

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CLEYLA JANEY PEIXOTO CALHEIROS

**ESTUDO DO PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO DE DIESEL ATRAVÉS
DE SIMULADORES COMERCIAIS E REDES NEURAS ARTIFICIAIS**

Maceió

2014

CLEYLA JANEY PEIXOTO CALHEIROS

ESTUDO DO PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO DE DIESEL ATRAVÉS DE
SIMULADORES COMERCIAIS E REDES NEURAS ARTIFICIAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Simulação.

Orientador: Dr. João Inácio Soletti

Co-Orientador: Dr. Frede de Oliveira Carvalho

Maceió

2014

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Maria Auxiliadora G. da Cunha

- C152e Calheiros, Cleyla Janey Peixoto.
Estudo do processo de hidrotreatamento de diesel através de simuladores comerciais e redes neurais artificiais / Cleyla Janey Peixoto Calheiros. - 2014.
107 f. : il.
- Orientador: João Inácio Soletti.
Co-orientador: Frede de Oliveira Carvalho.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2014.
- Bibliografia: f. 101-107.
1. Hidrotreatamento de diesel. 2. Modelagem. 3. Simuladores comerciais.
4. Redes neurais. Detecção de dados. I. Título.

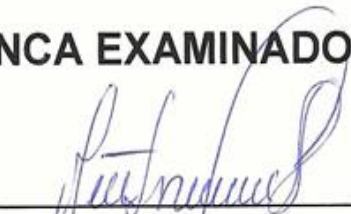
CDU: 665.64:004.7

ESTUDO DO PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO DE DIESEL ATRAVÉS DE SIMULADORES COMERCIAIS E REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 28 de fevereiro de 2014.


BANCA EXAMINADORA



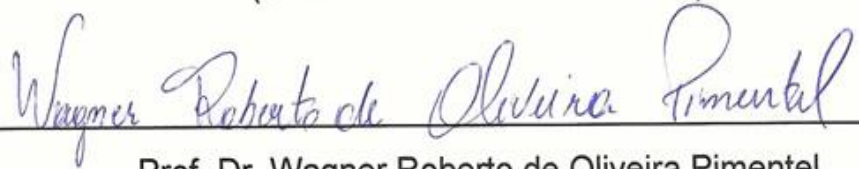
Prof. Dr. João Inácio Soletti
(PPGEQ/UFAL - Orientador)



Prof. Dr. Frede de Oliveira Carvalho
(PPGEQ/UFAL - Coorientador)



Prof. Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo
(UNICAMP – Membro Externo)



Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel
(PPGEQ/UFAL)

Dedico aos meus pais Leonildo Calheiros e Maria Helena Calheiros, meus irmãos Alan e Darlan e meu noivo Thiago Florêncio, pessoas que muito amo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a DEUS, por ter me dado forças e persistência para vencer mais este desafio.

A meus pais, Leonildo Pereira Calheiros e Maria Helena Peixoto Calheiros, que investiram financeiramente, emocionalmente e fisicamente para que eu alcançasse meus objetivos, a eles devo tudo o que sou hoje. Aos meus irmãos, Alan James Peixoto Calheiros e Darlan Jeymes Peixoto Calheiros, por sempre me apoiarem e serem meus exemplos.

Ao meu noivo, Thiago Rodrigo Oliveira Florêncio, que diante dos momentos de desânimo e cansaço, soube ter paciência e carinho, por todo o apoio e bons momentos proporcionados.

Aos amigos que me apoiaram, ajudaram e me animaram durante todo esse período, ao grupo LABSIA, em especial a Silvia Helena Cassal, Thaylane da Rocha Bezerra e Felipe Alcântara, que estiveram diretamente ligados ao desenvolvimento do trabalho. Não menos importante um especial agradecimento a Filipe Coelho por sua paciência e ajuda nas discussões referentes ao trabalho.

Ao Professor e Co-Orientador Dr Frede de Oliveira Carvalho que me auxiliou com orientações e sugestões necessárias para um bom desempenho deste trabalho além de suas observações valiosas e paciência durante este período.

Aos Professores Dr Wagner Roberto de Oliveira Pimentel e Dr Eduardo Coselli Vasco de Toledo (Engenheiro de processamento - Petrobras - Refinaria de Paulínia (REPLAN) e pesquisador voluntário da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/LOPCA)) pela aceitação e comparecimento na composição da banca de defesa.

À CAPES pelo fomento em forma de bolsa;

E por fim um agradecimento ao Professor e Orientador Dr João Inácio Soletti, por sua compreensão, entusiasmo e ideias no andamento do trabalho que foram de extrema importância.

"A clever person solves a problem, a wise prevents it."

Albert Einstein

RESUMO

O presente trabalho aborda o estudo do processo de hidrotreatamento no refino de petróleo utilizando e avaliando *software* comercial, PRO/II®, e investiga a utilização da aplicação das redes neurais artificiais (RNA), em ambiente Matlab®, como ferramenta para o desenvolvimento de sensores virtuais e detecção de falhas em processos químicos. A avaliação teórica e prática realizada em relação à adequabilidade do *software* são justificadas pela sua aceitabilidade na área de petróleo e gás. Para a representação do diesel, combustível de maior interesse por ser o mais consumido dentro da matriz energética brasileira, foram utilizados dados associados ao petróleo pesado, obtidos da literatura, com características semelhantes ao que será utilizado na refinaria Abreu e Lima (RNEST). Petróleos com maiores índices de contaminantes como enxofre e nitrogênio estão cada vez mais presentes nas cargas das unidades de refino o que aumenta o interesse nos estudos referentes ao hidrotreatamento (HDT). A principal variável estudada neste trabalho foi a avaliação da remoção do enxofre via HDT. O trabalho propôs uma modelagem estacionária da seção de reatores do processo de hidrotreatamento de diesel obtendo condições operacionais que possibilite a manutenção do teor de enxofre abaixo da concentração de especificação da ANP, 10 ppm de enxofre no diesel. A RNA utilizada para a avaliação dos sensores virtuais foi a MLP (*Multi-Layer Perceptron*) com algoritmo de treinamento *Levenberg-Marquardt backpropagation*. A rede mostrou-se satisfatória, pois obteve um coeficiente de regressão próximo de um. Na etapa de classificação, a RNA, usando o algoritmo *Levenberg-Marquardt backpropagation*, através de uma classe binária, obteve um percentual de acertos acima de 93%, o que o classifica como bastante eficiente. Na análise da RNA, na etapa de agrupamento de dados utilizada para possíveis detecções de falhas, a rede utilizada foi a Kohonen onde foi avaliada a sensibilidade da rede em agrupar os dados com similaridade. Os parâmetros utilizados foram as vazões de diesel e contaminantes, pressão e temperatura. Numa segunda etapa foram inseridos erros na rede. A temperatura foi o parâmetro escolhido por ter maior susceptibilidade a erros de medição na indústria. O resultado obtido é representado por um mapa auto-organizável (SOM *Self-Organizing Map*) que identificou de forma satisfatória, através de cores, a falta de similaridade entre os dados inseridos na rede. As simulações desenvolvidas neste trabalho, bem como o treinamento da rede conseguiram representar adequadamente os processos estudados.

Palavras-chave: Hidrotreatamento de Diesel; Modelagem; Simuladores Comerciais; Redes Neurais; detecção de dados.

ABSTRACT

ANALYSIS OF DIESEL HYDROTREATING PROCESS USING COMMERCIAL SIMULATOR AND ARTIFICIAL NEURAL NETWORK.

Diesel plays an important role to the Brazil's energy matrix, because it is one of the most consumed fuel at country. This study describes the hydrotreating process for petroleum refining using commercial software, PRO/II®. In addition, the artificial neural networks (ANN), using MATLAB®, were evaluated as tool for the development of virtual sensors and fault detection in chemical processes. The theoretical and practical assessment carried out in relation to the suitability of the software is justified by having acceptability in the oil and gas industry. For the oil hydrotreating associated with sulfur, the Diesel was represented by weight oil features; similar those used in refinery Abreu e Lima (RNEST). The goal of this study was to modeling in stationary condition for the reactor section the diesel hydrotreating process getting operating conditions to keep the sulfur concentration below of the ANP (Agência Nacional do Petróleo) specification, which is 10 ppm. The RNA applied to evaluate the virtual sensors was the MLP (Multi-Layer Perceptron), however, using the Levenberg-Marquardt Backpropagation (LMB) training algorithm. The coefficient of correlation was close to 1, so it means the network was satisfactory for this study. In the binary classification stage, the performance of RNA-LMB was efficient since a percentage of success above 93% was observed. In data clustering stage, used to define faults detection from parameters like flow of diesel, contaminants, pressure and temperature, the RNA-Kohonen was evaluated to check the sensitivity of the network to cluster the data with similarity. In a second stage, were inserted errors in the network, the temperature was the parameter with the greatest susceptibility to measurement errors in the industry. The lack of similarity for the input data in the RNA was well represented by self-organizing map (SOM). The simulations, as well as network training, adequately represent the analyzed processes.

Keyword: Diesel Hydrotreating; Modelling; Commercial Simulator; Neural Network; Data Detection.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Imagem ilustrativa da refinaria Abreu e Lima (RNEST) situada em Ipojuca.	8
Figura 2: Uso dos combustíveis no setor de transporte.....	10
Figura 3: Aspectos da distribuição geral do consumo final das fontes de energia em 2011....	11
Figura 4: Importância do hidrotratamento no refino de petróleo.	17
Figura 5: Fluxograma do processo de HDT de diesel.	19
Figura 6: Diagrama de fluxo esquemático da seção de reatores.	21
Figura 7: Reator para HDT da Haldor Topsoe.	24
Figura 8: Perfis de Concentração em um TBR.....	25
Figura 9: Fluxograma geral da seção de separação.....	28
Figura 10: Perfil estacionário de Temperatura.	30
Figura 11: Porcentagem removida de enxofre em função da pressão parcial de hidrogênio para uma alimentação de LCO (<i>Light cycle oil</i>).	31
Figura 12: Efeitos do LHSV do conteúdo de enxofre no produto durante o hidrotratamento de vários destilados médios.....	34
Figura 13: Conversão das reações em relação à severidade do processo.....	37
Figura 14: Típicos exemplos de reações do processo de HDT.	40
Figura 15: Formato de Catalisadores.....	44
Figura 16: Etapas para simulação de processos.	48
Figura 17: Comparação entre neurônio biológico e artificial.....	56
Figura 18: Mecanismo de funcionamento de uma RNA supervisionada.....	58
Figura 19: Estrutura da arquitetura de uma RNA.....	58
Figura 20: Exemplos de arquitetura de redes neurais artificiais.	59

Figura 21: Aprendizado Supervisionado.....	60
Figura 22: Aprendizado não-supervisionado.	60
Figura 23: Topologia de uma Rede Neural do tipo MLP.....	61
Figura 24: Arquitetura de uma rede MLP.	62
Figura 25: Exemplo de um mapa de Kohonen com neurônios de saídas usadas de forma bidimensional.	63
Figura 26: Representação das etapas competitiva e cooperativa de treinamento da SOM.	69
Figura 27: Fluxograma da metodologia referente às etapas do andamento do trabalho.	70
Figura 28: Representação dos pseudocomponentes na curva PEV.....	71
Figura 29: Etapas para geração dos pseudo-componentes.	72
Figura 30: Representação molecular do Indol referente a reação de HDN.....	77
Figura 31: Representação molecular do Tetrahidrotiofeno referente a reação de HDS.....	77
Figura 32: Reator <i>plug flow</i> (PFR).....	79
Figura 33: Fluxograma referente a seção de reatores simulada no <i>software</i> PRO/II®.....	81
Figura 34: Pseudocomponentes gerados no PRO/II®.....	84
Figura 35: Análise de sensibilidade da concentração de enxofre em relação à temperatura do forno.	87
Figura 36: Análise de sensibilidade da concentração de nitrogênio em relação à temperatura do forno.	87
Figura 37: Concentração de enxofre em função da mudança na concentração de contaminantes na alimentação.....	88
Figura 38: Concentração de nitrogênio em função da mudança na concentração de contaminantes na alimentação.....	89
Figura 39: Temperatura do forno em função da mudança na composição de contaminantes..	90

Figura 40: Topologia da rede MLP.	91
Figura 41: Comparação da etapa de treinamento da rede neural.	92
Figura 42: Comparação da etapa de teste da rede neural.	92
Figura 43: Comparação do ajuste de função com todos os dados utilizados na rede neural....	92
Figura 44: Histograma de erro para o T1.	93
Figura 45: Histograma de erro T2.	94
Figura 46: Matriz de confusão da etapa de classificação.	95
Figura 47: Histograma de erro - Classificação.	96
Figura 48: Distância dos pesos entre os neurônios vizinhos.	97
Figura 49: Distância dos pesos entre os neurônios vizinhos com inserção de erros.	97
Figura 50: SOM representando a quantidade de dados agrupados.	98
Figura 51: SOM representando a quantidade de dados agrupados relacionado a inserção de erros.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de Hidrogênio em função do tipo de alimentação.....	23
Tabela 2: Literatura referente às reações envolvidas no processo de HDT.....	39
Tabela 3: Consumo de H ₂ e entalpias de reação médias para as reações de HDS, HDN, HDA e HO.	40
Tabela 4: Calor de Reação de HDT.....	41
Tabela 5: Classificação de modelos para reatores utilizados em simuladores comerciais.....	47
Tabela 6: Calor de Reação de HDT.....	51
Tabela 7: Condições típicas de operação e consumo de hidrogênio durante o HDT para várias alimentações.	51
Tabela 8: <i>Softwares</i> Comerciais	53
Tabela 9: Valores das constantes <i>a</i> e <i>b</i>	73
Tabela 10: Propriedades do Diesel oriundo do petróleo <i>LF</i> do Kuwait.	74
Tabela 11: Número de pseudocomponentes recomendados por faixa de temperatura da curva PEV.....	75
Tabela 12: Métodos recomendados para reforma e hidrefino.....	76
Tabela 13: Dados do reator para simulação.....	80
Tabela 14: Condições operacionais utilizadas como base e faixas operacionais para o processo de HDT.	82
Tabela 15: Quantidade de pseudocomponentes e valores das composições molares, gerados no PRO/II®.....	85
Tabela 16: Dados do teor de contaminantes da simulação da planta de HDT.	86
Tabela 17: Dados estabelecidos para as condições operacionais na obtenção do S-10.	86
Tabela 18: Nomenclatura da Classificação.	94

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

a :	Constante
A:	Fator Pré-exponencial
Al_2O_3 :	Alumina
ANN:	<i>Artificial Neural Network</i>
ANP:	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API:	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM:	<i>American Society for Testing and Materials</i>
b :	Constante
BPH:	<i>Barrel per Hour</i>
C:	Concentração de Reagentes (kmol/m ³)
C:	Elemento Químico Carbono
Cenpes:	Centro de Pesquisas e Desenvolvidos da Petrobras
CEPETRO:	Centro de Estudos de Petróleo
CHPS:	<i>Cold High Pressure Separator</i>
Co:	Elemento Químico Cobalto
Cr:	Elemento Químico Cromo
CSTR:	<i>Continuously Stirred-Tank Reactor</i>
\hat{C}_p :	Capacidade térmica das espécies do reator
DBT:	Dibenzotiofeno
DEA:	Dietanolomina
D_E :	Distância Euclidiana
DP:	Diâmetro da partícula
E :	Energia de Ativação
E&P:	Exploração e Produção
EPE:	Empresa de Pesquisa Energética
EUA:	Estados Unidos da América
FCC:	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
$f(x)$:	Função de ativação
G:	Fluxo de massa por unidade de área através do reator
g_c :	Fator de conversão (32,174 lbf ft/s ² lbf)
GC:	Gás Combustível

GLP:	Gás Liquefeito de Petróleo
GS:	<i>Grayson-Streed</i>
GSE:	<i>Grayson-Streed Erbar</i>
HDM:	Hidroesmetalização
HDN:	Hidrodesnitrogenação
HDO:	Hidrodesoxigenação
HDS:	Hidrodessulfurização
HDT:	Hidrotratamento
HHPS:	<i>Hot High Pressure Separator</i>
HO:	Hidrogenação de Olefinas
H ₂ :	Hidrogênio
H ₂ S:	Sulfeto de Hidrogênio
J:	Taxa de transferência de calor
IGS:	<i>Improved Grayson-Streed</i>
$i(x)$:	Representação do neurônio da entrada
k :	Constante Cinética
k :	Parâmetro de Ajuste
K :	Constante de Adsorção
KEC:	<i>Kuwait Export Crude</i>
L:	Comprimento abaixo do reator
LCO:	<i>Light Cycle Oil</i>
LF:	<i>Lower Fars</i>
LHSV:	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i>
LNG:	<i>Liquefied Natural Gas</i>
MEA:	Monoetanolamina
MLP:	<i>Multi-Layer Perceptron</i>
Mo:	Elemento Químico Molibdênio
MT/D:	Milhões de Toneladas por Dia
N:	Elemento Químico Nitrogênio
NH ₃ :	Amônia
Ni:	Elemento Químico Níquel
O:	Elemento Químico Oxigênio
OP:	Operação
$P_{\text{subscrito}}$:	Pressões parciais (referente a algum elemento)

<i>P</i> :	Pressão
P:	Elemento Químico Fósforo
PEV:	Ponto de Ebulição Verdadeiro
PFR:	<i>Plug Flow Reactor</i>
ppm:	partes por milhão
PR:	<i>Peng-Robinson</i>
PRM:	<i>Peng-Robinson Modified Panagiotopoulos-Reid</i>
Q*:	Calor transferido para / ou a partir do reator por unidade de área
<i>r</i> :	Taxa de reação kmol/(s*m ³)
<i>R</i> :	Constante Universal dos Gases
RBF:	<i>Radial Basis Function</i>
REQUIL:	Reator de Equilíbrio
RGIBBS:	Reator de GIBBS
R _{<i>i</i>} :	Taxa ou reação para <i>i</i> reações
R*:	Taxa de reação total
RNA:	Rede Neural Artificial
RNEST:	Refinaria Nordeste
S:	Elemento Químico Enxofre
SCFB:	<i>Standard Cubic Feet per Barrel</i> (ou scf/bbl)
SCFH:	<i>Standard Cubic Feet per Hour</i>
SD:	<i>Simulated Distillation</i>
SG:	<i>Specific Gravity</i>
SiO ₂ :	Sílica
SOM:	<i>Self Organizing Map</i>
SO _x :	Óxidos de Enxofre
SO ₂ :	Dióxido de Enxofre
SO ₃ :	Óxido Sulfúrico
SRK:	<i>Soave-Redlich Kwong</i>
SRKM:	<i>Soave-Redlich Kwong Modified Panagiotopoulos-Reid</i>
S-10:	Diesel com 10 ppm de Enxofre
S-50:	Diesel com 50 ppm de Enxofre
T:	Temperatura em Kelvin
TBP:	<i>True Boiling Point</i>
TBR:	<i>Trickle Bed Reactor</i>

THT:	Tetrahidrotiofeno
T1 e T2:	Treinamento 1 e 2.
u :	Constante
UGH:	Unidade Geradora de Hidrogênio
v :	Volume Molar
VOA:	<i>Virtual On-line Analyzer</i>
x :	Neurônio de entrada
x_n :	Coordenadas dos vetores de entrada
z :	distância axial a partir da entrada do reator
w :	Constante
W:	Elemento Químico Tungstênio
w :	Pesos
w_j :	Vetor pesos
WABT:	<i>Weight Average Bed Temperature</i>
y :	Neurônio de saída
y_n :	Coordenada dos vetores-protótipos
4,6-DMDBT:	4,6-Dimetildibenzotiofeno

Símbolos:

ΔH_r :	Entalpia de Reação (kcal/molH ₂ consumido) ou calor total da reação
γ	Gama
η :	Efetividade da Reação
β :	Parâmetro de Ajuste
ρ :	Densidade do fluido
ϕ :	Porosidade
μ :	Viscosidade
ξ :	Extensão da reação por unidade de massa

Subscritos:

T:	Tiofeno
H ₂ :	Hidrogênio
H ₂ S:	Sulfeto de hidrogênio
PE:	Piperidina
12:	Componentes binários (2 elementos)

SUMÁRIO

1	ESCOPO DO TRABALHO	8
1.1	Introdução	8
1.2	Objetivos	13
1.2.1.	Gerais	13
1.2.2.	Específicos	13
1.3	Organização do Trabalho	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Histórico do Processo de Hidrotratamento	15
2.2	Processo de Hidrotratamento	16
2.3	Descrição do Processo de Hidrotratamento	17
2.3.1.	O Processo de Hidrotratamento	18
2.3.2.	Seção de Reação / Separação H ₂ /Óleo	20
2.3.3.	Seção de Separação	27
2.4	Importantes Variáveis no Processo de Hidrotratamento	28
2.4.1.	Qualidade e Vazão de Alimentação do Processo	28
2.4.2.	Temperatura do Reator	29
2.4.3.	Pressão Total e Parcial do Hidrogênio	30
2.4.4.	Razão entre as Quantidades de gás H ₂ e Hidrocarbonetos	32
2.4.5.	LHSV	33
2.4.6.	Pureza do Gás de Reciclo	35
2.5	Reações	36
2.6	Termodinâmica	41
2.7	Cinética	41
2.8	Catalisadores	43
2.9	Modelagem e Simulação de Processos	45
2.9.1.	Modelagem e Simulação em Reatores de Hidrotratamento	46
2.9.2.	Sensibilidade Paramétrica	49
2.9.3.	Avaliação Teórica dos <i>Softwares</i> Comerciais	52
2.9.4.	Seleção do <i>Software</i>	55
2.10	Redes Neurais Artificiais	55
2.10.1.	Definição de Redes Neurais	56

2.10.2.	Funcionamento das Redes Neurais	57
2.10.3.	Arquitetura das Redes Neurais	58
2.10.4.	Treinamento das Redes Neurais	60
2.10.5.	Redes Neurais MLP e Kohonen	61
2.10.5.1.	Redes Neurais MLP (<i>Multi Layer Perceptron</i>).....	61
2.10.5.2.	Redes Neurais Kohonen	63
2.10.6.	Aplicações das Redes Neurais nos Processos Químicos.....	64
2.10.7.	Tarefas Desempenhadas pelas Redes Neurais	65
2.10.7.1.	Redes Neurais como Ajuste de Função.....	66
2.10.7.2.	Redes Neurais como Classificação	67
2.10.7.3.	Redes Neurais na Análise de Agrupamento.....	68
3	METODOLOGIA	70
3.1	Simulação Estacionária.....	70
3.1.1.	Caracterização da Corrente de Diesel	71
3.1.2.	Termodinâmica, Cinética e Reações Químicas	75
3.1.3.	Dimensionamento dos Reatores.....	78
3.1.4.	Condições Operacionais	80
3.2	Dados para Utilização das Redes Neurais	83
4	RESULTADOS E DISCURSÕES	84
4.1	Caracterização da Corrente de Diesel.....	84
4.2	Avaliação do Simulador PRO/II® na Modelagem e Simulação Estacionária do Processo de HDT	85
4.3	Investigação da Utilização das Redes Neurais como Ferramenta para Inferenciadores, Classificação e Detecção de Falhas no Processo de HDT.....	90
4.3.1.	Redes Neurais como ajuste de função para construção de analisador virtual.....	90
4.3.2.	Rede Neural como classificação para acompanhamento de processo.	94
4.3.3.	Rede Neural na análise de agrupamento para detecção de falhas.....	96
5	CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS	101

1 ESCOPO DO TRABALHO

Este capítulo de apresentação visa fornecer uma introdução abrangente das principais causas para o estudo do processo de hidrotreamento, as principais modificações relativas ao produto comercializado, o Diesel, o *software* e os métodos utilizados para o alcance do objetivo do trabalho. Ao final do capítulo, tem-se a estruturação do texto.

1.1 Introdução

O interesse no refino de petróleo adquiriu ultimamente extrema importância, nacionalmente por causa do pré-sal e regionalmente devido à construção da refinaria Abreu e Lima (RNEST), localizada no município de Ipojuca, região metropolitana de Recife, em Pernambuco. O parque de refino de Abreu e Lima será orientado principalmente para produção de óleo diesel, o derivado de maior consumo no País, cerca de 65,0% do total de sua carga. Com investimento previsto de US\$ 17,1 bilhões para processar 230 mil barris de óleo por dia (SÔNEGO, 2013). A Figura 1 apresenta um *layout* da refinaria Abreu e Lima.

Figura 1: Imagem ilustrativa da refinaria Abreu e Lima (RNEST) situada em Ipojuca.



Fonte: ARQUITETURA e VIVER, 2013.

O processo de refino de petróleo é importante para que ocorra a obtenção dos mais diversos produtos utilizados nas mais variadas aplicações. Na etapa de refino do petróleo ocorre a separação e o processamento de suas frações, transformando-as em produtos de grande utilidade (DANTAS NETO e GURGEL, 2008).

Os esquemas de refino são estabelecidos de acordo com os tipos de processos necessários para obtenção de seus objetivos (produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas e a produção de lubrificantes básicos e parafinas). Esses processos são classificados em quatro grupos principais: Processos de Separação; Processos de Conversão; Processos de Tratamento; Processos Auxiliares (DANTAS NETO e GURGEL, 2008).

Inicialmente, o petróleo que chega a refinaria passa pelo processo de separação com objetivo de desmembrar o petróleo em suas frações básicas, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos, estas frações por sua vez passam pelo processo de conversão que iram viabilizá-las economicamente, porém algumas dessas frações precisam passar por processos de tratamento, com a finalidade de melhorar a qualidade do produto final através da redução de impurezas, sem causar profundas modificações nas frações. Dentro dos possíveis processos de tratamento encontra-se o hidrotreatamento (HDT), um processo que visa à remoção de impurezas como enxofre e nitrogênio.

Os objetivos e aplicações mais comuns dos processos de hidrotreatamento, nas diferentes frações de petróleo, são (POLCK, 2010):

- Nafta/Gás Natural (UGH – Unidade Geradora de Hidrogênio) – remover enxofre, nitrogênio ou qualquer metal que possa envenenar o catalisador responsável pela reforma catalítica; especificação do teor de enxofre na gasolina;
- Querosene e diesel – remover enxofre, nitrogênio, olefinas e alguns aromáticos a fim de atender as especificações de mercado e proporcionar uma maior estabilidade de armazenagem;
- Óleo lubrificante – melhorar o índice de viscosidade, a coloração e a estabilidade do produto;
- Alimentação do FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) – obter melhores rendimentos de FCC, reduzir o uso de catalisadores e os níveis das emissões liberadas;
- Resíduos - diminuir os teores de enxofre a fim de facilitar conversões e/ou pré-tratamentos a jusantes.

Deve-se destacar que inicialmente a refinaria Abreu e Lima (RNEST) deverá tratar o diesel oriundo de petróleo pesado, petróleo este com alto teor de enxofre, o que tornou o processo de hidrotreatamento foco desde estudo.

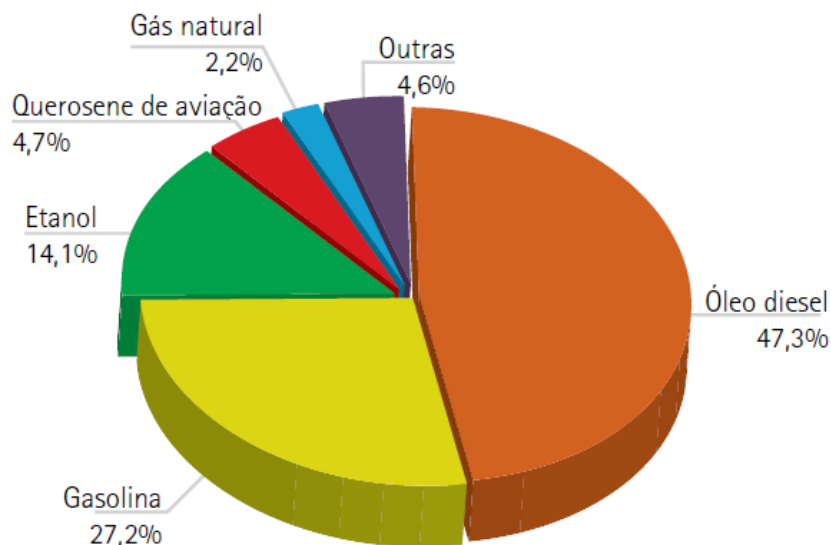
Dependendo das impurezas presentes na alimentação do petróleo, podem ocorrer as seguintes reações características do processo: Hidrodessulfurização (HDS); Hidrodesnitrogenação (HDN); Hidrodesoxigenação (HDO); Hidroesmetalização (HDM); Hidrodesaromatização; Hidrodesalogenação; Remoção de olefinas.

Deve-se salientar que o HDT tem grande importância em termos ambientais, pois promove a remoção do enxofre dos combustíveis, contribuindo de forma decisiva para a redução das emissões dos óxidos de enxofre - SO_x.

Entre os diversos derivados produzidos nas refinarias brasileiras, o óleo diesel é o produto que vem exigindo os maiores investimentos, tanto para aumento da produção quanto para adequação da sua qualidade às novas especificações (KRAUSE, 2011). Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), no setor de transporte o óleo diesel é o combustível responsável por 47,3% do consumo total em relação aos outros combustíveis, de todas as fontes (renováveis e não-renováveis) de energia utilizadas no Brasil (querosene, etanol, lenha, gás natural, etc.) o óleo diesel alcançou 19,1% do consumo final de energia por fonte em 2011.

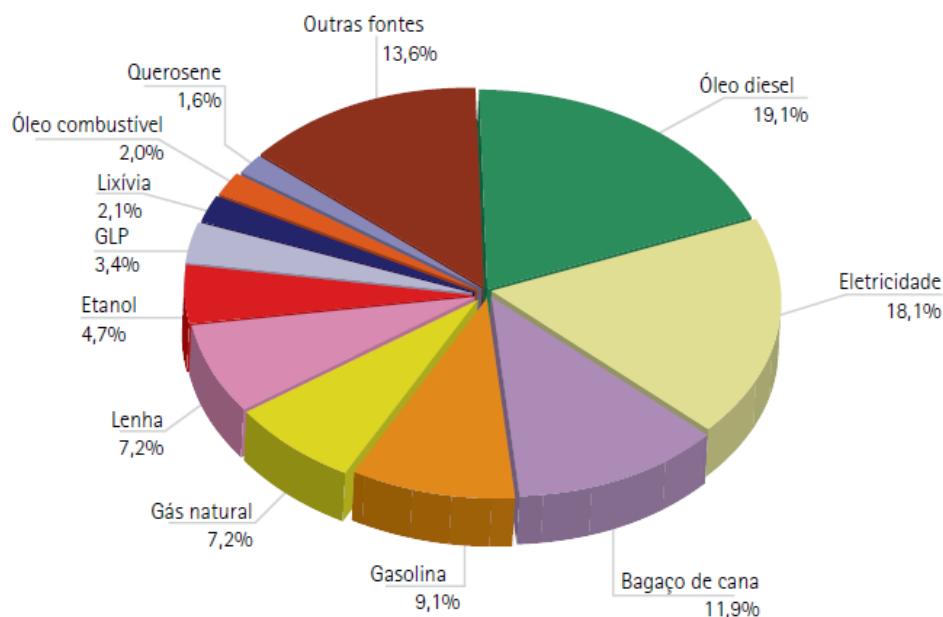
As Figuras 2 e 3, respectivamente, ilustram como fica a distribuição dos outros combustíveis no setor de transporte e o consumo em relação às diversas fontes de energia brasileira.

Figura 2: Uso dos combustíveis no setor de transporte.



Fonte: BRASIL - EPE, 2012.

Figura 3: Aspectos da distribuição geral do consumo final das fontes de energia em 2011.



Fonte: BRASIL - EPE, 2012.

Pode-se observar então a grande utilização do óleo diesel no setor de transporte e também em termos gerais como fonte de energia.

No Brasil, o governo alterou os limites de emissão de enxofre referentes ao óleo diesel, combustível consumido nas regiões metropolitanas, estes limites estão diminuindo, redução de 2.000 ppm para 500 ppm de enxofre em 2002 e desde 2009 esse limite passou de 500 ppm para 50 ppm de enxofre (ANP, 2010 *apud* COELHO, 2012). Em veículos movidos a diesel, a redução do enxofre não apenas reduz a emissão de SO_2 , como também a emissão de particulados. Para exemplificar, a redução de 440 ppm para 0,7 ppm de enxofre, segundo Blumberg *et al*, *apud* COELHO (2012), reduziu em 56% a emissão de particulados em veículos à diesel. Nesses veículos, o SO_2 formado durante a combustão é oxidado à SO_3 , o qual dissolve no vapor d'água presente no ar para formar ácido sulfúrico, este ácido é responsável não somente pela chuva ácida como também é uma das poucas substâncias capazes de formar nucleação homogênea, através da qual são produzidas partículas nanométricas (em torno de 1nm) com grande área superficial, facilitando a condensação de hidrocarbonetos e aumentando a toxicidade dos particulados suspensos no ar.

