/\text{s}$, em que a vazão do óleo B foi obtida a partir do balanço de massa.

A Figura 4.13 mostra que a resposta (CS_{out}) do modelo mostrou-se consideravelmente sensível à vazão de óleo na entrada do reator (F_o), a carga, e que, em conjunto com a temperatura (T_o), levam os valores da concentração de compostos sulfurados para valores que atendem à especificação do produto (10 ppm de enxofre). Neste caso, observa-se a sensibilidade de CS_{out} quanto à variação de F_o , T_o e u_G . Entre as temperaturas de 650 K e 680 K, a sensibilidade é acentuada à variação de F_o . A partir de 680 K, a resposta é tão sensível à variação de F_o quanto à variação de T_o . A região de obtenção de

valores de concentrações iguais ou menores que 10 ppm de enxofre pode ser observada a partir da temperatura de 680 K e valores de F_o de, no máximo, $0,15 \text{ cm}^3/\text{s}$. As superfícies sobrepostas, observadas na Figura 4.13, são para cada valor de u_G entre $0,1 \text{ cm/s}$ e $1,0 \text{ cm/s}$. Neste intervalo de u_G , as superfícies superiores são para os valores maiores de u_G , mostrando uma sensibilidade relativamente pequena quando comparadas às sensibilidades observadas em relação à F_o e T_o .

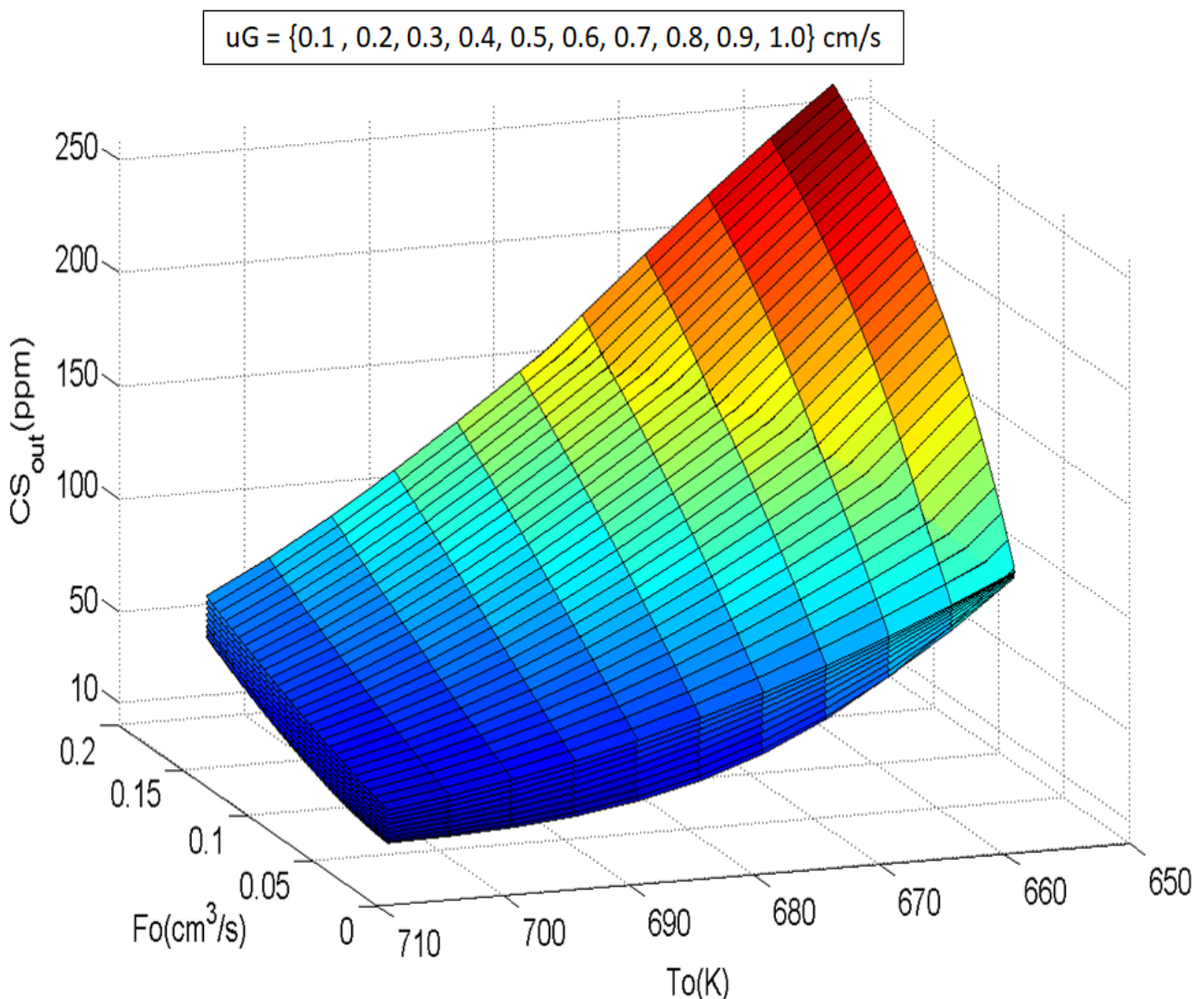


Figura 4.13: Variação da concentração de enxofre (CS_{out}) na saída do reator com a vazão de diesel na entrada do reator (F_o) e temperatura da carga (T_o), variando u_G entre $0,1 \text{ cm/s}$ e $1,0 \text{ cm/s}$.

4.4 Identificação das Funções de Transferência

A partir das análises de sensibilidades discutidas na seção anterior, foi feita a identificação das funções de transferência do processo, seguindo a estratégia discutida na Seção 3.6.

Testes em malha aberta (ver Figura 3.4) foram realizados para obter dados de entrada e de saída da planta, os quais serviram para gerar os modelos identificados. Foram feitas perturbações de $\pm 10\%$ nos valores da velocidade do gás (u_G) na entrada do reator, observando os valores da concentração de compostos orgânicos sulfurados (CS_{out}) na saída do TBR. Este procedimento foi repetido para as outras três variáveis de entrada.

Desta forma, a estrutura 4x1 foi construída em termos de variáveis desvios, a partir dos dados de referência, obtidos com a resolução do modelo, com $u_G = 2,8 \times 10^{-1}$ cm/s, $F_A = 3,0 \times 10^{-2}$ cm³/s, $F_C = 2,0 \times 10^{-2}$ cm³/s, $T_o = 653$ K e $CS_{out} = 160$ ppm (em estado estacionário). Os dados foram levados ao *System Identification Toolbox* para gerar a função de transferência **G** (Equação 4.1), em que g_{11} relaciona u_G com CS_{out} , g_{21} relaciona F_A com CS_{out} , g_{31} relaciona F_C com CS_{out} e g_{41} relaciona T_o com CS_{out} . A unidade de tempo considerada foi em segundos, e as unidades de u_G , F_A e F_C foram as mesmas observadas nos valores de referência.

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} g_{11} \\ g_{21} \\ g_{31} \\ g_{41} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

As funções de transferência identificadas obtidas com esse procedimento podem ser apreciadas nas Equações 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. Uma análise criteriosa as funções e a qualidade do ajuste pode ser visto na Tabela 4.2 e 4.3, bem como pode-se verificar uma análise das funções na Figura 4.14.

$$g_{11} = \frac{-2.463 \times 10^{-5} s^2 - 4.927 \times 10^{-5} s - 5.565 \times 10^{-9}}{s^3 + 1.551 \times 10^{-3} s^2 + 1.93 \times 10^{-6} s + 9.089 \times 10^{-11}} \quad (4.2)$$

$$g_{21} = \frac{9.993 \times 10^{-5} s^2 - 8.323 \times 10^{-8} s + 4.603 \times 10^{-11}}{s^4 + 1.354 \times 10^{-3} s^3 + 1.188 \times 10^{-6} s^2 + 5.831 \times 10^{-10} s + 1.183 \times 10^{-13}} \quad (4.3)$$

$$g_{31} = \frac{1.485 \times 10^{-5} s - 1.079 \times 10^{-8}}{s^3 + 5.824 \times 10^{-4} s^2 + 2.163 \times 10^{-7} s + 3.581 \times 10^{-11}} \quad (4.4)$$

$$g_{41} = \frac{-2.662 \times 10^{-3} s^2 + 6.474 \times 10^{-6} s - 7.571 \times 10^{-9}}{s^3 + 2.029 \times 10^{-3} s^2 + 3.034 \times 10^{-6} s + 1.48 \times 10^{-9}} \quad (4.5)$$

Uma análise das respostas observadas no Apêndice mostra que as características são típicas de sistemas de primeira ou segunda ordem com tempo morto, contudo nota-se que os modelos identificados não previram a presença de tempo morto, introduzindo respostas inversas em seu lugar, o que poderia melhorar o desempenho do MPC.

A Tabela 4.2, apresenta valores dos polos e dos zeros das funções de transferência identificadas. Percebe-se que todas as funções de transferência são estáveis (todos os polos com parte real negativa). A função g_{11} possui uma oscilação de baixa frequência devido à presença de um par complexo com parte imaginária de pequena amplitude. Nesta mesma função, tem-se que os dois zeros são negativos antecipando a resposta ao degrau, mas que não foi de magnitude suficiente para levar a um *overshooting*. As funções g_{21} , g_{31} e g_{41} também possuem polos imaginários, que levaram a respostas oscilatórias em torno do valor final e possuem zeros positivos, acarretando em respostas inversas no início da perturbação degrau. Estas respostas inversas não estão presentes nos dados de planta (ver Apêndice), mas foram geradas para compensar a presença do tempo morto.

Tabela 4.2: Polos e zeros das funções de transferência identificadas.

Função de transferência	Polos	Zeros
g_{11}	$-7,51 \times 10^{-4} + 1,1 \times 10^{-3}i$	-2,00
	$-7,51 \times 10^{-4} - 1,1 \times 10^{-3}i$	$-1,13 \times 10^{-4}$
	$-4,90 \times 10^{-5}$	
g_{21}	$-2,43 \times 10^{-4} + 7,02 \times 10^{-4}i$	$4,12 \times 10^{-4} + 5,359 \times 10^{-4}i$
	$-2,43 \times 10^{-4} - 7,02 \times 10^{-4}i$	$4,13 \times 10^{-4} - 5,359 \times 10^{-4}i$
	$-4,34 \times 10^{-4} + 1,62 \times 10^{-4}i$	
	$-4,34 \times 10^{-4} - 1,62 \times 10^{-4}i$	
g_{31}	$-1,55 \times 10^{-4} + 3,28 \times 10^{-4}i$	
	$-1,55 \times 10^{-4} - 3,28 \times 10^{-4}i$	$7,27 \times 10^{-4}$
	$-2,72 \times 10^{-4}$	
g_{41}	$-6,62 \times 10^{-4} + 1,29 \times 10^{-3}i$	$1,22 \times 10^{-3} + 1,17 \times 10^{-3}i$
	$-6,62 \times 10^{-4} - 1,29 \times 10^{-3}i$	$1,22 \times 10^{-3} - 1,17 \times 10^{-3}i$
	$-7,04 \times 10^{-4}$	

A avaliação de alguns parâmetros dos modelos identificados é necessária para atestar a qualidade dos ajustes. Um R^2 maior que 75% significa que 50% do desvio padrão da variável dependente são explicados pelo modelo, o que é um bom resultado para fins de controle. O valor FPE (*Final Prediction Error*) estima o erro de ajuste do modelo ao prever novas saídas. Para medir os erros quadrados médios ou desvios, o valor MSE (*Mean Squared normalized Error*) é calculado, o que dá a diferença entre o estimador e o que é estimado, correspondente ao valor da perda quadrática. O MSE é sempre não-negativo e indica a qualidade da estimativa. Os valores de MSE próximos ao erro de medição indicam um bom ajuste do modelo aos dados da planta.

A Tabela 4.3 mostra que todos os R^2 foram maiores que 75%, e que os FPE e MSE foram todos relativamente pequenos, indicando bons ajustes dos modelos identificados aos dados da planta. Outros detalhes desta etapa de identificação podem ser encontrados no Apêndice, em que os comportamentos e a dinâmica de cada etapa são mostrados por meio de gráficos.

Tabela 4.3: Análise da identificação das funções de transferência, a partir da velocidade do gás (g_{11}), das vazões dos óleos A e C (g_{21} e g_{31}), e da temperatura de entrada do reator (g_{41}).

Critério	Funções de Transferência			
	g_{11}	g_{21}	g_{31}	g_{41}
R^2	77,24%	87,12%	82,42%	85,73%
FPE	$3,5770 \times 10^{-09}$	0,01058	0,005559	1,355
MSE	0,3501	0,01018	0,005099	1,355

As funções de transferência identificadas foram testadas e analisadas para verificar suas consistências com a natureza do sistema. Respostas ao degrau unitário são mostradas na Figura 4.14, em que pode ser observado que os ganhos estacionários das funções de transferência são $K_{11} = -60$, $K_{21} = 400$, $K_{31} = -300$ e $K_{41} = -5$.

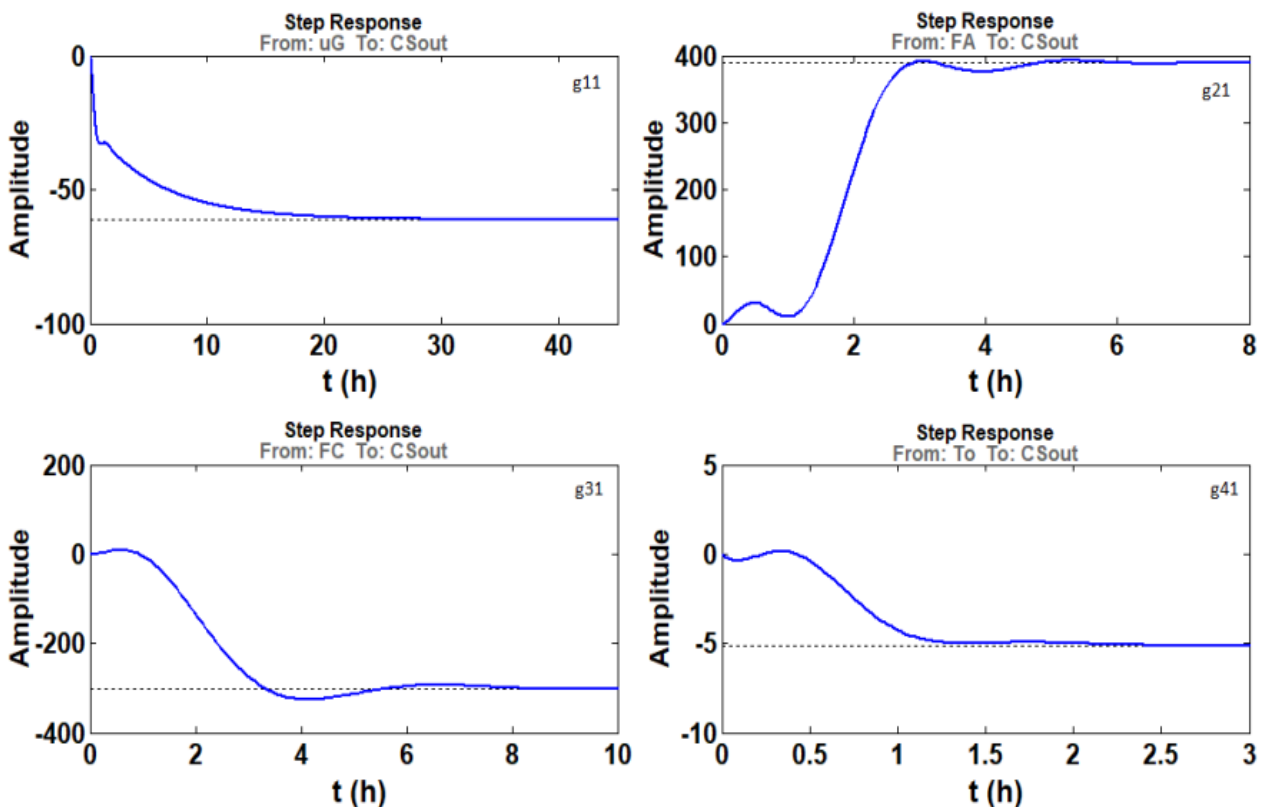


Figura 4.14: Resposta ao degrau unitário das funções de transferência identificadas do processo.