O processo de hidrotratamento possui várias aplicações e é usado para uma grande variedade de frações de petróleo, praticamente as unidades possuem o mesmo esquema de processo, baseada em unidades de reação e separação (JONES e PUJADÓ, 2006). A escolha

do esquema de processo está relacionada a alimentação a ser processada e o objetivo da unidade de tratamento. Por exemplo, na unidade de HDS de Gasolina há inicialmente um reator de hidrotratamento para eliminar diolefinas e depois uma torre fracionadora que separa a Nafta Leve da Pesada na unidade de HDT de Diesel, o qual tem bateria de pré-aquecimento, forno, reatores de HDT de alta pressão e temperatura, vasos de separação (alta e baixa pressão) e torre de retificação de H₂S e torre secadora de água.

O hidrotratamento é um processo já estabelecido no refino de petróleo. O mesmo tem sido aplicado desde antes da Segunda Guerra Mundial, e a sua evolução tem ocorrido progressivamente ao longo dos anos. Contudo, apesar de já ser um processo “maduro”, ainda demanda inovações (Silvy, 2004 *apud* CAMELO, 2012). Dentre as possíveis inovações podemos citar o controle do processo assim como o desenvolvimento de sensores virtuais e desenvolvimentos de modelos para a análise de risco de acidentes.

Existem diversos *softwares* comerciais para a simulação de processos em geral e de refino especificamente. Dentre eles pudemos citar o PETROSIM, PETROX, HYSYS/ASPEN, EMSO, PRO/II® e DYNOSIM®, etc.

Atualmente em relação a refino de petróleo existe um interesse crescente na utilização dos *softwares* PRO/II® e DYNOSIM® uma vez que a Petrobras adotou o DYNOSIM® como ferramenta padrão para os modelos de simulação dinâmica da RNEST e o Cenpes da Petrobras já utiliza há muitos anos os referidos *softwares* como ferramentas principais de simulação. Neste trabalho será avaliado o *software* PRO/II® no processo de HDT.

O PRO/II® é um simulador projetado à simulação estacionária do processo, permitindo assim encontrar quais as melhores condições operacionais do projeto da planta de HDT.

No trabalho foi feita uma investigação da utilização das técnicas de sistemas inteligentes através da interface Matlab®. Utilizamos as redes neurais artificiais do tipo *Perceptron* Multicamadas (*Multi-Layer Perceptron* - MLP), como ferramenta ajustadora de funções, na tentativa de utilizar as mesmas como inferenciador (chamado *soft sensor*) na obtenção do teor de enxofre em função de parâmetros de fácil determinação, tais como: vazões de diesel e contaminantes, temperatura de forno e pressão parcial de hidrogênio; e na etapa de classificação para acompanhamento do processo, onde é gerada uma matriz, chamada de matriz de confusão, cujos dados são separados de acordo com as condições estabelecidas para classificação do teor de enxofre. A RNA do tipo Kohonen, foi utilizada na etapa de detecção

de falhas (ou clusterização) no processo de HDT, a detecção se dá através da análise de um mapa auto-organizável, o chamado SOM (*Self-Organization Map*).

1.2 Objetivos

1.2.1. Gerais

Estudar o processo de Hidrotratamento de Diesel no refino de petróleo através da simulação do processo utilizando *softwares* comerciais e investigar a utilização das redes neurais como ferramenta de auxílio na melhora da eficiência do processo.

1.2.2. Específicos

- i. Avaliar o *software* comercial PRO/II® com o objetivo de verificar a facilidade de utilização assim como a capacidade de prever o processo de hidrotratamento;
- ii. Investigar a utilização de redes neurais artificiais para a inferência de variáveis de difícil medição;
- iii. Investigar a utilização de redes neurais na classificação de especificação do teor de enxofre para acompanhamento do processo;
- iv. Investigar a utilização de redes neurais na detecção de falhas no processo de HDT.

1.3 Organização do Trabalho

A apresentação do trabalho está dividida em cinco capítulos. O capítulo inicial já descrito acima introduz a motivação pela qual este trabalho foi desenvolvido.

O capítulo II apresenta toda a revisão bibliográfica necessária do processo de hidrotratamento, discutindo as principais variáveis do processo que auxiliam na remoção de contaminantes, de forma a trazer melhoria na qualidade do produto final destinado à comercialização. Também descrevemos as etapas do processo de hidrotratamento comentando alguns dos principais equipamentos e suas funcionalidades nas seções de reatores e separação,

as reações envolvidas e as cinéticas existentes para a modelagem e simulação do processo, assim como as características dos principais tipos de catalisadores.

Foram observadas as variáveis que interferem no processo de hidrotreatamento, variáveis estas necessárias para alcançar um produto com qualidade e em condições operacionais seguras e adequadas. Ainda neste capítulo será descrita a realização da avaliação dos principais *softwares* comerciais existentes utilizados na área de refino de petróleo, em seguida a justificativa da escolha do PRO/II® da empresa *Invensys* como o *software* requerido para este trabalho. Também será falado das redes neurais e as ferramentas que ela dispõe para melhorar a eficiência do processo.

O capítulo III menciona à metodologia, indicando todas as etapas de desenvolvimento do trabalho, desde a caracterização da corrente de diesel até a simulação dos reatores e a escolha das condições operacionais para obtermos o S-10, concentração de 10 ppm de enxofre no diesel que é imposto pela legislação. E a metodologia para aquisição dos dados utilizados nas RNA's.

O capítulo IV relata os resultados e discussões, onde serão expostos os resultados de cada etapa do estudo de hidrotreatamento, por exemplo, a geração da curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro), representando a caracterização do diesel; as condições operacionais para a simulação estacionária da seção de reatores onde foram alcançadas as especificações. Ainda neste capítulo avaliamos a utilização das redes neurais como ferramenta de suporte na indústria, a partir dos dados simulados no *software* PRO/II®.

O capítulo V expõe a conclusão sobre os resultados alcançados no estudo do processo de hidrotreatamento, utilizando os *software* PRO/II® para as simulação e a avaliação das RNA's como ferramenta no estudo do HDT.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item do trabalho, será apresentado o levantamento bibliográfico sobre os assuntos relacionados ao desenvolvimento da dissertação. O objetivo é entender o processo de hidrotratamento, sua importância e as variáveis estabelecidas no processo, de modo a obter as melhores condições operacionais e de segurança que permitam alcançar boas conversões dos contaminantes, existentes na carga de alimentação. Além das possíveis reações que podem ocorrer durante o HDT, cinéticas existentes na modelagem e simulação do processo. Como também a utilização do *software* na modelagem e simulação de processos, além de uma revisão da utilização das técnicas de sistemas inteligentes, as redes neurais artificiais.

2.1 Histórico do Processo de Hidrotratamento

Segundo Jones e Pujadó (2006), o hidrotratamento tem sua origem nos trabalhos de hidrogenação feitos por Sabatier Senderens, que publicou em 1897 sua descoberta que hidrocarbonetos insaturados poderiam ser hidrogenados em fase vapor na presença de um catalisador de níquel. Em 1904, Ipatieff abrangeu o alcance da hidrogenação ao introduzir hidrogênio sobre elevadas pressões.

Na época, o progresso da indústria automobilística criou expectativas para o crescimento considerável do consumo de gasolina. Isso levou ao trabalho experimental de Bergius, que teve início em 1910 em Hanover, e quem começou a produzir gasolina a partir do craqueamento de petróleo pesado e residual e da conversão de carvão mineral em combustíveis líquidos. Ele percebeu que para remediar a qualidade inferior da gasolina insaturada produzida, o hidrogênio, que era removido em sua maioria na forma de metano durante a operação de craqueamento, tinha que ser repostado pela adição de mais hidrogênio ao sistema. Portanto, a formação de coque era evitada e a gasolina produzida tinha propriedades mais próximas à gasolina saturada. Bergius também notou que a maior parte do enxofre contido no diesel era eliminada na forma de H_2S e seu processo óxido férrico era usado para remover o enxofre, esse óxido e os sulfetos metálicos formados agiam como catalisadores, porém de atividade muito baixa.

A primeira planta para hidrogenação de lignito foi posta em operação em Leuna, Alemanha em 1927. Os seguintes desenvolvimentos em escala industrial da hidrogenação na Europa, em especial na Alemanha, ocorreram apenas com intuito militar. A Alemanha

utilizou amplamente a hidrogenação durante a segunda guerra mundial para produzir gasolina: 3,5 milhões de toneladas foram produzidas em 1944.

A primeira refinaria comercial nos EUA foi implantada na década de 30. Mesmo que a hidrogenação tenha sido de interesse da indústria do petróleo há muitos anos, pouco foi aproveitado comercialmente dos processos que consomem hidrogênio no período, por causa da indisponibilidade de hidrogênio de baixo custo. Isso mudou no começo da década de 50 com o advento da reforma catalítica que viabilizou o uso desse insumo. Isso trouxe um amplo interesse em processos que utilizam hidrogênio para melhorar os derivados de petróleo. Como resultado do enorme crescimento do hidrotreatamento, no começo de 2001, havia mais de 1600 hidrotreatadores em operação no mundo com uma capacidade total de 4.800.000 MT/D (JONES e PUJADÓ, 2006).

2.2 Processo de Hidrotreatamento

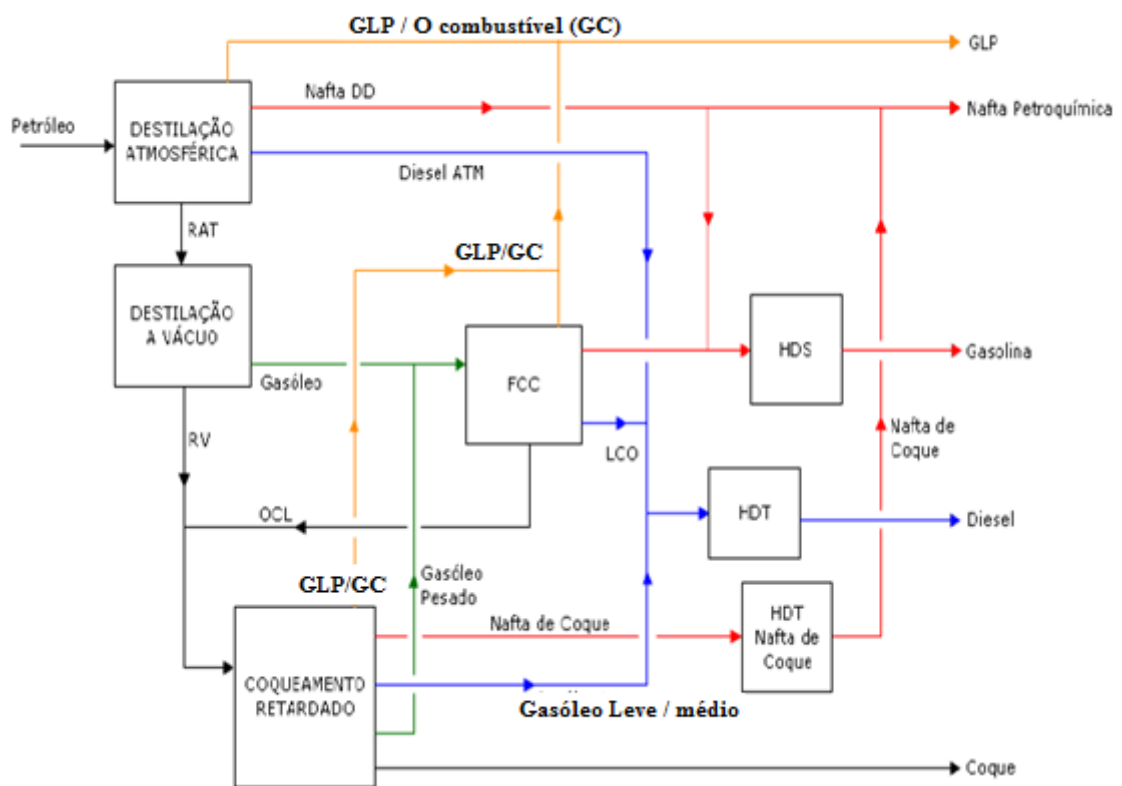
Segundo Jones e Pujadó (2006), o processo de hidrotreatamento tem por finalidade a remoção de materiais contaminantes de frações do petróleo pela seletividade de reação desses materiais com hidrogênio, na presença de catalisador, em um reator à temperaturas relativamente altas e pressões moderadas. Esses materiais incluem enxofre, nitrogênio, olefinas e aromáticos, entre outros.

O hidrotreatamento é um dos processos mais utilizados no refino de óleos pesados e resíduos (necessidade do Coqueamento Retardado). De acordo com CEPETRO (2006), o petróleo Nacional de densidade API inferior a 22 e superior a 10 tem sido classificado pela ANP como “óleo pesado”, cuja densidade é próxima à da água – acima de aproximadamente 920 kg/m^3 . Isto é causado pela grande proporção de hidrocarbonetos de alta massa molar, mais de 15 átomos de carbono por molécula. Essa característica faz com que o refino desses óleos, resulte em menores quantidades de GLP, gasolina, querosene e diesel, o que reduz o seu valor comercial.

A aplicação do processo de HDT nas frações de petróleo tem como objetivo a obtenção de produtos com qualidade vigente pela legislação, para que possam ser utilizados de forma direta na formulação de derivados ou em processos catalíticos subsequentes (KRAUSE, 2011).

Uma unidade de hidrotratamento (HDT) deve ter a capacidade de ajustar a qualidade do produto à legislação vigente no mercado consumidor (Gomes *et al*, 2005 *apud* CORREIA DA SILVA, 2008). No Brasil, a ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis é a agência reguladora das especificações dos combustíveis quanto à qualidade. Se os produtos oriundos das unidades de processo não atenderem aos padrões ambientais impostos pela legislação, sua introdução no mercado consumidor não se torna possível. A Figura 4 apresenta um fluxograma das frações obtidas pelo refino do petróleo.

Figura 4: Importância do hidrotratamento no refino de petróleo.



Fonte: (KRAUSE, 2011).

Pudemos observar que várias frações provenientes do refino passam pelo processo de hidrotratamento visando obter produtos mais adequados à aplicação que se destinam.

2.3 Descrição do Processo de Hidrotratamento

Embora os processos de hidrotratamento tenham diversas aplicações diferentes, sendo utilizados para uma variedade de frações de petróleo, praticamente as unidades tem o

esquema de processo parecido no geral. As unidades são constituídas de uma seção de reatores a alta pressão e uma seção de separação a baixa pressão (JONES e PUJADÓ, 2006).

2.3.1. O Processo de Hidrotratamento

O processo de hidrotratamento consiste na adição de hidrogênio a uma determinada corrente do processo, com o objetivo de melhorar as propriedades da carga a ser processada, conferindo a mesma maior estabilidade, através da remoção de impurezas tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio, remoção de metais e saturação de olefinas, diolefinas e demais compostos instáveis (CAMELO, 2012).

O hidrotratamento catalítico (HDT) é muito utilizado na indústria do refino de petróleo para remoção dessas impurezas. A concentração das impurezas aumenta com o aumento do ponto de ebulição da fração de petróleo. Compostos contendo S, N e O são encontrados em cargas de baixo peso molecular, enquanto que cargas com elevado peso molecular contêm as mesmas impurezas em maior concentração, além de complexos asfaltenos e compostos contendo vanádio e níquel.

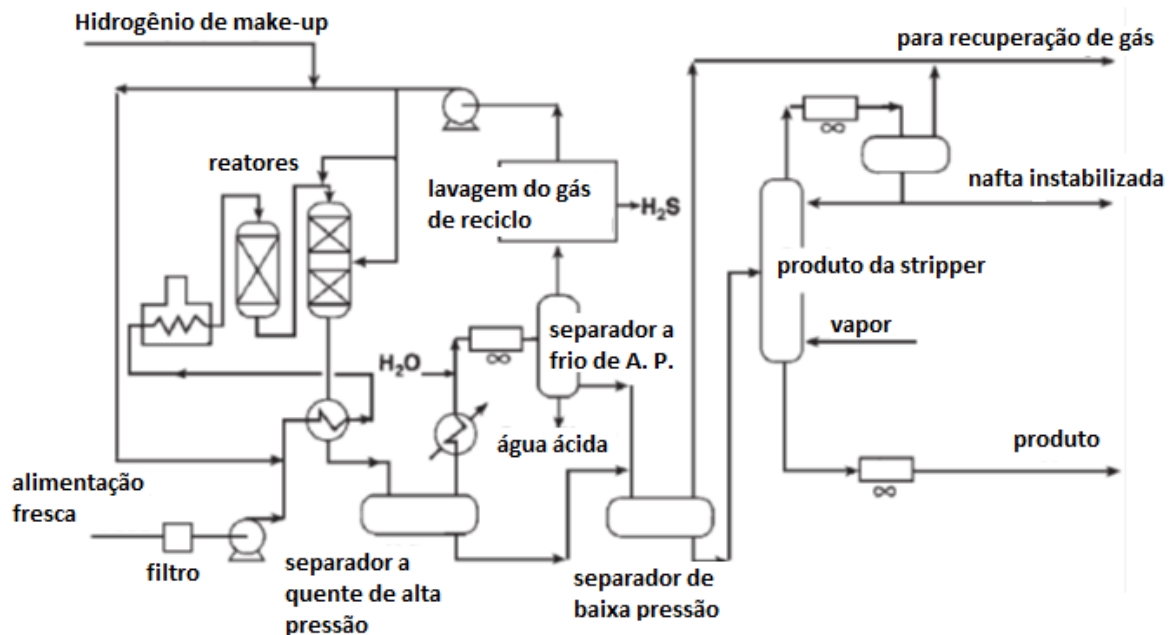
A depender da natureza da alimentação e da quantidade e tipo dos diferentes heteroátomos, processos mais específicos de hidrotratamento foram desenvolvidos e diversas reações ocorrem simultaneamente nesse processo. Em adição, o peso molecular médio da alimentação diminui por causa do hidrocraqueamento. Este fato pode acontecer sem uma perda considerável no rendimento do produto, para o hidrotratamento dos destilados mais leves, ou com uma moderada ou severa redução do peso molecular, para os casos de óleos pesados conforme a severidade do processo.

Para se enquadrar nas rigorosas regulamentações ambientais, presentes e futuras, para produção de combustíveis limpos como os combustíveis ultra-limpos, a extensão de cada reação precisa ser maximizada, tanto para obter o produto final, quanto para preparar a alimentação dos processos subsequentes. Para isso, esforços tem sido feitos na otimização das propriedades de catalisadores, na composição das correntes, no reator de hidrotratamento e no projeto do processo. Quanto ao reator e o projeto, cada processo é otimizado individualmente de acordo com a natureza e intervalo de ebulição da alimentação a ser tratada, para os quais as condições operacionais das reações, o tipo de reator e sua configuração são os principais elementos a serem considerados. A severidade das condições reacionais depende do tipo de

alimentação e da qualidade desejada para o produto. Em geral, quanto mais alto o ponto de ebulição da alimentação, maior a severidade da reação (ANCHEYTA, 2011).

O hidrotreatamento aplicado à obtenção de diesel é demonstrado na Figura 5 de forma simplificada. O processo inicia-se com a adição de gás hidrogênio à carga alimentadora que então é pré-aquecida pelo efluente do reator em uma bateria de pré-aquecimento com diversos trocadores de calor, aproveitando o calor gerado na reação, e segue para o forno onde é aquecida até a temperatura de entrada dos reatores.

Figura 5: Fluxograma do processo de HDT de diesel.



Fonte: Adaptado de MEYERS, 2004.

Nos reatores em série ocorre a reação entre o óleo e o hidrogênio na presença de um catalisador. As reações de hidrotreatamento removem enxofre, nitrogênio, vanádio, níquel, resíduos de carbono e outras impurezas, hidrogenam as moléculas e craqueiam os resíduos em produtos mais leves. As reações líquidas do HDT são exotérmicas e para prevenir sobreaquecimento utiliza-se um gás de *quench*, nesse caso é utilizado gás hidrogênio reciclado resfriado, entre os reatores e entre os leitos dos reatores para controle de temperatura dentro da faixa desejada de temperatura por leito (ANCHEYTA, 2011).

Os reatores de hidrotreatamento possuem elementos internos cuidadosamente projetados para garantir boa distribuição gasosa e líquida. Em reatores de leitos múltiplos os

distribuidores do *quench* dispersam o gás resfriado igualmente através do reator para manter um delta de temperatura por leito catalítico.

O efluente do reator é resfriado no trocador de calor com a alimentação, como forma de recuperar o calor liberado pelas reações exotérmicas, e segue para um separador a quente de alta pressão (HHPS – *Hot High Pressure Separator*) para recuperar/separar hidrogênio e dividir grosseiramente os produtos do reator em leves e pesados. Controle de temperatura também se faz importante nessa etapa. A fase líquida obtida no HHPS sofre uma queda de pressão e segue para um separador de baixa pressão (ANCHEYTA, 2011).

A fase vapor que deixa o HHPS é resfriada e água é injetada para absorver o sulfeto de hidrogênio e a amônia que foram produzidos nos reatores, a mistura é novamente resfriada, desta vez para condensar a nafta e o óleo em estado gasoso, e então passar por um separador à frio de alta pressão (CHPS – *Cold High Pressure Separator*) que separa a água líquida ácida, o vapor e os hidrocarbonetos leves condensados. A água ácida segue para uma estação de tratamento, para remover o H_2S e NH_3 . O vapor que sai do CHPS é rico em hidrogênio e segue para um absorvedor que retira o H_2S presente no gás, e o hidrogênio purificado segue para o compressor de reciclo e é reutilizado como gás de *quench* ou adicionado à alimentação. Os hidrocarbonetos líquidos tem a pressão reduzida e seguem para o separador de baixa pressão (ANCHEYTA, 2011).

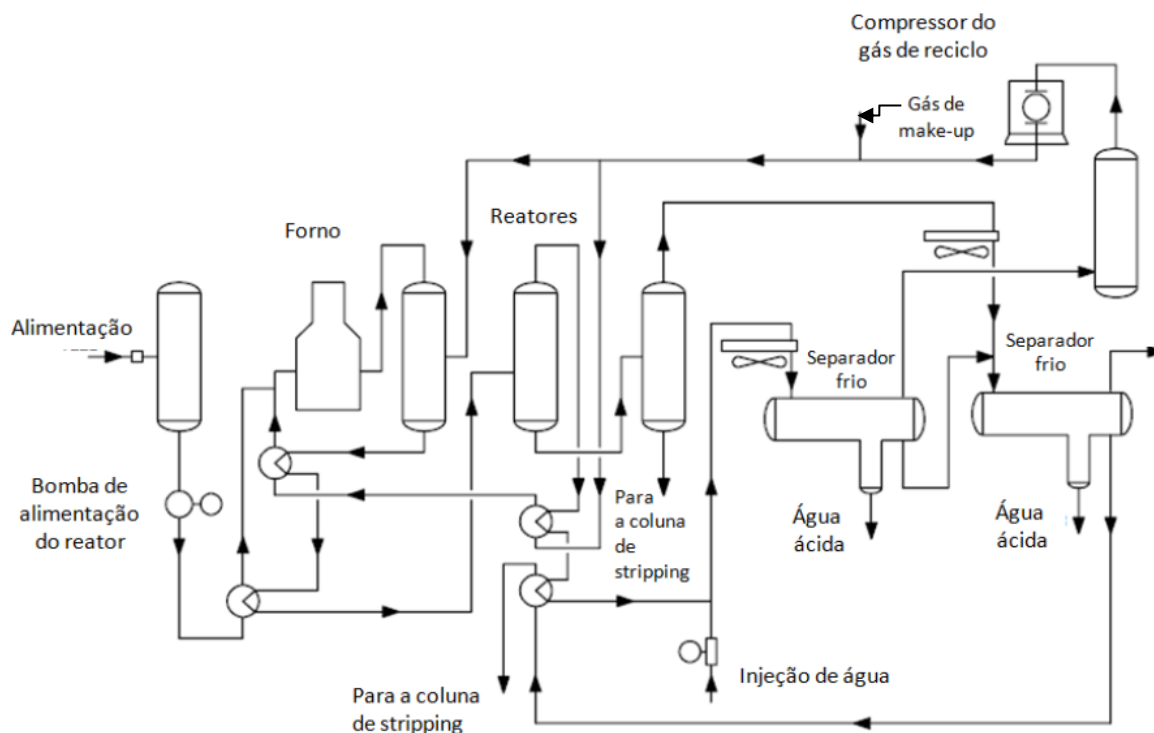
No separador de baixa pressão a parte gasosa segue para um tratamento de recuperação de gás, enquanto que a fase líquida segue para uma coluna de *stripping* que separa o óleo processado pelos reatores de HDT nos produtos finais desejados, destacando diesel e nafta (MEYERS, 2004).

2.3.2. Seção de Reação / Separação H_2 /Óleo

A seção de reatores consiste dos seguintes equipamentos principais: trocadores de calor alimentação/efluente, forno pré-aquecedor da carga, reator(es), condensador do efluente do reator, separador de produtos, compressor de gás de reciclo e compressor de gás de *make-up*.

A Figura 6 mostra um fluxograma esquemático da seção de reatores incluindo todos os equipamentos. A seguir, alguns pontos principais sobre as variáveis da seção de reatores, foco deste trabalho, são discutidos.

Figura 6: Diagrama de fluxo esquemático da seção de reatores.



Fonte: Adaptado de JONES e PUJADÓ, 2006.

Trocadores de calor alimentação/efluente

No esquema mais comum de recuperação de calor, o efluente do reator é utilizado para pré-aquecer a carga antes de entrar no aquecedor de carga do reator. Isso recupera o máximo possível do calor gerado pela reação. Dependendo do esquema de integração energética, a alimentação líquida pode ser aquecida separadamente antes de ser combinada com o gás de reciclo.

Aquecedor de carga do reator

Na maioria das unidades industriais de operação, a alimentação é combinada com o gás de reciclo e juntos aquecidos até a temperatura desejada de entrada no reator por meio de um forno. Em algumas unidades de processamento com alimentação de característica de óleo pesado, ou seja, que apresenta densidade entre 12 e 22,3°API (TN PETRÓLEO, 2013), a fase líquida da alimentação é pré-aquecida separadamente com o efluente do reator e apenas o gás de reciclo é aquecido no forno antes de entrar no reator.

Para alcançar a especificação necessária de temperatura da carga da unidade de hidrotratamento (HDT), são utilizados os equipamentos citados acima, trocadores de calor e um forno, os quais compõem a bateria de pré-aquecimento da carga (HIRATA, 2009).

Sistema de reciclo do hidrogênio

Após a separação das fases gasosa e líquida no separador, o gás é enviado para o compressor de reciclo. Em alguns casos, o gás de reciclo é enviado primeiro para uma absorvedora de amina para remover parte do H₂S. O compressor do gás de reciclo é dimensionado para bombear um grande volume de gás a uma taxa relativamente baixa de compressão. O gás de make-up é, normalmente, proveniente de uma UGH.

Reatores

Assim que a alimentação e o gás de reciclo são aquecidos até a temperatura desejada, os reagentes entram no topo do reator. À medida que os reagentes fluem para baixo passando através do leito catalítico do reator diversas reações exotérmicas ocorrem, elevando a temperatura do leito.

Múltiplos leitos catalíticos e até reatores adicionais podem ser necessários, dependendo do calor de reação, capacidade e tipo de unidade. A configuração do reator vai depender de diversas variáveis, mas, de forma geral, o diâmetro do reator é escolhido de acordo com o fluxo por área transversal do reator e a altura é função da quantidade de catalisador e número de leitos necessários.

Pela quantidade de calor gerada nas reações, se faz necessária a utilização do gás de *quench* que é um gás de resfriamento, com hidrogênio de reciclo resfriado, para controlar a temperatura dos leitos.

De forma geral, os reatores de hidrotratamento de diesel operam nas seguintes faixas, como mostram Ancheyta (2011) e Jones e Pujadó (2006):

- LHSV: 0,5 – 1,5;
- Pressão parcial de hidrogênio: 14-138 bars;
- Temperatura inicial de operação: 340-370°C;

Onde, LHSV é a velocidade espacial horária líquida (*Liquid Hourly Space Velocity*), definida pela Equação 1 (Perry, 1999, *apud* COELHO, 2012):

$$LHSV = \frac{\text{Vazão volumétrica de Diesel à } 60^{\circ}F}{\text{Volume de reator}} \quad (1)$$

A quantidade de hidrogênio dependerá da quantidade de contaminantes. A Tabela 1 apresenta a quantidade média de hidrogênio em função do tipo de alimentação, onde scf/bbl significa pés cúbicos padrões de hidrogênio por barril de petróleo (ANCHEYTA, 2011).

Tabela 1: Quantidade de Hidrogênio em função do tipo de alimentação.

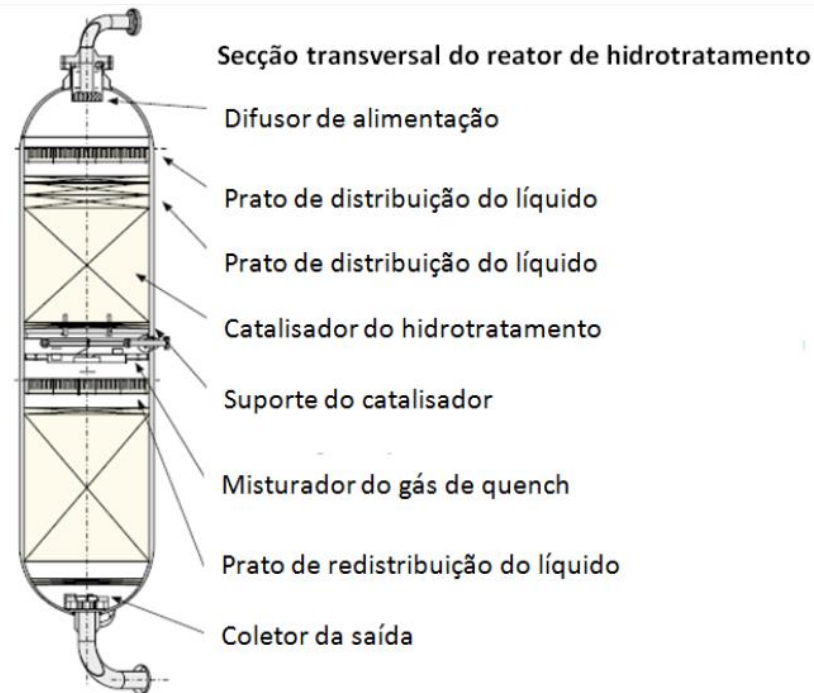
Tipo de alimentação	Scf/bbl
Nafta	100-700
Gasóleo	300-800
Resíduo	500-2000

Fonte: Adaptado de ANCHEYTA, 2011.

No hidrotratamento podem ser usados reatores de lama, de leito móvel e de leito fixo, sendo os de leito fixo os mais comuns entre as operações comerciais por serem mais fáceis de operar. No entanto, essa simplicidade limita o seu uso na hidrodessulfurização (HDS) das frações mais leves, como no caso da nafta, em que a reação ocorre em duas fases (gás-sólido), já que nas condições reacionais a nafta encontra-se completamente vaporizada. Por outro lado, para frações mais pesadas reações trifásicas são mais comuns (hidrogênio, uma mistura gás-líquido da alimentação parcialmente vaporizada e o catalisador sólido), esse sistema se caracteriza como um reator de leito gotejante, ou *trickle-bed reactor* (TBR), um reator em que uma corrente líquida e uma corrente gasosa fluem em co-corrente a partir do topo através de um leito fixo de catalisadores.

Os reatores mais usados no HDT são do tipo TBR (*Trickle Bed Reactor*), como da Figura 7, onde os reagentes, óleo e hidrogênio, entram pelo topo e atravessam um leito de catalisadores sólidos, caracterizando um sistema trifásico, as reações aumentam a temperatura no leito e por isso é utilizado o gás de *quench*. Os principais fatores de operação são a temperatura, pressão parcial de hidrogênio e velocidade espacial (COELHO, 2012).