4.5 Sintonia do MPC

O MPC foi gerado a partir das quatro funções de transferência identificadas, e foi implementado no *Simulink*/Matlab, com a planta do processo no simulador EMSO. Utilizando a estrutura já discutida e apresentada na Figura 3.6 (que mostra a malha fechada da planta virtual no EMSO acoplada ao *Simulink*), foi realizada a sintonia do controlador, baseada no método de tentativas e análise das respostas, pois ainda há escassez de metodologias robustas generalizadas difundidas que poderiam ser utilizadas na sintonia de controladores preditivos de forma geral, aplicando-se, muitas vezes, a problemas específicos (GARRIGA e SOROUGH, 2010; OLESEN, 2012; SANTOS e SOTOMAYOR, 2012; NERY JUNIOR, 2015).

A sintonia do MPC foi realizada em termos de variáveis desvios nas manipuladas (u_G , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}), a partir dos dados de referência $u_G = 2,8 \times 10^{-1}$ cm/s, $F_A = 3,0 \times 10^{-2}$ cm³/s, $F_C = 2,0 \times 10^{-2}$ cm³/s, $T_o = 653$ K e $CS_{out} = 160$ ppm (em estado estacionário). Detalhes do projeto do controlador MPC podem ser vistos na Tabela 4.4, em que os limites impostos nas variáveis manipuladas estão explicitados. Os limites na variável controlada, bem como na variação das manipuladas foram deixados livres (valores *default* do MPC toolbox).

Tabela 4.4: Limites nas variáveis manipuladas.

Variável	Mínimo	Máximo
u_G (cm/s)	$1,4 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-1}$
F_A (cm ³ /s)	1×10^{-2}	4×10^{-2}
F_C (cm ³ /s)	1×10^{-2}	4×10^{-2}
T_o (K)	643	706

Detalhes dessa etapa de sintonia do controlador são mostrados nas Figuras 4.15 a 4.19, nas quais alguns resultados podem ser discutidos. Na

abordagem do MPC, foram considerados o tempo de amostragem (t_s), o horizonte de predição (P), o horizonte de controle (m), e os pesos nas variáveis manipuladas (w_m) e na variável controlada (w_c).

Na Figura 4.15, as ações nas variáveis manipuladas levaram a resposta a seguir um aumento do *setpoint* em 10 ppm, com horizonte de predição igual a 10, horizonte de controle igual a 2 e tempo de amostragem igual a 8 minutos. Os pesos nas variáveis manipuladas foram iguais a zero para todas estas variáveis, e o peso da variável controlada foi igual a 1.

Na Figura 4.16, os horizontes foram mudados para $P = 28$ e $m = 10$. Os pesos nas variáveis manipuladas e controlada, e no tempo de amostragem, foram mantidos iguais aos observados na Figura 4.15. O MPC fez com que a resposta seguisse o aumento de *setpoint* de 10 ppm. Contudo, foram observadas oscilações nas variáveis manipuladas e na controlada.

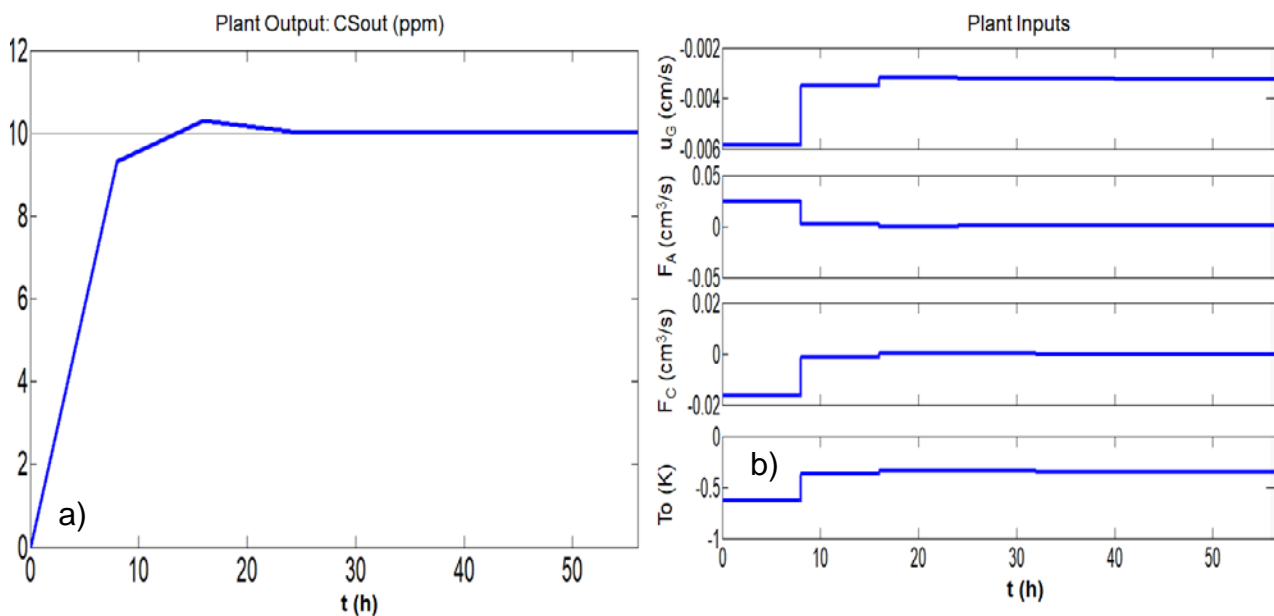


Figura 4.15: Sintonia do controlador MPC, em termos de variáveis desvios nas manipuladas (u_G , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}). Aumento no *setpoint* em 10 ppm, $t_s = 8$ min, $P = 10$, $m = 2$, $w_m = [0, 0, 0, 0]$, $w_c = 1$. a) Variável controlada, b) Variáveis manipuladas.

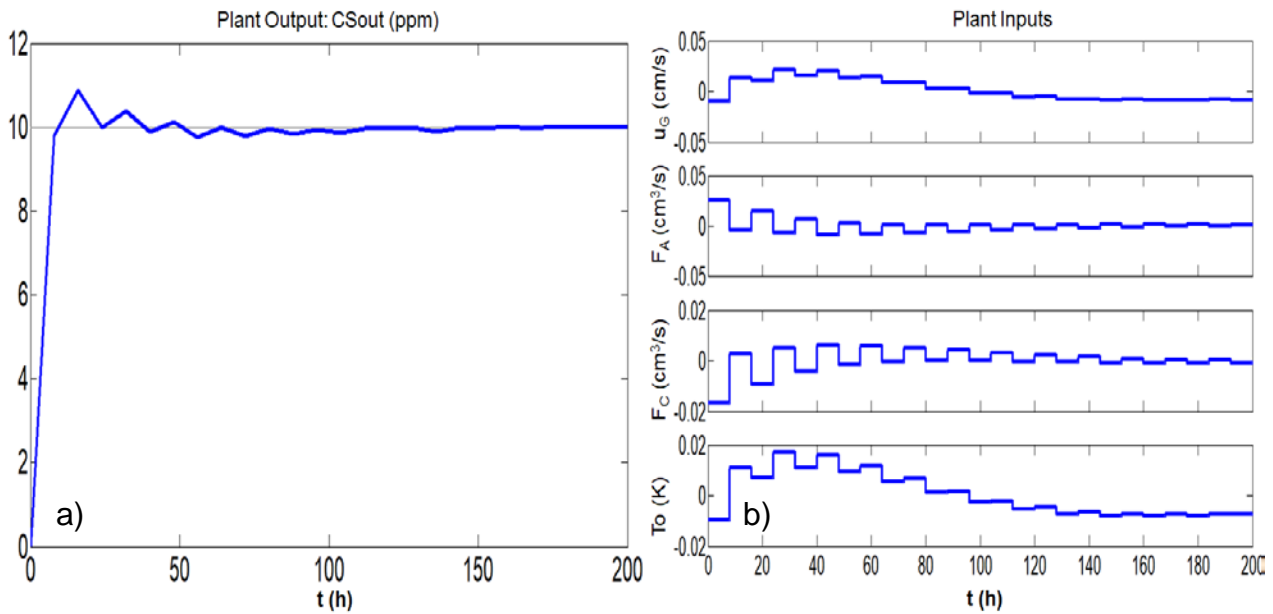


Figura 4.16: Sintonia do controlador MPC, em termos de variáveis desvios nas manipuladas (u_G , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}). Aumento no *setpoint* em 10 ppm, $t_s = 8$ min, $P = 28$, $m = 10$, $w_m = [0, 0, 0, 0]$, $w_c = 1$. a) Variável controlada, b) Variáveis manipuladas.

Na Figura 4.17, os parâmetros P , m , t_s e w_m foram mantidos iguais aos observados na Figura 4.16. O w_c foi mudado para 1×10^{-4} . Observou-se que as ações nas variáveis controladas levou a resposta a seguir facilmente o aumento no *setpoint* em 10 ppm. A diminuição no valor de w_c melhorou a resposta, indicando um bom desempenho do MPC, que diminuiu as oscilações.

Na Figura 4.18, p , m , t_s e w_c foram mantidos iguais aos mostrados na Figura 4.17. Os pesos nas variáveis manipuladas foram mudados para 1 para todas as variáveis. Observou-se que as variações em w_m melhoraram o desempenho do controlador, suavizando os perfis das respostas, assim como a diminuição em w_c (como observado na Fig. 4.17). A Figura 4.19 mostra que as ações nas manipuladas levaram a resposta a seguir a diminuição do *setpoint* em 150 ppm (de 160 para 10 ppm). Observa-se que houve um bom desempenho do controlador. Os pesos nas variáveis manipuladas foram mudados para 0 para todas as variáveis, e o w_c foi mudado para 0,2. Estas mudanças foram feitas para que o controlador conseguisse fazer com que a resposta seguisse o *setpoint*, visto que este foi mudado consideravelmente quando comparado com aqueles mostrados na Figura 4.18.

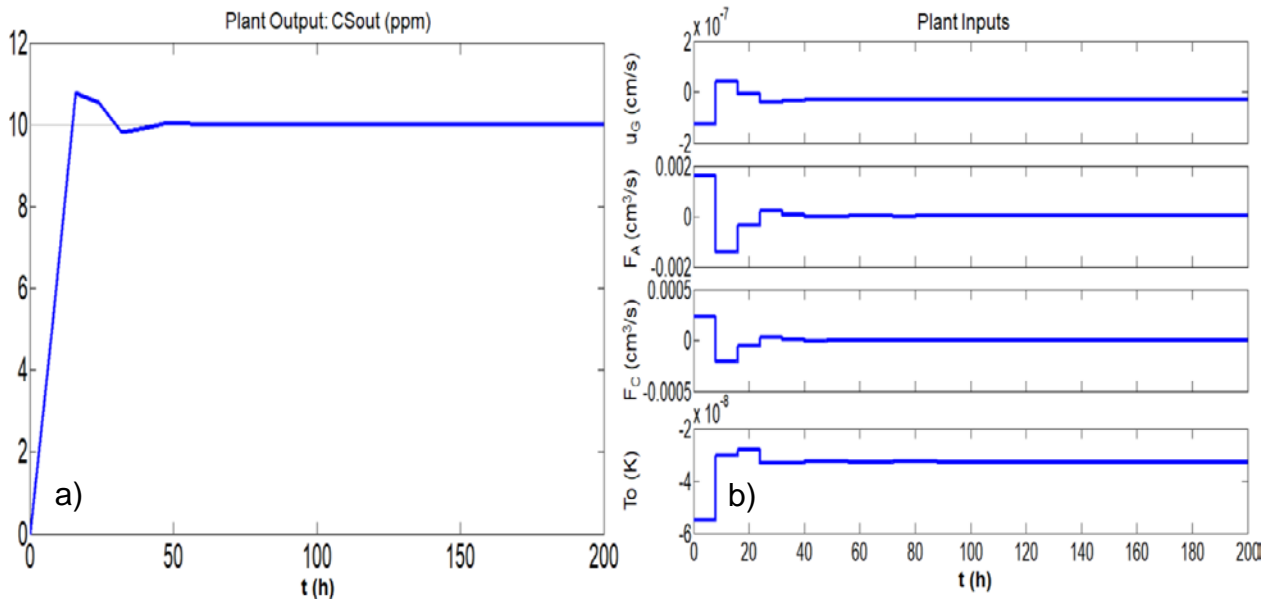


Figura 4.17: Sintonia do controlador MPC, em termos de variáveis desvios nas manipuladas (u_G , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}). Aumento no *setpoint* em 10 ppm, $t_s = 8$ min, $P = 28$, $m = 10$, $w_m = [0, 0, 0, 0]$, $w_c = 1 \times 10^{-4}$. a) Variável controlada, b) Variáveis manipuladas.

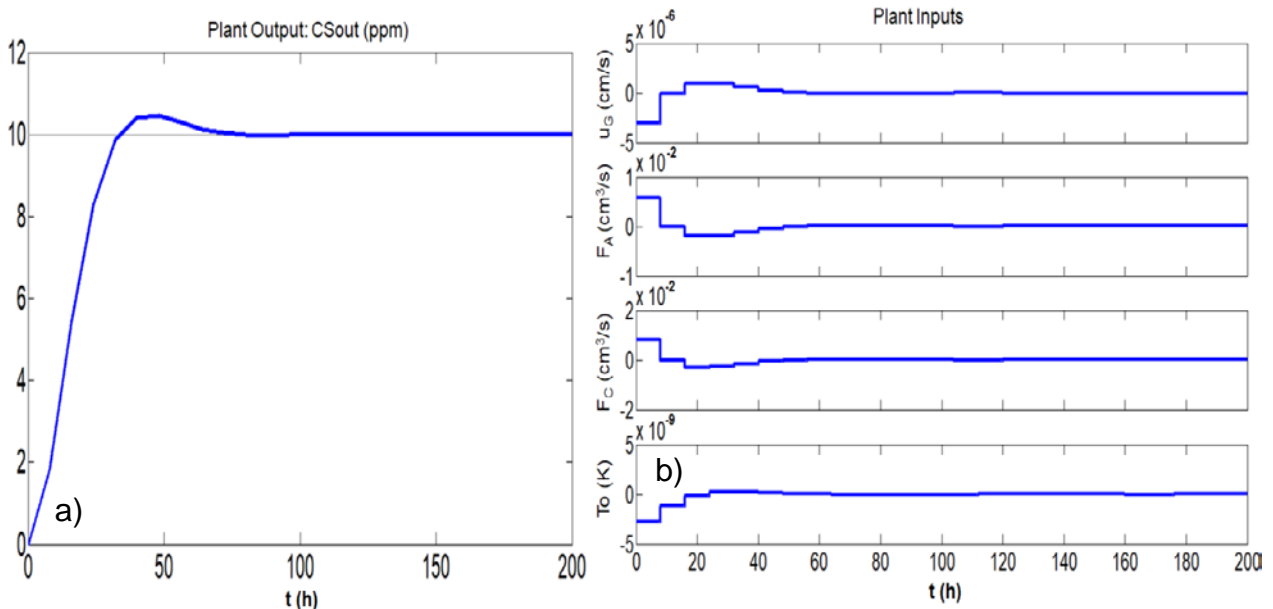


Figura 4.18: Sintonia do controlador MPC, em termos de variáveis desvios nas manipuladas (u_G , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}). Aumento no *setpoint* em 10 ppm, $t_s = 8$ min, $P = 28$, $m = 10$, $w_m = [1, 1, 1, 1]$, $w_c = 1 \times 10^{-4}$. a) Variável controlada, b) Variáveis manipuladas.