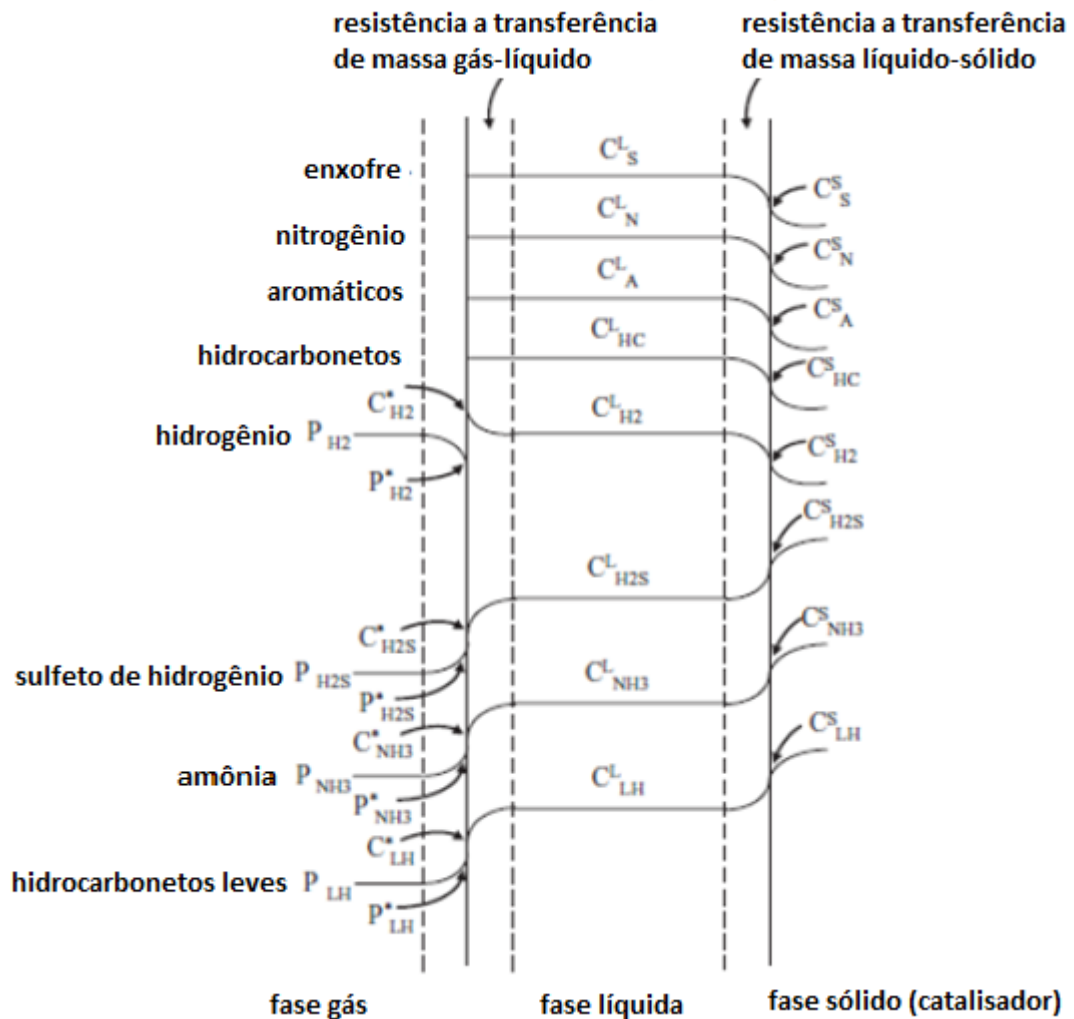
Figura 7: Reator para HDT da Haldor Topsoe.



Fonte: Adaptado de HALDOR TOPSOE, 2012.

Uma representação do fenômeno que ocorre em um TBR baseado na teoria de filme é apresentada pela Figura 8. É comum assumir que a resistência à transferência de massa no filme gasoso é desprezível e que nenhuma reação ocorre na fase gasosa, de tal forma que para a reação ocorrer o hidrogênio deve ser transferido da fase gasosa para a líquida, cuja concentração está em equilíbrio com a pressão parcial da carga e então adsorvido na superfície do catalisador para reagir com os outros reagentes. Os produtos gasosos são então transportados para fase gasosa, enquanto que o principal produto líquido da reação de hidrotreatamento é transportado para a fase líquida (ANCHEYTA, 2011).

Figura 8: Perfis de Concentração em um TBR.



FONTE: Adaptado de ANCHEYTA, 2011.

O hidrotratamento ocorre em pressões moderadamente altas e temperaturas relativamente altas e na presença de hidrogênio e sulfeto de hidrogênio, por isso os reatores costumam ter paredes bem espessas. Esses reatores tem formato de vasos cilíndricos e os mais recentes são tipicamente construídos com base em $1\frac{1}{4}$ Cr – $\frac{1}{2}$ Mo ou $2\frac{1}{4}$ Cr – 1 Mo com revestimento de aço inoxidável austenítico estabilizado para proteção contra corrosão. Quanto ao uso desse tipo de aço em unidades de HDT, existe a possibilidade de quebra por meio de corrosão caso os procedimentos corretos não sejam tomados. A corrosão nessas unidades ocorre por conta de cloretos e ácido politiônico (JONES e PUJADÓ, 2006).

O reator é projetado para permitir a máxima utilização dos catalisadores. Criando uma distribuição homogênea, promovendo máxima mistura líquido/vapor e providenciando leitos múltiplos com zonas de arrefecimento para um uso eficaz dos catalisadores. Os internos que

podem ser encontrados nesses reatores são difusor de entrada, bandeja de distribuição, seção de *quench*, grade de suporte de catalisador e o coletor de saída. O tamanho do reator varia muito de acordo com as condições de projeto e depende da vazão mássica desejada e da perda de carga tolerável. Como a liberação de calor é inerente do HDT, o controle de temperatura no reator deve ser exercido. Se a variação de temperatura no reator exceder 42°C, um reator de leito múltiplo deve ser utilizado, e a temperatura controlada pela injeção de gás de *quench*, caso contrário à temperatura no reator deve ser controlada pelo controle da temperatura da corrente de entrada (JONES e PUJADÓ, 2006).

As condições operacionais de um TBR em escala laboratorial e em plantas comerciais de hidrotreatamento mostram que o número de Reynolds para ambas as fases são sempre menores em reatores de escala experimental do que reatores comerciais. Por essas razões, baixas velocidades são usadas em reatores de pequena escala para igualar a velocidade espacial líquida horária (LHSV) das plantas comerciais, o que implica que as transferências de massa são melhores em reatores comerciais.

A principal impureza indesejada na nafta é o enxofre e os compostos sulfurosos presentes na nafta são de fácil remoção, porém, quando se quer processar gasóleo, compostos refratários de enxofre estão presentes, dificultando uma HDS eficiente para produção de diesel ultra-limpo. Muitas vezes, o gasóleo é misturado com óleo leve de reciclo (LCO - *Light Cycle Oil*) das unidades de craqueamento catalítico, além de conter enxofre o LCO contém altas quantidades de nitrogênio e aromáticos (o gasóleo de coque é a maior origem dos compostos aromáticos), o que dificulta o hidrotreatamento, já que esses compostos competem pelos sítios ativos do catalisador e consomem altas quantias de hidrogênio, para superar essa dificuldade sistemas de múltiplos leitos com diferentes catalisadores foram propostos. Hidrogênio é introduzido entre os leitos como arrefecedor por causa da liberação de calor da reação. Reatores com múltiplos leitos com hidrogênio sendo usado como arrefecedor são normalmente aplicados quando a alimentação é proveniente de unidades de craqueamento catalítico e para óleos mais pesados (ANCHEYTA, 2011). Essas unidades consomem muito hidrogênio e são mais reativas de forma a fornecer calor para ajudar nas reações em geral.

Os catalisadores perdem sua atividade gradualmente e para manter a qualidade desejada a temperatura deve ser aumentada, geralmente cerca de 1°C por mês. Quando a temperatura média do leito se aproxima da máxima projetada, o catalisador deve ser substituído ou regenerado.

Para o HDT de óleos pesados é normal usar materiais de proteção contra incrustação. Outros particulados presentes na alimentação podem sedimentar sobre os catalisadores, debilitando os sítios ativos. Como resultado disso a queda de pressão aumenta e a “performance” do reator diminui, o que pode terminar na parada da unidade. A perda de carga no HDT é, geralmente, por causa do acúmulo de densas camadas de particulados e formação de gomas de algumas espécies reativas da alimentação. A solução mais comum para evitar esses acúmulos é o uso de filtros para proteger os leitos, outra solução é o uso de camadas de material altamente macroporoso no topo do reator (ANCHEYTA, 2011).

Água de lavagem do efluente

A maior parte do resfriamento do efluente é alcançada através da utilização de trocadores de calor. Para evitar a corrosão e formação de fuligem nos trocadores de calor, normalmente é injetada água na corrente para evitar a deposição de sais.

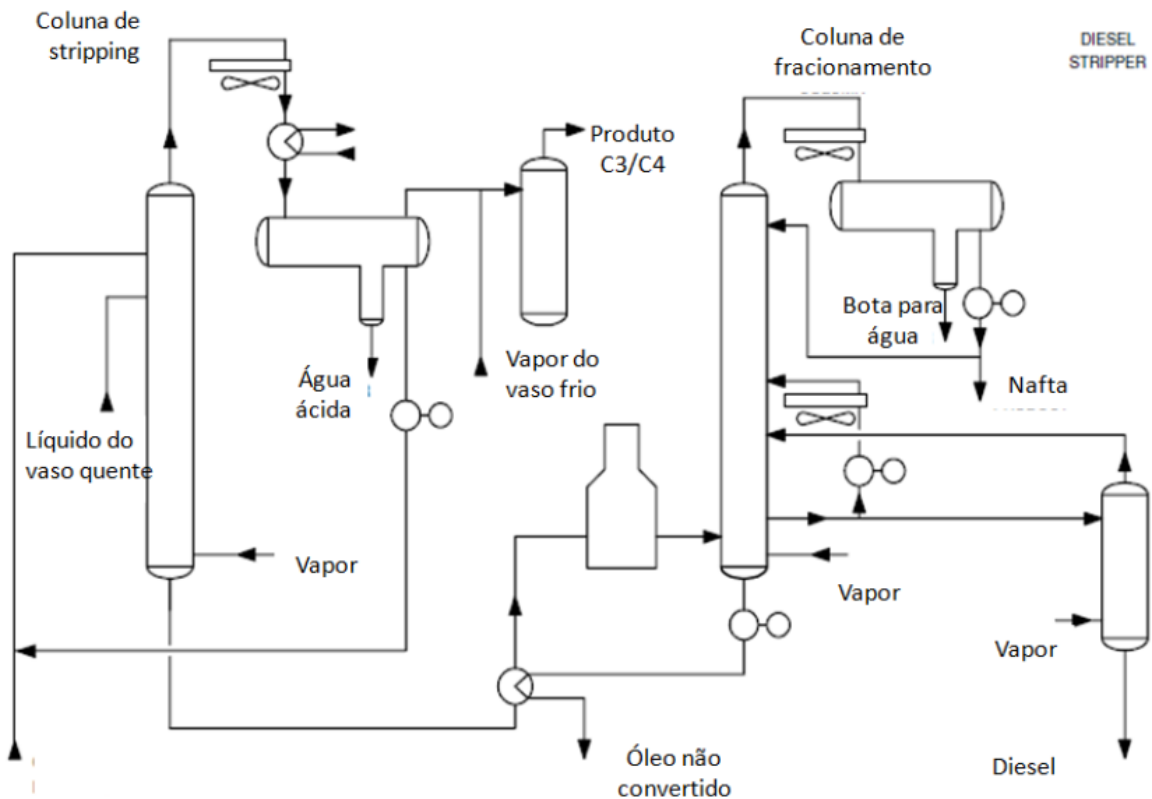
O enxofre e o nitrogênio contidos na alimentação são convertidos em H_2S (Sulfeto de hidrogênio) e NH_3 (amônia) nos reatores e estes podem formar sais que podem solidificar e precipitar conforme o efluente do reator é resfriado. A função da água, portanto, é manter o H_2S e o NH_3 em solução e não permitir que eles precipitem. Em geral, é utilizada água de alimentação da caldeira ou água retificada de unidade de água ácida.

2.3.3. Seção de Separação

Um fluxograma geral da seção de separação é mostrado na Figura 9. A função da seção de separação é separar o efluente nos produtos finais. Isso pode ser alcançado tanto com uma ou duas colunas de separação, dependendo da unidade de hidrotratamento.

No esquema de duas colunas, as correntes líquidas dos vasos separadores são combinadas e enviadas para uma coluna de *stripping*. Vapor é usado para separar a nafta e os materiais mais leves no topo. O fundo da coluna é então enviado para um vaso para efetuar a separação final da nafta dos materiais pesados.

Figura 9: Fluxograma geral da seção de separação.



Fonte: Adaptado de JONES e PUJADÓ, 2006.

2.4 Importantes Variáveis no Processo de Hidrotratamento

Segundo Jones e Pujadó (2006), as principais variáveis do processo de hidrotratamento que deve-se observar para assegurar boas condições operacionais são: a qualidade e vazão de alimentação, a temperatura do reator, a pressão total e parcial do hidrogênio, a razão entre as quantidades de hidrogênio e óleo, o LHSV, a pureza do gás de reciclo e os contaminantes dos catalisadores.

2.4.1. Qualidade e Vazão de Alimentação do Processo

A quantidade de catalisador utilizada nos reatores assim como outros parâmetros de projeto é baseada na quantidade e qualidade da alimentação. Enquanto que pequenas mudanças no tipo de alimentação e na vazão possam ser toleradas, variações amplas devem ser evitadas já que essas mudanças tendem a reduzir a vida útil do catalisador. Um aumento na vazão de alimentação vai exigir uma temperatura mais alta no reator para manter uma conversão constante assim como também uma maior taxa de reciclo para manter constante a

razão entre gás hidrogênio e hidrocarbonetos. O aumento na temperatura do reator levará a uma taxa mais rápida de formação de coque. Uma vazão de alimentação reduzida pode levar a uma má distribuição através dos leitos, ao ponto que temperaturas mais altas serão necessárias para obtenção de boa qualidade dos produtos. A faixa de destilação e o grau API indicam o tipo de alimentação a ser processada.

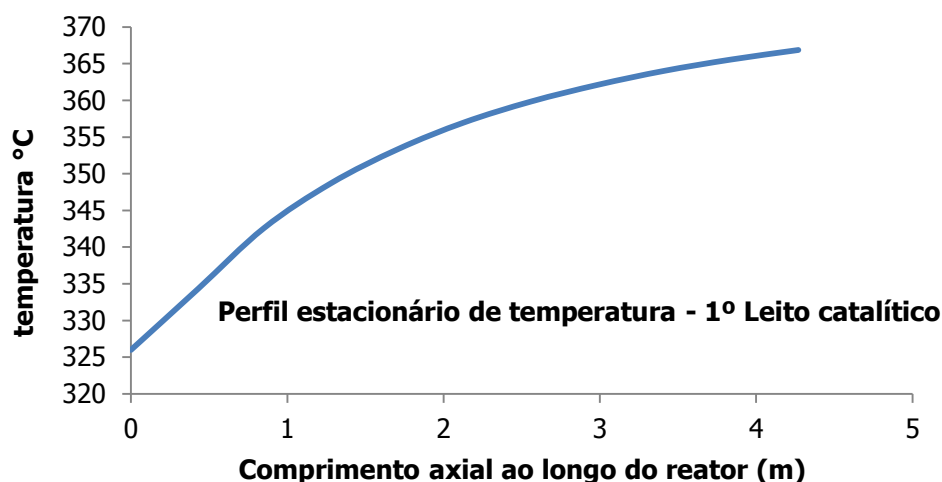
Ao tratar frações mais pesadas, a remoção de contaminantes torna-se mais difícil, sendo necessário operar com temperaturas mais altas. A formação de coque também é acelerada pelo fato de que as frações mais pesadas contêm mais percussores que favorecem sua formação. A redução no grau API da alimentação é uma indicação da presença de componentes mais insaturados, esse tipo de alimentação resultará no aumento do consumo de hidrogênio e um aumento na temperatura ao longo do leito, além de também conter materiais que facilmente condensam para formação de coque no reator e equipamentos auxiliares (JONES e PUJADÓ, 2006).

2.4.2. Temperatura do Reator

A temperatura no reator geralmente determina os tipos de compostos que podem ser removidos do diesel e também estabelece a vida útil do catalisador. Aumentar a temperatura aumenta as taxas de reação e, portanto, também aumenta a remoção de impurezas. Porém, existem limites para a temperatura máxima permitida, já que dependendo da alimentação acima de certas temperaturas o craqueamento é proeminente, o que pode levar a formação de quantidades consideradas de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, além de uma desativação muito mais rápida do que as que acontecem em temperaturas mais baixas. O craqueamento térmico também produz olefinas, que quando hidrogenadas liberam calor aumentando ainda mais a temperatura e a taxa de craqueamento. Por fim, essas condições dentro do reator podem provocar temperaturas acima dos limites superiores de segurança das paredes do equipamento.

A maioria das reações de HDT é exotérmica (ver Tabela 4), o que faz a temperatura aumentar ao longo do leito. Para reatores experimentais é comum obter-se o comportamento isotérmico, mas para reatores adiabáticos, como os comerciais, a temperatura da corrente de saída será maior do que a de entrada. A Figura 10 mostra o perfil estacionário de temperatura ao longo do leito catalítico referente à simulação no PRO/II®, que comporta-se como um reator adiabático.

Figura 10: Perfil estacionário de Temperatura.



Para determinar a temperatura média no reator é utilizada uma média ponderada das temperaturas dos leitos (WABT - *Weight Average Bed Temperature*), que é facilmente calculada se o reator apresentar diversos indicadores de temperatura ao longo dos leitos. Uma prática comum é de aumentar constantemente a temperatura do reator para compensar a desativação do leito catalítico. Essa medida faz com que certas decisões de planejamento sejam avaliadas mais profundamente (ANCHEYTA, 2011).

2.4.3. Pressão Total e Parcial do Hidrogênio

A pressão total de uma unidade de hidrotreatamento é determinada pelo projeto do reator e controlada pela pressão que é mantida no compressor de gás de *make-up*. A pressão parcial de hidrogênio, tanto de entrada quanto de saída, é calculada multiplicando a pureza do hidrogênio de reciclo pela pressão total. Definição do valor da pressão total do reator é decidida dependendo primeiramente da natureza da alimentação e da quantidade de impurezas a serem removidas. Em geral, quando o HDT é operado a altas pressões parciais de hidrogênio é esperada uma vida útil mais longa para o catalisador, capacidade de processamento de material mais pesado, maior rendimento e maior conversão (ANCHEYTA, 2011).

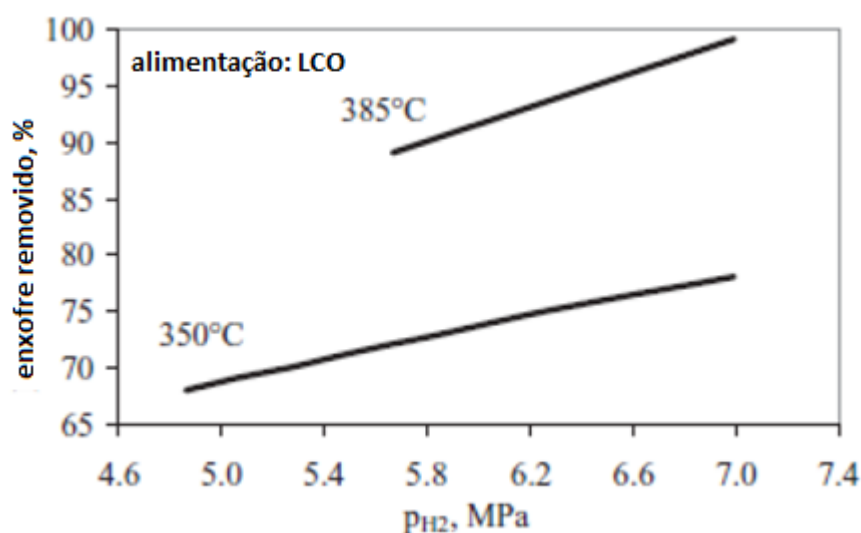
Como a taxa de desativação do catalisador crescerá consideravelmente e o ciclo de vida do catalisador diminuirá a baixas pressões no reator graças à formação de coque, a pressão parcial do hidrogênio no processo de HDT deve ocorrer muito próxima às condições previstas no projeto. Apesar de ser altamente desejável operar o reator na pressão mais alta permitida,

as limitações dos equipamentos restringem a operação em uma pressão igual ou mais alta do que a projetada. Dada às circunstâncias, a única forma de aumentar a pressão parcial do hidrogênio é aumentando a pureza do gás de reciclo, o que pode ser obtido pelo aumento da pureza do hidrogênio na alimentação, purgando gás do HHPS ou reduzindo a temperatura no HHPS (ANCHEYTA, 2011).

Para pressões mais elevadas, a remoção de impurezas torna-se mais fácil, no entanto, os reatores tornam-se mais caros e o consumo de hidrogênio aumenta o que pode vir a ser um fator de custo importante na refinaria. Novas unidades estão sendo projetadas para operar sobre pressões bem mais elevadas.

A “performance” de qualquer hidrotratamento é limitada pela pressão parcial do hidrogênio na corrente de entrada do reator, quanto mais alta essa variável melhor é a “performance” do reator. O efeito geral do aumento dessa pressão parcial é aumentar a extensão de reação. Isso vem sendo confirmado por estudos conduzidos por modelos para as diversas reações encontradas no hidrotratamento, e para plantas experimentais de pequena escala (ANCHEYTA, 2011). A Figura 11 exemplifica esse comportamento.

Figura 11: Porcentagem removida de enxofre em função da pressão parcial de hidrogênio para uma alimentação de LCO (*Light cycle oil*).



Fonte: Adaptado de ANCHEYTA, 2011.

A presença de compostos com heteroátomos de diferentes reatividades na alimentação faz com que a pressão parcial de hidrogênio não esteja no valor desejado. As reações de taxas reacionais lentas, como a hidrodessnitificação (HDN), bloqueiam virtualmente todos os sítios

ativos disponíveis para a HDS e a taxa de HDS dos compostos refratários de enxofre talvez se limitem pela baixa taxa de hidrogenação. Para uma alimentação de LCO, onde há uma quantidade considerável de nitrogênio e aromáticos, a temperatura teve que aumentar para que a remoção de enxofre aumenta-se, já que a pressão parcial de hidrogênio se manteve.

Comercialmente, a pressão desejada é obtida primeiramente na alimentação da quantidade ideal de gás. O aumento na atividade do catalisador para obtenção de maior remoção de impurezas e taxa de conversão requereria modificações significantes na operação do reator, primeiramente através do uso de maiores pressões e também pelo aumento da vazão e pureza de hidrogênio, reduzindo a velocidade espacial e a seletividade adequada dos catalisadores. Os requisitos para determinar a pressão dependem da qualidade da alimentação e da qualidade desejada para o produto e são limitadas pelos custos e disponibilidade tecnológica (ANCHEYTA, 2011).

2.4.4. Razão entre as Quantidades de gás H₂ e Hidrocarbonetos

Essa é uma variável importante para o desempenho satisfatório do reator. Se a unidade for operada em razões abaixo das de projeto, mais rápida será a desativação do catalisador. O gás circulante também promove a retirada de calor liberado pela reação. A razão entre gás e óleo pode ser calculada pela Equação 2, segundo Jones e Pujadó (2006).

$$\text{Razão entre gás e óleo [SCFB]} = \frac{\text{vazão de gás para os reatores (SCFH)}}{\text{carga de óleo a ser processado (BPH)}} \quad (2)$$

Apesar de vários projetistas de reatores e fabricantes de catalisadores usarem diferentes valores, é geralmente aceito que a razão mínima seja pelo menos quatro vezes a quantidade de hidrogênio consumido (JONES e PUJADÓ, 2006).

Fora as considerações financeiras, o *make-up* de hidrogênio é usado para compensar pelo consumo de hidrogênio, mantendo constante a pressão parcial do hidrogênio dentro do reator. O uso excessivo de hidrogênio garante uma boa conversão e a remoção de impurezas por causa do eficiente contato entre o hidrogênio, os hidrocarbonetos e o catalisador, o depósito de carbono é minimizado, o que reduz a taxa de desativação do catalisador, sendo essa a principal razão para se trabalhar com atmosferas ricas em hidrogênio, caso contrário o catalisador desativará rapidamente, graças ao coqueamento. No entanto, se essa razão ultrapassar um valor limite, a variação na pressão parcial de hidrogênio torna-se pequena e não se é obtido nenhum benefício, vazões de gás muito além das necessárias implicam taxas

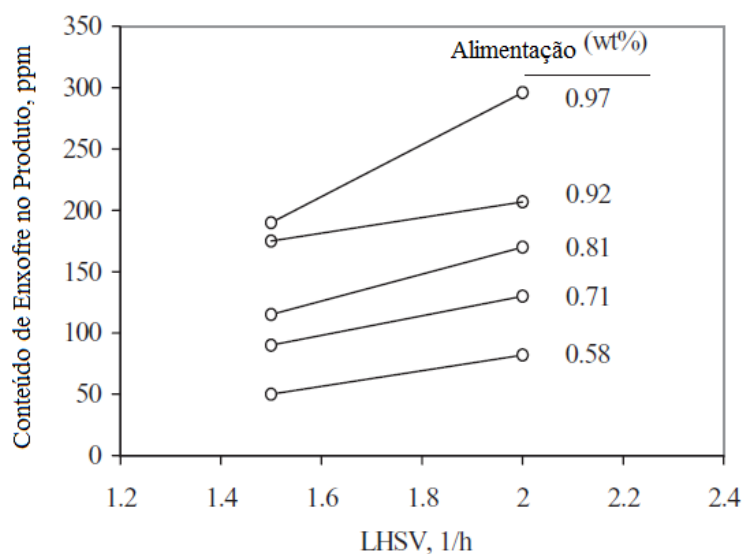
de aquecimento e resfriamento extras, o que pode se tornar mais importante do que outros benefícios. Outro objetivo da vazão gasosa é arrastar produtos voláteis dos líquidos do reator, afetando então a concentração de vários componentes na fase líquida reativa.

O consumo de hidrogênio é um parâmetro importante do processo e determina a quantidade de hidrogênio a ser adicionada. Esse parâmetro no HDT depende das propriedades da matéria prima e da remoção de impurezas. Quanto mais pesada a fração a ser alimentada, maior a quantidade de hidrogênio a ser adicionada para alcançar o produto desejado. O consumo total de hidrogênio é o somatório do hidrogênio consumido quimicamente e o hidrogênio dissolvido, calculado através do equilíbrio vapor-líquido, assumindo que qualquer perda é desprezível. O método mais comum para se calcular a quantidade de hidrogênio consumida, tanto em escala comercial, quanto experimental, é por meio de um balanço de hidrogênio na corrente gasosa, isto é, a quantidade de hidrogênio entrando no reator menos a quantidade na saída, outra forma de efetuar essa medição é determinando a quantidade de hidrogênio nas correntes líquidas de entrada e saída (ANCHEYTA, 2011).

2.4.5. LHSV

Em um processo de hidrotratamento, a velocidade espacial é utilizada como LHSV. A velocidade espacial é inversamente proporcional ao tempo de residência. Por conseguinte, um aumento na velocidade espacial indica uma diminuição no tempo de permanência e, portanto, na severidade da reação. A Figura 12 mostra a influência de LHSV sobre o teor de enxofre dos produtos obtidos durante o hidrotratamento de destilados médios. É claramente observado a partir desta figura que uma diminuição no LHSV resulta em diminuição do conteúdo de enxofre no produto. Operando a uma velocidade espacial de maior valor (uma maior taxa de alimentação para uma dada quantidade de catalisador) exige-se uma temperatura do leito catalítico mais elevada para manter a mesma remoção de impurezas, o que resulta num aumento da taxa de desativação, reduzindo assim a vida do catalisador.

Figura 12: Efeitos do LHSV do conteúdo de enxofre no produto durante o hidrotratamento de vários destilados médios.



Fonte: Adaptado de ANCHEYTA (2011).

A quantidade projetada de catalisador por unidade de carga alimentada dependerá das propriedades da matéria prima, condições operacionais e qualidade requerida para o produto. O LHSV é definido como na Equação 1, mostrado anteriormente.

Uma expressão cinética simplificada baseada na remoção de enxofre e nitrogênio determina o LHSV inicial para maioria dos propósitos do processo e tipos de matéria prima. Esse valor inicial pode ser modificado considerando elementos como o tamanho da unidade, ciclo de vida estendido do catalisador, níveis anormais de metais na alimentação e outros requisitos de outras unidades de processamento do fluxograma da refinaria. O projeto de uma unidade é baseado nas condições de operação para obter desempenho máximo. Um critério, por exemplo, é o fluxo de massa líquida através do leito catalítico. Para vazões mais baixas a operação unitária pode se tornar difícil devido a problemas que envolvem a hidráulica. A distribuição de líquido no reator pode se tornar desigual com a formação de caminhos preferenciais, por essas razões, a unidade não deve operar abaixo da capacidade mínima por longos períodos. A capacidade mínima varia de acordo com cada projeto, mas normalmente é entre 50-70% da capacidade projetada. Operar em velocidades espaciais muito acima das projetadas não é aconselhável por causa do possível aumento na taxa de desativação, assim como aumento da perda de carga (JONES e PUJADÓ, 2006).

2.4.6. Pureza do Gás de Reciclo

Para uma hidrogenação completa e efetiva ocorrer pelo catalisador é requerida que certa quantidade de hidrogênio esteja presente e em uma pressão parcial mínima. Considerações práticas, como o custo de compressão, vida útil do catalisador, etc., limitam a pureza do gás de reciclo a um valor mínimo na faixa de 70-80%. Correntes de hidrogênio com baixa pureza são prejudiciais ao desempenho da unidade já que maiores temperaturas são necessárias para alcançar a qualidade desejada para o produto. A pureza do gás de reciclo é determinada pela pureza do gás de alimentação e as quantidades de hidrocarbonetos leves e de sulfeto de hidrogênio que são permitidas acumular no gás de reciclo da unidade.

Na maioria dos casos, a pureza do gás hidrogênio de *make-up*, o adicionado na alimentação, não pode ser facilmente manipulada já que é fixada pela operação de reforma ou da planta de produção de hidrogênio. Os hidrocarbonetos leves presentes no gás de reciclo (gerados pelas reações de HDT) entram no sistema junto ao gás de *make-up* (99,99% de pureza) em adição com aqueles a serem formados no reator, e devem ser retirados no separador a alta pressão para evitar o acúmulo do mesmo.

O sulfeto de enxofre formado nos reatores podem alcançar valores de equilíbrio de até 5% molar no reciclo de gás, essa concentração de sulfeto tem um efeito negativo na atividade do catalisador, portanto, em inúmeros casos é desejável remover o sulfeto de hidrogênio do gás de reciclo, essa remoção é efetuada em um purificador de gás, onde o gás de reciclo entra em contato com uma solução de amina, geralmente MEA (Monoetanolamina) ou DEA (Dietanolamina). Dessa maneira, esse contaminante pode ser reduzido para a faixa de partes por milhão nessa corrente. Outro método para aumentar a pureza do hidrogênio é a separação por membranas, esse sistema remove o hidrogênio do gás de exaustão e recicla de volta para o gás de *make-up* (JONES e PUJADÓ, 2006).

Pode-se observar que a operação de uma unidade de HDT para que se possa obedecer os critério de S-10 e S-50 é muito complexa e a modelagem e simulação são ferramentas poderosas para auxiliar nessa função, porém, devido a alta complexidade do processo principalmente no que diz respeito aos reatores *trickle-bed* uma simulação rigorosa é extremamente difícil. A utilização de simuladores comerciais é uma alternativa, porém, os mesmos costumam fazer algumas fortes simplificações principalmente quando se trata de processos e equipamentos envolvendo reações multifásicas catalíticas assim a avaliação das simplificações do simulador e as implicações na validação dos modelos são de grande

interesse para o desenvolvimento de uma ferramenta de auxílio no acompanhamento e otimização do processo.

2.5 Reações

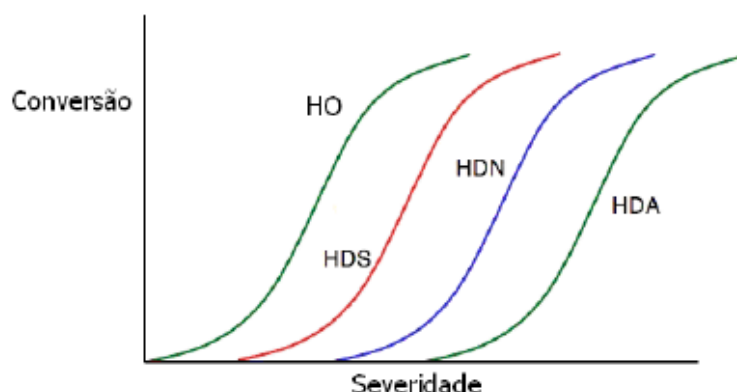
Dependendo da origem da carga, condições operacionais e tipo de catalisador utilizado nos processos de hidrotratamento, várias reações são possíveis de ocorrer, sendo classificadas em grupos de acordo com o tipo de composto envolvido e de produto formado. Quando se trata da melhoria da qualidade de combustíveis como o diesel, os processos de HDS (hidrodessulfurização), HDN (hidrodesnitrificação) e HDA (hidrogenação de aromáticos) assumem notável importância para a obtenção de cargas com baixo teor de impurezas, tornando o combustível mais eficiente e menos agressivo ao meio ambiente. De forma geral, as frações mais pesadas possuem maior quantidade de impurezas e são mais complexas de serem removidas.

A conversão obtida de cada reação é função de um conjunto de condições que define a severidade de uma unidade de hidrotratamento (KRAUSE, 2011):

- Temperatura.
- Pressão parcial de hidrogênio.
- Tempo de residência, que é o inverso da velocidade espacial (LHSV).

A Figura 13 ilustra a conversão das reações em função da severidade do processo. Segundo Krause (2011), as reações de HDS, HDN e HDA exigem maiores severidades para alcançar a mesma conversão da reação de hidrogenação de olefinas (HO). Quanto maior a severidade da unidade, ou seja, maior os valores dos parâmetros acima, maiores serão as conversões para as reações de interesse.

Figura 13: Conversão das reações em relação à severidade do processo.



Fonte: KRAUSE (2011).

As reações abaixo são as mais estudadas do processo de HDT.