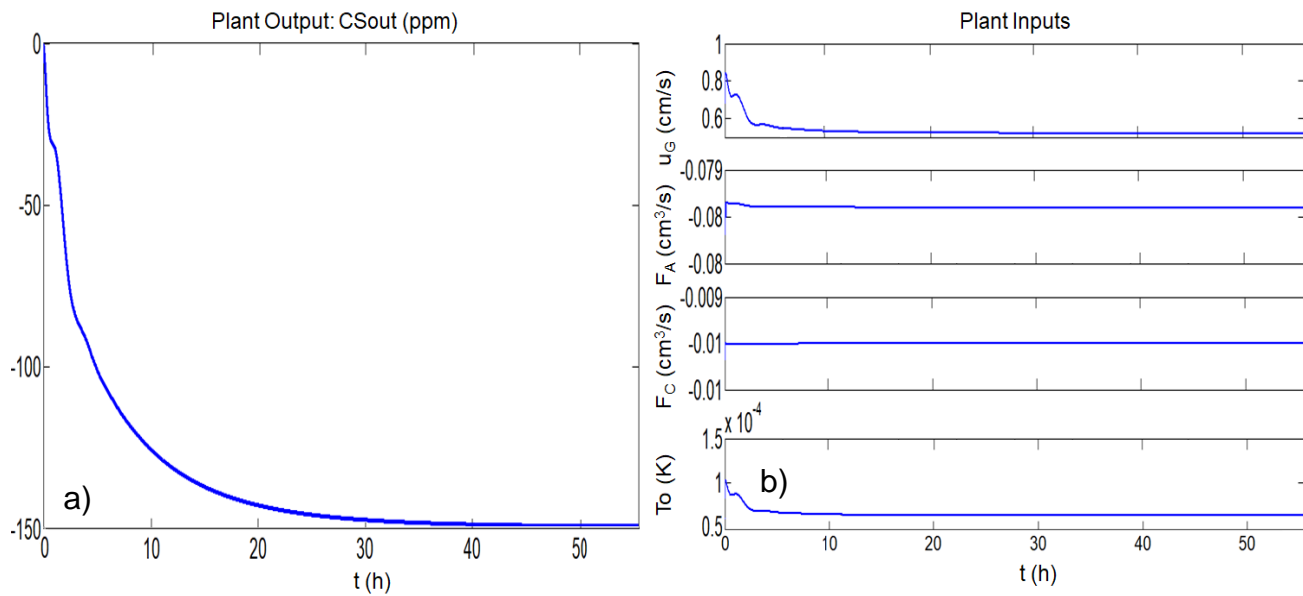


Figura 4.19: Sintonia do controlador MPC, em termos de variáveis desvios nas manipuladas (u_G , F_A , F_C e T_o) e na controlada (CS_{out}). Diminuição no *setpoint* em 150 ppm, $t_s = 8$ min, $P = 20$, $m = 10$, $w_m = [0, 0, 0, 0]$, $w_c = 0,2$. a) Variável controlada, b) Variáveis manipuladas.

4.6 Aplicações do MPC

Testes foram realizados para verificar a atuação do controlador, sintonizado com parâmetros da última sintonia da seção anterior, frente às condições impostas na planta. Nas simulações, a condição de partida da planta foi em $CS_{out} = 160$ ppm (em estado estacionário). O desempenho do MPC pode ser observado nas Figuras 4.20 a 4.25.

Nas Figuras 4.20 e 4.21, o controlador atuou de forma satisfatória, fazendo com que a resposta (Figura 4.20) seguisse o *setpoint* de $CS_{out} = 10$ ppm, alterado para de 160 ppm depois de uma hora de operação. As variáveis manipuladas u_G , F_A e F_C apresentaram rápidas respostas (Figura 4.21), chegando aos seus valores limites, enquanto T_o seguiu a lenta dinâmica do processo comparada com as respostas ao degrau unitário mostrado na Seção 4.3.

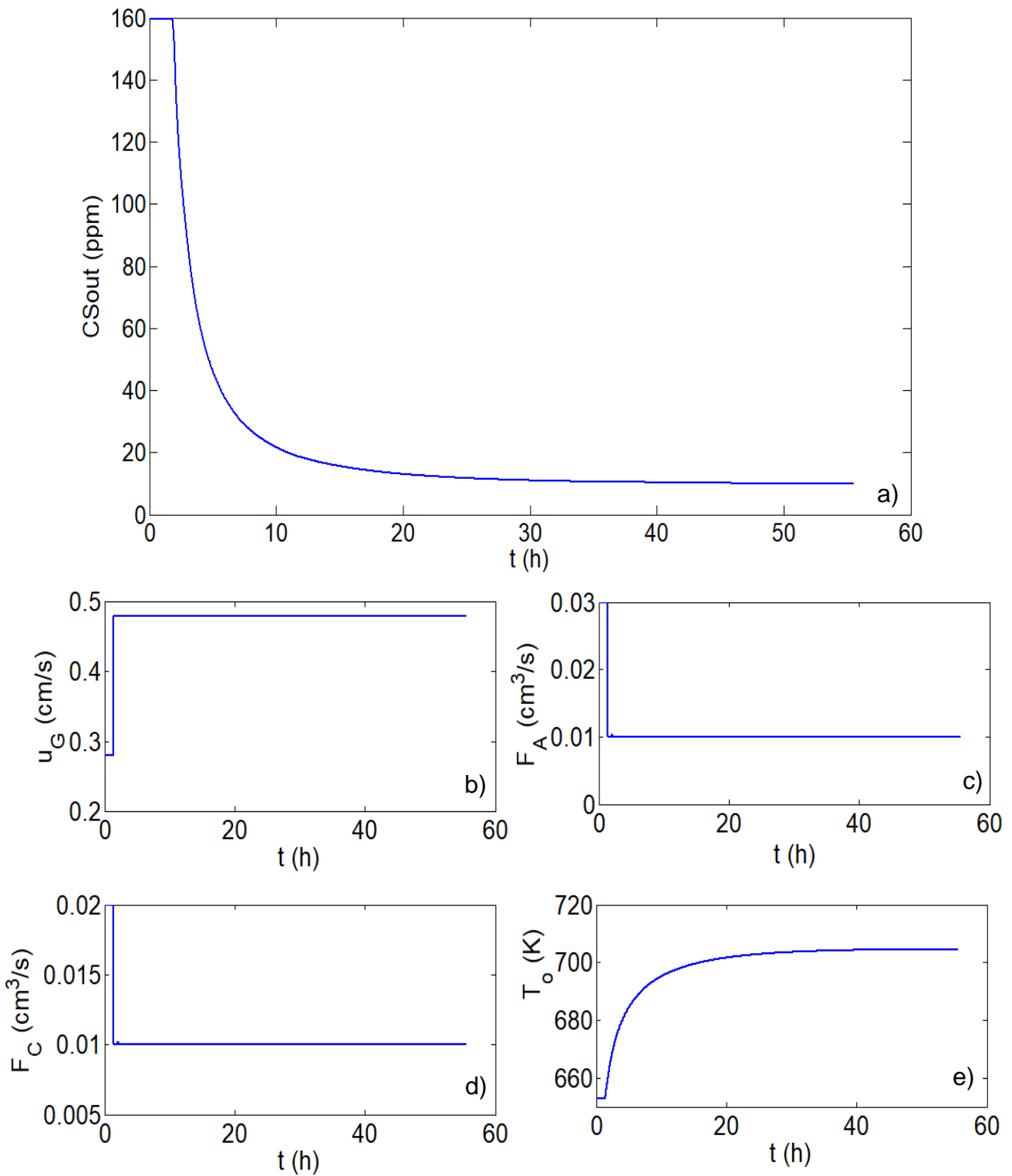


Figura 4.20: Desempenho do MPC: a) variável controlada (CS_{out}) seguindo o *setpoint* de $CS_{out} = 10$ ppm. b), c), d) e e) atuações nas variáveis manipuladas (u_G , F_A , F_C e T_o), fazendo com que a resposta (CS_{out}) siga o *setpoint* de $CS_{out} = 10$ ppm.

Simulações com mudanças sucessivas de *setpoints* foram realizados para verificar a consistência do modelo, bem como a qualidade das respostas.

Na Figura 4.21 e 4.22, o *setpoint* foi mudado para 60 ppm no tempo de 1,4 hora, e, depois, foi mudado novamente para 10 ppm no tempo de 15h. As variações nas variáveis manipuladas u_G , F_A e F_C ocorreram rapidamente, atingindo novamente seus limites na primeira mudança, contudo as variações em T_o ocorreram de forma mais lenta devido à dinâmica do processo. As respostas das Figuras 4.21 e 4.22 mostram que o controlador MPC apresentou desempenho satisfatório frente às mudanças no *setpoint*. As ações nas variáveis controladas estão mostradas na Figura 4.22.

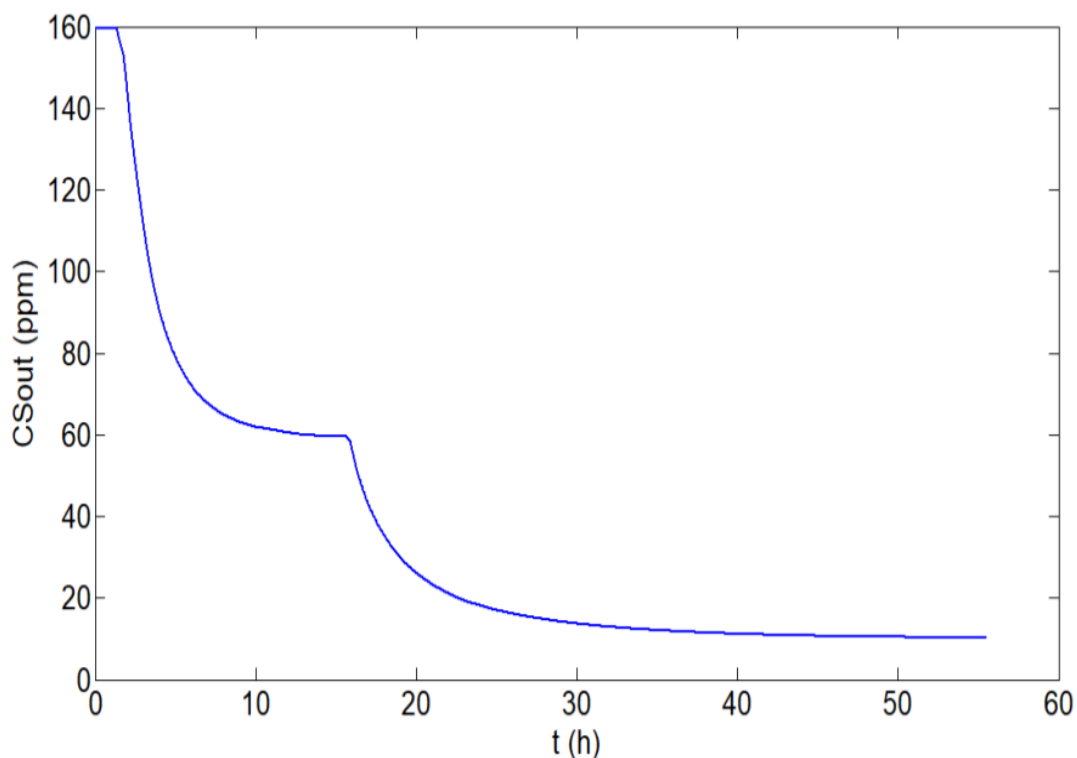


Figura 4.21: Desempenho do MPC: resposta da variável controlada CSout frente às ações nas variáveis manipuladas (Figura 4.22), em que a resposta seguiu a mudança de *setpoint* (de 160 para 60 ppm em $t = 1,4h$, e de 60 para 10 ppm em $t = 15h$).

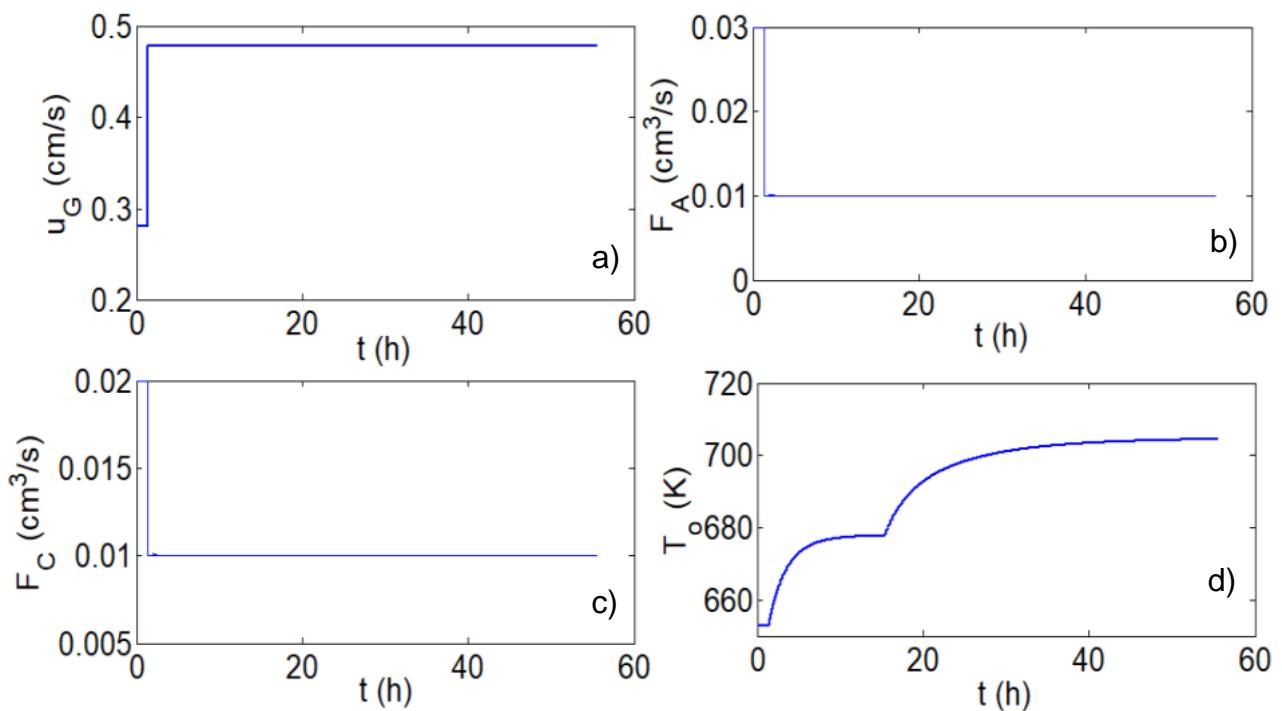


Figura 4.22: Desempenho do MPC: a), b), c) e d) atuações nas variáveis manipuladas (u_G , F_A , F_C e T_o) fazendo com que a resposta (CS_{out}) (Figura 4.21) siga a mudança de *setpoint* (de 160 para 60 ppm em $t = 1,4h$, e de 60 para 10 ppm em $t = 15h$).