Hidrodessulfurização – HDS

Associada à redução das emissões veiculares, a principal reação de interesse no processo de hidrotreatamento é a HDS. As reações de HDS são exotérmicas e irreversíveis. Entre os compostos sulfurados presentes no diesel encontram-se mercaptans, sulfetos alifáticos e aromáticos, como tiofeno e benzotiofeno, em que a reação de HDS desses últimos exige condições mais severas de processo (SILVA, 1995). O mecanismo de reação envolve reações de hidrogenólise, responsáveis pelo rompimento da ligação C-S, e reações de hidrogenação, responsáveis pela saturação das duplas ligações das moléculas (PACHECO, 2008).

Hidrodesnitificação – HDN

As reações de HDN também são exotérmicas e irreversíveis. A remoção dos compostos nitrogenados é de elevado interesse, além das questões relacionadas à estabilidade, para o óleo diesel o interesse nas reações de HDN que contém o nitrogênio em anel, são mais difíceis de serem hidrogenados do que os compostos nitrogenados que não contém nitrogênio em cadeia cíclica (CAMELO, 2012). Para obter altas conversões de HDN é necessária uma elevada pressão parcial de hidrogênio, garantindo um equilíbrio químico favorável à hidrogenação. Altos níveis de remoção dos compostos nitrogenados são necessários para que as demais reações de HDT também possam atingir elevados níveis de conversão principalmente HDS (PACHECO, 2008).

Hidrogenação de aromáticos – HDA

As reações de HDA são exotérmicas e reversíveis, têm seu equilíbrio dependente da temperatura e da pressão parcial de H₂. Como essas reações são exotérmicas, o aumento na temperatura diminui a conversão no equilíbrio (Girgs, 1991 *apud* CAMELO, 2012). De maneira geral, quanto mais elevada à pressão parcial de H₂, maiores as conversões de HDA (Pacheco, 2008 *apud* KRAUSE, 2011) A reação de HDA limita a temperatura final de operação de uma unidade de HDT em aproximadamente 385 – 390°C.

A diminuição dos teores de compostos aromáticos no óleo diesel está associada a uma melhora na qualidade da combustão no interior do motor. A principal medida desta qualidade no ciclo diesel é o número de cetano, quanto mais parafínico o hidrocarboneto, maior o seu número de cetano (KRAUSE, 2011).

Hidrogenação de olefinas – HO

As reações de hidrogenação de olefinas são reações rápidas e altamente exotérmicas. Estas reações tornam-se muito importantes devido à elevada exotermicidade da reação.

Formadas principalmente em processos que envolvem quebra de moléculas, como o Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e o Coqueamento Retardado, as olefinas e diolefinas causam grande instabilidade se incorporadas em produtos como o óleo diesel. Caso o teor destes compostos na carga seja alto, é necessário que haja um rigoroso controle na temperatura do reator para evitar a ocorrência de picos de temperatura, que podem levar à perda acelerada da atividade do catalisador. A conversão de olefinas e diolefinas geralmente é total nos processos de HDT de diesel (KRAUSE, 2011).

Trabalhos como os de SILVA (1995), TOLEDO *et al* (2005), KRAUSE (2011), POLCK (2010), CAMELO (2012), COELHO (2012) e outros autores, estão baseados em todas ou parte dessas reações, a Tabela 2 é composta por um resumo do foco do trabalho de cada autor.

Tabela 2: Literatura referente às reações envolvidas no processo de HDT.

Autores	Abordagem	Conclusão
SILVA (1995)	Cinética e modelagem do reator de HDT.	Na modelagem do reator de HDT de diesel as reações que devem ser preferencialmente levadas em conta são as de HDS, HDN e HDO.
TOLEDO <i>et al.</i> (2005)	Modelagem dinâmica de um reator de hidrotratamento.	O modelo proposto foi capaz de prever as principais características do comportamento dinâmico do reator. Portanto, é possível utilizar o modelo para uma específica aplicação, especialmente para projeto, controle e otimização em tempo real.
POLCK (2010)	Estudo da cinética de HDS de dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), empregando-se um catalisador sulfetado de NiMo/Al ₂ O ₃ , em reator de leito gotejante a elevadas pressões.	O modelo de lei de potências ajustou bem os dados experimentais. Os efeitos da pressão de hidrogênio foram mais significativos para a reação de HDS do 4,6-DMDBT.
KRAUSE (2011)	Desenvolveu um modelo capaz de simular uma unidade de HDT durante todo o tempo de campanha, levando em conta a influência da qualidade da carga e as variáveis operacionais envolvidas na perda de atividade do catalisador NiMo/Al ₂ O ₃ .	O modelo mostrou-se capaz de simular o processo de HDT de diesel com catalisadores NiMo/Al ₂ O ₃ , em condições normais de operação. A validade dos resultados foi comprovada através da comparação com os dados coletados de duas plantas industriais.
CAMELO (2012)	Contribuição no desenvolvimento de observadores de estado para o processo de Hidrotratamento de óleo diesel (aplicação em Controle inferencial).	Foram desenvolvidos neste trabalho observadores de estado capazes de inferir medidas de concentração de compostos sulfurados, olefinas e compostos nitrogenados na saída do reator. (Modelagem determinística).
COELHO (2012)	Uso de simuladores em ambientes virtuais para modelagem de unidades de HDT de diesel.	Modelo estacionário, composto por três reatores de hidrotratamento, é bastante robusto e mesmo com oscilações de 50% na composição de enxofre e nitrogênio, não foram suficientes para tirar o produto de especificação (50 ppm).

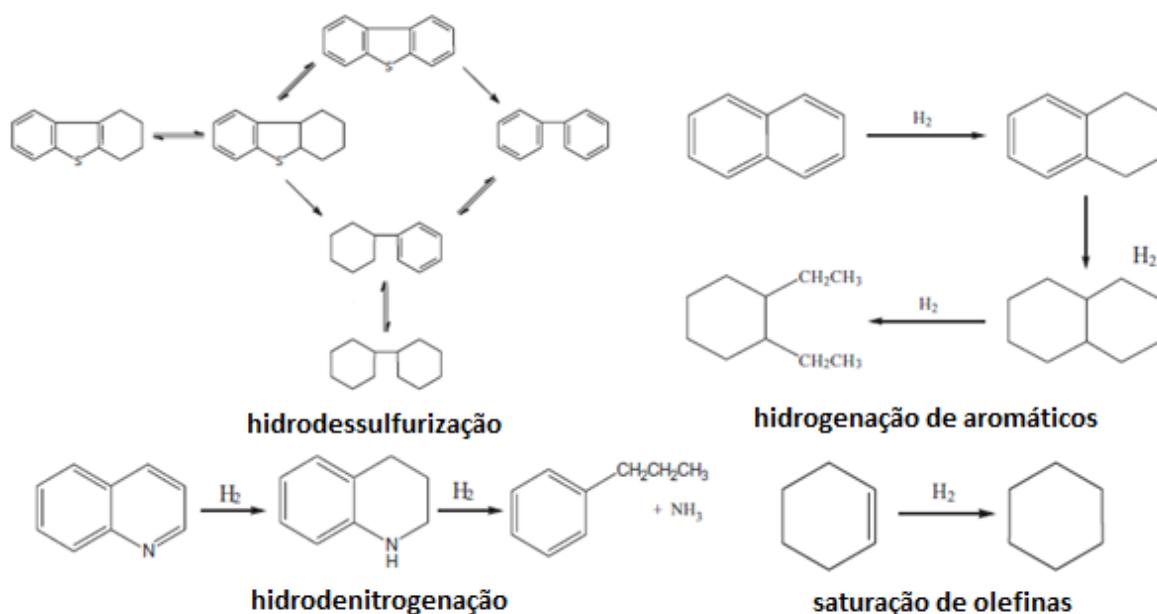
A Tabela 3 mostra o consumo de hidrogênio e a entalpia média para as reações do HDS, HDN, HDA e HO, conforme Tarhan (1983) *apud* COELHO (2012) e alguns exemplos de reações envolvidas no processo de hidrotratamento são mostradas na Figura 14.

Tabela 3: Consumo de H₂ e entalpias de reação médias para as reações de HDS, HDN, HDA e HO.

Reação	Consumo de H ₂	ΔHr (kcal/molH ₂ consumido)
HDS	2 mol de H ₂ /mol de S	32
HDN	3 mol de H ₂ /mol de N	19
HDA	3 mol de H ₂ /anel aromático	16,7
HO	1 mol de H ₂ /dupla ligação	30

Fonte: Tarhan (1983) *apud* COELHO (2012).

Figura 14: Típicos exemplos de reações do processo de HDT.



Fonte: Adaptado de ANCHEYTA, 2011.

Segundo Jones e Pujadó (2006), em geral, as características para as reações envolvidas no processo, as taxas de reação de hidrotratamento, calores de reação e consumo de hidrogênio são:

- Dessulfuração e saturação de olefinas são as reações mais rápidas;
- Saturação de olefinas libera mais calor por unidade de hidrogênio consumido;
- Desnitrogenação e saturação de aromáticos são as reações mais difíceis;
- O consumo de hidrogênio e o calor de reação estão relacionados;
- Compostos sulfurados necessitam de alta severidade e catalisadores de alta tecnologia.

2.6 Termodinâmica

Todas as reações de HDT são exotérmicas causando um aumento na temperatura do reator à medida que a carga atravessa o leito. A variação de temperatura no reator depende da concentração de cada heteroátomo e da extensão de cada reação. O calor de reação varia significativamente entre as diferentes reações e de um componente para outro. Com o aumento no número de moles de hidrogênio necessários para remover cada composto orgânico também cresce a quantidade de calor liberado (ANCHEYTA, 2011). A corrente de LCO do FCC é a que amais fornece calor e a que mais consome H₂. Em seguida as correntes de gasóleo de coque e finalmente as correntes de destilação.

Calores das reações de HDT foram sugeridos para modelagem de reatores e os valores foram colocados na Tabela 4.

Tabela 4: Calor de Reação de HDT.

Reação	Calor de Reação (kJ/kmol)
Hidrodessulfurização	-251.000
Hidrodessnitrificação	-64.850
Hidrodessoxigenação	-68.200
Hidrocraqueamento	-41.000
Hidrogenação	-125.520

Fonte: TOLEDO, 2005.

2.7 Cinética

Segundo Barbosa (2006), citado por POLCK (2010), a cinética de reação é essencial na modelagem e simulação de um reator. Porém, o desenvolvimento desses modelos no

hidrotratamento de petróleo torna-se uma tarefa difícil devido à grande complexidade de compostos presentes na alimentação, produtos e ao trabalho experimental envolvido.

As cinéticas disponíveis na literatura geralmente se apresentam sob a forma de equações de pseudo-primeira ordem ou por meio de equações de *Langmuir-Hinshelwood*.

Para o hidrotratamento, cinéticas de ordem n são empregadas em função da concentração total de um heteroátomo, onde n depende de uma série de fatores, como a concentração do heteroátomo, propriedades do catalisador, tipo de alimentação, condições operacionais, sistema reacional, entre outros.

Um exemplo de cinética de pseudo-primeira ordem é apresentado por Tarhan (1983) *apud* TOLEDO *et al* (2005), representado pelas equações de 3 à 7:

$$r_{HDS} = \eta_{HDS} 2,8 * 10^4 \exp\left(\frac{-82060}{RT}\right) C_S \quad (3)$$

$$r_{HDN} = \eta_{HDN} 1,8 * 10^3 \exp\left(\frac{-72060}{RT}\right) C_N \quad (4)$$

$$r_{HDO} = \eta_O 1,0 * 10^5 \exp\left(\frac{-50200}{RT}\right) C_O \quad (5)$$

$$r_{HYC} = \eta_{HYC} 2,5 * 10^{15} \exp\left(\frac{-243500}{RT}\right) C_{HY} \quad (6)$$

$$r_{HO} = \eta_{HO} 1,0 * 10^3 \exp\left(\frac{-46860}{RT}\right) C_{HO} \quad (7)$$

As taxas de reações das equações (3) a (7) são todas expressas em kmol/(s.m³), onde os subscritos indicam a reação e os respectivos reagentes (N – nitrogênio, S – enxofre, O – oxigênio, etc), C é a concentração dos reagentes em kmol/m³, η é a efetividade da reação, R é a constante universal dos gases e T , a temperatura em Kelvin.

Para taxas de reação com a forma da expressão de *Langmuir-Hinshelwood*, pode-se citar os trabalhos de SATTERFIELD *et al* (1980) e MCILVRIED (1971) para o HDS e HDN, respectivamente. As respectivas expressões são mostradas nas equações 8 e 9:

$$r_{HDS} = \frac{k_T K_T P_T P_{H_2}}{(1 + K_T P_T + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \quad (8)$$

onde k_T é a constante cinética, K_T e K_{H_2S} são constantes de adsorção, P_T , P_{H_2} e P_{H_2S} são as pressões parciais do tiofeno, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio.

$$r_{HDN} = \frac{kP_{PE}}{1 + KP_{PEO}} \quad (9)$$

onde, k é a constante cinética, K é a constante de adsorção, P_{PE} é a pressão parcial da piperidina e P_{PEO} é a pressão parcial da piperidina nas condições de saída do reator.

Outras cinéticas estão disponíveis na literatura por GATES *et al* (1979), COTTA *et al* (2000), WANG *et al* (2004), CHOWDHURY *et al* (2002) e AVRAAM e VASALOS (2003).

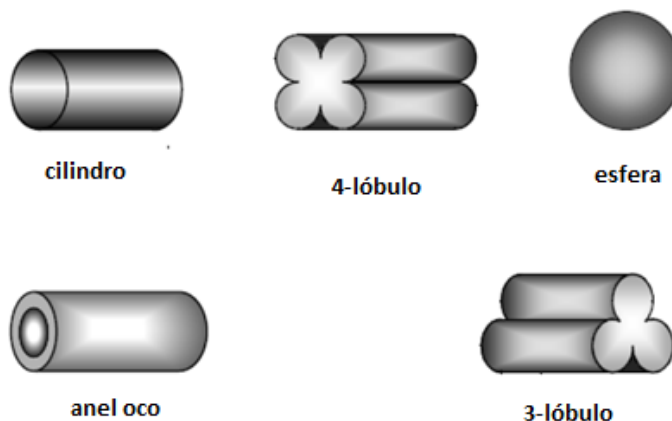
2.8 Catalisadores

As taxas de velocidades de muitas reações são afetadas por materiais que não são nem reagentes e nem produtos. Tais materiais, chamados de catalisadores os quais podem acelerar uma reação por um fator de um milhão ou muito mais (LEVENSPIEL, 2000).

Catalisadores de hidrotratamento são materiais que possuem elevada área de superfície e se encontram uniformemente dispersos num suporte. A maioria dos catalisadores comerciais utilizados no hidrotratamento são suportados em γ -alumina (γ -Al₂O₃), algumas vezes com uma pequena percentagem de sílica (SiO₂) ou fósforo (P). O componente ativo é normalmente o molibdênio (Mo). Os catalisadores de CoMo e NiMo/ γ -Al₂O₃ são os mais utilizados, por diversas razões: são baratos, altamente seletivos, fáceis de regenerar e resistentes ao envenenamento, ou seja, desativação por deposição de enxofre na superfície do catalisador. Apesar de catalisadores de NiW serem mais eficientes para HDN e HDA, eles dificilmente são utilizados em nível industrial, uma vez que eles são muito mais caros que os catalisadores de NiMo. De forma geral, as especificações da alimentação e da qualidade do produto desejado determinarão que catalisador, ou combinação de catalisadores, será utilizado.

A forma e o tamanho do catalisador variam de acordo com o fabricante, algumas formas comuns de catalisadores são postos na Figura 15. Esses parâmetros são importantes para se atingir um bom desempenho do catalisador e devem ser escolhidos de modo a atender as especificações da alimentação, tecnologia do processo e tipo do reator. Catalisadores com tamanho pequeno aumentam a área total disponível, no entanto, provocam uma grande queda de pressão ao longo do reator e abaixo de 0,8mm de tamanho, a partícula começa a se desintegrar.

Figura 15: Formato de Catalisadores.



Fonte: JONES e PUJÁDO, 2006.

Durante a operação de uma unidade de hidrotratamento, o desempenho do catalisador é medido através dos seguintes critérios (JONES e PUJADÓ, 2006):

- Atividade do catalisador no início da campanha: corresponde à temperatura do reator necessária para atingir a qualidade desejada do produto;
- Estabilidade do catalisador: taxa de elevação da temperatura necessária para manter a qualidade do produto;
- Qualidade do produto: indica a capacidade do catalisador de produzir produtos dentro das especificações.

Para compensar a desativação do catalisador, a temperatura do reator é continuamente elevada para manter a qualidade do produto em um nível desejável. No entanto, temperaturas excessivamente elevadas também podem levar à desativação do catalisador em função da sinterização do mesmo, ou seja, aglomeração das partículas metálicas do catalisador com consequente perda de eficiência.

Como visto existem diversos fenômenos envolvidos no processo de Hidrotratamento de diesel e como os mesmos são considerados e/ou simplificados quando da simulação do mesmo através de simuladores, implica na geração de modelos para diferentes finalidades.

Vale salientar que na construção de modelos determinísticos para uma simulação de um processo químico em geral deve existir um equilíbrio entre as simplificações admitidas, propriedades e/ou cálculo de propriedades disponíveis assim como os métodos numéricos utilizados. Onde normalmente essas questões são tratadas diferentemente em simulações

comerciais fato este que justifica mais ainda a realização deste trabalho. Dessa forma na etapa de modelagem descrita a seguir procurou-se investigar as implicações e as simplificações disponíveis no *software* comercial estudado.

2.9 Modelagem e Simulação de Processos

A realidade virtual está aos poucos ganhando mais espaço dentro das empresas e dentro das universidades. Essa ferramenta tem sido utilizada principalmente para treinamento de operadores, simulação de situações atípicas de processos e como ferramenta para desenvolvimento de modelos (OLIVEIRA e COELHO, 2012).

Na engenharia as ferramentas computacionais são de grande interesse, uma vez que a simulação de processos normalmente auxilia no uso de modelos complexos e na descrição do comportamento de equipamentos e reações químicas.

A simulação ajuda a identificar e a entender os fatores que controlam o sistema para uma predição do comportamento futuro do mesmo. Ou seja, desenvolver um modelo (uma representação abstrata) de um sistema já atuante ou em fase de montagem para diversas finalidades (otimização, projeto, controle, etc.).

Segundo Rabello (2011), há simuladores estáticos (estado estacionário) e simuladores dinâmicos:

- Simuladores estáticos são utilizados para a determinação das correntes e quantidades a serem produzidas;
- Simuladores dinâmicos de processo são utilizados com maior frequência para: treinamento de pessoal; validação das configurações de lógicas de controle e segurança em unidades novas; estudo de alterações físicas (processo) ou de configuração em unidades existentes; otimização de procedimentos operacionais nas unidades.

Simulações dinâmicas e em estado estacionário desempenham um papel importante na concepção e na análise de processos químicos. Por meio de simulações dinâmicas, o efeito de alterações nas variáveis de projeto e na operação contínua de uma planta pode ser analisado, além da utilização no estudo dos efeitos das perturbações do comportamento transiente do processo. Simulações em estado estacionário fornecem informações sobre as condições de

funcionamento de um processo e o efeito de mudanças no fluxo variável de processo(s) (GANI *et al*, 1992).

2.9.1. Modelagem e Simulação em Reatores de Hidrotratamento

Segundo Toledo *et al* (2005) para desenvolver o modelo matemático determinístico é necessário considerar os principais fenômenos que ocorrem no reator. O modelo consiste de equações de balanço de massa e energia, onde a formulação utiliza um sistema de reações de hidrogenação típicas de importantes processos industriais de hidrotratamento.

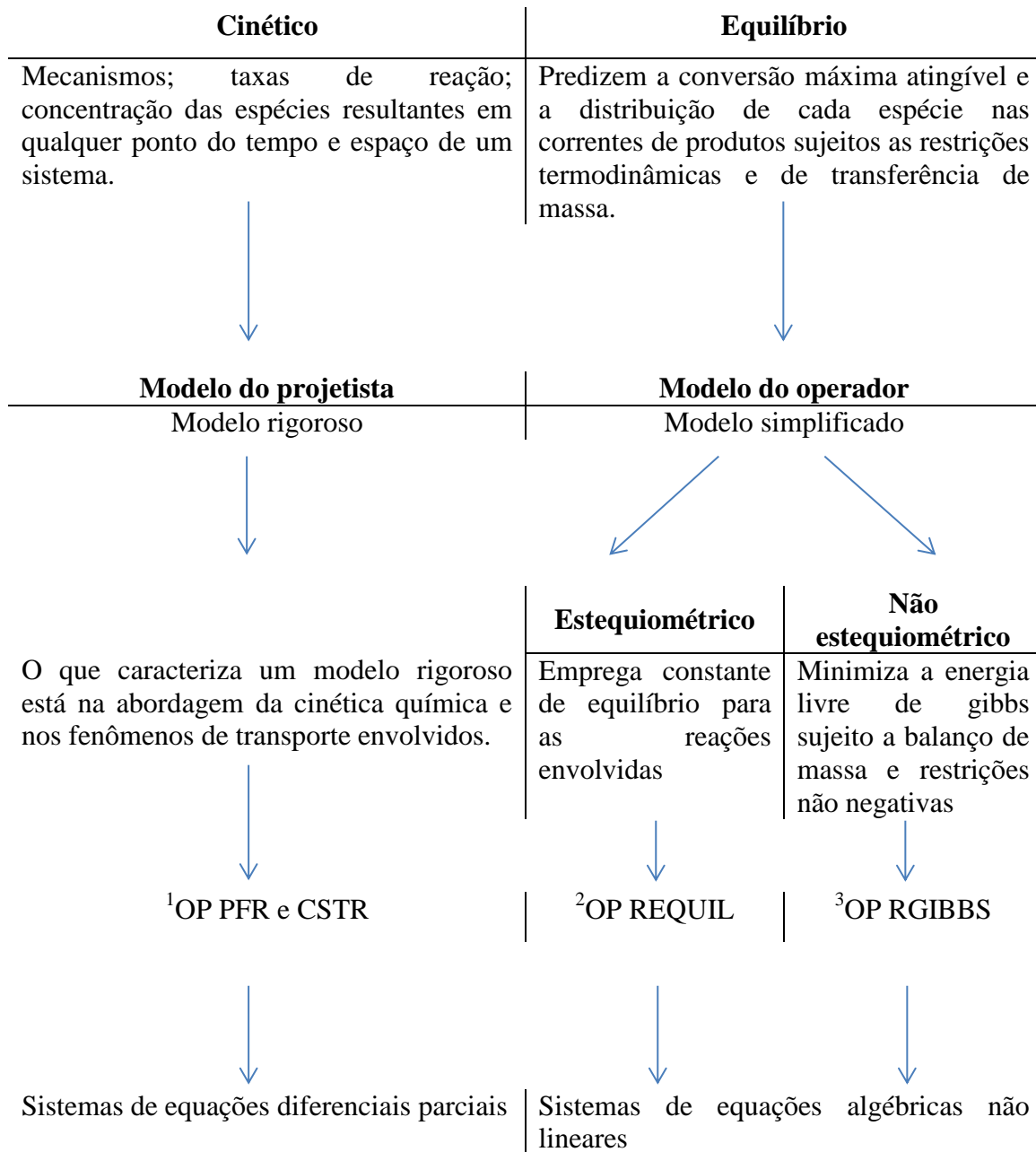
Uma vez que a etapa reacional do HDS e HDN são as mais importantes, será dada mais atenção a elas.

A literatura disponibiliza vários modelos para simulação de reatores *trickle-bed*. Por se tratar de um reator trifásico, sua modelagem é sempre complexa e muitas vezes imprecisa, devido aos aspectos do regime de trabalho, tal como molhamento, transferência de massa entre fase líquida e gasosa e transferência de massa na superfície do catalisador (CAMELO, 2012).

Segundo Li (2002) *apud* RODRIGUES *et al* (2007), os modelos para reatores dentro do simulador podem ser classificados em cinéticos ou de equilíbrio, cada um com características próprias de acordo com os dados disponíveis do processo. A Tabela 5 mostra as principais características dos modelos e como são denominados.

Segundo Silva (1995), por se tratar de reatores do tipo *trickle-bed*, os reatores de HDT são de modelagem complicada e, em princípio, várias suposições devem ser feitas para simplificação do problema. Nos reatores *trickle-bed* o escoamento do líquido aproxima-se de um sistema *plug flow*, levando à conversões mais altas para a maioria das reações em comparação aos demais reatores multifásicos. Assim, para a modelagem do processo de HDT foi escolhido um PFR.

No *software* utilizado no trabalho não há a existência de modelos de reatores de três fases, no entanto o modelo proposto para o reator é um pseudo-homogêneo, onde a fase sólida, ou seja, o catalisador não é explicitamente considerado.

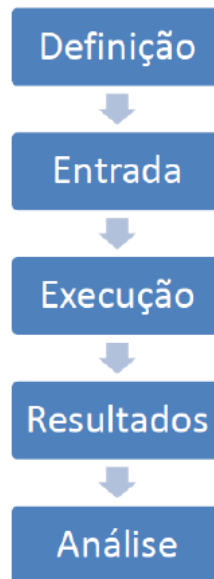
Tabela 5: Classificação de modelos para reatores utilizados em simuladores comerciais.

Fonte: Própria.

1. Operação em *Plug Flow Reactor* e *Continuously Stirred-Tank Reactor*; 2. Operação em reator de Equilíbrio; 3. Operação em reator de Gibbs.

Com um modelo definido pode ser feita a simulação. Segundo Dimian (2003) *apud* COELHO (2012), as etapas necessárias para a simulação de um problema podem ser resumidas em definição, entrada, execução, resultados e análise. Como mostradas na Figura 16.

Figura 16: Etapas para simulação de processos.



Fonte: COELHO, 2012.

Coelho (2012) descreve as etapas como a seguir: Na etapa de definição um fluxograma de processo deve ser convertido em um fluxograma de simulação compatível com o *software* utilizado e com objetivos pretendidos. Dependendo das operações unitárias, estas podem ser agrupadas em unidades mais complexas (do ponto de vista da simulação), como operações para mudança de pressão ou temperatura, assim como unidades mais complexas, como colunas de destilação ou reatores químicos, podem exigir uma simulação à parte do fluxograma principal. Os passos para definição de um problema de simulação são:

- Converter o fluxograma de processo em fluxograma de simulação;
- Analisar a adequabilidade dos modelos de cada operação unitária;
- Definir os componentes químicos;
- Analisar os modelos termodinâmicos adequados à simulação e a cada operação unitária;
- Analisar as especificações (graus de liberdade) de unidades complexas.

A entrada de dados em um problema de simulação de folha de dados depende da tecnologia empregada no *software*. Os passos básicos são:

- Desenhar o fluxograma;
- Selecionar os componentes necessários do banco de dados ou definidos pelo usuário;

- Especificar as correntes de entrada;
- Especificar as operações unitárias (baseada na análise dos graus de liberdade);
- Selecionar os modelos termodinâmicos e checar os parâmetros dos modelos;
- Determinar a sequência para solução computacional;
- Inicializar variáveis abertas e unidades com dificuldade de convergência.

Para a etapa de execução, a simulação é bem sucedida quando os critérios de convergência são atendidos, tanto em nível de variáveis de correntes, quanto em nível de variáveis das operações unitárias. As etapas são:

- Checar a convergência dos algoritmos e parâmetros;
- Checar possíveis erros de convergência e limites das variáveis.

Quanto aos resultados, uma simulação fornece uma grande quantidade de resultados e a depender do objetivo da simulação, sua importância é destacada. Os principais resultados de uma simulação são:

- Resumo das correntes (balanço material e energético), incluindo resumo da convergência do fluxograma de simulação;
- Resumo das operações unitárias, incluindo balanço de massa e energia, assim como resumo da convergência de cada unidade;
- “Performance” das unidades;
- Tabelas e gráficos das propriedades físicas.

A análise do fluxograma de simulação fornece respostas valiosas para o entendimento do processo. A ferramenta mais utilizada para isso é a análise de sensibilidade, outra ferramenta é o estudo de caso, que visa à investigação de diversos cenários a partir de várias variáveis do fluxograma. Finalmente, a simulação pode ser refinada a partir de uma otimização multivariável.

2.9.2. Sensibilidade Paramétrica

Segundo Silva (2007), na análise de sistemas, é comum a determinação do efeito resultante de variações ou perturbações na solução obtida ou na resposta de interesse, mediante variações dos parâmetros. Este procedimento é conhecido como análise de

sensibilidade e é de grande importância na compreensão do comportamento de um sistema, quando sujeito a alterações de estado.

A análise de sensibilidade pode ser realizada, através de dois métodos, sendo eles: o método direto e os métodos perturbativos. O método direto é realizado através da construção da curva- resposta, na qual se varia o parâmetro de interesse e se mantém os demais fixos. Para a obtenção do parâmetro mais sensível do sistema, calcula-se o valor da variável resposta, para cada variação do parâmetro em estudo, de forma consecutiva, tornando o processo oneroso, enquanto que através dos métodos perturbativos há uma maior facilidade e rapidez dos resultados, isso ocorre pela eficiência da teoria da perturbação. O uso desta teoria baseia-se no fato de que, com apenas uma execução do código, obtêm-se as sensibilidades desejadas com respeito às variações dos parâmetros, poupando-se assim esforço e tempo de computação. (Tito, 2001 *apud* SILVA, 2007).

A análise de sensibilidade realizada neste trabalho teve por objetivo observar a influência da temperatura do forno pré-aquecedor da carga do reator, este parâmetro afeta diretamente a temperatura do leito catalítico que é responsável pela conversão das reações e conseqüentemente a remoção de contaminantes da alimentação; e a influência da concentração de contaminantes da alimentação, que interfere na composição final de enxofre e nitrogênio (parâmetros de entrada), em relação a conversões de enxofre e nitrogênio (resposta de interesse), para isso foi mantido os parâmetros de pressão parcial de hidrogênio e vazões de diesel e H₂ constantes.

Essas escolhas para a análise de sensibilidade se basearam no conhecimento sobre o comportamento das variáveis de interesse e nos valores dos parâmetros utilizados na simulação. As Tabelas 6 e 7 mostram, respectivamente, comentários sobre as principais variáveis de processos citadas na seção 2.4, e as típicas condições de processo de uma unidade de hidrotratamento.

Tabela 6: Calor de Reação de HDT.

Variável	Comentário
Alimentação	Quantidade: ↑ Vazão : ↑ Temperatura no reator (para manter a conversão constante) e ↑ Taxa de reciclo (para manter constante a razão H ₂ /óleo); ↓ Vazão: Má distribuição através dos leitos - ↑ Temperatura (para obter boa qualidade dos produtos) Qualidade: ↓ Qualidade: ↑ quantidades de contaminantes - ↑ Temperatura (para remoção dos contaminantes).
Temperatura	↑ T: ↑ a taxa de reação → ↑ a remoção de impurezas → ↓ a vida útil do catalisador.
Pressão total (projeto do reator) e Parcial do H ₂ (pureza do gás de reciclo e P _T)	↑ P P _{H₂} : ↑ vida útil do catalisador ↑ capacidade de processamento de material pesado ↑ rendimento e conversão; ↓ P P _{H₂} : ↑ formação de coque ↑ taxa de desativação do catalisador.
Razão H ₂ /óleo	↑: boa conversão e remoção de impurezas - ↓ taxa de desativação do catalisador; ↓: mais rápida a desativação do catalisador
LHSV (Velocidade Espacial)	↑: diminuição no tempo de permanência dos reagentes, ↑ na temperatura (para manter uma boa conversão) e na taxa de desativação do catalisador; ↓: diminuição do conteúdo de enxofre no produto.
Pureza do Gás de Reciclo	↓: ↑ Temperaturas (para alcançar a qualidade desejada no produto)

Fonte: Própria.

Tabela 7: Condições típicas de operação e consumo de hidrogênio durante o HDT para várias alimentações.

Tipo de alimentação	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	LHSV	Consumo de H ₂ (scf/bbl)
Nafta	280 – 425	13 – 55	1,5 – 5,0	100 – 700
Gasóleo	340 – 425	55 – 137	0,5 – 1,5	300 – 800
Resíduo	340 – 450	137 – 206	0,2 – 1,0	500 – 2000

Fonte: Adaptado de ANCHEYTA (2011)

2.9.3. Avaliação Teórica dos *Softwares* Comerciais

A utilização de *softwares* comerciais para simulação constitui uma ferramenta poderosa para projetos de otimização e controle do processo. Atualmente, com a elevada capacidade de cálculo, ótima interface gráfica e baixo custo, os programas de simulação são altamente difundidos. Muitos trabalhos na literatura utilizam *softwares* comerciais como ferramenta para obter respostas sobre determinados processos, podemos citar os trabalhos de MORAIS *et al* (2009), que utiliza o *software* Hysys para simulações estáticas e dinâmicas de uma coluna de destilação; GANI *et al* (1992), utiliza o DYNOSIM® para resolver os problemas relacionados com a concepção de simulação e análise de processos químicos; MIHALACHE e POPESCU (2007), VAZ (2009), SILVA (2011), MELO (2010), são outros exemplos de trabalhos utilizando *software* comerciais.

Segundo Nicodemos (2011), um simulador comercial é aquele desenvolvido por uma empresa que visa lucrar com o mesmo. O uso do *software* somente é feito caso haja pagamento. Alguns exemplos: PRO/II®, Aspen Plus e Dynamics, Hysys, CHEMCAD, gPROMS, ASCEND e UniSim.

Também há no mercado outros exemplares de *softwares*, tipo os *software* livre e gratuito. O *software* livre está ligado à liberdade de executar, acessar o código-fonte, assim como alterá-lo, e distribuir cópias. Enquanto que o *software* gratuito é aquele que o uso pode ser feito sem um pagamento. Exemplos: Sim42, COCO, Modelica e EMSO.

A Tabela 8 traz algumas informações dos *softwares* mais difundidos no mercado e centros de pesquisa, dando ênfase para o uso na área petroquímica.

Tabela 8: *Softwares Comerciais*

<i>Software</i>	Informações
<p>PRO/II® e DYNSSIM® (Empresa Invensys) [7],[3],[2].</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mais de 100 plantas ao redor do mundo já usaram DYNSSIM® para satisfazer o seu projeto de processos, treinamento de operadores e análise de requisitos operacionais em upstream, processamento de gás/LNG, refino, petroquímica e indústrias químicas; ▪ O conjunto de simulações dinâmicas traz 4 passos que juntos formam o ciclo de vida completo: o 1º - projeto da planta; 2º - checar as configurações de controle em laboratório (minimizar tempo); 3º - formação de operador para partida inicial; 4º - operação da planta; ▪ Destaque na área de petróleo e gás; ▪ O PRO/II® é responsável pela simulação em estado estacionário, enquanto o DYNSSIM® simula no estado dinâmico; ▪ Essas ferramentas são utilizadas principalmente como sistemas de suporte à decisão, auxiliando os engenheiros a obter as soluções mais otimizadas de problemas complexos, fornecendo o conhecimento necessário para uma maior compreensão da dinâmica do sistema.
<p>HYSYS® (Aspentech ou Hyprotech) [5], [1], [4].</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Serve como plataforma para modelagem de toda a gama de indústrias de processamento químico e de hidrocarbonetos; ▪ O conceito de um único modelo permite ao utilizador construir um modelo de processo e migrar através das várias fases do ciclo de vida; ▪ Durante a fase de projeto, um modelo pode ser usado para o projeto conceitual, projeto do processo real, projeto detalhado de engenharia, e, finalmente, para o projeto de operacionalidade; ▪ Uma vez que o ativo tenha sido construído, este mesmo modelo pode ser usado para operações de aperfeiçoamento, treinamento de operadores, estudos de segurança e otimização de ativos; ▪ Facilidade de utilização do simulador, em particular a forma com que um modelo de estado estacionário pode ser colocado em modo dinâmico, com o auxílio da ferramenta <i>Dynamics Assistant</i> do Hysys® que facilita a especificação inicial do modelo; ▪ Um dos <i>softwares</i> mais conhecidos.

Continua...

Continuação...

<p style="text-align: center;">UNISIM</p> <p style="text-align: center;">(Desenvolvido pela HoneyWell e é um 'clone' do HYSYS da Aspen Tech.) [6]</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Simulação de plantas químicas e refinarias de óleo; ▪ Acompanha outras quatro ferramentas: o The UniSim Design suite; The UniSim Operations suite; The UniSim Optimization suite; Dynamic Engineering Studies services; ▪ Biblioteca com propriedades químicas das substâncias mais conhecidas; ▪ Inclui ferramentas para estimação de propriedades físicas, equilíbrio de fase (líquido/vapor), balanços de massa e calor, e simulação de vários tipos de equipamentos; ▪ Criar plantas químicas tanto de modelos estáticos quanto dinâmicos; ▪ Elementos de controle, possibilidade de construir malhas de controle.
<p style="text-align: center;">EMSO</p> <p style="text-align: center;">(Em 2001, Rafael de Pelegrini Soares iniciou o projeto e, atualmente, o projeto ALSOC é responsável.) [6], [8]</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Livre e gratuito; ▪ Ambiente gráfico completo onde o usuário pode modelar complexos processos dinâmicos ou de estado estacionário. Além disso, o usuário pode desenvolver novos modelos utilizando a linguagem de modelação EMSO; ▪ Fluxograma de fácil construção; ▪ Interface gráfica integrada; ▪ Linguagem de modelagem orientada a objetos; ▪ Sistema multi-plataforma; ▪ Instalação rápida e transparente; ▪ Escrito em C++ ; ▪ Simulação estática e dinâmica e otimização estática; ▪ Estimativa de parâmetros de modelos dinâmicos; ▪ VRTherm, <i>software</i> para o cálculo de propriedades físicas e químicas tanto de substâncias puras quanto misturas; ▪ Biblioteca de modelos matemáticos; ▪ Possível desenvolver outros modelos matemáticos utilizando a linguagem de modelagem do sistema; ▪ Possível simular por meio do uso de ícones das operações e por equações.

Fonte: Própria.

[1] Aspentech, 2004; [2] Invensys Process System; [3] Invensys *Software* Datasheet; [4] JULIO, 2008; [5] MORAIS, 2009; [6] NICODEMOS, 2011; [7] OLIVEIRA,COELHO, 2012; [8] SOARES, 2006.

Como pode-se observar há uma variedade de *softwares* comerciais sendo utilizados na área petroquímica e a escolha da utilização do *software* dependerá do processo que se deseja estudar onde cada *software* traz características que auxiliam no melhor desenvolvimento do trabalho.

2.9.4. Seleção do *Software*

Para escolha do *software* PRO/II® no estudo do processo de hidrotratamento no refino de petróleo, levou-se em consideração a grande aceitação do *software* ao tratar de processos petroquímicos, além de ser utilizado no Cenpes, refinarias, unidades de E&P (Exploração e Produção) e Universidade Petrobras.

Outras características positivas da utilização dos *softwares* que pode-se citar são:

- O modelo do PRO/II® pode ser exportado para o DYNASIM® (também *software* da empresa *Invenys*), iniciando automaticamente a elaboração do modelo dinâmico;
- PRO/II® é um simulador extremamente robusto, com interface para outros ambientes (Excel, OPC ou outros) e, além disso, amigável.

A aquisição do *software* foi feita através de um programa acadêmico da empresa *Invensys* que disponibiliza o *software* de forma gratuita as universidades que pretendem desenvolver trabalhos que se relacionam com processos de refino.

2.10 Redes Neurais Artificiais

Também chamadas de modelo conexionista, sistema de processamento paralelo distribuído ou até modelo caixa preta. As RNA's tem sua inspiração baseada nos neurônios biológicos. Segundo Osório e Bittencourt (2000), as RNA's são ferramentas de Inteligência Artificial que possuem a capacidade de se adaptar e de aprender a realizar certa tarefa, ou comportamento, a partir de um conjunto de exemplos dados.

O monitoramento e tratamento matemático e/ou estatístico de parâmetros é um importante instrumento de prevenção e controle dos processos industriais. O interesse na aplicação das redes neurais artificiais (RNA) tem aumentado nestas últimas décadas, considerando a dificuldade da elaboração de um modelo fenomenológico de previsão da qualidade de qualquer produto oriundo de um processo industrial. Modelos baseados em redes

neurais vêm sendo testados e considerados precisos, e em alguns casos, os mesmos são indicados na utilização de sistemas *on-line* de controle para processos onde seja necessário um controle maior do produto devido, por exemplo, às especificações ambientais impostas pela lei como no caso do teor de enxofre contido no diesel.

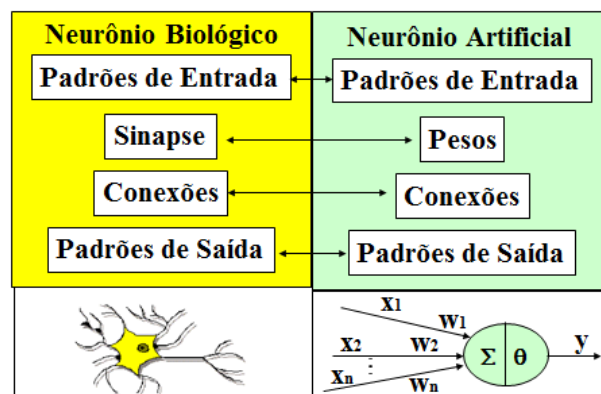
Utilizou-se a rede neural em três tarefas diferentes: para a inferência de variáveis de difícil medição, neste caso a variável é a concentração de enxofre em ppm, para isto utilizaremos a RNA como ajuste de função; a RNA como classificação está baseada na especificação do teor de enxofre para acompanhamento do processo, de modo a avaliar se é satisfatório a distinção da classe a partir dos parâmetros de entrada estabelecidos; e na detecção de falhas no processo de HDT, utilizando a RNA como agrupamento de dados.

2.10.1. Definição de Redes Neurais

Uma RNA foi desenvolvida com o intuito de imitar, através de um modelo matemático, o comportamento do neurônio biológico, que adquire determinado comportamento através de experiências. Aplicado em problemas pouco definidos, sendo desta forma, baseado apenas em dados de entradas e saídas. A RNA aprende através de treinamentos a realizar determinada tarefa ou comportamento. A estrutura do modelo de uma rede neural é chamada de modelo “caixa preta” isso porque não há nenhum conhecimento sobre o modelo, esse modelo pertence à família de estrutura hábil em aproximar relações Entrada/Saída.

A Figura 17 faz uma comparação de forma simplificada entre o neurônio biológico e o neurônio artificial.

Figura 17: Comparação entre neurônio biológico e artificial.



Fonte: CARVALHO, 2009

De acordo com Haykin (2001) *apud* CARVALHO (2009), uma rede neural artificial é um processador paralelamente distribuído, constituído de unidades de processamento simples, que têm a propensão natural para armazenar conhecimentos experimentais e torná-los disponíveis para o uso, que se assemelha ao cérebro em dois aspectos: o conhecimento e o treinamento.

O conhecimento é adquirido pela rede por meio de dados do ambiente, num processo de aprendizagem. Processo de treinamento é chamado de “Algoritmo de Aprendizagem”, que tem como finalidade ajustar os pesos sinápticos da rede de uma forma ordenada para alcançar um objetivo desejado (Zhang *et al.*, 2011 *apud* GARCIA, 2012)

2.10.2. Funcionamento das Redes Neurais

Uma rede neural para funcionar precisa de componentes físicos, as conexões e elementos de processamento, e componentes não-físicos, os padrões e funções (MÜLLER e CARDON, 1994). É importante salientar que existem diferentes tipos de RNA's e que cada um destes modelos diferentes possui suas características próprias quanto à forma de representar e de adquirir conhecimentos. Para entender como funciona estes componentes, cada um deles é definido a seguir.

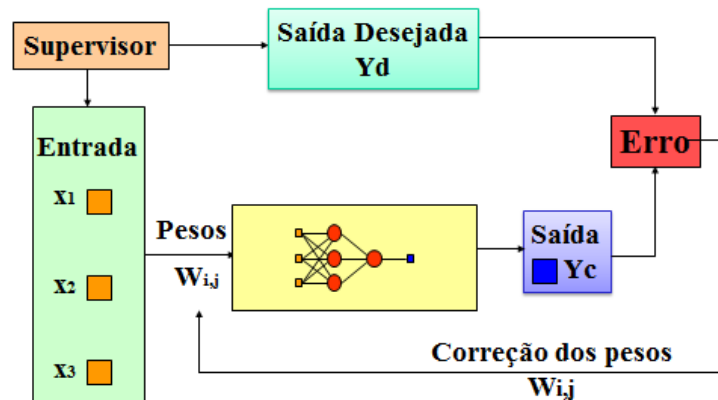
As conexões são locais onde as informações fluem e é coletada pelos elementos de processamento, em cada conexão incluem pesos que modulam o sinal de saída que é passado para o elemento de processamento adjacente. Os pesos são os responsáveis pela memorização do padrão, pois são ajustados durante o processo de aprendizado que captura as informações.

Elementos de processamento (ou neurônio) é a parte da RNA onde é realizado todo o processamento. Cada elemento de processamento coleta as informações que foram mandadas para ele e produz um único valor de saída. Matematicamente, temos que a saída de um elemento de processamento é uma função das entradas e dos pesos.

Padrões são dados de entrada da rede. Eles são uma codificação que corresponde a certa modelagem da realidade de uma aplicação definida para a RNA.

Funções são modelos matemáticos utilizados no treinamento e reconhecimento de padrões. A Figura 18 ilustra um esquema do mecanismo de funcionamento de uma RNA supervisionada.

Figura 18: Mecanismo de funcionamento de uma RNA supervisionada.

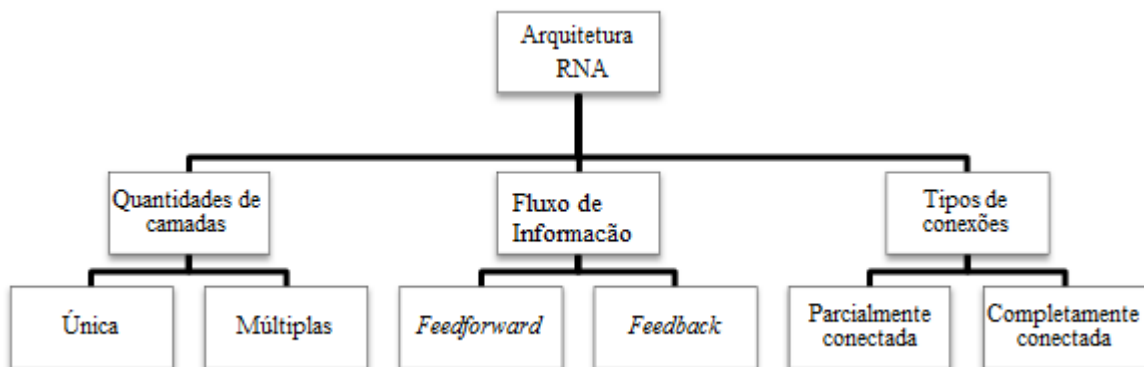


Fonte: Adaptado de Carvalho, 2009.

2.10.3. Arquitetura das Redes Neurais

A arquitetura de uma rede neural artificial depende diretamente do problema que será tratado pela rede. Como parte da definição da arquitetura da rede tem-se: quantidades de camadas, fluxo de informação e tipos de conexões entre os neurônios (Braga, 2000 *apud* CARVALHO, 2009). A Figura 19 ilustra a estrutura da arquitetura de uma RNA.

Figura 19: Estrutura da arquitetura de uma RNA.



Fonte: Própria.

Quanto ao número de camadas:

- Redes de camada única. A forma mais simples de uma rede em camadas surge quando possui uma camada de entrada que se projeta para a camada de saída, mas não vice-versa, como mostrado na Figura 20 (a) e (d);

- Redes com múltiplas camadas, ver Figura 20 (b) e (c), se distinguem de redes com camada única, pela presença de uma ou mais camadas ocultas. A função das camadas ocultas é extrair informações das amostras.

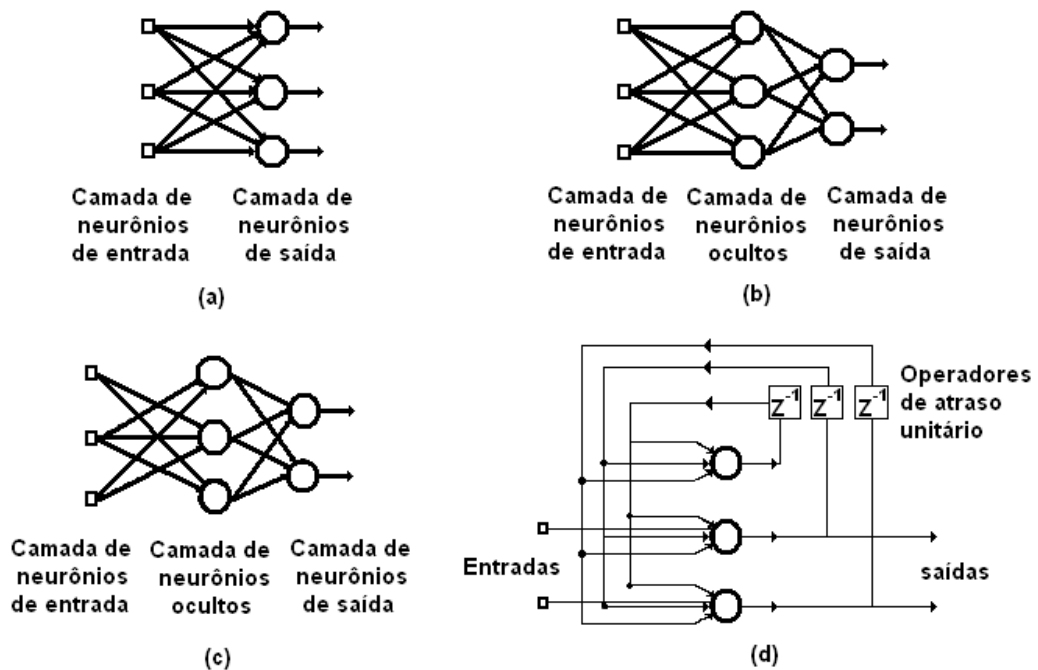
Quanto aos tipos de fluxos de informações entre neurônios:

- *Feedforward* ou acíclica. A saída do neurônio na i -ésima camada não pode ter entradas com neurônios em camadas de índice menor ou igual a i , como mostrado na Figura 20 (a), (b) e (c);
- *Feedback* ou cíclica. A saída do neurônio na i -ésima camada tem entradas com neurônios em camadas de índice menor ou igual a i , como mostrado na Figura 20 (d).

Quanto a sua conectividade:

- Rede parcialmente conectada, como na Figura 20 (c);
- Rede completamente conectada, como mostrado na Figura 20 (a),(b) e (d).

Figura 20: Exemplos de arquitetura de redes neurais artificiais.



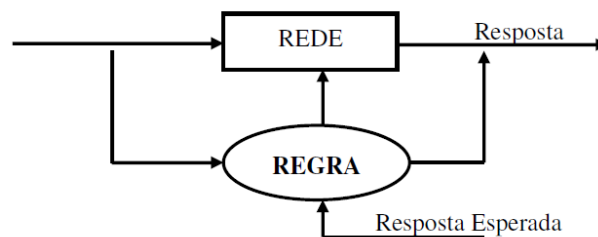
Fonte: CARVALHO, 2009

2.10.4. Treinamento das Redes Neurais

Uma rede neural torna-se capaz de processar eficientemente dados numéricos após uma etapa denominada treinamento, na qual é submetida a diversos padrões de dados de entrada e saída. Os métodos de treinamento podem ser classificados em duas categorias (MENDES *et al.*, 2011): Supervisionado e Não-supervisionado.

No treinamento supervisionado, isto é, as redes são treinadas por experiência, necessariamente há um supervisor (ou professor externo), o qual é responsável por estimular os padrões de entrada e observar a saída calculada pela mesma de acordo com os padrões de dados de entrada e saída apresentados. Assim, ela modifica seus parâmetros a fim de se obter as saídas desejadas. Um modelo interno do processo é criado pela rede, permitindo a predição de novos padrões de dados de entrada, através de interpolações e extrapolações. A Figura 21 ilustra uma representação esquemática do aprendizado supervisionado.

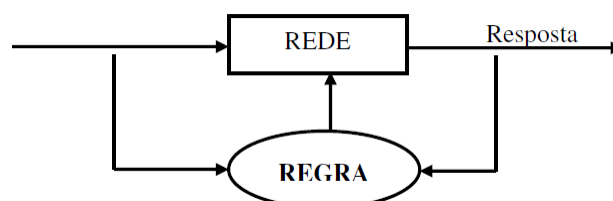
Figura 21: Aprendizado Supervisionado.



Fonte: ZOUCAS, 2009.

No treinamento não-supervisionado, os dados de entrada são apresentados a rede, que descobre alguma propriedade nos mesmos e aprende como predizer estas propriedades nas suas saídas, sem qualquer orientação, portanto não há um professor ou supervisor externo para acompanhar o processo de aprendizado. A Figura 22 ilustra uma representação esquemática do aprendizado não-supervisionado.

Figura 22: Aprendizado não-supervisionado.



Fonte: ZOUCAS, 2009.

A grande vantagem das redes neurais é que, uma vez treinadas, produzem um mapeamento das entradas e/ou saídas de forma mais rápida e precisa que muitos modelos determinísticos rigorosos (Mujtaba, Aziz e Hussain, 2006 *apud* BRANDÃO, 2010). A grande desvantagem das redes é a incapacidade de extrapolações (Medina e Paredes, 2009 *apud* BRANDÃO, 2010).

2.10.5. Redes Neurais MLP e Kohonen

Há vários tipos de redes neurais artificiais, porém, demos ênfase aos tipos MLP (*Multi Layer Perceptron*) e Kohonen que foram as utilizadas no trabalho. A rede do tipo MLP foi utilizada para as tarefas de ajuste de funções e classificação, e a rede do tipo Kohonen para a tarefa de agrupamento de dados.

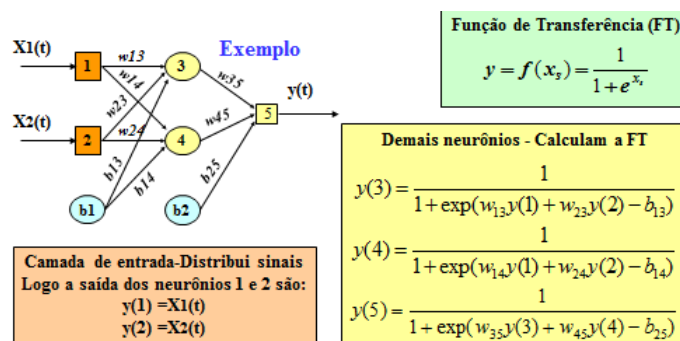
2.10.5.1. Redes Neurais MLP (*Multi Layer Perceptron*)

O termo *Perceptron* significa uma rede neural simples que constitui-se de uma camada de entrada e uma camada de saída. A cada entrada existe um peso relacionado, sendo que o valor de saída será a soma dos produtos de cada entrada pelo seu respectivo peso.

Segundo Marques (2011), as redes *Perceptron* de Multicamadas são computacionalmente mais poderosas do que as redes sem camadas ocultas. As MLP podem tratar dados que não são linearmente separáveis. As redes do tipo MLP são do tipo *Feedforward*.

Na Figura 23 estão representados os principais elementos de uma “típica” Rede Neural *Feedforward* onde x e y representam entrada e saída, respectivamente; w representa os pesos e $f(x)$, a função de ativação (logística).

Figura 23: Topologia de uma Rede Neural do tipo MLP.

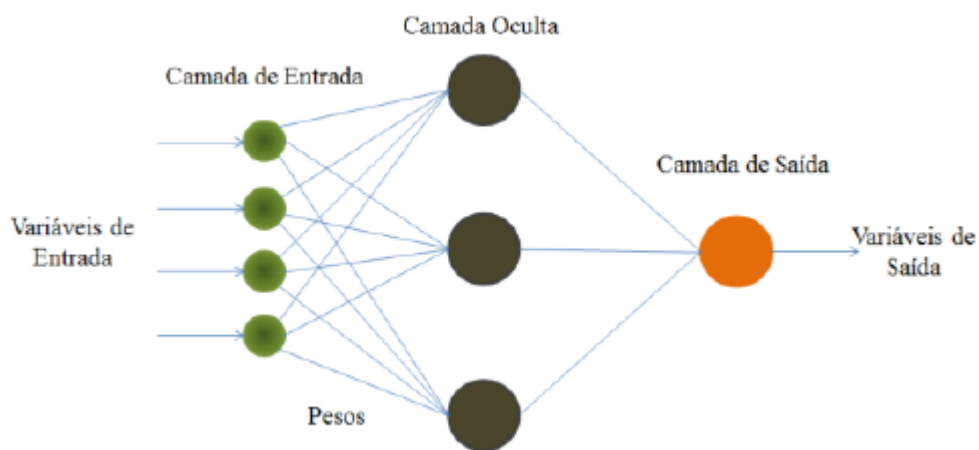


Fonte: Carvalho *et al.* 2007 *apud* MARQUES, 2011.

Os *perceptrons* de múltiplas camadas com retropropagação de erro têm sido aplicados com sucesso para resolver diversos problemas difíceis, através do seu treinamento de forma supervisionada com um algoritmo *backpropagation*, que surgiu a partir da década de 80. Este algoritmo é baseado na regra de aprendizagem por correção de erro (Haykin, 2001 *apud* GARCIA, 2012). Ou seja, treinamento supervisionado da MLP visa a obtenção de pesos que minimizam uma função erro dada pela diferença entrada/saída calculada pela rede e um valor de saída conhecido (*set point*). O erro da saída da rede é calculado, sendo retroalimentado para as camadas intermediárias, possibilitando o ajuste desses pesos.

A Figura 24 mostra a arquitetura de uma rede MLP com uma camada de entrada, uma oculta e uma de saída, totalmente conectadas. Em seguida é explicada cada camada da rede MLP.

Figura 24: Arquitetura de uma rede MLP.



Fonte: GARCIA, 2012.

As redes MLP apresentam no mínimo três camadas, com pelo menos um neurônio cada (MARQUES, 2011):

- Camada de entrada – onde os neurônios representam as variáveis de entrada (variáveis independentes) que as distribuem para a(s) camada(s) oculta(s);
- Camada(s) oculta(s) – onde os neurônios realizam o processamento, através de regras de propagação e funções de ativação;
- Camada de saída – onde os neurônios representam as variáveis de saída (respostas da rede). A definição do número de camadas e de neurônios em cada

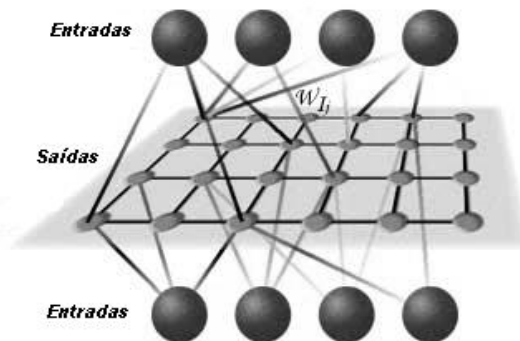
camada intermediária assim como as funções de ativação para cada camada é definido a partir de um método de tentativa e erros.

2.10.5.2. Redes Neurais Kohonen

O modelo de Kohonen é uma rede neural não supervisionada que usa neurônios adaptativos para receber sinais de um evento espacial, consistindo em medidas ou dados, como frequência ou situação. Tal modelo tem os neurônios da camada de saída disputando entre si a representação da informação apresentada aos neurônios de entrada (ZOUCCAS, 2009).

Em um mapa auto-organizável (também chamada de rede de Kohonen), os neurônios são colocados em nós de uma grade que é geralmente uni ou bidimensional. O sistema funciona com os pesos iniciais contendo valores aleatórios baixos e um sinal de entrada é provido à rede sem especificação de saída desejada conforme Figura 25.

Figura 25: Exemplo de um mapa de Kohonen com neurônios de saídas usadas de forma bidimensional.



Fonte: ALVAREZ e LUQUE, 2003

Conforme o sinal de entrada x , um neurônio de saída y deverá responder melhor, sempre que seus pesos forem ajustados para uma melhor resposta ao sinal anterior. A rede será considerada treinada, depois de todo o conjunto de treinamento tiver sido apresentado à rede e os critérios de treinamento tiverem sido satisfeitos. Para que o teste seja mais apurado, a rede poderá receber como entrada, além dos pontos anteriormente apresentados, outros que não fizeram parte do conjunto. O ajuste dos pesos acontece quando o neurônio vencedor (aquele que responde melhor ao estímulo recebido) é descoberto e, portanto reajustado para responder ainda melhor a esses estímulos (ZOUCCAS, 2009).

Segundo Romero (2010), as redes de Kohonen possuem duas habilidades fundamentais:

A primeira é a de modelar a distribuição das entradas: a rede modela a função distribuição de probabilidade dos vetores entrada usada durante o treinamento. Este modelo é representado através da separação dos vetores-peso em diferentes agrupamentos. Cada agrupamento (ou classe) representa entradas que são similares.

A segunda habilidade é a de criar mapas que preservam a topologia da rede: após o processo de aprendizagem da rede, a matriz que representa a sua topologia será vista como um subconjunto discreto do espaço.

Assim, supondo que os vetores de entrada são de dimensão n (pertencem ao espaço R^n) e a rede é de dimensão 2 com r linhas e c colunas, a rede treinada é um mapeamento de

$$R^n \rightarrow [r,1] \times [1,c]$$

Este mapeamento preserva a topologia natural dos dados, ou seja, caso dois vetores do conjunto de entrada estejam geometricamente próximos um do outro, então, eles serão mapeados em dois pontos também próximos um do outro (vizinhos) na matriz $[r,1] \times [1,c]$.

2.10.6. Aplicações das Redes Neurais nos Processos Químicos

Trabalhos como os citados abaixo mostram a importância das aplicações das RNA's nos processos químicos:

Zanata (2005) – utilizou a rede neural para obter um inferenciador para uma coluna de destilação, sendo este capaz de estimar instantaneamente a composição dos produtos no topo de uma coluna de destilação multicomponente com condensador parcial. Para aquisição dos dados foi desenvolvido um simulador dinâmico baseado em modelo não-linear da coluna. Os resultados obtidos foram muito bons, pois o sensor (inferenciador) apresentou um erro muito pequeno de acordo com a literatura.

Uraikul *et al* (2007) – utilizaram uma estrutura integrada de acompanhamento de processos, diagnóstico e controle utilizando sistemas baseados em conhecimento e redes neurais. De modo a ajudar os operadores de plantas nos sistemas de apoio implementados com base na abordagem baseada no conhecimento analítico dos dados, em detecção e diagnóstico de falhas em sistemas industriais.

Sartori (2010) - Desenvolveu um sistema de detecção, diagnóstico e correção de falhas, que foi aplicado a uma Unidade de Recuperação de Gás Natural, utilizando técnicas de inteligência artificial e focando nas falhas do sistema de compressão do gás de venda.

Farias *et al* (2011) – aplicaram a técnica de mapas auto-organizáveis (SOM – *Self Organizing Map*), uma das funções da RNA, para monitorar um processo fermentativo através de dados de espectroscopia de fluorescência 2D. A técnica foi aplicada para analisar dados experimentais e ainda foi adicionada ao trabalho uma etapa de aprendizado supervisionado para estimar as variáveis do processo. Os resultados obtidos confirmaram a viabilidade da utilização do SOM e na etapa supervisionada os resultados foram promissores.

Marques (2011) – Investigou a utilização das redes neurais artificiais do tipo *Perceptron* Multicamadas (*Multi Layer Perceptron - MLP*) e do tipo funções de base radial (*Radial Basis Function-RBF*) como ajustadora de funções, na tentativa de utilizar as mesmas como inferenciador na obtenção do teor de clorofila-a em função de parâmetros de qualidade da água de fácil determinação, tais como: profundidade, temperatura da água, temperatura do ar, transparência, condutividade, cor, pH, sólidos totais, etc. De forma que a utilização das RNA's como inferenciador otimizou o monitoramento da qualidade da água diminuindo os custos do processo e o tempo de resposta do monitoramento. A análise da clorofila-a em reservatórios possui influências que dificultam o monitoramento da qualidade da água em relação ao processo de eutrofização. Tendo em vista que a quantidade de clorofila-a é o indicador preliminar da eutrofização.

2.10.7. Tarefas Desempenhadas pelas Redes Neurais

O Matlab fornece a *Neural Networks Toolbox*, um conjunto de ferramentas que incluem *GUIs*, assistentes e funções que permitem que qualquer nível de usuário desde iniciante a expert usar e experimentar com o mínimo de esforço. A maneira mais fácil de usar a caixa de ferramentas é através das interfaces gráficas que realizam determinadas tarefas. As tarefas são:

- Ajuste de função / Regressão;
- Reconhecimento de padrões / Classificação;
- Agrupamento de dados (Clusterização).

Segundo Kokkonas e Paraskevopoulos (2011), a maneira mais fácil de usar a caixa de ferramentas, é através de operações básicas de linha de comando. As operações de linha de comando oferecem mais flexibilidade do que a *GUI*, mas com alguma complexidade.

Os dados que serviram de experiência para a rede neural são divididos em três categorias:

1. Treinamento – utilizado para estimar os parâmetros do modelo;
2. Validação – utilizada para verificar a habilidade de generalização do modelo frente a amostras independentes do conjunto de treinamento;
3. Teste – utilizado para validar o modelo usando novas amostras.

2.10.7.1. Redes Neurais como Ajuste de Função

Segundo Brandão (2010), uma rede neural utilizada como ajuste de função ou regressão tem por objetivo prever o valor de uma variável contínua. Neste caso, a saída requerida é uma variável numérica.

As RNAs como ajuste de função possuem duas fases de processamento, a de aprendizagem e de utilização, que seria a própria aplicação da rede. A primeira consiste no ajuste dos pesos das conexões em resposta ao estímulo apresentado à rede neural (histórico de dados), e a segunda consiste na maneira pela qual a rede responde a um estímulo de entrada sem que ocorram modificações em sua estrutura de aprendizagem (Oliveira Junior *et al.*, 2007 *apud* MARQUES, 2011).

Neste contexto de prevenção e controle dos processos industriais é de fundamental importância o desenvolvimento de inferenciadores, Sensores Virtuais ou *Soft Sensors*, capazes de fornecer informações em tempo real para uso em controle e otimização de processos de variáveis de difícil medição.