Para ilustrar os efeitos de possíveis perturbações não medidas na concentração de compostos sulfurados na alimentação do reator, as Figuras 4.23 e 4.24 apresentam simulações com essas características. Na Figura 4.23, perturbações nas concentrações de compostos sulfurados nas correntes de óleos entrando no misturador foram estudadas, buscando verificar efeitos da mudança nas concentrações dos óleos nas respostas, bem como na atuação do MPC. Foram realizadas perturbações de $\pm 10\%$ nos valores das concentrações no óleo A (CS_A), no óleo B (CS_B) e no óleo C (CS_C). O *setpoint* foi mudado para 60 ppm no tempo inicial, e depois foi mudado novamente para 10 ppm no tempo igual a 15h. As perturbações nas concentrações de óleos A e B foram os que geraram mais diferenças do perfil sem perturbação, que é devido ao fato de que o óleo A é o menos puro e o óleo B tem a maior vazão.

Detalhes das respostas nos instantes em que ocorrem as mudanças nos *setpoint* são mostrados na Figura 4.24.

Para ilustrar os efeitos de possíveis perturbações não medidas na vazão de alimentação (carga) do reator (F_o), testes foram realizados e algumas simulações podem ser observadas na Figura 4.25, em que foram dadas perturbações de $\pm 10\%$. Nos instantes em que ocorrem mudanças no *setpoint*, as variações entre os perfis são mais acentuadas, mas ao final as respostas seguem os *setpoints*. Desta forma, o MPC mostrou apresentou boa performance frente às perturbações nas concentrações de compostos orgânicos sulfurados nos óleos que alimentam o misturador.

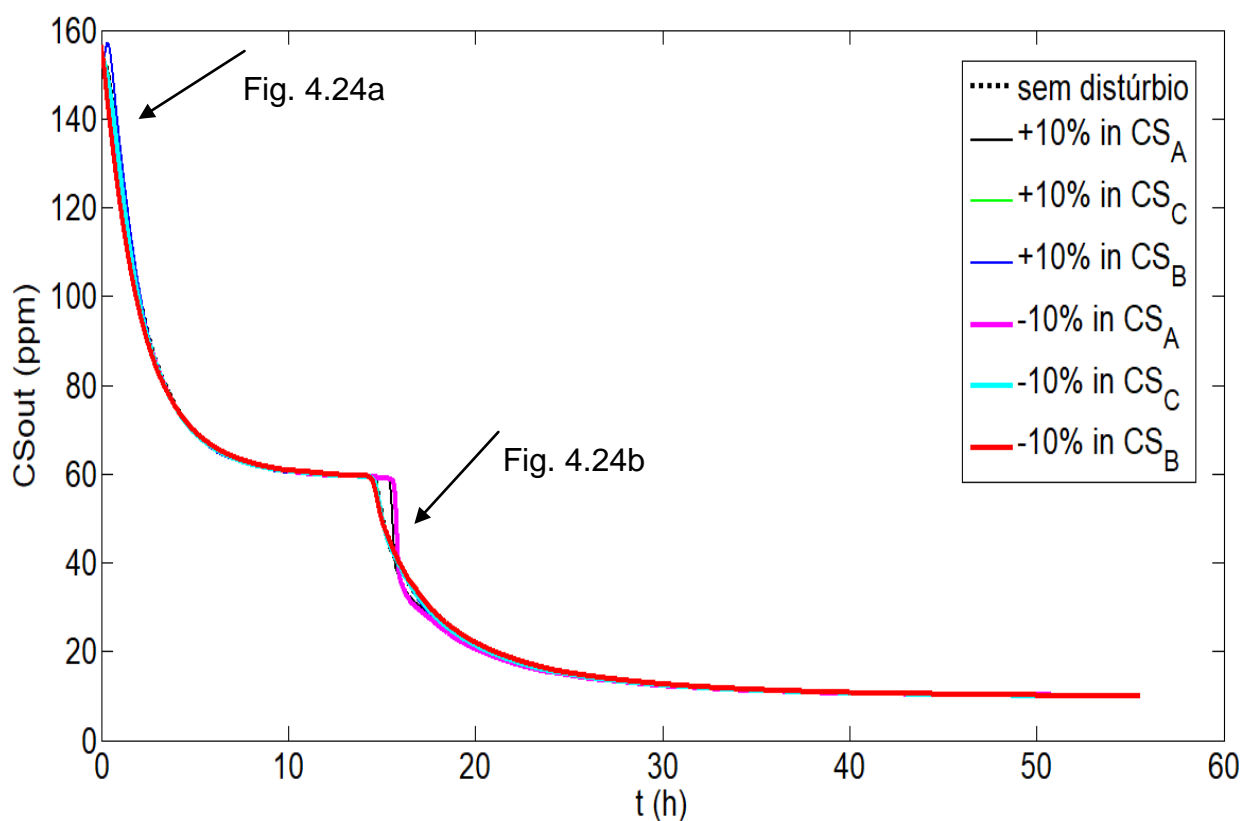


Figura 4.23: Desempenho do MPC: Variável controlada (CS_{out}). Mudanças no *setpoint*, de 160 para 60 ppm no início, e de 60 para 10 ppm em $t = 15h$, com perturbações na concentração dos óleos de alimentação no tempo inicial.

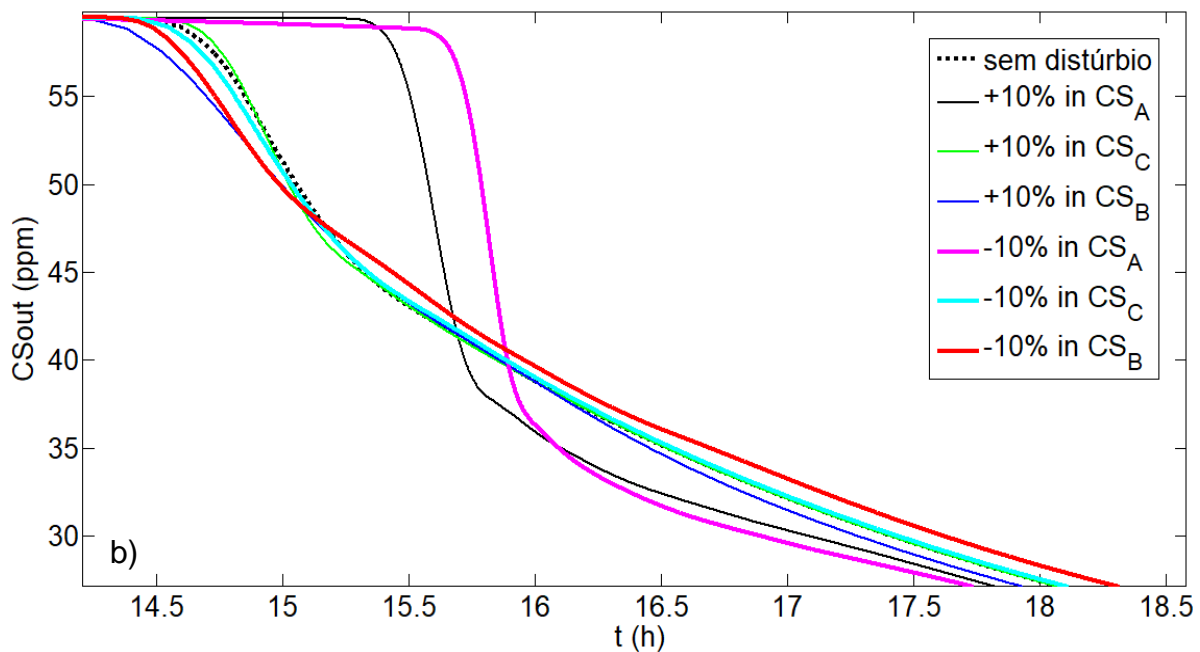
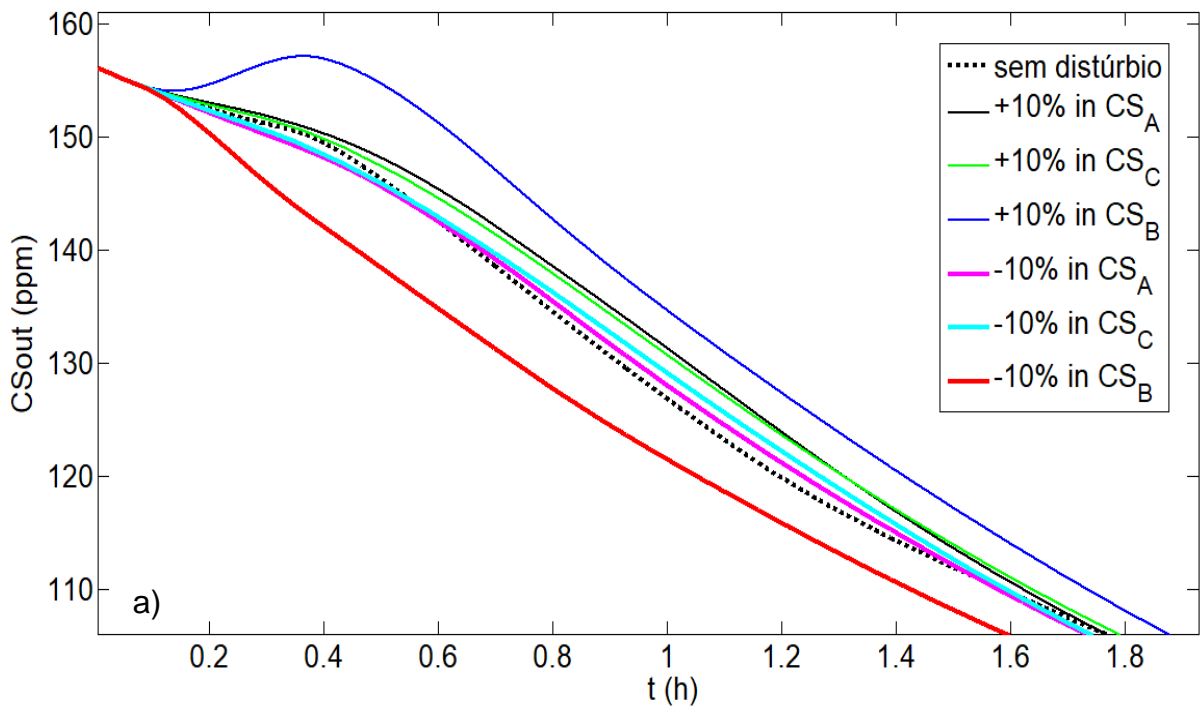


Figura 4.24: Desempenho do MPC: Variável controlada (CS_{out}) para mudanças no *setpoint* (de 160 para 60 ppm no tempo inicial, e de 60 para 10 ppm em $t = 15h$), com perturbações na concentração dos óleos de alimentação no tempo inicial. a) Detalhes da resposta no início do processo; b) Detalhes da resposta durante a perturbação no *setpoint*.

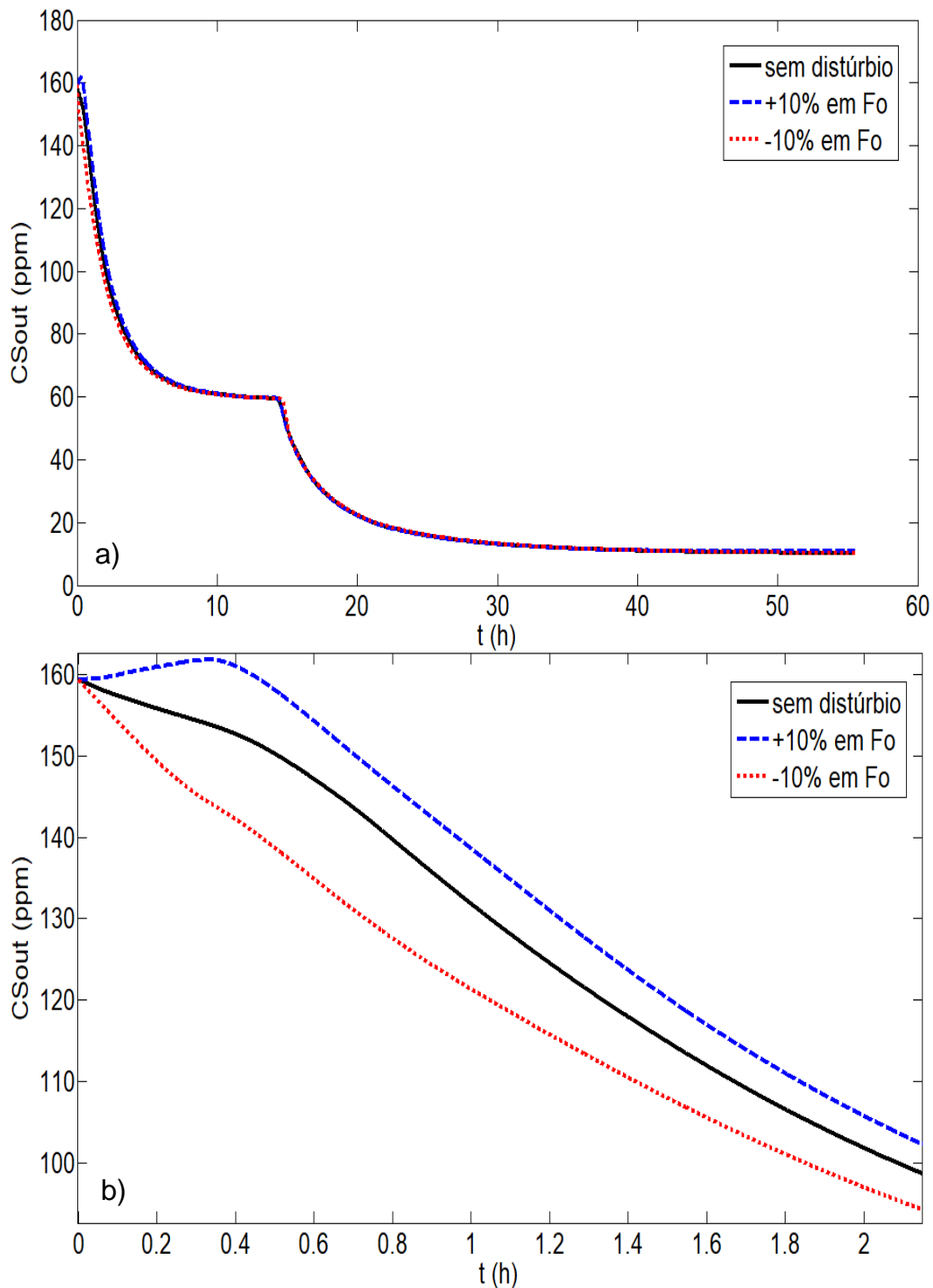


Figura 4.25: Desempenho do MPC: Variável controlada (CS_{out}) para mudanças no *setpoint* (de 160 para 60 ppm no tempo inicial, e de 60 para 10 ppm em $t = 15$ h), com perturbações na vazão da carga (F_0) no tempo inicial. a) Detalhes da resposta; b) Detalhes da resposta durante a perturbação inicial no *setpoint*.