No presente trabalho foi realizada uma modelagem através de redes neurais em uma unidade de hidrotreatamento de diesel (HDT), a análise da utilização das redes neurais MLP como modelos num analisador virtual desenvolvido e idealizado como um sistema de entrada-saída para inferência do teor de enxofre no diesel (saída da RNA), associada aos dados de temperatura, pressão e vazão do diesel, bem como as vazões dos contaminantes que se encontram no mesmo (variáveis de entradas da RNA).

Analisadores virtuais são modelos e equações matemáticas que são resolvidos continuamente, utilizando valores medidos de determinadas variáveis, com o objetivo de calcular outra variável, cujo valor não é fornecido ao modelo, ou é fornecido em uma frequência menor do que aquela calculada pelo modelo.

Outras denominações comuns para analisadores virtuais:

- VOA (*virtual on-line analyzer*);
- *Soft Sensor* (sensor baseado em algoritmo);
- Inferência;
- Estimador de estados e variáveis.

Necessidade dos analisadores virtuais

- Não existe tecnologia disponível para medir uma determinada variável;
- Não existe tecnologia disponível para medir determinada variável em linha;
- Os medidores existentes apresentam deficiências:
 - Técnicas:
 - Falta de precisão;
 - Baixa robustez.
 - Ou econômicas:
 - Alto custo de capitais;
 - Alto custo de manutenção.

Podemos citar como áreas de aplicação de importância para as redes neurais como funções de ajuste, as refinarias ou unidades petroquímicas (ex. em processos de destilação para inferir composição), polímeros (medição do índice de fluidez), mineração, papel e celulose, além de outros processos que podem ser encontrados em Martin e Gerhard (1997) *apud* ZANATA (2005).

2.10.7.2. Redes Neurais como Classificação

O objetivo das redes neurais aplicadas à classificação é determinar a que classe pertence um determinado número de entradas. Neste caso, a saída requerida é uma variável nominal, que pode ser composta por apenas um estado ou muitos estados (BRANDÃO, 2010). De acordo com Osório e Bittencourt (2000), este tipo de redes deve atribuir para cada exemplo

que lhe é fornecido uma classe ao qual este exemplo pertence. Portanto, a saída da rede é a classe associada ao exemplo e por consequência, as classes são valores discretos e não contínuos.

A classificação é um caso particular da aproximação de funções onde o valor de saída da rede é discretizado e pertence a um conjunto finito de classes. No caso do aprendizado supervisionado, o conjunto de classes é bem definido e conhecido antes de ser iniciado o processo de aprendizado. As entradas da rede podem ser tanto contínuas, como também podem ser discretas, o que não deve interferir no fato desta rede ser usada para uma aplicação de classificação (OSÓRIO e BITTENCOURT, 2000).

2.10.7.3. Redes Neurais na Análise de Agrupamento

Segundo Amaral e Pacheco (2010), a clusterização (ou análise de agrupamento) consiste em um tipo de aprendizado não supervisionado nos quais conjuntos de dados são reunidos a partir de suas similaridades. Os métodos de agrupamento mais comuns necessitam que o número de “*clusters*” (significariam grupos) seja determinado como ponto de partida e se baseiam na minimização de uma função de distância entre os pontos.

Redes com aprendizado competitivo ou não supervisionado são os tipos mais comuns de uma família de redes neurais chamadas de redes auto-organizáveis. Estas redes utilizam algoritmos não supervisionados baseados na competição entre os neurônios. Esta forma de aprendizado divide o conjunto de padrões de entrada em grupos inerentes aos dados, e deste modo realiza um agrupamento.

Estes tipos de redes são muitas vezes chamadas de Kohonen, isso porque Kohonen foi o pioneiro no desenvolvimento da teoria das redes competitivas. Esta rede é uma estrutura de duas camadas de neurônios. A primeira camada é a de entrada e seus neurônios estão completamente interconectados aos neurônios da segunda camada denominada competitiva, que é organizada em um arranjo dependente do objeto a ser mapeado (ALVAREZ e LUQUE, 2003).

Vale salientar que os resultados das redes de Kohonen são chamados de SOM (*Self-Organizing Map*), ou mapas auto-organizáveis, que segundo Affonso (2011) alguns autores reforçam a ideia de que o SOM, visto como rede neural pode ser aplicada para a obtenção de agrupamentos (clusterização), classificação, estimação, predição e mineração de dados. Neste

trabalho estaremos utilizando o SOM como uma aplicação para agrupamento dos dados obtidos a partir da simulação estacionária do processo de hidrotratamento.

O funcionamento de um SOM pode ser compreendido em etapas distintas, a etapa competitiva, onde se define o neurônio mais adequado e a etapa cooperativa, onde são definidos os vizinhos a partir da etapa anterior.

Na etapa competitiva, a escolha da melhor correspondência entre o vetor de entrada e o vetor de peso é feita por meio do critério da menor distância entre o vetor de pesos por ela armazenado e o vetor de entrada, matematicamente expressa pela equação 10.

$$i(x) = \arg \min \|x - w_j\| \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (10)$$

onde, $i(x)$ é a representação do neurônio da entrada x , e w_j é o vetor peso;

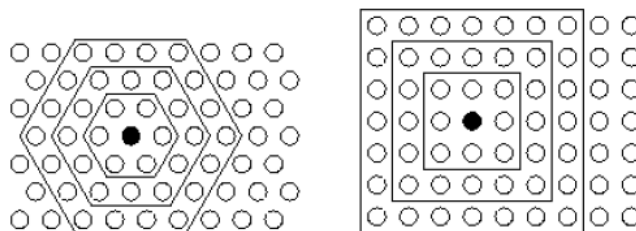
De acordo com Affonso (2011), as funções de distâncias são utilizadas para quantificar a semelhança entre os vetores da rede e o quanto eles se aproximam do vetor de dados apresentados. A mais empregada é a distância Euclidiana (D_E), definida pela equação (11).

$$D_E = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2} \quad (11)$$

onde, x_n são as coordenadas dos vetores de entrada e y_n são as coordenadas dos vetores-protótipos (pesos das redes auto-organizáveis).

Sucintamente, o processo de treinamento da rede segundo Affonso (2011), consiste na otimização da distância entre os neurônios, a partir dessa minimização das distâncias é definida a vizinhança topológica por meio da interatividade entre os neurônios. Os neurônios nessa vizinhança são atualizados a cada nova iteração. A Figura 26 ilustra a formação da vizinhança a partir do neurônio vencedor em topologia hexagonal e retangular.

Figura 26: Representação das etapas competitiva e cooperativa de treinamento da SOM.

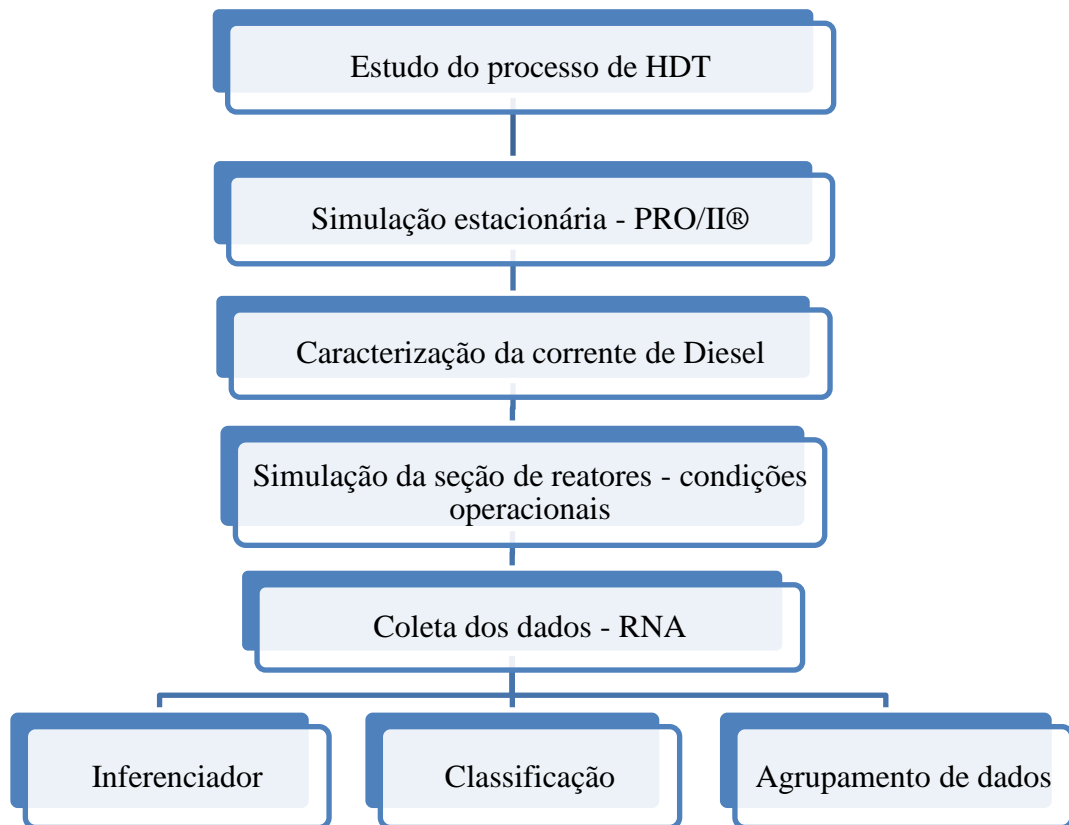


Fonte: AFFONSO, 2011.

3 METODOLOGIA

A Figura 27 é um fluxograma que mostra de forma sucinta os aspectos da metodologia referente às etapas para se alcançar os objetivos estabelecidos neste trabalho.

Figura 27: Fluxograma da metodologia referente às etapas do andamento do trabalho.



Fonte: Própria.

3.1 Simulação Estacionária

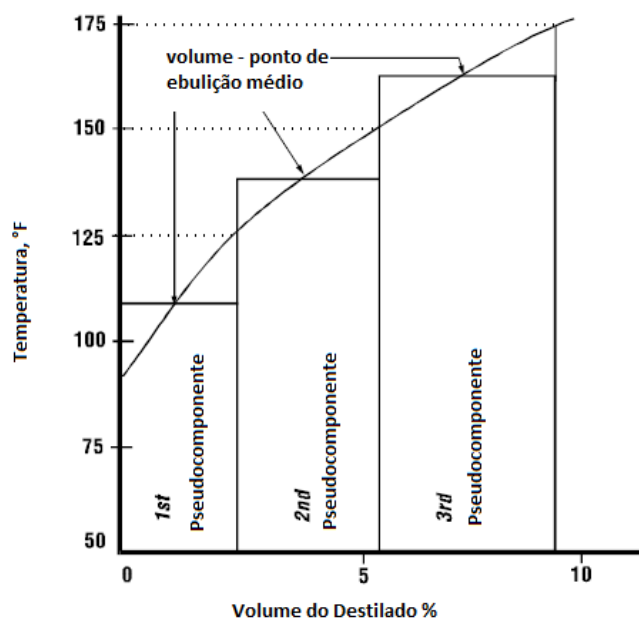
Nesta etapa será descrita os passos necessários para a simulação estacionária da seção de reatores do processo de HDT. Inicialmente é realizada a caracterização da corrente de Diesel para só depois acrescentarmos as unidades operacionais no simulador. Para cada unidade operacional é necessário estabelecer os dados de operação, exemplo: temperatura, pressão, vazões, composição das correntes de alimentação, métodos termodinâmico, escolha dos componentes cinéticos, etc. Com todos os dados inseridos a simulação é realizada e os resultados são obtidos. O principal objetivo da simulação estacionária é encontrar a melhor condição operacional do processo de HDT de forma a alcançar a especificação do teor de contaminantes estabelecidos por lei para o produto em estudo, o diesel, e respeitando também condições de segurança da unidade.

3.1.1. Caracterização da Corrente de Diesel

As misturas de petróleo são compostas por uma grande quantidade de hidrocarbonetos, tornando-se difícil identificar individualmente os componentes e as propriedades necessárias nos cálculos. Em geral, somente é possível fazer uma análise por componente para os compostos mais leves e a fração pesada pode ser caracterizada através da divisão do óleo em subfrações com diferentes pontos de ebulição médios, cujas informações são obtidas por meio de um processo de destilação PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro).

Este método é, basicamente, uma destilação em batelada que usa um grande número de estágios e com alto refluxo para o destilado, de forma que a temperatura em qualquer ponto na curva temperatura-volume representa o verdadeiro ponto de ebulição do material presente naquele ponto de porcentagem de volume evaporado. Todos os elementos acima de um determinado número de carbono são agrupados em um único componente, chamado de pseudocomponente (ver Figura 28). Os pseudocomponentes são compostos, representativos do grupo de substâncias que devem compor a fração não identificada cujas propriedades relevantes, como massa molar ou ponto de ebulição, pertencem à faixa apresentada pela fração (Rodrigues, 2010 *apud* COELHO, 2012).

Figura 28: Representação dos pseudocomponentes na curva PEV.

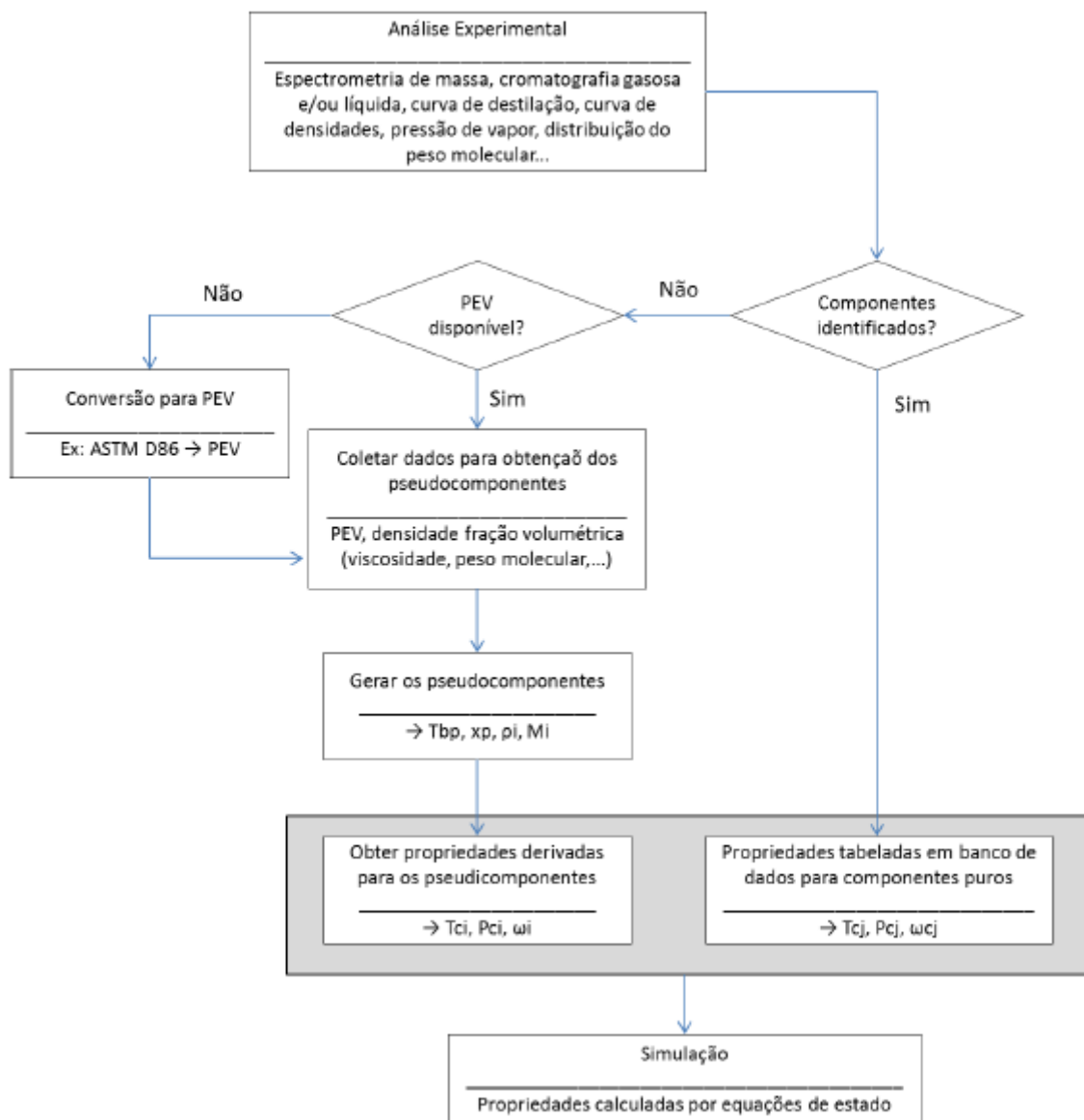


Fonte: Adaptado SIMSCI, 1994 (Manual)

Com o objetivo de identificar as principais etapas envolvidas durante a geração de pseudocomponentes Briesen (2002) *apud* RODRIGUES (2010) documentou um esquema (Ver Figura 29) para refletir o método utilizado nos modernos *softwares* de simulação.

Segundo Rodrigues (2010), a caracterização por meio de pseudocomponentes é a técnica mais utilizada em simulações de separação de misturas contínuas como, por exemplo, o petróleo. Os principais simuladores comerciais de processo usados na indústria petroquímica, exemplo: PRO/II® e Hysys, seguem este conceito gerando um conjunto de componentes fictícios por meio de dados analíticos disponíveis.

Figura 29: Etapas para geração dos pseudo-componentes.



Fonte: Adaptado Briesen, 2002 *apud* RODRIGUES, 2010.

Pseudocomponentes do petróleo são sempre baseados na curva de ponto de ebulição para a amostra em uma base TBP (*True Boiling Point*). Infelizmente, a análise de TBP é muito dispendiosa e refinadores utilizam procedimentos laboratoriais simples para determinar as curvas de pontos de ebulição de muitos dos fluxos de petróleo. Os fatores de conversão são aplicados a outros tipos de destilações laboratoriais para convertê-los em uma base de TBP, exemplo as destilações ASTM D86, ASTM D1160 e a destilação simulada D2887 (SD).

Segundo Kaes (2009), a destilação de laboratório mais comum para destilados de petróleo é o procedimento ASTM D86. Este procedimento é barato, rápido de executar e repetível para um grau razoável de precisão. Testes ASTM D86 são executados várias vezes ao dia em correntes de processo da refinaria para orientar as operações. Vários caminhos foram desenvolvidos para converter destilações D86 às destilações TBP correspondentes.

Para converter D86 em TBP, o método escolhido foi API 1994, recomendado por SIMSCI (1994), que foi desenvolvida por Daubert, T.E.. Ele usa uma abordagem semelhante à do procedimento API 1963, que produz sempre uma curva de TBP monótona. A equação referente à conversão é:

$$TBP = a(D86)^b \quad (12)$$

onde a e b são constantes variando com a percentagem da amostra líquida destilada. A Tabela 9 mostra os valores das constantes referente a percentagem de destilado.

Tabela 9: Valores das constantes a e b .

Percentagem de destilado	a	b
0	0,9167	1,0019
10	0,5277	1,0900
30	0,7429	1,0425
50	0,8920	1,0176
70	0,8705	1,0226
90	0,9490	1,0110
100	0,8008	1,0355

Fonte:SIMSCI, 1994.

Neste trabalho os dados para geração da curva de destilação foram adquiridos de MARAFI *et al* (2007) que aborda óleos obtidos a partir de um novo petróleo pesado do Kuwait, chamado, *Lower Fars* (LF), que serão processados no futuro nas refinarias do

Kuwait, esse novo petróleo possui grau API 14 e em comparação ao convencional petróleo exportado pelo Kuwait (KEC – *Kuwait Export Crude*) ele tem maiores concentrações de enxofre e nitrogênio.

Utilizou-se informações do petróleo oriundo do Kuwait por apresentar semelhanças ao petróleo que será utilizado na refinaria Abreu e Lima (RNEST). A simulação da curva de destilação da fração de diesel oriundo do petróleo pesado será feita através do simulador PRO/II® da empresa *Invensys*. Com objetivo de obter o número de pseudocomponentes e composição molar da fração de diesel que serão utilizados no passo seguinte, correspondente a um estudo do processo de HDT de diesel com ênfase nos reatores.

No simulador PRO/II®, para a obtenção dos pseudocomponentes alguns dados devem ser inseridos, exemplo: dados da curva de destilação (percentagem de volume do destilado e temperatura), grau API, método de destilação, etc.

Como dito anteriormente, para representar o diesel oriundo de petróleo pesado foram utilizadas informações do petróleo oriundo do Kuwait, uma vez que a fração de diesel está caracterizada por sua curva de destilação, além de apresentar algumas informações adicionais, como composição de nitrogênio e enxofre, conforme a Tabela 10.

Tabela 10: Propriedades do Diesel oriundo do petróleo *LF* do Kuwait.

Parâmetro	Valor
Densidade a 15°C (g/cm ³)	0,8962
Enxofre (ppm)	3,22
Nitrogênio (ppm)	187
Viscosidade cinemática à 40°C (cSt)	5,635
Destilação	
Volume destilado	Temperatura °C
Temperatura inicial	236 (456,8°F)
10%	261 (501,8°F)
30%	288 (550,4°F)
50%	314 (597,2°F)
70%	340 (644°F)
90%	366 (690,8°F)
95%	375 (707°F)
Temperatura final	393 (739,4°F)

Fonte: Adaptado de MARAFI, 2007.

A Tabela 10 traz a densidade do diesel que através da equação 13 convertemos em graus API.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{SG (60^{\circ}F)} - 131,5 \quad (13)$$

onde, SG é a densidade específica do petróleo (ou fração) em relação à água a 60°F.

O método de destilação escolhido para gerar a curva e assim obter os pseudocomponentes foi o método padronizado e estabelecido pela ASTM D86

Os números de pseudocomponentes recomendados na literatura (ver Tabela 11) já faz parte do banco de dados do simulador PRO/II® não sendo necessário introduzi-los, porém esses dados podem ser alterados quando necessários.

Tabela 11: Número de pseudocomponentes recomendados por faixa de temperatura da curva PEV.

Faixa PEV	Número de pseudocomponentes
< 37°C	Considerar os componentes individuais nos cálculos (pentano, butano, propano, etc.)
37,8 – 427°C (100 – 800°F)	28
427 – 649°C (800 – 1200°F)	8
649 – 871°C (1200 – 1600°F)	4

Fonte: Adaptado de FAHIM *et al*, 2010.

Para os dados de composição molar são necessários os dados de vazão de diesel, este dado foi baseado em informações sobre a produção prevista para a RNEST, segundo Fator Brasil (2012) será cerca de 8,8 milhões de toneladas de diesel produzido diariamente. Além da escolha do sistema termodinâmico, para este trabalho foi utilizado o método de *Soave-Redlich-Kwong* modificado por SIMSCI como o melhor método para aplicações de hidrotratamento.

3.1.2. Termodinâmica, Cinética e Reações Químicas

A escolha dos métodos apropriados para este trabalho se basearam na literatura SIMSCI (1994) que recomenda o método de *Soave-Redlich-Kwong* modificado por SIMSCI como o melhor método para aplicações de hidrotratamento, uma vez que este método descreve bem a solubilidade do hidrogênio em fase líquida. No SRKM uma nova regra de mistura é aplicada, eliminando a falha de modelos anteriores como SRK-Panagiotopoulos-Reid. Quatro

parâmetros ajustáveis são usados, com a regra de mistura projetada para produzir bons resultados para misturas de componentes polares e apolares. A equação 14 representa o parâmetro $a(T)$ da expressão geral de estado cúbica (ver Equação 13) modificada para expressar a equação de estado do SRKM para sistemas binários expresso pela forma 1 e 2.

$$P = RT/(v - b) - a(T)/(v^2 + ubv + wb^2) \quad (13)$$

onde, P – pressão (bar), T - temperatura absoluta (K), v - volume molar, u e w constantes que são modificadas de acordo com a escolha do método termodinâmico.

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{\frac{1}{2}} \left\{ (1 - k_{12}) + \left(\frac{H_{12} G_{12} x_2^2}{x_1} + G_{12} x_2 \right) \right\} \quad (14)$$

$$H_{12} = (k_{21} - k_{12}) \quad (15)$$

$$G_{12} = \exp(-\beta_{12} H_{12}) \quad (16)$$

Onde os quatro parâmetros de ajustes são: k_{12} , k_{21} , β_{12} e β_{21} . Para sistemas apolar onde desvios de idealidade não são tão grandes apenas dois parâmetros são suficientes, neste caso k_{12} e k_{21} ($\beta_{12} = \beta_{21} = 1$). Para sistemas apolar-polar ou polar há a necessidade de incluir os parâmetros β_{12} e β_{21} . x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes 1 e 2.

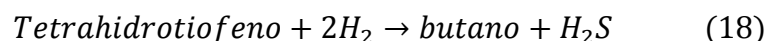
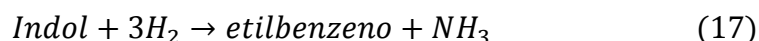
A Tabela 12 mostra os tipos de métodos termodinâmicos disponíveis no *software* para reforma e hidrorefino.

Tabela 12: Métodos recomendados para reforma e hidrorefino.

GS/GSE/IGS	Mais rápido, mas em geral, menos preciso do que a SRK ou PR, especialmente para prever o conteúdo em hidrogênio da fase líquida.
SRK/PR	Fornecer melhores resultados do que os métodos GS
SRKM/PRM	Fornecer melhores resultados do que SRK/PR, quando a previsão do teor de hidrogênio na fase líquida.

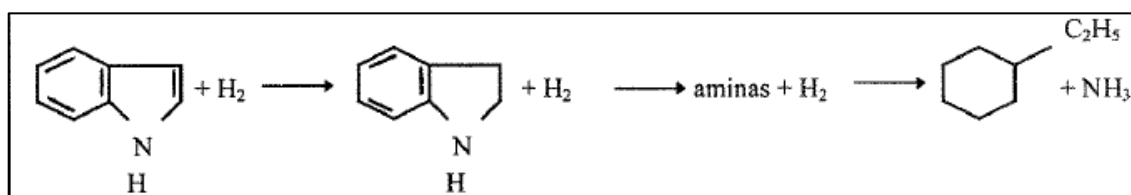
Fonte: SIMSCI, 1994.

As reações que irão fazer parte do processo de HDT são as reações de HDN e HDS com os componentes representando sendo indol e tetrahidrotiofeno, respectivamente. As reações referentes a estes componentes são, respectivamente:



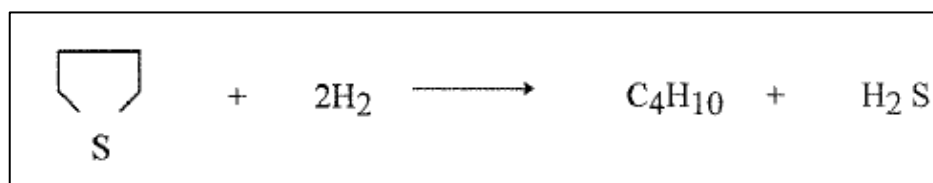
As Figuras 30 e 31 representam a estrutura molecular dos componentes referentes as reações de HDN e HDS, respectivamente.

Figura 30: Representação molecular do Indol referente a reação de HDN.



Fonte: SILVA, 1995.

Figura 31: Representação molecular do Tetrahidrotiofeno referente a reação de HDS.



Fonte: SILVA, 1995.

Todos os elementos foram inseridos através do banco de dados *Process* no *software*.

Estes componentes foram escolhidos para representar toda a gama de reações que ocorrem nos processos de HDN e HDS, já que suas estequiometrias de reação com hidrogênio mantiveram o consumo médio de H_2 esperado para as respectivas reações (Tarhan, 1983 *apud* COELHO, 2012).

Método de cálculo cinético escolhido foi “*Power Law*” ou Lei das potências ao invés do modelo *Langmuir-Hinshelwood*, que são modelos cinéticos mais complexos. Foi assumido também que as reações são 100% eficientes e o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, por se tratar de um modelo simplificado, como sugerido por Toledo *et al* (2005). O modelo *Power Law* tem sido utilizado em diversos trabalhos, esta correlação empírica é muito usada em estudos de reatividade para uma determinada reação ou para uma série de reações expressas por uma taxa global. É o caso de SILVA (1995), LIMA (2011), COELHO (2012), e outros. O PRO/II® expressa esse modelo da taxa de reação pela seguinte expressão:

$$Taxa = A * \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) T^n \Pi(\text{Atividade})^{orden} \quad (19)$$

onde a *Atividade* está expressa como concentração molar. *A*, *E*, *R*, *T* e *n* são respectivamente, fator pré-exponencial, energia de ativação, constante universal dos gases ideais, temperatura e expoente da temperatura, as unidades utilizadas foram no sistema internacional.

Os dados cinéticos foram baseados nos dados citados em TOLEDO *et al* (2005), que utiliza os mesmos valores de *A* e *E* estabelecidos por ANCHEYTA (2011), referentes a primeira corrente de gásóleo e que estão representados pelas equações (3) e (4) representantes das reações de HDS e HDN, respectivamente.

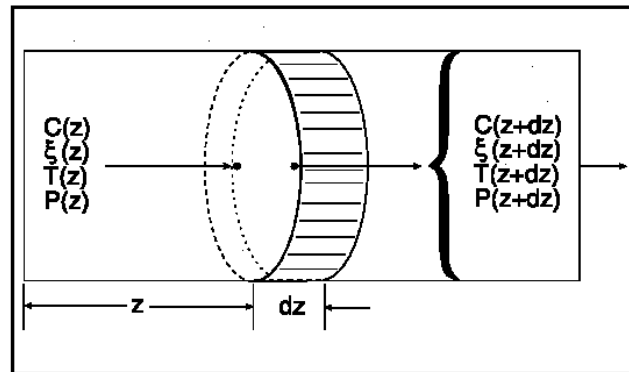
O programa exigiu a escolha de uma fase padrão, portanto, foi assumido que a reação acontece na fase líquida, de acordo com a teoria de filmes mostrada por Ancheyta (2011) para um TBR e como Silva (1995) que diz que essa fase representa melhor as condições industriais de hidrotratamento, e a concentração molar é escolhida como base para a atividade.

3.1.3. Dimensionamento dos Reatores

Para o dimensionamento do reator são utilizados dados de um reator comercial obtidos em ANCHEYTA (2011) de diâmetro interno de 3,048 m e altura total do leito catalítico de 8,534 m, o reator é formado por dois leitos catalíticos com uma injeção de *quench*, foram utilizados dois reatores num total de 4 leitos catalíticos com injeção de *quench* entre os leitos, portanto cada leito catalítico apresenta altura de 4,267 m. Esses são os únicos dados necessários para o modelo PFR do *software*.

O PFR é um modelo idealizado de um reator tubular. Os elementos fluidos que entram no PFR são assumidos como mistura, no sentido do fluxo. O PFR é também um método conveniente para a modelagem de um reator descontínuo. Um diagrama esquemático de um reator de fluxo em pistão é mostrado na Figura 32.

Figura 32: Reator *plug flow* (PFR).



Fonte: SIMSCI, 1994 (Manual).

Hipótese do modelo e detalhes numéricos do PFR considerados no trabalho:

- Adiabático;
- Fluxo de correntes paralelas;
- Modelo de leito fixo de reator tipo pistão;
- O método de integração utilizado para o cálculo da pressão ao longo do comprimento do reator foi o método de *Runge-Kutta* que é preferido na maioria dos casos.

O *software* utiliza as seguintes equações para um PFR:

Balço de massa e energia no estado estacionário para M reações simultâneas, estão representadas pelas equações 20 e 21, respectivamente.

$$G \frac{d\xi_i}{dz} = R_i(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_M, P, T) \quad (20)$$

$$G \frac{dT}{dz} = JR^*(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_M, P, T) + Q \quad (21)$$

onde, G é o fluxo de massa por unidade de área através do reator; ξ é a extensão da reação por unidade de massa; R_i a taxa ou reação para a i reações; R^* a taxa de reação total de todo o sistema; z a distância axial a partir da entrada do reator; P a pressão; T a temperatura de uma distância z da entrada; J a taxa de transferência de calor que é expressa pela equação 22.

$$J = \left(\frac{\Delta H_R}{\hat{C}_p} \right) \quad (22)$$

O parâmetro Q é expresso matematicamente como sendo:

$$Q = \frac{Q^*}{\hat{C}_p} \quad (23)$$

onde, ΔH_R é o calor total de reação; \hat{C}_p é a capacidade térmica das espécies do reator; Q^* é o calor transferido para/ou a partir do reator por unidade de área.

Como não houve a existência de catalisadores durante a simulação a equação de queda de pressão, que é associada ao software na forma da equação de Ergun, não foi considerada. A equação de Ergun é descrita matematicamente pela equação 24.

$$\frac{DP}{DL} = \left(\frac{G}{\rho g_c D_p} \right) \left(1 - \frac{\phi}{\phi^3} \right) \left[\frac{150(1 - \phi)\mu}{D_p} + 1,75G \right] \quad (24)$$

onde, P é a pressão (lb/ft²); ϕ porosidade (volume de vazio/volume total de leito); $1 - \phi$ (volume de sólido/volume total de leito); g_c é o fator de conversão (32,174 lbm ft/s² lbf); DP é o diâmetro da partícula no leito (ft); μ é a viscosidade do fluido que passa através do leito (lbm/ft h); L o comprimento abaixo do reator (ft); ρ densidade do fluido (lb/ft³); G é velocidade mássica superficial (lbm/ft³).

3.1.4. Condições Operacionais

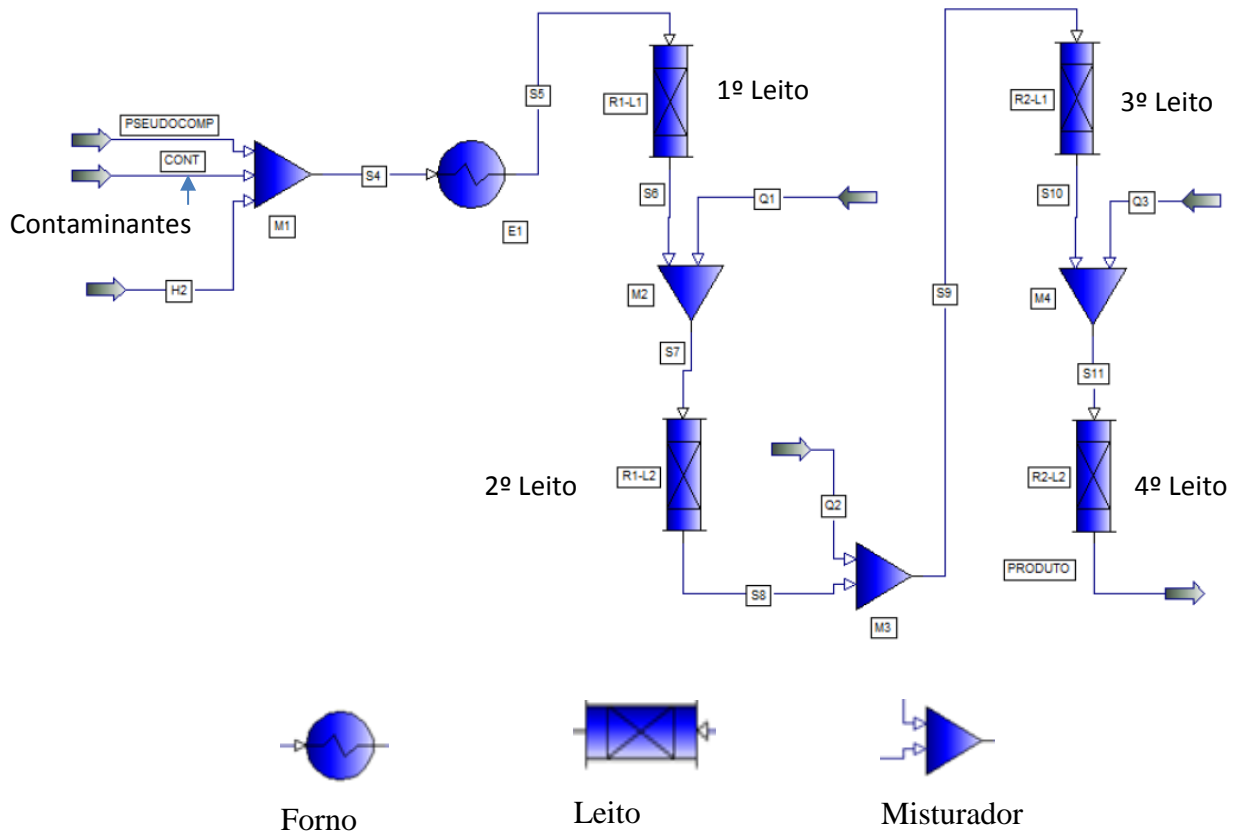
O fluxograma do processo utilizado para simulação estacionária é mostrado pela Figura 33 e representa a seção de reatores de hidrotreatamento baseada em uma unidade industrial real. Os dados utilizados para simulação do reator encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13: Dados do reator para simulação.

Dados do Reator	
Tipo	PFR Sem recheio Adiabático
Número de reatores	2
Número de leitos por reator	2
Altura total (m)	8,53
Diâmetro interno (m)	3,048
Temperatura média de reação (°C)	370,3

Fonte: Própria.

Figura 33: Fluxograma referente a seção de reatores simulada no *software* PRO/II®.



Para representação da corrente de alimentação de diesel foram usadas duas correntes, uma com a análise do diesel bruto composta pelos pseudocomponentes gerados e outra com os contaminantes na proporção indicada pela Tabela 10.

Essas duas correntes se juntam a uma corrente de hidrogênio em um suposto misturador para emular a mistura reacional, e assim como todos os outros misturadores utilizados, especificado para não haver queda de pressão na unidade. O misturador combina as correntes de entrada em única corrente de saída cuja entalpia é calculada por um balanço de entalpias, a temperatura e as fases da saída são determinadas por um cálculo de flasheamento adiabático disponibilizado pelo *software*.

A corrente de mistura então segue para um trocador de calor que representa o forno do processo industrial, esse forno é necessário para aquecer a mistura e permitir que a reação ocorra numa faixa de temperatura favorável às mesmas.

Dois reatores idênticos foram usados em série, cada um deles foi dividido em dois leitos iguais.

Para obter uma concentração de enxofre dentro das especificações desejadas, ou seja, 10 ppm de enxofre, foi feito um estudo quanto ao comportamento dessa concentração ao se modificar as principais variáveis do processo dentro de faixas usuais disponíveis por Ancheyta (2011) e partindo das condições operacionais usadas por Coelho (2012), que trabalha com condições operacionais que obtiveram o teor de enxofre de 50 ppm. A Tabela 14 é composta pelas condições operacionais base e pela faixa operacional dessas condições disponibilizadas na literatura.

Tabela 14: Condições operacionais utilizadas como base e faixas operacionais para o processo de HDT.

Variável	Condições operacionais base	Faixa operacional para gasóleo
Temperatura da Reação (°C)	370	340-425
H ₂ /Óleo (scf/bbl)	550	300-800
Pressão (bar)	137	55-137

Fonte: Própria.

A vazão de diesel diária para o processo foi baseada em informações sobre a produção prevista para a RNEST como dito anteriormente. Devido à grande quantidade de diesel a ser tratada, segundo Jones e Pujado (2006), normalmente as refinarias dividem o processo em dois trens, ou seja, ocorre que são utilizados dois processos de hidrotreatamento em paralelo para tratar toda a carga que chega à refinaria. Desse modo, simulando um dos trens do processo, a vazão de cada trem considerada neste trabalho é de 502,283ton/h.

A corrente de contaminantes é determinada pela soma das vazões de THT e Indol, calculadas a partir das frações de enxofre e nitrogênio disponíveis na Tabela 8, cada uma dessas moléculas apresenta uma proporção molar de 1:1 para seus respectivos heteroátomos. São feitas variações de $\pm 50\%$ na corrente de contaminantes.

Para o gás de reciclo foi assumido 100% de pureza, a vazão de reciclo de 375 scf/bbl foi mantida constante durante todas as simulações, de forma que impedisse variações bruscas de temperatura ao longo do reator, e sobre condições de 138 bar e 77°C, como de acordo com Shokri *et al* (2007).

3.2 Dados para Utilização das Redes Neurais

Os dados utilizados para gerar, treinar e validar as redes neurais nas funções de ajuste de curva (analisador virtual), classificação e agrupamento de dados (detecção de falhas), foram obtidos através de mudanças nas condições operacionais realizados no modelo estacionário. Esses dados foram de dois tipos: dados em que a simulação obteve a especificação para o diesel S-10 e dados para a especificação do diesel S-50. No total foram gerados 132 dados contabilizando os S-10, S-50 e dados de falhas.

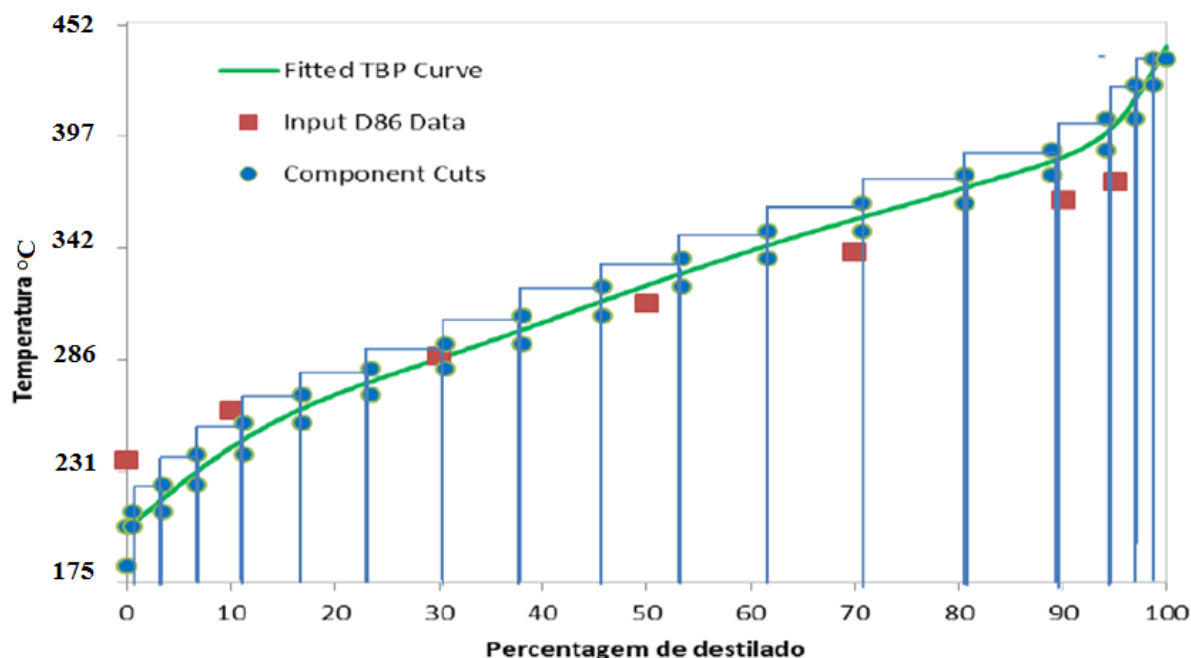
As mudanças ocorridas nas condições operacionais estão relacionadas as vazões de alimentação, incluindo diesel e os contaminantes, a temperatura do forno e a pressão do sistema, tomando o cuidado de observar a temperatura de saída do 1º leito do 1º reator, pois esta temperatura é a maior do sistema e não pode ultrapassar o limite referenciado por Ancheyta (2011).

4 RESULTADOS E DISCURSÕES

4.1 Caracterização da Corrente de Diesel

Ao introduzir no PRO/II® os dados da curva de destilação, a densidade da fração de diesel e o método de destilação escolhido, o *software* gerou 18 pseudocomponentes para o Diesel. A Figura 34 mostra os dados introduzidos no *software* (pontos vermelhos, D86), a curva PEV ajustada a partir desses dados (linha verde, TBP) e os pseudocomponentes gerados para ajustar a curva PEV (barras azuis).

Figura 34: Pseudocomponentes gerados no PRO/II®.



Nota-se que a curva PEV não conseguiu um bom ajuste nos primeiros pontos da curva de destilação, provavelmente em função da correlação utilizada pelo *software* não ser muito adequada para ajustar os componentes mais leves para esse tipo de petróleo. Por outro lado, na maior parte da curva (os componentes de maior peso molecular) o *software* conseguiu um bom ajuste. Este resultado indica a habilidade do *software* PRO/II® na caracterização deste tipo de petróleo.

A Tabela 15 é composta pelos valores de composição molar dos pseudocomponentes gerados pelo simulador.

Tabela 15: Quantidade de pseudocomponentes e valores das composições molares, gerados no PRO/II®.

Comp No.	Component	Total	Liquid
1	NBP 397	7.08E-03	7.08E-03
2	NBP 410	0.0406	0.0406
3	NBP 434	0.0461	0.0461
4	NBP 462	0.0567	0.0567
5	NBP 490	0.0684	0.0684
6	NBP 516	0.0758	0.0758
7	NBP 538	0.0791	0.0791
8	NBP 561	0.0789	0.0789
9	NBP 586	0.0774	0.0774
10	NBP 612	0.0755	0.0755
11	NBP 637	0.0757	0.0757
12	NBP 662	0.0805	0.0805
13	NBP 688	0.0841	0.0841
14	NBP 712	0.0699	0.0699
15	NBP 735	0.0408	0.0408
16	NBP 763	0.0217	0.0217
17	NBP 793	0.0126	0.0126
18	NBP 817	9.01E-03	9.01E-03
Total:		$\Sigma = 1,0$	$\Sigma = 1,0$

4.2 Avaliação do Simulador PRO/II® na Modelagem e Simulação Estacionária do Processo de HDT

Ao simular o modelo estacionário do processo com as condições operacionais base (Tabela 14), teve como resultado uma concentração de 2,23 ppm de enxofre e traços de nitrogênio (na ordem de 10^{-5} ppm), ou seja, já dentro das especificações para o S-10. Um resumo dos dados dessa simulação, desde temperaturas baixas até temperaturas de interesse para a conversão dos contaminantes, está na Tabela 16.

Tabela 16: Dados do teor de contaminantes da simulação da planta de HDT.

ppm (mg/kg)	S	N	T Forno °C	T _{saída} 1º Leito °C	T _{saída} 4º Leito °C
	31006,01	157,09	150	150,2	148,62
24279,83	51,65	200	202,08	205,55	
5113,29	1,18	250	262,09	275,98	
3733,39	0,68	255	268,81	282,32	
2615,63	0,37	260	275,63	288,35	
1114,50	0,10	270	289,46	299,54	
379,56	0,02	280	303,28	309,83	
98,16	0,0025	290	316,83	319,6	
44,19	0,0008	295	323,42	324,38	
18,14	2,12E-04	300	329,86	329,14	
2,23	1,04E-05	310	342,24	338,62	
1,68E-01	2,66E-07	320	353,96	348,1	
7,01E-03	3,24E-09	330	365,06	357,57	
1,42E-04	1,87E-11	340	375,65	367,03	
0,00E+00	0,00E+00	350	385,85	376,48	

Estes dados foram obtidos a partir das condições operacionais disponíveis no Tabela 17.

Tabela 17: Dados estabelecidos para as condições operacionais na obtenção do S-10.

Condições Operacionais	
Vazão de alimentação (kg/h)	502.285
Vazão de pseudocomponentes (kg/h)	457.026
Vazão de THT (kg/h)	44.472,9
Vazão de Indol (kg/h)	785,6
Razão de H ₂ /óleo (SCFB)	550
Pressão (bar)	137
Temperatura do forno (°C)	310
Pureza do gás de reciclo (%)	100%
Vazão do gás de reciclo (SCFB)	375
P _{Gás de reciclo} (bar)	137
T _{Gás de reciclo} (°C)	77

Fonte: Própria.

Com os dois reatores fez-se uma análise de sensibilidade na temperatura do forno pré-aquecedor dos reatores, mantendo-se as correntes de hidrogênio com vazão constante. Este forno é responsável por regular a temperatura da alimentação na área de reação, como

observado na Figura 35, a região entre 145°C e 310°C é a região com maior variação da concentração de enxofre, em função da ativação da reação de HDS e entre 150°C e 270° para a reação de HDN (Figura 36). Dessa maneira, para haver significativa conversão dos contaminantes, a temperatura do forno deve estar acima de 300°C.

Figura 35: Análise de sensibilidade da concentração de enxofre em relação à temperatura do forno.

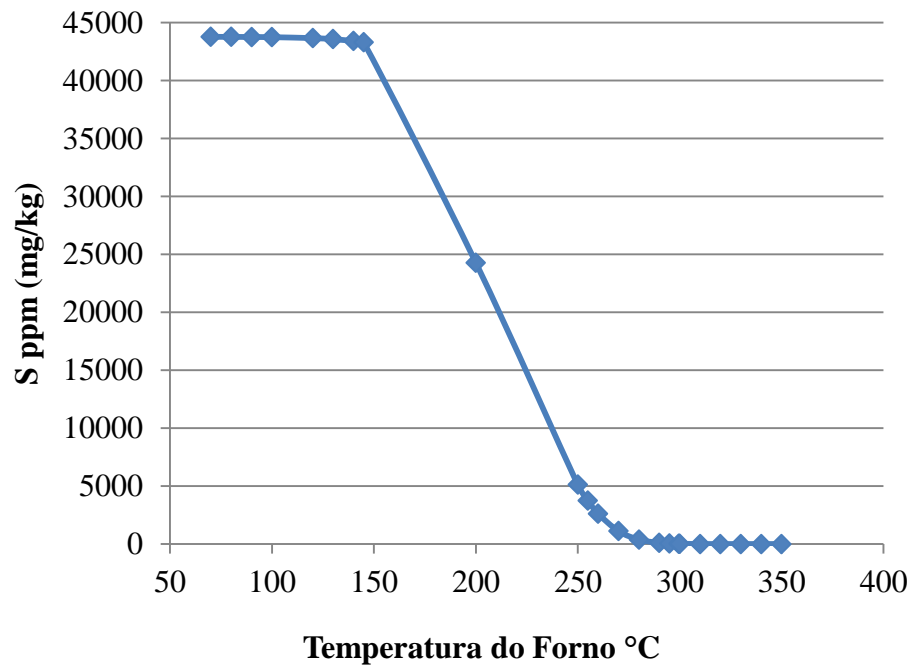
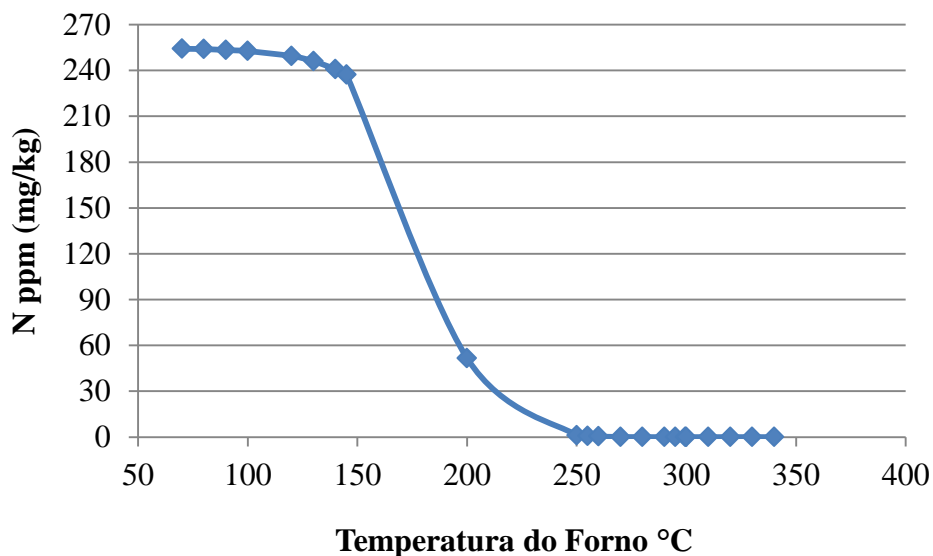


Figura 36: Análise de sensibilidade da concentração de nitrogênio em relação à temperatura do forno.



Com o arranjo de reatores selecionado, a temperatura mínima exigida no forno para se atingir a especificação de 10ppm no processo é superior a 310°C. Porém para garantir um grau de aquecimento suficiente e simular as temperaturas que são tipicamente utilizadas no processo de hidrotratamento, além de manter o efluente do primeiro leito à 370°C, temperatura geralmente utilizada para conversões totais dos contaminantes, foi escolhida a temperatura de 330°C para o forno como sendo o valor mais adequado para avaliar as outras variáveis do processo.

Outra análise de sensibilidade feita foi em relação à concentração de contaminantes da alimentação. Foi avaliada a faixa de -50% à +50% em relação à composição mostrada na Tabela 8. Segundo Coelho (2012), oscilações na composição podem ocorrer quando são utilizados petróleos de diferentes poços e conhecer os efeitos da composição de contaminantes do petróleo no processo é importante para estabelecer as condições operacionais adequadas. As Figuras 37 e 38 mostram a concentração de enxofre e nitrogênio na corrente final em função da variação da concentração desses contaminantes. Nota-se que um aumento da concentração de contaminantes na alimentação provoca um aumento quase insignificante na concentração destes no produto final, mesmo com uma variação de 50% na concentração da alimentação, mantendo o diesel final muito abaixo da concentração máxima de enxofre determinada para o diesel comercializado no país e demonstrando a robustez do arranjo de dois reatores escolhido.

Figura 37: Concentração de enxofre em função da mudança na concentração de contaminantes na alimentação.

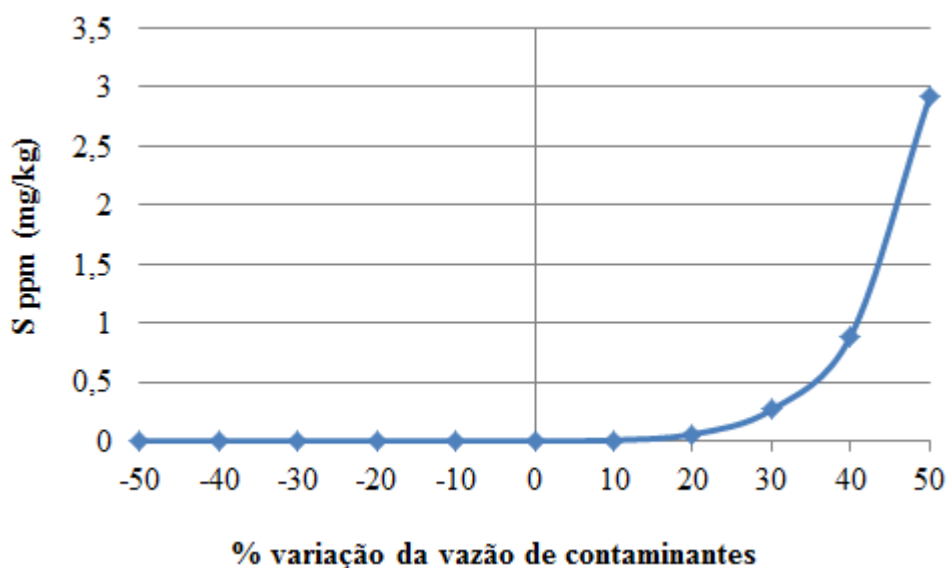
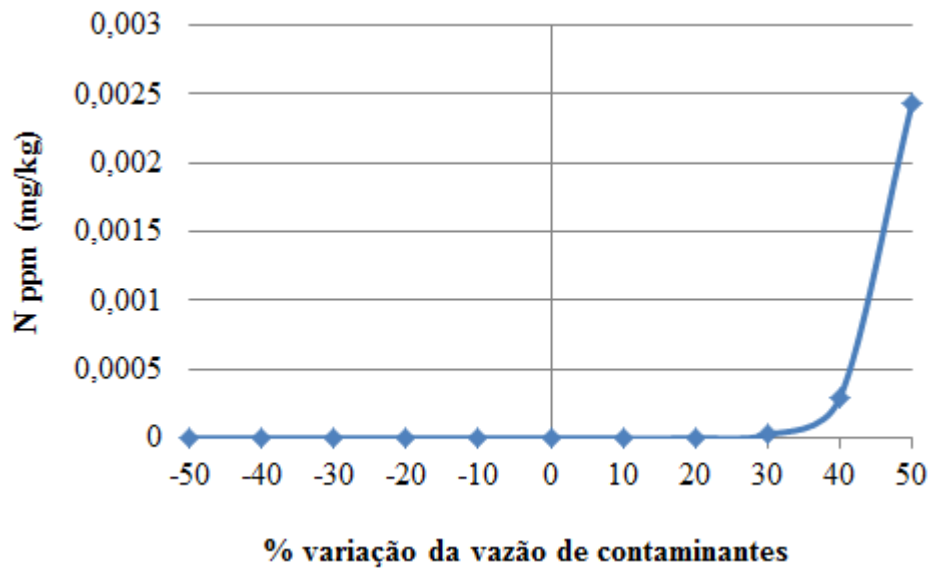


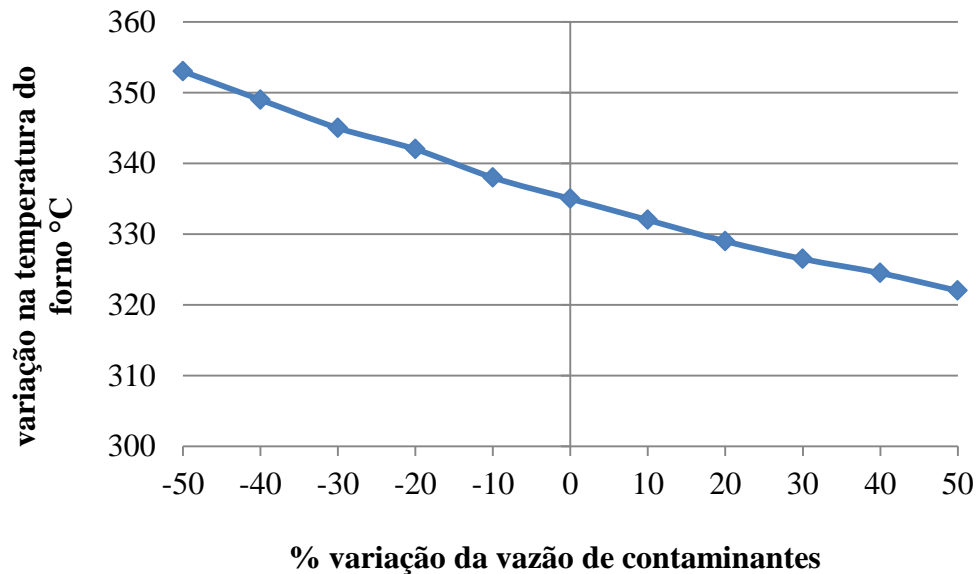
Figura 38: Concentração de nitrogênio em função da mudança na concentração de contaminantes na alimentação.



Vale salientar que existem ainda motivos para se perseguir concentrações abaixo das exigidas por lei uma vez que o diesel passa por contaminação à medida que é transportado e estocado, além do que os dados obtidos nesse trabalho são referentes ao produto da seção de reatores, que ainda sofrerá algumas separações, como a retirada dos gases, o que acarreta em um aumento da concentração dos contaminantes na corrente do produto final do processo.

Uma vez que o aumento da concentração também aumenta a taxa de consumo do reagente e, portanto, aumenta a energia liberada, a temperatura do forno precisou ser variada para manter a temperatura do efluente em 370°C. A Figura 39 mostra o comportamento da temperatura do forno em função da perturbação na concentração de alimentação. Observa-se que a resposta é praticamente linear, uma vez que a capacidade calorífica da mistura não varia muito neste intervalo. Esta também foi a única variável do processo que necessitou de mudanças, pois a vazão de gás de resfriamento praticamente não foi alterada. Desse modo, oscilações na composição do petróleo não alteram significativamente as variáveis do processo de hidrotreatamento na seção de reatores, considerando as condições avaliadas neste trabalho.

Figura 39: Temperatura do forno em função da mudança na composição de contaminantes.

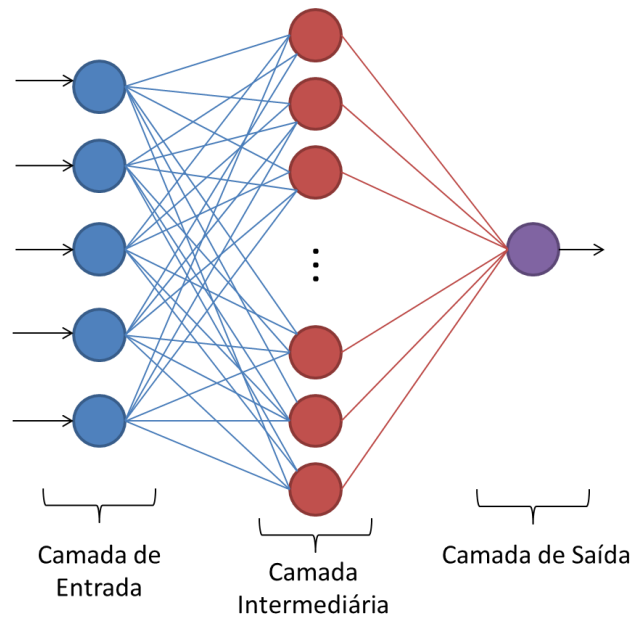


4.3 Investigação da Utilização das Redes Neurais como Ferramenta para Inferenciadores, Classificação e Detecção de Falhas no Processo de HDT

4.3.1. Redes Neurais como ajuste de função para construção de analisador virtual.

O objetivo de utilizar a rede neural como ajuste de função para construção de analisador virtual é estimar a concentração de enxofre, através de variáveis secundárias: vazão de Indol, vazão de THT, vazão de diesel, temperatura do forno e pressão parcial de hidrogênio.

Para realizar o treinamento da rede neural como ajuste de função foi adquirido 91 dados, desse número total de amostras 70% foram utilizados para treinamento (63 dados), 15% para teste (14 dados) e os outros 15% para validação (14 dados). A rede neural tem sua topologia definida em três camadas, camada de entrada, camada intermediária e camada de saída, como ilustrado na Figura 40.

Figura 40: Topologia da rede MLP.

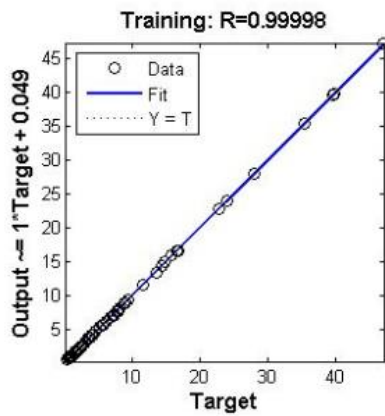
Onde a camada de entrada é composta de cinco variáveis, a camada oculta composta por dez neurônios e a camada de saída com apenas uma resposta. Utilizando funções de ativação lineares nas camadas iniciais e finais e não-lineares na camada intermediária.

Os dados foram adquiridos modificando as variáveis secundárias e observando as respostas pelo simulador.

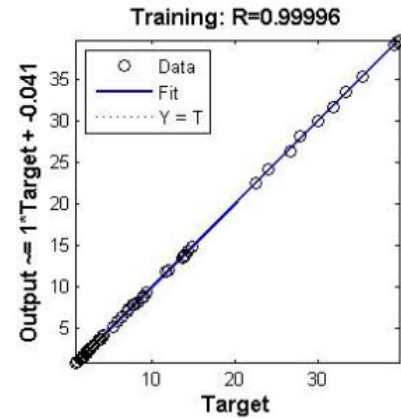
Para observar a robustez da rede treinamos a rede neural de modo a observar um bom desempenho a qual iremos chamar de treinamento 1 (T1) e um mau desempenho a qual chamaremos de treinamento 2 (T2).

Os resultados obtidos após treinar a rede estão representados nas Figuras 41 a 43, a Figura 41 compara os resultados obtidos de T1 e T2 no treinamento da rede, a Figura 42 compara os resultados obtidos de T1 e T2 no teste da rede e por final a Figura 43 compara os resultados obtidos de T1 e T2 para todos os dados inseridos.

Figura 41: Comparação da etapa de treinamento da rede neural.

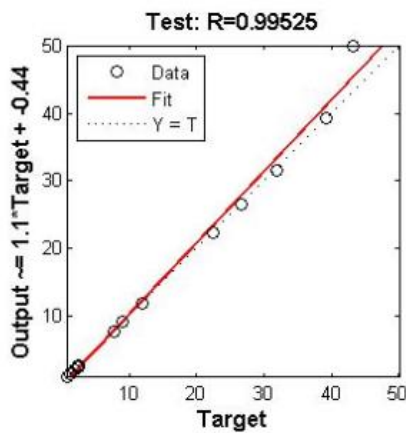


T1

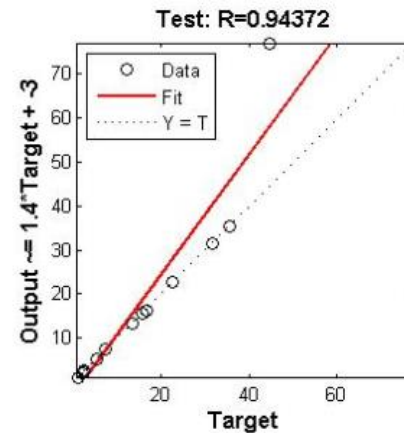


T2

Figura 42: Comparação da etapa de teste da rede neural.

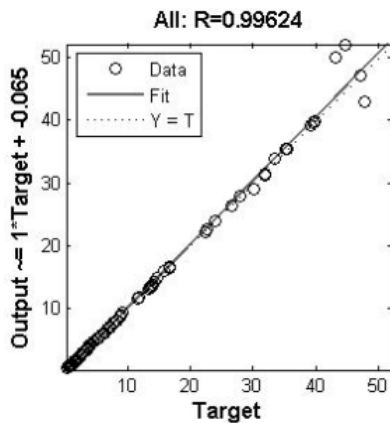


T1

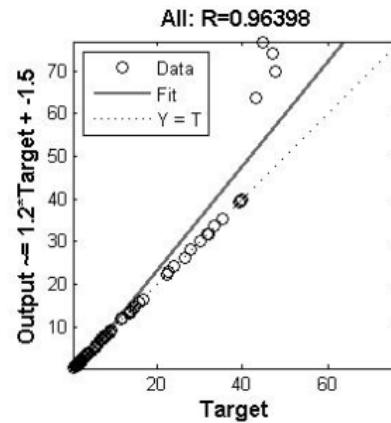


T2

Figura 43: Comparação do ajuste de função com todos os dados utilizados na rede neural.