Simulações computacionais do MPC foram realizadas com o objetivo de analisar a operação em tempos maiores, nos quais a atividade do catalisador diminui e influencia significativamente na qualidade do produto especificado. A

Figura 4.26, mostra testes com valores de atividade catalítica de 100%, 80% e 50%. O *setpoint* foi mudado para 60 ppm no tempo inicial, e depois foi mudado novamente para 10 ppm no tempo igual a 15h. Percebe-se que quando a desativação chega a 20% ($At = 80\%$), já fica evidente a dificuldade de se obter o produto dentro da especificação (10 ppm em termo de concentração de compostos sulfurados). O produto especificado não foi obtido para valores de atividade de 50%, o que significa que a atividade catalítica diminui pela metade.

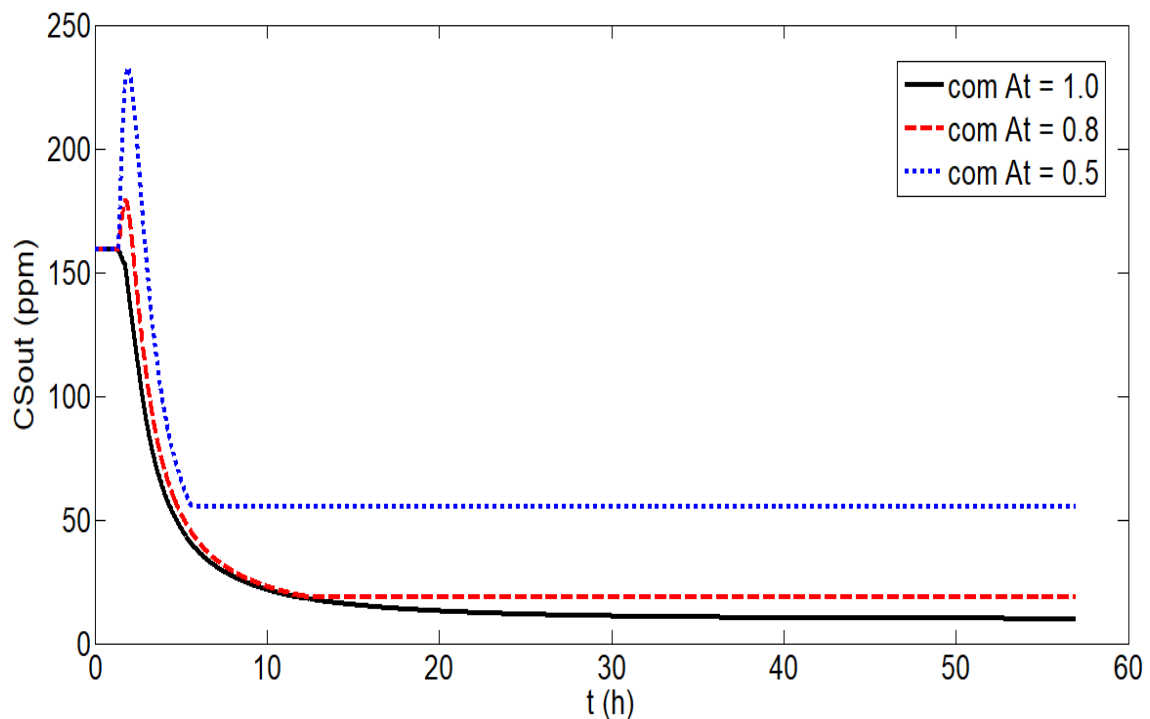


Figura 4.26: Desempenho do MPC: Variável controlada (CS_{out}) para mudanças no *setpoint* (de 160 para 60 ppm no tempo inicial, e de 60 para 10 ppm em $t = 15h$), para valores de atividade catalítica de 100%, 80% e 50%, buscando simular situações de maiores tempos de campanha e maiores taxas de desativação catalítica.

É importante a análise do processo de hidrotratamento em tempos de campanha próximos dos tempos de campanha observados na indústria, assim é possível verificar as ações da desativação do catalisador nos valores das respostas, bem como na indicação de tomadas de ações para tentar compensar a diminuição da atividade catalítica, mantendo um rendimento satisfatório do processo.

O tempo computacional gasto na obtenção dos resultados da aplicação do MPC foi de, em média, 20 minutos (as especificações do computador utilizado foram mostradas na Seção 3.7).

4.7 Problema de Otimização

Nesta seção são apresentados os resultados do problema de otimização, que buscou minimizar a função custo, atendendo à restrição de que a concentração de compostos sulfurados na saída do reator tenha valor máximo de 10 ppm. Na Figura 4.27, têm-se informações do problema de otimização implementado no EMSO, conforme apresentado na Seção 3.5.

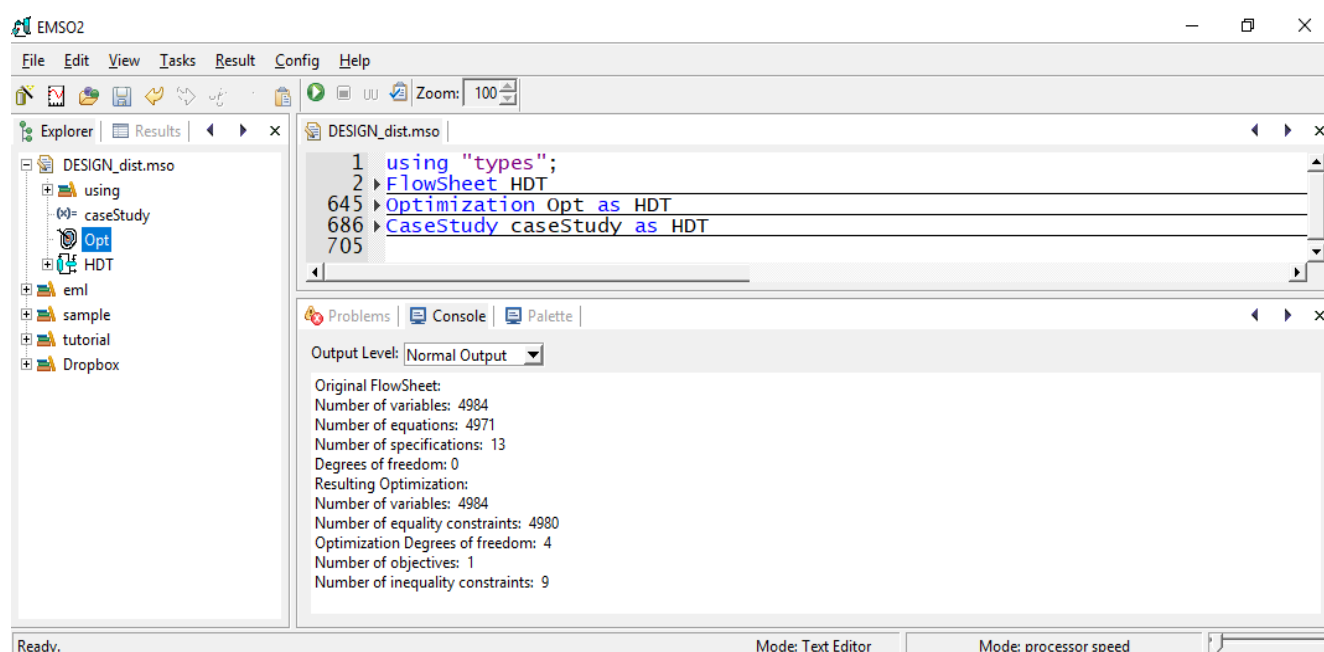


Figura 4.27: Informações do problema de otimização implementado no EMSO (interface do *software*).

As faixas de velocidades utilizadas na formulação (Tabela 4.4) estão de acordo com as observadas na literatura (BHASKAR *et al.*, 2004; MEDEROS e ANCHEYTA, 2007; JIMÉNEZ *et al.*, 2007; MURALI *et al.*, 2007; MEDEROS *et al.*, 2012).

Na Tabela 4.4, pode-se verificar que o problema de otimização gerou um produto que atende à especificação, chegando a uma concentração de

compostos orgânicos sulfurados igual a 9,84 ppm. O valor otimizado da função objetivo foi de 404,09 US\$/h.

Conforme pode ser visto na Tabela 4.5, o resultado do problema de otimização mostrou um aumento de 7% na temperatura da entrada do reator (T_o). Houve uma diminuição de 25% na velocidade do gás, diminuição de 40% e 56% nas vazões dos óleos A e B (F_A e F_B), respectivamente. Houve um aumento de 200% na vazão do óleo C (F_C), e um aumento de 13,3% no valor da função objetivo. O produto foi obtido com concentração de compostos orgânicos sulfurados dentro da especificação. O aumento da temperatura causa uma maior taxa reacional, e uma vez que a região viável engloba uma variedade de valores de velocidade do gás, o valor u_G diminuiu.

Embora os valores mais altos de u_G possam favorecer a reação, isso causaria maiores valores da função objetivo e a otimização é um ótimo aliado neste caso, pois ajusta a melhor maneira de ter a temperatura para minimizar os custos operacionais. As vazões dos óleos A e B diminuíram, enquanto a do óleo C aumentou, visto que as concentrações de compostos orgânicos sulfurados nos óleos A e B (400 ppm e 300 ppm, respectivamente) são maiores que a do óleo C (200 ppm). Desta forma, as suas vazões (F_A e F_B) tendem a diminuir no problema de otimização. Nestes aspectos, apesar da corrente do óleo B possuir uma maior concentração de compostos orgânicos sulfurados do que a corrente do óleo A, a vazão do óleo B diminui mais do que a do óleo A, uma vez que o valor original de F_B é maior do que o de F_A . Estes efeitos ocorrem para ajustar a concentração de compostos orgânicos na entrada do reator, a partir do mistura dos óleos A, B e C no misturador.

O resultado do problema de otimização também mostrou que a minimização no valor da função objetiva compete com a necessidade de se obter um produto com concentrações dentro das restrições impostas na saída do reator, a qual precisa ter valor máximo de 10 ppm em termos de concentração de compostos orgânicos sulfurados. Desta forma, a otimização que buscou minimizar o valor dos custos operacionais e atender às especificações do produto é necessária, e é de grande interesse. Em um possível aumento de escalas, os custos podem ser altos e as reduções desses custos são apreciadas, mostrando que a abordagem matemática discutida neste trabalho de tese pode ser usada para ampliar o processo HDS do diesel.

Tabela 4.5: Resultados do problema de otimização proposto.

Informações	Solução estacionária do modelo	Solução otimizada
u_G (cm/s)	0,28	0,21
F_A (cm ³ /s)	0,03	0,018
F_B (cm ³ /s)	0,05	0,022
F_C (cm ³ /s)	0,02	0,06
T_o (K)	653	699
OF (US\$/h)	356,5	404,09
Concentração de enxofre na saída do reator (ppm)	160	9,84

O tempo computacional gasto na obtenção dos resultados da otimização foi de 30 segundos (as especificações do computador utilizado foram mostradas na Seção 3.7).

Os resultados da mostraram que a modelagem abordada pode ser utilizada de forma satisfatória para as simulações do processo de hidrodessulfurização de óleo diesel, podendo ser aplicado para estudos com outras possíveis reações como as reações de HDN e HDA, visto que basta fazer a inclusão de modelos reacionais confiáveis como a reação de HDS abordada.

O controlador MPC se mostrou adequado, gerando resultados satisfatórios para as condições testadas, e indicando que a atuação com estratégias de controle preditivo são uma opção interessante quando se quer controlar um processo com múltiplos graus de liberdade para as manipulações das variáveis, buscando obter o produto dentro da especificação. Verificou-se que problemas de otimização como o abordado neste trabalho podem servir de base para possíveis instalações de unidades de HDT pilotos e industriais, pois a consistência dos resultados obtidos e a modelagem utilizada podem representar situações de operações industriais do processo de hidrotratamento.

Os resultados obtidos com os modelos de desativação catalítica mostraram que o tempo de campanha pode chegar a tempos acima de 2 anos,

fato que está em concordância com o observado na literatura, o que pode servir como instrumento para possíveis instalações industriais de unidades de HDT.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho de tese foi proposta abordagem para a otimização e o controle do processo de HDT, com enfoque na reação de HDS, de um sistema de hidrotratamento de três correntes de óleo diesel. Um modelo matemático dinâmico para o processo de HDT de diesel, tendo como base a operação em um reator de leito gotejante trifásico (fases gasosa, líquida e sólida) foi usado para esses propósitos. A implementação foi feita no *software* EMSO com interface com o Matlab/Simulink para a realização das etapas de otimização e controle do processo. Foram implementadas estratégias de controle MPC, bem como foi proposto problema de otimização para simular o processo de HDT, buscando a obtenção do produto com concentrações de compostos orgânicos sulfurados com valores máximos de 10 ppm. Dois modelos de atividade catalítica foram testados, com o intuito de verificar a desativação do catalisador no processo de HDT abordado.

A modelagem do processo de HDT abordada neste trabalho se apresentou de forma satisfatória, fato verificado com a validação do modelo com dados da literatura e com o desempenho do MPC e do problema de otimização.

A mistura dos óleos com características específicas na alimentação do sistema é uma alternativa apreciável para reduzir as dificuldades de controle da especificação de qualidade do produto desse processo. Assim, essas misturas, combinadas com a possibilidade de variações nas vazões dos óleos da alimentação e possibilidade de ajustes na concentração de compostos orgânicos sulfurados na entrada do TBR, podem ser utilizadas como uma estratégia para otimizar o processo de hidrotratamento de diesel.

O ajuste da concentração de compostos orgânicos sulfurados e da vazão de óleo na entrada do reator foi possível a partir da alimentação do misturador com as múltiplas correntes de óleos.

A temperatura e a vazão de hidrogênio na entrada do reator apresentaram maior sensibilidade como variáveis de otimização na busca da

obtenção do diesel especificado. A vazão de óleo ajustada na entrada do reator também se mostrou uma variável com considerável sensibilidade na obtenção do diesel com concentrações de até 10 ppm em termos de compostos orgânicos sulfurados.

A estratégia de otimização abordada pode ser útil na produção de diesel com baixos teores de compostos sulfurados, buscando obter o produto que atende às leis ambientais cada vez mais restritivas.

O algoritmo de otimização (IPOPT) utilizado apresentou desempenho satisfatório, atendendo ao objetivo de se obter uma otimização do processo de HDT de diesel, mostrando-se uma ferramenta útil em problemas de otimização de processos.

Os resultados da aplicação do MPC mostraram que as variáveis manipuladas (vazões dos óleos alimentando o misturador, vazão do gás e a temperatura da carga) se ajustaram para que a resposta atendesse ao *setpoint* sem maiores dificuldades. A resposta seguiu os *setpoints* quando distúrbios foram impostos a estes e quando distúrbios foram dados nas concentrações de compostos orgânicos sulfurados nas múltiplas correntes de diesel, mostrando que o controlador MPC funciona de forma robusta. Com as simulações do processo com o MPC, o diesel com concentrações máximas de 10 ppm de compostos sulfurados pode ser estudado e metodologia para a sua obtenção podem ser traçadas.

Não houve influência da desativação catalítica para a abordagem feita neste trabalho e para os tempos de simulações realizados, visto que os tempos de campanha são bem maiores que os observados nestas simulações computacionais. Os modelos de atividade do catalisador abordados tiveram suas validações com dados da literatura, apresentando desempenho satisfatório nas condições estudadas. Contudo, as simulações com valores menores da atividade catalítica mostraram que a obtenção do produto dentro da especificação enfrenta dificuldades devido à taxa de deposição de coque no catalisador e, conseqüentemente, a possível indicação do final do tempo de campanha.

O ambiente EMSO se mostrou adequado para a implementação e estudo do sistema proposto, mostrando ser uma considerável ferramenta para que se resolva este tipo de problema.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De forma sucinta, as seguintes sugestões são apresentadas para a realização de trabalhos futuros:

- Abordar outras possíveis reações do processo de HDT do diesel tais como a reação de HDN e HDA, permitindo explorar outras taxas de reacionais, bem como o impacto de misturas de óleos com diferentes características no sistema reacional.
- Aumentar o número de espécies sulfuradas no modelo, o que permitirá uma análise mais detalhada das futuras unidades produtoras de diesel com teor de enxofre abaixo de 10 ppm, pois pequenas variações na quantidade de compostos sulfurados no produto podem significar diferenças nas temperaturas de reação, impactando, também, a desativação catalítica;
- Estudar e avaliar possíveis aumentos de escala do sistema (*scale up*), buscando caracterizar e propor um procedimento para aplicação do mesmo processo para diferentes volumes de produção e que possibilite a discussão e representação de dados industriais. Com isto, estudar outras configurações do sistema, que permita analisar e controlar possíveis acréscimos de temperatura resultante das reações exotérmicas ao longo do reator industrial, que possibilite a minimização da desativação do catalisador e permitindo que sejam alcançados os tempos de campanha para os quais as unidades industriais são projetadas. A inclusão da operação com injeção de hidrogênio para controle da temperatura entre os leitos (*quench*) poderá promover diferenças significativas em termos de configuração das unidades industriais e do número de reatores existentes em cada unidade.

- Integração do controlador MPC com a otimização do processo abordado. Nesta tese, o controle preditivo foi resolvido no contexto da otimização, pois buscou situações ótimas para a obtenção do produto especificado, contudo a inclusão da função custo ao módulo do controlador MPC implementado poderá servir como base de estudos para a proposição de resolução do problema ao mesmo tempo em que se obtém o produto dentro da especificação, buscando diminuir os custos operacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLA, T. J. Modified extended backward differentiation formulae for differential-algebraic equations with applications to time dependent PDEs. Ph.D. Thesis, Imperial College, University of London (2000).

ABDULLA, T. J.; CASH, J. R.; DIAMANTAKIS, M. T. An MEBDF package for the numerical solution of large sparse systems of stiff initial value problems. *Computers & Mathematics with Applications*, Volume 42 (121-129), Issues 1–2, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0898-1221\(01\)00137-7](https://doi.org/10.1016/S0898-1221(01)00137-7)

ABRADEE - Associação Brasileira de Distribuidores de Energia Elétrica. Disponível em <<http://www.abradee.com.br/>>, 2017.

AHMAD, M. I.; ZHANG, N.; JOBSON, M. (2011). Integrated design of diesel hydrotreating processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(7), 1025–1036. doi:10.1016/j.cherd.2010.11.021.

AL-DAOUS, M. A., Ali, S. A. Deep desulfurization of gas oil over NiMo catalysts supported on alumina–zirconia composites. *Fuel* 97 (2012) 662-669. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.041>

ALICE-WEB - Análise das Informações de Comércio Exterior. Disponível em <<http://aliceweb.mdic.gov.br/>>, 2017.

ALMEIDA NETO, E. Otimização dinâmica em tempo real: arquitetura de software, diagnóstico e análise de inviabilidades. Tese (Doutorado em Engenharia). PPGEQ/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. 2011.

ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J. (2012). Transient behavior of residual oil front-end hydrodemetallization in a trickle-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 197, 204–214. doi:10.1016/j.cej.2012.05.028.

ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J. Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixed-bed reactor system. *Applied Catalysis A: General*, 351(2), 148–158. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.010> (2008b).

ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J. Simulation and analysis of different quenching alternatives for an industrial vacuum gasoil hydrotreater. *Chemical Engineering Science*, 63(3), 662–673. doi:10.1016/j.ces.2007.10.007 (2008a).

ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; MARROQUÍN, G. A modeling study of the effect of reactor configuration on the cycle length of heavy oil fixed-bed hydroprocessing. *Fuel*, 90(12), 3551–3560, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.043>

ANCHEYTA, J.; SPEIGHT, J. G. Chapter 5: Reactors for Hydroprocessing, *Hydroprocessing of Heavy Oil and Residua* (J. Ancheyta and J. G. Speight Eds.). Taylor & Francis: New York, 2007.

ANCHEYTA, J.; RANA, M. S.; FURIMSKY, E. (2005). Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial. *Catalysis Today*, 109(1-4), 3–15. doi:10.1016/j.cattod.2005.08.025

ANI, A. B.; EBRAHIM, H. A.; AZARHOOSH, M. J. (2015). Simulation and Multi-Objective Optimization of a Trickle-Bed Reactor for Diesel Hydrotreating by a Heterogeneous Model Using Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II. *Energy and Fuels*, 29, 3041–3051.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Sistema de Levantamento de Preços. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/preco/>>, 2017.

ASCHER, U. M., PETZOLD, L. R., (1998). Computer Method for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equation. 1 ed. Philadelphia, SIAM.

AYE, M. M. S.; ZHANG, N. (2005). A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 6702–6717.

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.

BAO, H.; FANG, X; LIU, J; SONG, Y. (2011). Advance in kinetics model of diesel hydrodearomatization reaction. *Chemical Industry and Engineering Progress*, vol. 5, 948-953.

BHASKAR, M.; VALAVARASU, G.; SAIRAM, B.; BALARAMAN, K. S.; BALU, K. (2004). Three-Phase Reactor Model to Simulate the Performance of Pilot-Plant and Industrial Trickle-Bed Reactors Sustaining Hydrotreating Reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(21), 6654–6669. doi:10.1021/ie049642b

BOAHENE, P. E.; SONI, K. K.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. (2013). Hydroprocessing of heavy gas oils using FeW/SBA-15 catalysts: Experimentals, optimization of metals loading, and kinetics study. *Catalysis Today*, 207, 101–111. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.064>

CAMELO, M. C. S. Contribuição no desenvolvimento de observadores de estado para o processo de hidrotreamento de óleo diesel (aplicações em controle inferencial). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). PPEQ-UFPE, Recife, PE, 2012.

CAMELO, M. C. S.; LUCENA, S.; COSTA, D. V. A.; ESTEVÃO, P. Modelagem matemática e simulação do reator de uma unidade de hidrotreamento de óleo

diesel. (2009). 5^o Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. UFC, Fortaleza, CE, 2009.

CAMPBELL, S. L. Differential-algebraic equations. Scholarpedia, 3(8):2849. 2008. doi:10.4249/scholarpedia.2849

CANABARRO, L. R. Inferência dinâmica em colunas de destilação para uma unidade de processamento de gás natural. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

CARELLI, A. C. Avaliação de desempenho estocástico e determinístico de controladores PID e preditivo: aplicação a um reator de hidrotreatamento. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2008.

CARELLI, A. C.; de SOUZA, M. B. (2009). Stochastic and Deterministic Performance Assessment of PID and MPC Controllers: Application to a Hydrotreater Reactor. 10th International Symposium on Process Systems Engineering. Computer-Aided Chemical Engineering, v. 27, 1635-1640.

COOPER, B. H.; DONNIS, B. B. L. Aromatic saturation of distillates: an overview. Applied Catalysis A: General, v. 137, pp. 203-223, 1996.

COSTA Jr., E. F. Resolução automática de equações algébrico-diferenciais de índice superior. Tese (Doutorado em Engenharia Química). PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

COSTA Jr., E. F.; SECCHI, A. R.; BISCAIA Jr, E. C. Automatic Structural Characterization of DAE Systems. In: Proc. ESCAPE 11, Kolding, Denmark, S 109-114, 2000.

DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems. Distribution of residence times. Chemical Engineering Science, 50(24), 3857-3866. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)81811-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)81811-2) (1995)

DIETZ, A. C. Modelagem e simulação de reatores de hidrotreatamento (HDT) de correntes de diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). PPGEQ/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. 2014.

ELFGHI, F. M.; AMIN, N. A. S. (2012). Optimization of hydrodesulfurization activity in the hydrotreating process: canonical analysis and the combined application of factorial design and response surface methodology. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 108(2), 371–390. <http://doi.org/10.1007/s11144-012-0511-8>

FERREIRA, A. S., 2011. Busca heurística e inferência de parâmetros cinéticos de reações de hidrotreatamento de óleo diesel a partir de dados experimentais escassos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). PPGEQ/UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

FERREIRA, A.S.; NICOLETTIC, M. C.; BERTINI Jr., J. R.; Giordanob,R. C. Methodology for inferring kinetic parameters of diesel oil HDS reactions based on scarce experimental data. *Computers and Chemical Engineering* 48 (2013) 58–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.08.004>

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. *Chemical reactor analysis and design*. 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1990.

FROMENT, G. F.; DEPAUW, G. A.; VANRYSELBERGHE, V. Kinetic modeling and reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33:2975–88, (1994).

FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 52(4), 381–495.

FURLAN, F. F.; GONÇALVES, J. A. S.; HENRIQUE, V. M.; SECCHI, A. R.; SOARES, R. P.; GIORDANO, R. C. Método robusto para simulação de colunas

de destilação em simuladores baseados em equações: o caso da purificação de bioetanol. COBEQ, Foz do Iguaçu, PR, 2010.

GARRIGA, J. L.; SOROUSH, M. Model Predictive Control Tuning Methods: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 3505–3515, 2010. DOI: 10.1021/ie900323c

GOMES, M. V. C. Otimização Seqüencial por aproximações – Uma aplicação em tempo real para o refino de petróleo. Tese (Doutorado em Engenharia Química). PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

HAMDI, S.; SCHIESSER, W. E.; GRIFFITHS, G. W. (2007). Method of lines. *Scholarpedia*, 2 (7), p. 2859, doi:10.4249/scholarpedia.2859

HART, A. Advanced Studies of Catalytic Upgrading of Heavy Oils. A thesis submitted to The University of Birmingham for the degree of DOCTOR OF PHILOSOPHY. School of Chemical Engineering. April 2014.

HASSELT, B. W. Van; LEBENS, P. J. M.; CALIS, H. P. A.; KAPTEIJN, F.; SIE, S. T.; MOULIJN, J. A.; BLEEK, C. M. Van Den. (1999). A numerical comparison of alternative three-phase reactors with a conventional trickle-bed reactor. The advantages of countercurrent flow for hydrodesulfurization, 54, 44–52.

HINDMARSH, A. C.; BROWN, P. N.; GRANT, K. E.; LEE, S. L.; SERBAN, R.; SHUMAKER, D. E.; WOODWARD, C. S. SUNDIALS, suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers. *ACM Trans. Math. Softw.*, (31):363–396 (2005). <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00467>

ICCT - THE INTERNATIONAL COUNCIL ON CLEAN TRANSPORTATION. A technical summary of Euro 6/VI vehicle emission standards. June, 2016. <http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_Euro6-VI_briefing_jun2016.pdf>

JARULLAH, A. T. Kinetic modelling simulation and optimal operation of trickle bed reactor for hydrotreating of crude oil (2011). Thesis (PhD), School of

Engineering, Design and Technology, University of Bradford, United Kingdom, 2011.

JARULLAH, A. T.; MUJTABA, I. M.; WOOD, A. S. (2011a). Kinetic model development and simulation of simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodemetallization of crude oil in trickle bed reactor. *Fuel*, 90(6), 2165–2181. doi:10.1016/j.fuel.2011.01.025

JARULLAH, A. T.; MUJTABA, I. M.; WOOD, A. S. (2011b). Modelling and Optimization of Crude Oil Hydrotreating Process in Trickle Bed Reactor: Energy Consumption and Recovery Issues. *Chemical Product and Process Modeling*, 6(2). <http://doi.org/10.2202/1934-2659.1600>

JIMÉNEZ, F.; OJEDA, K.; SANCHEZ, E.; KAFAROV, V.; MACIEL FILHO, R. (2007). Modeling of trickle bed reactor for hydrotreating of vacuum gas oils: effect of kinetic type on reactor modeling. *Computer Aided Chemical Engineering*, 24, 515–520.

KALLINIKOS, L. E.; JESS, A.; PAPAYANNAKOS, N. G. Kinetic study and H₂S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil. *Journal of Catalysis*, 269(1), 169–178, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.005>

KIRKPATRICK, S.; GELLAT, C. D.; VECCHI, M. P. (1983). Optimisation by simulated annealing. *Science* 220 (4598), 671–680.

KORSTEN, H.; HOFFMANN, U. Three-Phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. *AIChE J.* 42 (1996) 1350.

KRAUSE, B. B. Simulação da desativação de catalisadores NiMo/Al₂O₃ em uma unidade industrial de hidrotreatamento. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

KWONG, W. H. Introdução ao controle de processos químicos com MATLAB. São carlos: EdUFSCar, São Carlos, 2010. v.1. (Série Apontamentos).

LABABIDI, H. M. S.; ALATIQUI, I. M.; ALI, Y. I. (2004). Constrained model predictive control for a pilot hydrotreating plant. *Chemical Engineering Research and Design* 82, Issue 10, October 2004, Pages 1293-1304. <https://doi.org/10.1205/cerd.82.10.1293.46740>

LELIVELD, R.G.; EIJSBOUITS, S.E. How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation. *Catalysis Today*, v. 130, pp. 183-189, 2008.

LEMOS, E. M. Implementação dos métodos de resíduos ponderados por quadraturas gaussianas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2017.

LI, D.; LI, Z.; LI, W.; LIU, Q.; FENG, Z.; FAN, Z. (2013). Hydrotreating of low temperature coal tar to produce clean liquid fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 245–252.

LIOEN, W. M.; De SWART, J. J. B.; VAN DER VEEN, W. A. PSIDE users guide, Report MAS-R9834, CWI, Amsterdam, Holanda. 1998. <http://www.cwi.nl/cwi/projects/PSIDE>.

LIU, Z.; ZHENG, Y.; WANG, W.; ZHANG, Q.; JIA, L. (2008). Simulation of hydrotreating of light cycle oil with a system dynamics model. *Applied Catalysis A: General*, 339(2), 209–220. doi:10.1016/j.apcata.2008.01.018

LÓPEZ GARCÍA, C.; HUDEBINE, D.; SCHWEITZER, J. M.; VERSTRAETE, J. J.; FERRÉ, D. (2010). In-depth modeling of gas oil hydrotreating: From feedstock reconstruction to reactor stability analysis. *Catalysis Today*, 150(3–4), 279–299. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.002>

LOURENÇO, M.; SECCHI, A. R. Solução de sistemas de equações algébrico-diferenciais ordinárias de índice superior. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada). PPGMAp/UFRGS, Porto Alegre, 2002.

MAGALHÃES, O. I. B. Desenvolvimento de um sistema de otimização dinâmica em tempo real. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). PEQ-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

MAITY, S. K.; ANCHEYTA, J.; ALONSO, F.; RAYO, P. (2013). Hydrodesulfurization activity of used hydrotreating catalysts. *Fuel Processing Technology*, 106, 453–459.

MATHWORKS - The MathWorks Company. Documentation: MPC Modeling. The MathWorks, Inc. 2017. <<https://www.mathworks.com>>

MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J. (2007). Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations. *Applied Catalysis A: General*, 332(1), 8–21. doi:10.1016/j.apcata.2007.07.028

MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J.; CHEN, J. (2009). Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. *Applied Catalysis A: General*, 355(1-2), 1–19. doi:10.1016/j.apcata.2008.11.018

MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J.; ELIZALDE, I. (2012). Dynamic modeling and simulation of hydrotreating of gas oil obtained from heavy crude oil. *Applied Catalysis A: General*, 425-426, 13–27. doi:10.1016/j.apcata.2012.02.034

MURALI, C.; VOOLAPALLI, R. K.; RAVICHANDER, N.; GOKAK, D. T.; CHOUDARY, N. V. (2007). Trickle bed reactor model to simulate the performance of commercial diesel hydrotreating unit. *Fuel*, 86(7-8), 1176–1184. doi:10.1016/j.fuel.2006.09.019

NERY JUNIOR, G. A. Sintonia ótima de controladores mpc considerando incertezas de modelagem. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial). Escola Politécnica/UFBA, 2015.