T1



T2

Nota-se que em ambos os treinamentos das RNA's, T1 e T2, a regressão apresentou resultado satisfatório ao observar apenas o valor do coeficiente de regressão, ambas com o valor de R bem próximo de um, porém ao observar os histogramas de erros (ver Figura 44 e 45) verifica-se que, como é de se esperar, a rede T1 consegue manter a maioria dos dados próximos à linha do erro zero.

Figura 44: Histograma de erro para o T1.

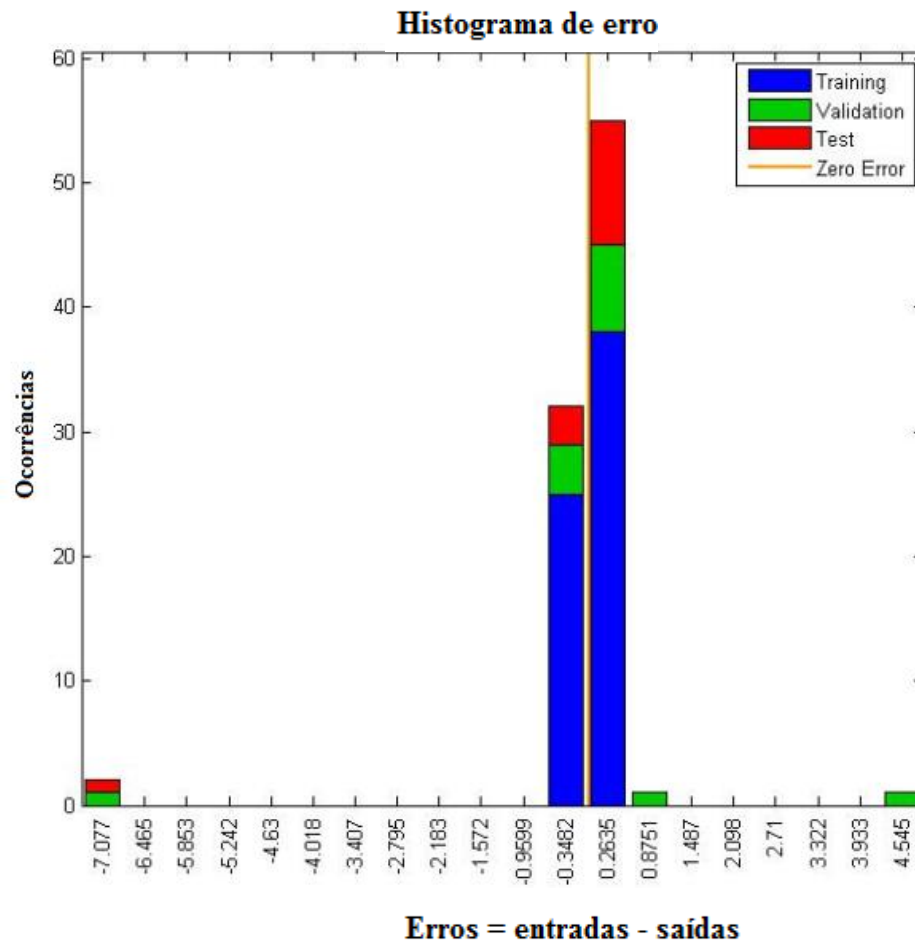
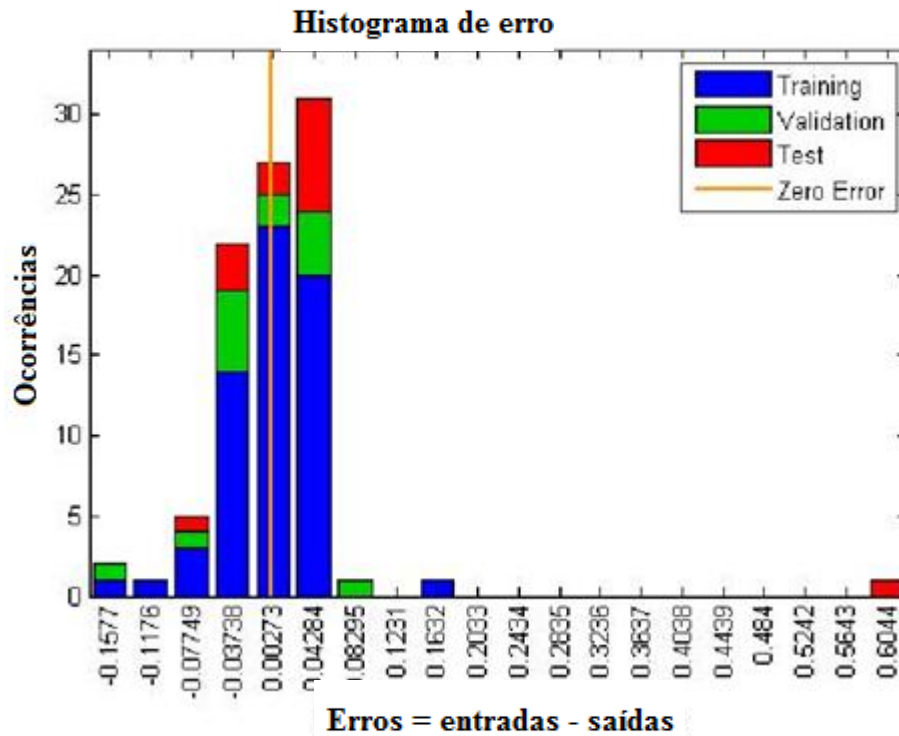


Figura 45: Histograma de erro T2.



Portanto, por este aspecto, a RNA T1 é melhor que a RNA T2, sendo a escolhida como RNA definitiva.

4.3.2. Rede Neural como classificação para acompanhamento de processo.

A intensão da rede neural na etapa de classificação é observar se a rede é capaz de identificar através da leitura dos dados os pontos referentes ao diesel S-10 e S-50, para isso classificamos o diesel S-10 como sendo $[1\ 0\ 0]$ e o diesel S-50 por $[0\ 1\ 0]$, e inserimos erros dentro da tabela de dados e classificamos por $[0\ 0\ 1]$. Na classificação apresentada na matriz de confusão tem-se como 1 os dados de S-10, 2 os dados de S-50 e 3 os erros. A Tabela 18 resume melhor como ficou a classificação.

Tabela 18: Nomenclatura da Classificação.

Diesel	Classificação binária	Classificação da Matriz de confusão
S-10	$[1\ 0\ 0]$	1
S-50	$[0\ 1\ 0]$	2
Erros	$[0\ 0\ 1]$	3

Fonte: Própria.

A Figura 46 dá a confirmação de que esta ferramenta é capaz de fazer tal distinção.

Figura 46: Matriz de confusão da etapa de classificação.

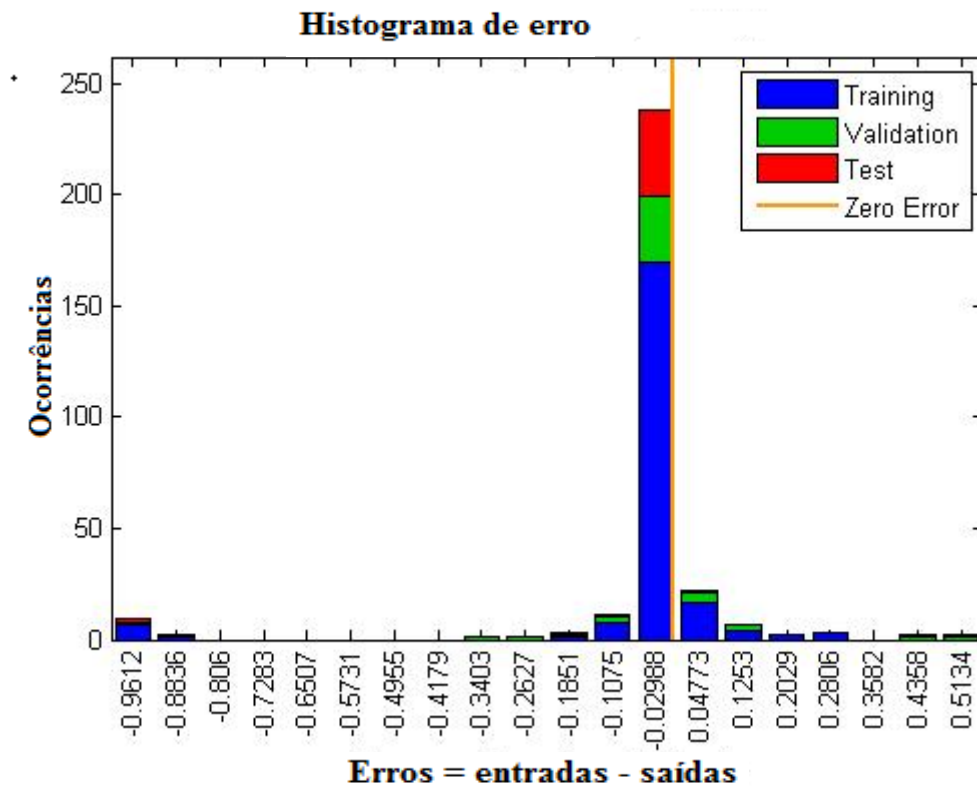


Observa-se pela matriz de confusão relacionada ao treinamento que 91,5% dos dados foram classificados de forma correta, ainda nessa matriz observa-se que 6 dados que deveriam estar classificados como 2 (ou seja, S-50) estão classificados como 3, o que costuma ser classificado de falso-positivo.

Outros dados falso-positivo também apareceram na matriz de confusão relacionada a validação e geral, ambos estando classificados como 3 quando deveriam ser 2. Este efeito pode ser justificado pelo fato do erro inserido ter proximidade com os dados para alcançar a classificação de S-50. Na matriz de confusão – geral, pode-se ver que 93,1% dos dados foram classificados de forma correta.

A Figura 47 mostra o histograma de erro para a classificação.

Figura 47: Histograma de erro - Classificação.



4.3.3. Rede Neural na análise de agrupamento para detecção de falhas.

Um dos motivos da ocorrência de erros de medição na indústria está associado ao próprio equipamento, pois pode não está calibrado, além disso, os erros também podem aparecer devido ao próprio operador que pode tomar uma medida errada, por exemplo.

Levando isso em consideração, inserimos erros nos dados obtidos do processo de hidrotratamento de diesel, de maneira que pudéssemos retratar uma situação real da indústria. As porcentagens de erro inserido nos dados variam de 10 a 50% para mais e para menos dos valores corretos das especificações do diesel.

O agrupamento dos dados se dá através da similaridade entre eles, encontrado pelo treinamento da rede. A Figuras 48 e 49 representam o agrupamento dos dados através das distancias entre seus pesos. Para Figura 48 foram inseridos os dados misturados de especificação S-10 e S-50, enquanto que os dados referentes a Figura 49 são dados onde foram inseridos erros de temperaturas dentro desse mesmo conjunto de dados referentes a

Figura 48. As figuras são chamadas de SOM (*Self-Organizing Map*), ou mapas auto-organizáveis.

Figura 48: Distância dos pesos entre os neurônios vizinhos.

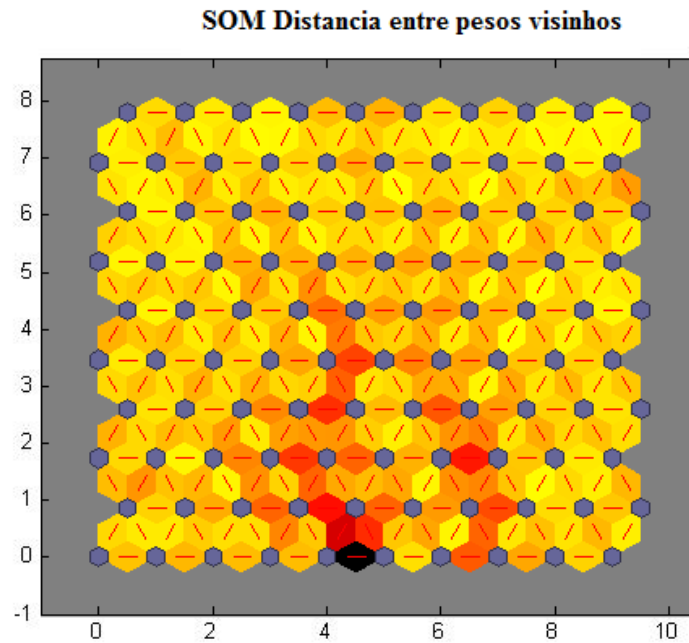
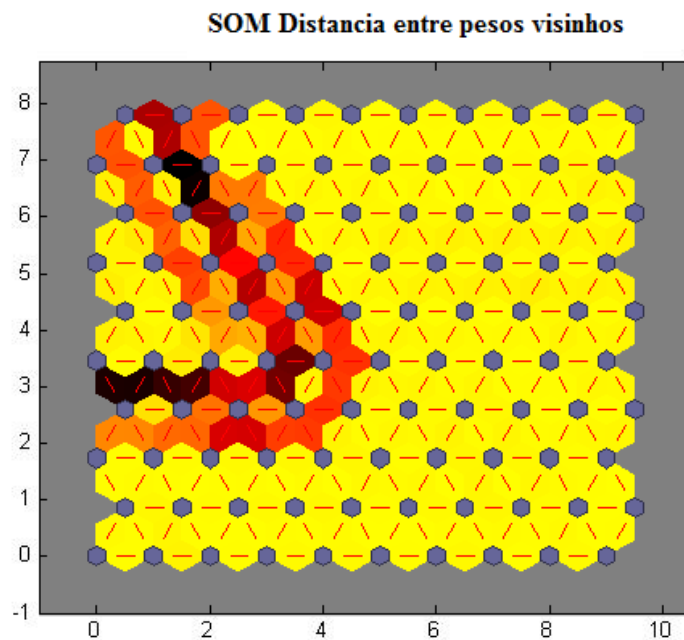


Figura 49: Distância dos pesos entre os neurônios vizinhos com inserção de erros.



As linhas em vermelhos das figuras representam a ligação entre os neurônios, os neurônios são os hexágonos em cinza, e as cores indicam a distância em que cada neurônio se encontra um do outro. Logo, observamos que na Figura 48 temos um agrupamento não muito

preciso, onde isso se justifica pela proximidade dos dados em alcançar as especificações de S-10 e S-50 que não são tão distantes.

Porém, observando a Figura 49, onde inseriu-se erros, o agrupamento se torna nítido. Sendo representado pela faixa mais escura, mostrando que há dados fora de padrão do qual se vinha trabalhando. Conclui-se dessa forma, que a rede neural é uma ferramenta aceitável para detecção de falhas.

Para observarmos o agrupamento dos dados tem-se as Figuras 50 e 51 que dispõem de forma numérica os acertos (chamados de *hits*) dentro dos SOM's. Estes referentes às Figuras 48 e 49, respectivamente. Cada valor representa os dados inseridos na rede neural.

Figura 50: SOM representando a quantidade de dados agrupados.

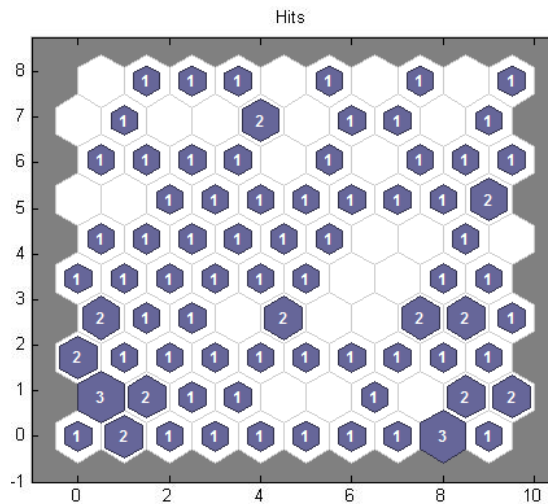
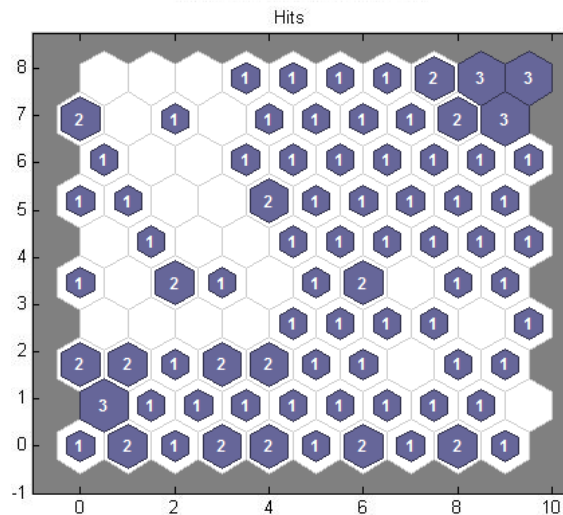


Figura 51: SOM representando a quantidade de dados agrupados relacionado a inserção de erros.



5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

O processo de hidrotreatamento é de grande importância dentro do contexto atual de preservação ambiental, por combater as emissões de enxofre e nitrogênio para a atmosfera, garantindo dessa forma um diesel limpo dentro da matriz de transporte.

A partir do estudo do HDT, de suas variáveis de processo e fundamentos teóricos, como o conjunto de reações responsáveis pela remoção de impurezas, foram desenvolvidas estratégias que possibilitaram a caracterização do diesel. Com esta simulação, foi possível a obtenção de diesel com teor de enxofre, abaixo da especificação prevista por lei, para uma alimentação de óleo pesado e dentro das condições de processo previstas pela literatura.

Observou-se que o arranjo de dois reatores, cada um com dois leitos reacionais, se mostrou robusto o suficiente para manter a qualidade do diesel muito abaixo da especificação máxima de 10 ppm estipulada pela ANP. Mesmo com perturbações na composição de contaminantes, proveniente de diferentes tipos de petróleo, pode-se observar que não houve necessidade de grandes mudanças nas condições operacionais para que as especificações do diesel fossem mantidas.

Deve-se salientar que, apesar do *software* PRO/II® apresentar fácil utilização, e ser didático para avaliação do comportamento de um processo de HDT para diesel pesado, as simplificações admitidas podem comprometer a confiabilidade dos resultados, uma vez que no simulador a condição trifásica da reação é aproximada por modelos de reatores com uma única fase (modelo pseudo-homogêneo), além do que os catalisadores, parte importante do processo de HDT, não estão inclusos no banco de dados do simulador. Para que haja uma avaliação mais qualitativa e quantitativa do comprometimento da utilização do referido *software* na simulação do processo de HDT há a necessidade de dados experimentais, os quais não teve-se acesso.

Neste trabalho foi possível avaliar a aplicabilidade de redes neurais através de sua utilização na construção de inferenciadores (sensores virtuais), classificação e agrupamento de dados (detecção de falhas), no processo de hidrotreatamento. Ao analisar os resultados de cada uma das tarefas disponíveis pelas RNA's observa-se que seus resultados foram satisfatórios levando em consideração a falta de dados experimentais reais, pois todos os dados utilizados para treinar as redes foram dados simulados obtidos a partir da simulação estacionária do HDT pelo *software* PRO/II®.

Como consequência das limitações da presente dissertação, tem-se a necessidade de se desenvolver trabalhos futuros no sentido de consolidar o estudo considerando:

- O impacto do catalisador nas reações químicas no reator *Trickle Bed*;
- Ampliação do fluxograma da planta inserindo a etapa da bateria de pré-aquecimento e unidade geradora de hidrogênio, pois, essas etapas são importantes para as etapas subsequentes do processo;
- Novos dados simulados para uma faixa maior de concentração de enxofre na corrente de contaminantes;
- Análise de sensibilidade com os demais parâmetros além da temperatura e concentração dos contaminantes na carga de alimentação;
- Verificação das RNA's com utilização de dados reais.

REFERÊNCIAS

AFFONSO, A. S.. **Mapas Auto-Organizáveis de Kohonen (SOM) Aplicados na Avaliação dos Parâmetros da Qualidade da Água**. Dissertação (Mestrado). Autarquia associada a Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

ALVAREZ, A. B.; LUQUE, B.. **Rede Neural de Kohonen e Outras Técnicas para Treinamento Não-Supervisionado**. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação. Abril 2003.

AMARAL, J.L.M.; PACHECO, M.A.C.. **Clusterização Através de Redes Neurais Com Aprendizado Não Supervisionado Com Ajuste dos Parâmetros de Treinamento Utilizando Algoritmos Genéticos**. DEE-PUC-RIO. 2010.

ANCHEYTA, J.. *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*. ISBN 978-0-470-18530-8. WILEY. 1ªedç. Pag.: 221. 2011.

ARQUITETURA e VIVER. **Imagem da Refinaria Abreu e Lima**. Disponível em: <<http://arquiteturaeviver.blogspot.com.br/2011/12/refinaria-abreu-e-lima.html>>. Acesso em 18 Fevereiro 2013.

Aspentech driving process profitability. USER GUIDE HYSYS® 2004.2.

AVRAAM, D. G.; VASALOS, I. A. *HdPro: A Mathematical Model Of Trickle - Bed Reactors For The Catalytic Hydroprocessing Of Oil Feedstocks* . Catal. Today, vol.80, pp.275-283, 2003.

BRANDÃO, M. M. S. L.. **Detecção e Diagnóstico de Falhas de Processo Químico Dinâmico por Redes Neurais Multicamadas e Mapas Auto-Organizáveis**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – 2010.

BRASIL - Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2012 – Ano Base 2011: Resultados Preliminares**. Rio de Janeiro, EPE 2012.

CAMELO, M. C. dos S. **Contribuição No Desenvolvimento De Observadores De Estado Para o Processo De Hidrotratamento De Óleo Diesel (Aplicação em Controle**

Inferencial). 108f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2012.

CARVALHO, F. O.. **Desenvolvimento de Estratégias Para Utilização de Sistemas Inteligentes Nas Áreas Da Engenharia**. Relatório final. 2009. Entregue a FAPEAL - Fundação de Amparo á Pesquisa do Estado de Alagoas.

CEPETRO Online: Antonio C. Bannwart e Osvaldo V. Trevisan. **Óleos Pesados: Oportunidades e Desafios Para a Pesquisa**. Centro de Estudos de Petróleo, Campinas. Ano 6 . Nº. 19. Maio de 2006 .

CHOWDHURY , R.; PEDERNEIRA, E.; REIMERT, R.. *Trickle - Bed Reactor Model For Desulfurization and Dearomatization Of Diesel* . AIChE J. vol. 48, pp. 126-135, 2002.

COELHO, Filipe A.. **Estudo para Utilização de Simuladores na Operação de Unidades de HDT de Diesel**. 2012. 46f. Relatório de Estágio (Graduação) – Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Programa de Graduação em Engenharia Química, Maceió – AL

CORREIA, G. S. da S.. **Aplicação a um Reator de Hidrotratamento De Método De Detecção e Diagnóstico de Falhas Baseado em Modelo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química (EQ), 2008.

CORREIA DA SILVA, Giovani S.. **Aplicação a um Reator de Hidrotratamento de Método de Detecção e Diagnóstico de Falhas Baseado em Modelo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. 2008.

COTTA, R. M.; WOLF - MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.. *A Cape Of HDT Industrial Reactor For Middle Distillates*. Comput. Chem. Eng. vol. 24, pp. 1731-1735, 2000.

DANTAS NETO, A. A.; GURGEL, A.. **Refino de Petróleo e Petroquímica**. Centro de Tecnologia - Departamento de Engenharia Química – UFRN, 2008.

FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T.A.; ELKILANI, A. S.. *Fundamentals of petroleum refining*. Elsevier, 2010.

FARIAS, A. C.; TRIERWEILER, J. O.; FARENZENA, M.. **Aplicação de Mapas Auto-Organizáveis em Espectroscopia de Fluorescência**. Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. X Oktoberfórum 04 a 07 de Outubro de 2011.

FATOR BRASIL. **Refinaria Abreu e Lima com investimentos na ordem de US\$ 4,05 bilhões**. Disponível em: <http://www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=18374>. Acesso em: 17 de janeiro de 2012.

GANI, R.; SORENSEN, E. L.; PERREGAARD, J.. *Design and Analysis Of Chemical Processes Through DYN SIM®*. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, Nº. 1, 1992, pag. 244-254.

GARCIA, H. L. **Desenvolvimento de Estratégias Para Utilização de Sistemas Inteligentes no Monitoramento da Qualidade da Água**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFPE. Recife. 152 folhas. 2012.

GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A.. *Chemistry of Catalytic Processes* , 3rd ed . McGraw - Hill , New York, 1979.

HALDOR TOPSOE. *Reactor Internals: Optimising Catalyst Performance*. Disponível em: <http://www.topsoe.com/business_areas/refining/~media/PDF%20files/Refining/Topsoe_reactor_internals.ashx>. Acesso em: 24 de janeiro de 2012.

HIRATA. F. **Avaliação da Ocorrência Naftênica na Bateria de Pré-Aquecimento de Carga de uma Unidade de Hidrotratamento de Diesel (HDT)**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM. Porto Alegre – RS. 2009.

Invensys Process System. *Dynamic Simulation in the complete Plant Lifecycle*. 2005.

Invensys Software Datasheet. *DYN SIM® High Fidelity Dynamic Simulation for Engineering and OTS*. 2010.

JONES, D.S.J.; PUJADÓ, P.R.. *Handbook Of Petroleum Processing*. Editora Springer. Ed XIV. ISBN 978-1-4020-2820-5. 2006.

JULIO, A. D. C. **Sistemas de informação aplicados à Engenharia de Processos Químicos: Comparação de simuladores de processo: Aspen vs. HYSYS**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química). Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Portugal, 2008.

KAES, G. L.. *Some Aspects of Petroleum Refinery Simulation*. Publicado em: Janeiro 29, 2009. Acesso em 04 de junho de 2013. Disponível: http://www.chbe.ubc.ca/news-events/speakerseries/20090129_Kaes.pdf.

KOKKONAS, F.; PARASKEVOPOULOS, K.. *Exercise ANNs - Artificial Neural Networks*. International Hellenic University. 2011.

KRAUSE, B. B.. **Simulação da Desativação de Catalisadores NiMo/Al₂O₃ em uma Unidade Industrial de Hidrotratamento**. 185f. Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química 2011.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, tradução de Verônica M.A. Calado; São Paulo: Editora Blucher, 2000.

LIMA, D. F. B.. **Modelagem e Simulação de um Reator Industrial em uma Unidade de Geração de Hidrogênio**. Dissertação (Mestrado) Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná. 2011.

MARAFI, A., Al-Hindi, A., Stanislaus, A. *Deep Desulfurization Of Full Range and Low Boiling Diesel Streams From Kuwait Lower Fars Heavy Crude*. Fuel Processing Technology 88, 905–911. 2007.

MARQUES, L. P.. **Utilização de Redes Neurais Artificiais e Análise de Componentes Principais no Monitoramento da Qualidade da Água**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFPE. Recife. 100f. 2011.

MCILVRIED, H. G.. *Kinetics Of The Hydrodenitriification Of Pyridine*. Ind. Eng. Chem. Process. Des.Dev. vol. 19, pp. 125-130, 1971.

MELO, R. G. de. **Modelagem e Inferência Composicional de uma Coluna de Destilação de uma Unidade de Coqueamento Retardado**. Dissertação: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. 2010.

MENDES, A. J. B.; VALDMAN, B.; DE SOUZA Jr, M. B.. **Uma Revisão de Modelagem Matemática em Bioprocessos. PARTE II: Modelos Mecanicistas e Redes Neurais Artificiais**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia. 2011.

MEYERS, R. A. *Handbook Of Petroleum Refining Processes*. 3ª Edição, Estados Unidos: McGraw-Hill, 2004.

MIHALACHE, S.; POPESCU, M.. *Modern Method of Generating the Best Control Structure for Binary Distillation Columns*. Department of Control Engineering and Computers Petroleum-Gas University of Ploiesti – Romania. 2007.

MORAIS, P. C.; WERLE, L. O.; MACHADO, R. A. F. **Uso do Software Hysys Para Simulação Estática e Dinâmica de uma Coluna de Destilação**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia - MG. 2009.

MÜLLER, D. N.; CARDON, A.; NAVAUX, P. O. A.. **Introdução às Redes Neurais Artificiais**. Porto Alegre, 1994.

NICODEMOS, R. M.. Seminário: **Introdução aos Simuladores de Processos**. 2011. Uberlândia – MG.

OLIVEIRA, P. E. L. de; COELHO, F. A.. **Uso de Simuladores em Ambientes Virtuais Para Modelagem de Unidades de HDT de Diesel**. Anais da Rio Oil e Gas Expo and Conference 2012.

OSÓRIO, F.; BITTENCOURT, J. R. **Sistemas Inteligentes Baseados em Redes Neurais Artificiais Aplicados ao Processamento de Imagens**. I WORKSHOP DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL. UNISC – Universidade de Santa Cruz do Sul. Departamento de Informática. 2000.

PACHECO, M. E.. **Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto**. Tese (Doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 325 p. 2008.

POLCK, D. G.. **Estudo Cinético da Hidrodessulfurização Profunda de Dibenzotiofeno e 4,6-Dimetildibenzotiofeno**. 122f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Rio de Janeiro. 2010.

RABELLO, A. L.. **Simulador de Processo Aplicado à Validação de Projeto e Treinamento de Operadores numa Refinaria**. Palestra PETROBRAS, 2011.

RODRIGUES, R. C. **Simulação da Destilação de Misturas Contínuas Utilizando o Método dos Momentos Fechado por Quadratura**. Dissertação (Mestrado) - UFRJ, Rio de Janeiro, 151f. 2010.

RODRIGUES, R.; SECCHI, A. R.; MARCÍLIO, N. R.; GODINHO, M.. **Simulação de um Reator em Leito Fixo para Incineração de Resíduos da Indústria Coureiro-Calçadista**. VI – October Fórum – PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2007.

ROMERO, R.. **Redes Auto-Organizáveis: Aula 5 SCE 5809**. 2º Semestre. pdf. 2010.

SARTORI, I.. **Gerenciamento de Eventos Anormais de uma Unidade de Processamento de Gás Natural Através de Sistemas de Detecção e Diagnóstico de Falhas**. Qualificação ao Doutorado, Programa de Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA. 2010.

SATTERFIELD, C. N.; MODELL, M.; WILKENS, J.A.. *Simultaneous Catalytic Hydrodenitrogenation Of Pyridine and Hydrodesulfurization Of Thiophene*. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., vol. 19, pp.154-160, 1980.

SHOKRI, S. MARVAST, M. A. TAJERIAN, M.. *Production of Ultra-Low Sulfur Diesel: Simulation and Software Development*. Research Institute of Petroleum Industry, Teerã. Petroleum e Coal 49, 48-59, 2007.

SILVA, L. M. X.. **Modelagem Matemática e Simulação Computacional para uma Fornalha de Craqueamento Térmico**. Dissertação (Mestrado): Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. 2011.

SILVA, G. L. da. **Análise de Sensibilidade no Comportamento Dinâmico de Pressurizadores de Reatores PWR**. 100 folhas. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares - PROTEN, 2007.

SILVA, R. M. C. F. **Cinética e Modelagem do Reator de HDT**. Dissertação (Mestrado). Campinas, SP: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas. 1995.

SIMSCI. *PRO/II® Component and Thermophysical Properties Reference Manual*. Maio 1994.

SOARES, R. P.. **MANUAL EMSO**. Tópicos 1.1 e 1.2. 2006.

SÔNIGO, D. (Autor). **Refinaria Pernambucana da Petrobras Caminha Para Ser a Mais Cara do Mundo**. Disponível em: <<http://economia.ig.com.br/empresas/industria/2012-07->

19/refinaria-pernambucana-da-petrobras-caminha-para-ser-a-mais-cara-do-mundo.html>.

Acesso em 18 Fevereiro 2013.

TN PETRÓLEO. **Petróleo Pesado e Ultrapesado: Reservas e Produção Mundial.**

Disponível em <<http://dc150.4shared.com/doc/GFBD4kPS/preview.html>>. Acesso em 27 Fevereiro 2013.

TOLEDO, E. C. V. de; MEYER, J. F. da C. A.; FILHO, R. M.. **Modelagem Dinâmica de um Reator de Hidrotratamento.** IN: 3ª Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e Gás. IBP0186_05. Local do evento: Hotel Pestano – Salvador. 2005.

URAIKUL, V.; CHAN, C. W.; TONTIWACHWUTHIKU, P.. *Artificial Intelligence For Monitoring and Supervisory Control Of Process Systems.* Engineering Applications of Artificial Intelligence 20, 115–131. 2007.

VAZ, J. C.. **Síntese de Controle e Análise de Cenários em Planta Offshore de Óleo e Gás.** Dissertação: Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2009.

ZANATA, D. R. P. **Desenvolvimento de Sensor Virtual Empregando Redes Neurais Para Medição da Composição em uma Coluna de Destilação.** Dissertação (Mestrado) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia e telecomunicações e Controle. 229p. São Paulo. 2005.

ZOUCAS, F. A. M. **Aplicação de Redes Neurais Para Previsão de Séries Temporais em Segmentos Industriais.** Dissertação (Mestrado). Centro Universitário da FEI, Engenharia Mecânica. São Bernardo do Campo. 2009.

WANG, Y.; SUN, Z.; WANG, A.; *et al.*. *Kinetic Of Hydrodesulfurization Of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfide Co-Mo/MCM-41.* Process Systems Engineering, 2004.