NOVAES, L. R.; RESENDE, N. S.; SALIM, V. M. M.; SECCHI, A. R. Modeling, simulation and kinetic parameter estimation for diesel hydrotreating. *Fuel* 209(2017), 184-193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.092>

OGUNNAIKE, B.; RAY, W. H. *Process Dynamics, Modelling, and Control*. Oxford University Press. New York, 1994.

OLESEN, D. H. *Tuning Methods for Model Predictive Controllers*. Technical University of Denmark (M.Sc. thesis, IMM-M.Sc.-2012-69), Kongens Lyngby, Denmark, 2012.

PACHECO, M. E. *Desenvolvimento de metodologia para desativação acelerada de catalisadores de hidrotratamento em plantas piloto*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). PEQ-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

PETZOLD, L. A description of DASSL: a Differential/Algebraic System Solve, *Proceedings of IMACS Word Congress, Mon-treal, Canada, 1982*.

PFEIFER, A. A. *Controle Ótimo de Sistemas Algébrico-Diferenciais com Flutuação do Índice Diferencial*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UFU, Uberlândia, 2007.

PSE - Process Systems Enterprise Limited. *gPROMS ModelBuilder v3.6 Release Notes*. 2012.
<http://www.hikeytech.com/Upload/PicFiles/2012.11.16_11.57.8_2278.pdf>

QUINTO, T. C. *Abordagem Algébrico-Diferencial da Otimização Dinâmica de Processos com Índice Flutuante*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). PEQ-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

QUITETE, C. P. B.; SOUZA, M. M. V. M. (2014). Remoção do alcatrão de correntes de gaseificação de biomassa: processos e catalisadores. Química Nova, 37(4), 689-698. <https://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140110>

REPOSITÓRIO NACIONAL DE PROGRAMAS DA ENGENHARIA QUÍMICA / ALGORITMOS NUMÉRICOS. Em <<http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric/>>, 2017.

RODRÍGUEZ, M. A.; ANCHEYTA, J. Modeling of Hydrodesulfurization (HDS), Hydrodenitrogenation (HDN), and the Hydrogenation of Aromatics (HDA) in a Vacuum Gas Oil Hydrotreater. Energy Fuels, 2004, 18 (3), pp 789–794, 2004. Doi: 10.1021/ef030172s

SACHS, I. A Revolução Energética do Século XXI. Estudos Avançados, v. 21, n. 59, p. 21-38, 2007.

SANTOS, R. R.; SOTOMAYOR, O. A. Z. MPC com controle das saídas por faixas de um processo de produção de petróleo "offshore". XIX Congresso Brasileiro de Automática (CBA), Campina Grande - PB, 2012.

SEBORG, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A. Process dynamic and control. United States: Wiley, 2nd Edition, 2004. 713 p.

SECCHI, A. R. DASSLC: User's Manual – v. 3.9 (Differential-Algebraic System Solver in C). Disponível em <http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric/> (2012).

SHOKRI, S.; ZAHEDI, S.; MARVAST, M. A.; BALOOCHI, B.; GANJI, H. (2010). Experimental Analysis of Diesel Hydrotreating Reactor to Development a Simplified Tool for Process Real-time Optimization. World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol:45, 561-567.

SIE, S. T. (2001). Consequences of catalyst deactivation for process design and operation. Applied Catalysis A: General, 212(1-2), 129–151. [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00851-6](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00851-6)

SILVA, A. O. Avaliação fluidodinâmica de reatores de hidrotratamento de óleo diesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). FEQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil. 2016.

SILVA, J. I. S. da; BISCAIA JR, E. C.; SOUZA JR, M. B. ; SECCHI, A. R. Estratégias de controle preditivo aplicadas ao processo de hidrotratamento de diesel. p. 11543-11550 In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeq2014-0523-25106-165116

SILVA, J. I. S.; MATUGI, K.; MOURA, L. F.; GIORDANO, R. C. Simulação dinâmica do processo de destilação de bioetanol em simulador baseado em equações (EMSO). COBEQ, Búzios, RJ, 2012.

SILVA, J. I. S.; SECCHI, A. R. An approach to optimize costs during ultra-low hydrodesulfurization of a blend consisting of different oil streams. Brazilian Journal of Chemical Engineering. Accepted for publication (2018).

SILVA, R. M. C. F. Cinética e Modelagem do Reator de HDT. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). FEQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil. 1995.

SOARES, R. P. Desenvolvimento de um simulador genérico de processos dinâmicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SOARES, R. P. EMSO Manual. 2007. Disponível na instalação do software EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization).

SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimization. *Computer Aided Chemical Engineering*, Vol. 14, 2003, Pages 947-952. [http://doi.org/10.1016/S1570-7946\(03\)80239-0](http://doi.org/10.1016/S1570-7946(03)80239-0) (2003).

SOUZA, G. F. Integração da otimização em tempo real com controle preditivo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2007.

SPEIGHT, J. G. (2004). New approaches to hydroprocessing. *Catalysis Today*, 98:55-60.

STANISLAUS, A.; COOPER; B. H. Aromatic hydrogenation catalysis: a review. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1994, 36(1), 75–123.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153(1-2), 1–68. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>

STEPHANOPOULOS, G. *Chemical process control: an introduction to theory and practice*. New Jersey: Prentice Hall, 1984.

STRUTZEL, F. A. M. Controle IHMPC de um processo industrial de hidrotratamento de diesel. Dissertação (Mestrado em Ciências/Engenharia Química). Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2014.

TAO, X.; ZHOU, Y.; WEI, Q.; DING, S.; ZHOU, W.; LIU, T.; LI, X. Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al₂O₃ catalyst. *Fuel* 188, (2017), 401-407). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.055>

TOPSØE, H.; HINNEMANN, B.; NORSKOV, J. K.; LAURITSEN, J. V.; BESENBACHER, F.; HANSEN, P.L.; HYTOFT, G.; EGEBERG, R. G.; KNUDSEN, K. G. The Role of Reaction Pathways and Support Interactions in

the Development of High Activity Hydrotreating Catalysts. *Catalysis Today*, v. 107-108, pp. 12-22, 2005.

TRIMM, D. L. (1990). Deactivation, regeneration and disposal of hydroprocessing catalysts. *Catalysts in Petroleum Refining*, 41–60.

WÄCHTER, A.; BIEGLER, L. T. On the implementation of an interior-point filter line-search algorithm for large-scale nonlinear programming. *Math. Program., Ser. A* 106, 25–57. <http://doi.org/10.1007/s10107-004-0559-y> (2006).

WU, L.; LIU, Y. Environmental impacts of hydrotreating processes for the production of clean fuels based on life cycle assessment. *Fuel* 164 (2016) 352-360. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.017>

YAMAMOTO, Y.; KUMATA, F.; MASSOTH, F. E. (1988). Hydrotreating catalyst deactivation by coke from SRC-II oil. *Fuel Processing Technology*, 19(3), 253–263. [http://doi.org/10.1016/0378-3820\(88\)90102-6](http://doi.org/10.1016/0378-3820(88)90102-6)

YUI, S. M.; SANFORD, E. C. (1991). Kinetics of aromatics hydrogenation of bitumen-derived gas oils. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 69, Issue 5, pages 1087–1095. <http://doi.org/10.1002/cjce.5450690507>

ZHANG, B. J.; CHEN, Q. L.; HU, S.; GU, W. G.; HUI, C. W. (2010). Simultaneous optimization of energy and materials based on heat exchanger network simulation for diesel hydrotreating units. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(5-6), 513–519. <http://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.09.009>

APÊNDICE

PARÂMETROS DO MODELO MATEMÁTICO

Parâmetros dos modelos e correlações matemáticas, que foram obtidas da literatura: ^aKorsten e Hoffmann (1996), ^bMederos e Ancheyta (2007), ^cJiménez *et al.* (2007), ^dLiu *et al.* (2008), ^eAlvarez e Ancheyta (2008a), ^fAlvarez e Ancheyta (2008b), ^gKrause (2011) e ^hDietz (2014). As informações estão mostradas na Tabela A.1.

Tabela A.1: Parâmetros e correlações matemáticas utilizadas no modelo.

Coeficiente de transferência de massa gás-líquido ^(a, b)	$\frac{K_i^L a_L}{D_i^L} = 7 \left(\frac{G_L}{\mu_L}\right)^{0,4} \left(\frac{\mu_L}{D_i^L \rho_L}\right)^{0,5}$
Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido ^(a, b)	$\frac{K_i^S}{D_i^L a_s} = 1,8 \left(\frac{G_L}{a_s \mu_L}\right)^{0,5} \left(\frac{\mu_L}{D_i^L \rho_L}\right)^{1/3}$
Coeficiente de transferência de calor líquido-sólido ^(a, b)	$h_{LS} = j_H c_{pL} u_L \rho_L \left(\frac{c_{pL} \mu_L}{k_L}\right)^{-2/3}$
Densidade do óleo ^(a, b)	$\Delta\rho_T = (T_L - 520)[0,0133 + 152,4(\Delta\rho_P + \rho_0)^{-2,45}] - (T_L - 520)^2[8,1 \times 10^{-6} - 0,0622 \times 10^{-0,764(\Delta\rho_P + \rho_0)}]$ $\Delta\rho_P = \left(\frac{P}{1000}\right)[0,167 + (16,181 \times 10^{-0,0425 \times \rho_0})] - \left(\frac{P}{1000}\right)^2 \times 0,01[0,299 + (263 \times 10^{-0,0603 \times \rho_0})]$ $\rho(T_L, P) = \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T$
Coeficiente de Henry ^(a, b)	$\mathcal{H}_i = \frac{v_N}{\lambda_i \rho_L}$
Área superficial específica ^(a, b)	$a_s = \frac{6}{dp} (1 - \epsilon)$
Difusividade ^(a, b)	$D_i^L = 8,93 \times 10^{-8} \left(\frac{v_L^{0,267}}{v_i^{0,433}}\right) \left(\frac{T_L}{\mu_L}\right)$
Viscosidade dinâmica do líquido ^(a, b)	$\mu_L = 3,141 \times 10^{10} (T_L - 460)^{-3,444} [\log_{10} (API)]^y$ $y = 10,313 [\log_{10} (T_L - 460)] - 36,447$
Volume molar ^(a, b)	$v_i = 0,285 \times v_{i,c}^{1,048}$ $v_c^{mix} = 7,5214 \times 10^{-3} (T_{MABP}^{0,2896}) (d_{15,6}^{-0,7666})$
Solubilidade do H ₂ S ^(a, b)	$\lambda_{H_2S} = \exp(3,367 - 0,00847 T_L)$

Solubilidade do H ₂ (^{a, b})	$\lambda_{H_2} = -0,559729 - 0,42947 \times 10^{-3} T_L + 3,07539 \times 10^{-3} \left(\frac{T_L}{\rho_{20}} \right) + 1,94593 \times 10^{-6} T_L^2 + \frac{0,835783}{\rho_{20}^2}$
Modelo cinético da reação de HDS (^{b, c, d})	Ver Equação 3.12 com $E_a = 131.993 \text{ J/mol}$; $k_0 = 4,266 \times 10^9 \text{ cm}^3/(\text{g s}) \times (\text{cm}^3/\text{mol})^{0,45}$ e $\Delta H_{HDS} = -251.000 \text{ J/mol}$ $K_{H_2S} = k_{0,H_2S} \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_S}\right)$; $k_{0,H_2S} = 41.770 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $\Delta H_{ads} = 2761 \text{ J/mol}$;
Informações dos modelos de atividade catalítica abordados (^{g, h})	$A_{inf} = 0,1006$; $K_{ads} = 2,01 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{mol}$; $K_c = 6,64 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \text{ s})$; $K_T = 0,957 \text{ kg m}^2/(\text{mol s}^3)$; Relação H ₂ /carga = $700 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.
Outras informações (^{e, f})	Fração de vazios do leito = 0,2; porosidade = 0,2; $C_p^{gas} = 14\,500 \text{ J}/(\text{kg K})$; $C_p^{liq} = 3,3 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg K})$; $G_L = 0,00572 \text{ g}/(\text{cm}^2 \text{ s})$

IDENTIFICAÇÃO DAS FUNÇÕES DE TRANSFERÊNCIA

Função de transferência u_G - CS_{out} (g_{11})

Na Figura A.1, perturbações foram realizadas na variável de entrada (u_G) enquanto as outras variáveis de entrada foram mantidas constantes. A concentração de compostos sulfurados (CS_{out}) na saída do TBR foi medida. A variáveis desvios para u_G e CS_{out} foram calculadas, e levadas ao System Identification Toolbox para ser identificada a função de transferência. A Figura A.2 mostra a identificação, em que houve um ajuste aos dados de 77,24%.

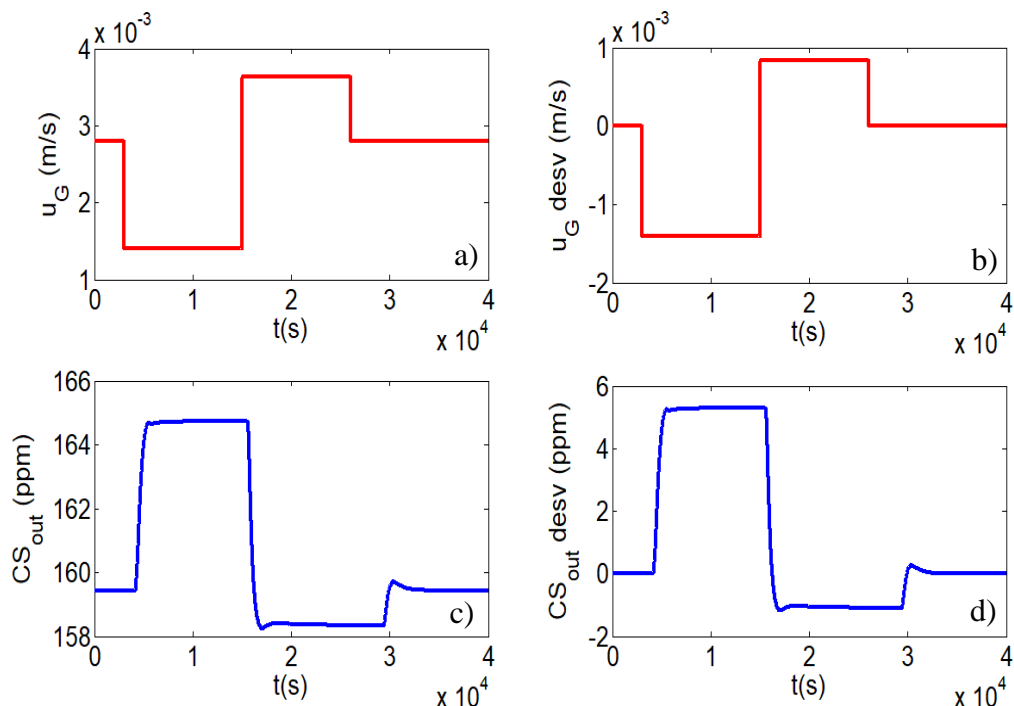


Figura A.1: (a) Perturbações em u_G ; (c) Concentração de compostos sulfurados (CS_{out}) na saída do TBR; (b) e (d) são os desvios em u_G (u_G desv) e em CS_{out} (CS_{out} desv).

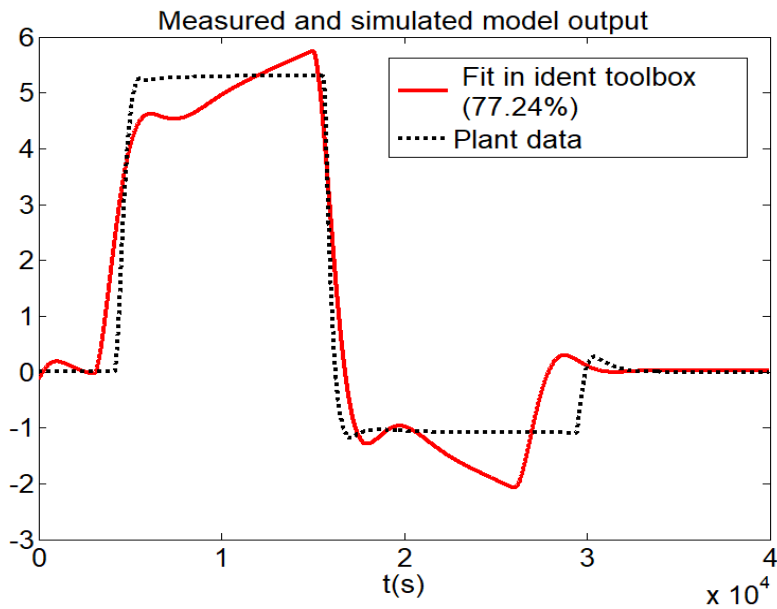


Figura A.2: Identificação da função de transferência g_{11} .

Função de transferência F_A - CS_{out} (g_{21})

Na Figura A.3, seguindo o mesmo procedimento apresentado na Figura A.2, perturbações foram feitas na variável F_A , em que CS_{out} na saída do TBR foi medida. A Figura A.4 mostra a identificação, em que houve um ajuste aos dados de 82,12%.

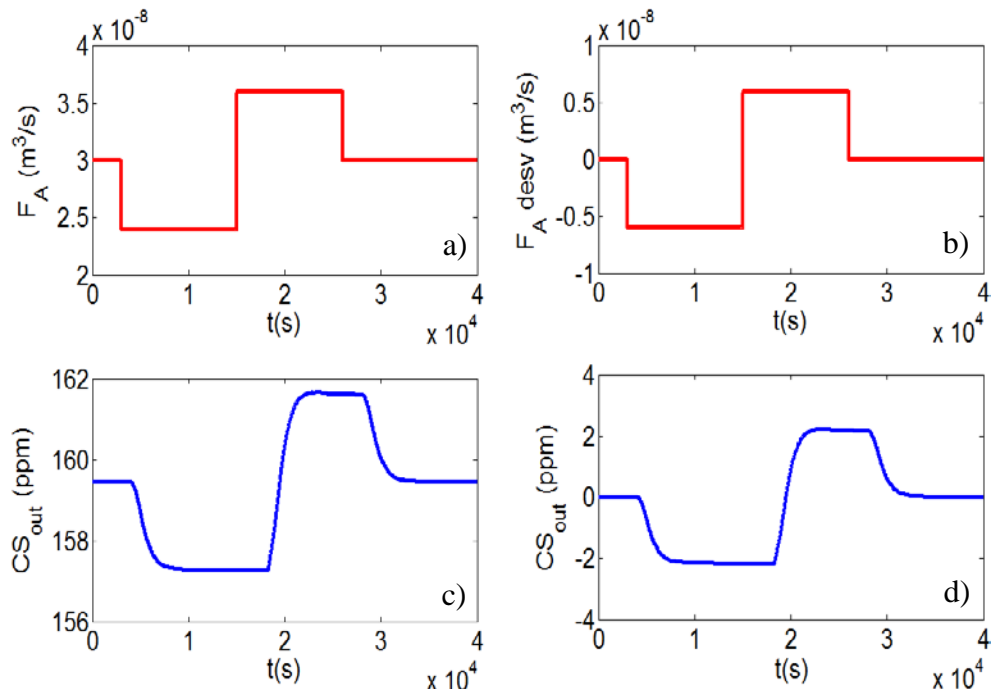


Figura A.3: (a) Perturbações em F_A ; c) Concentração de compostos sulfurados (CS_{out}) na saída do TBR; b) e d) são os desvios em F_A e em CS_{out} .

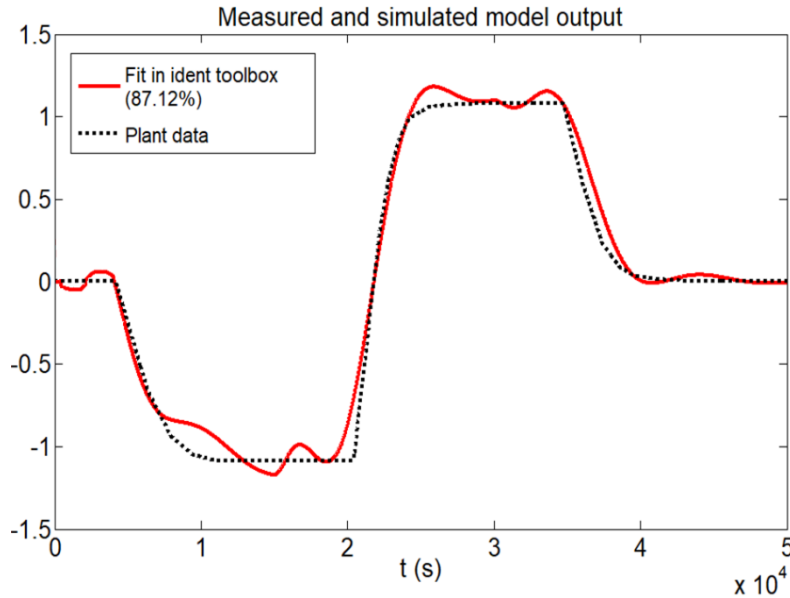


Figura A.4: Identificação da função de transferência g_{21} .

Função de transferência F_C - CS_{out} (g_{31})

Na Figura A.5, perturbações foram feitas na variável F_C , em que CS_{out} na saída do TBR foi medida. A Figura A.6 mostra a identificação, em que houve um ajuste aos dados de 82,42%.

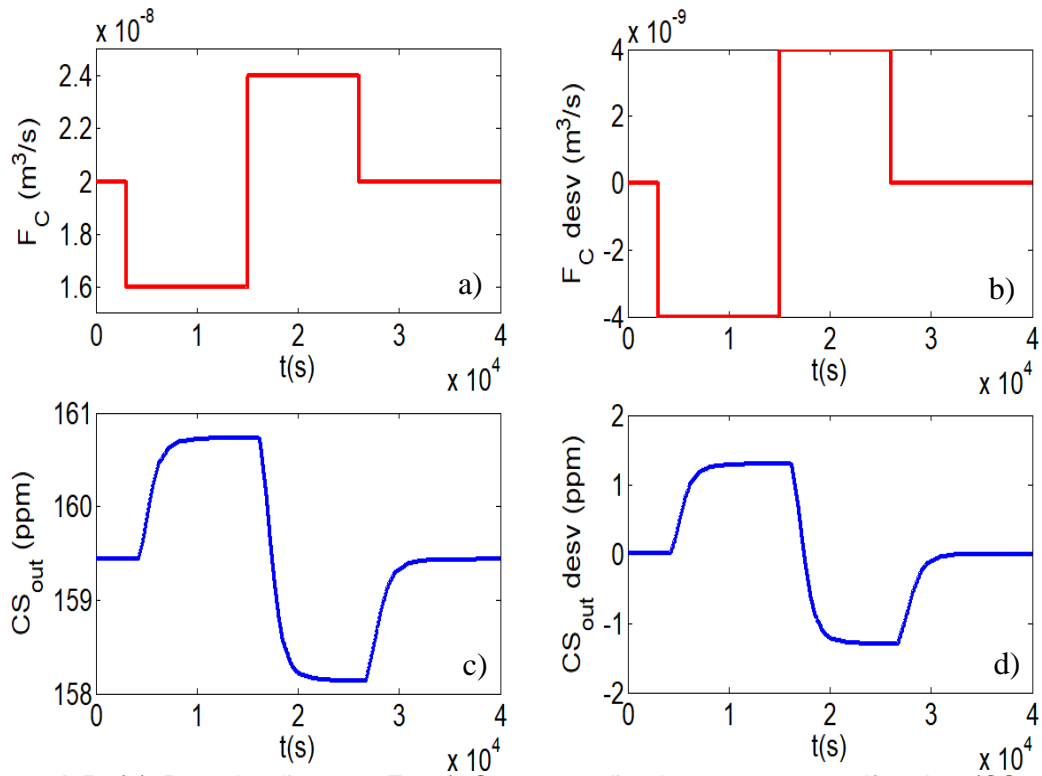


Figura A.5: (a) Perturbações em F_C ; (c) Concentração de compostos sulfurados (CS_{out}) na saída do TBR; (b) e (d) são os desvios em F_C e em CS_{out} .

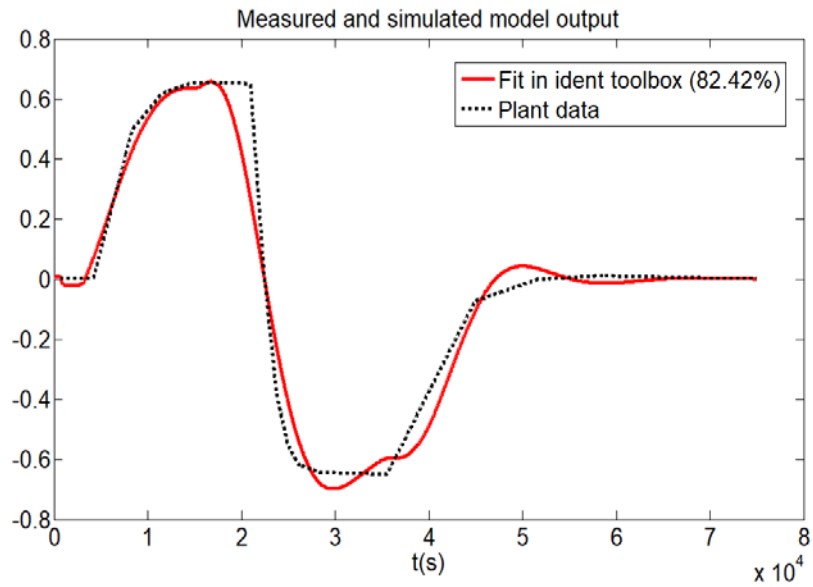


Figura A.6: Identificação da função de transferência g_{31} .

Função de transferência T_o - CS_{out} (g_{41})

Na Figura A.7, perturbações foram feitas na variável T_o , em que CS_{out} na saída do TBR foi medida. A identificação é mostrada na Figura A.8 com um ajuste de 85,73%.

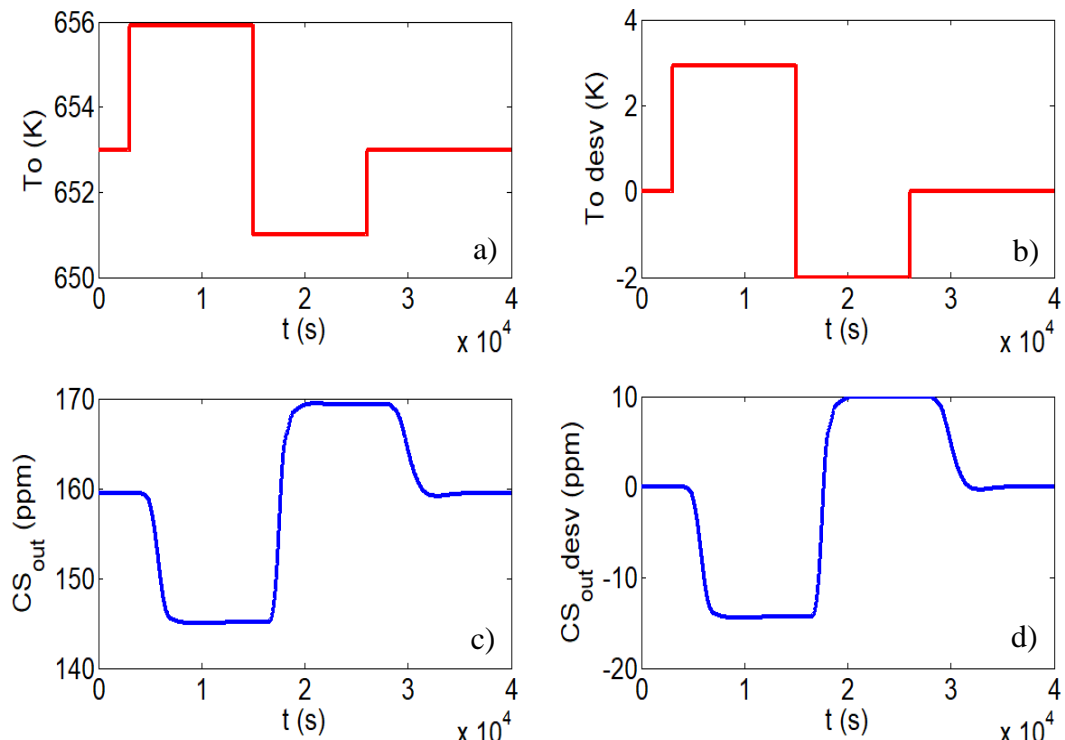


Figura A.7: (a) Perturbações em T_o ; c) Concentração de compostos sulfurados (CS_{out}) na saída do TBR; b) e d) são os desvios em T_o e em CS_{out} .

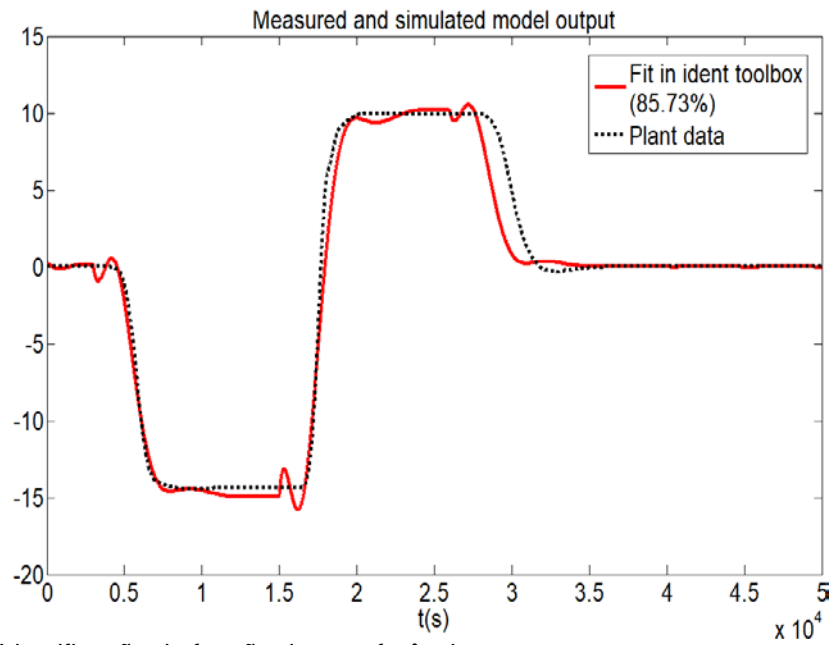


Figura A.8: Identificação da função de transferência g_{41} .

Todas as funções de transferência identificadas foram mostradas e discutidas na Seção 4.4.