

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MÔNICA SANTOS DE ARAÚJO ABREU

ABORDAGEM INDIRETA PARA AVALIAÇÃO DE DANOS EM PROCESSOS
QUÍMICOS COM SISTEMAS SENSORES DE DANO

RECIFE

2017

MÔNICA SANTOS DE ARAÚJO ABREU

ABORDAGEM INDIRETA PARA AVALIAÇÃO DE DANOS EM PROCESSOS
QUÍMICOS COM SISTEMAS SENSORES DE DANO

Tese de Doutorado submetida ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Tecnologias de Petróleo e Gás Natural

Linha de pesquisa: Processos Químicos Industriais

Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

A162a	Abreu, Mônica Santos de Araújo. Abordagem indireta para avaliação de danos em processos químicos com sistemas sensores de dano / Mônica Santos de Araújo Abreu. – 2017. 118 folhas, il., gráfs., tabs. Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017. Inclui Referências e Apêndices. 1. Engenharia Química. 2. HDS. 3. Desativação de catalisador. 4. SHM. 5. Sensor de Dano. I. Abreu, Cesar Augusto Moraes de. (Orientador). II. Título. UFPE 660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2017-361
-------	--

MÔNICA SANTOS DE ARAÚJO ABREU

ABORDAGEM INDIRETA PARA AVALIAÇÃO DE DANOS EM PROCESSOS QUÍMICOS COM
SISTEMAS SENSOES DE DANO

Tese submetida ao curso de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em
Engenharia Química.

Área de concentração: Tecnologias de
Petróleo e Gás Natural
Linha de Pesquisa: Processos Químicos
Industriais
Aprovado em: 14/07/2017

Prof^o. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu (Orientador acadêmico)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Jornandes Dias da Silva (Examinador científico externo)
Universidade de Pernambuco

Prof. Sérgio Lucena (Examinador científico externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Mohand Benachour (Examinador científico interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador científico interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Luiz Stragevitch (Examinador científico interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a minha família, que acreditou em mim e mesmo quando deixaram de acreditar, jamais desistiram.

Ao meu marido e filho que me apoiaram somente por estar ao meu lado, me fazendo sorrir.

Aos meus sogros Marfalda e Cesar que por mais que eu possa agradecer ainda não seria suficiente, aos tios Mirna e Jesus, pela participação ativa no construir e no desconstruir de uma tese, a minha mãezinha que mesmo distante fisicamente sempre esteve perto, enfim, a todos desta família que amo e a cada dia aprendo a amar mais.

Agradeço aos professores Mohand Benachour e Sérgio Lucena pelas sugestões, pelas leituras e releituras da tese, enfim por todas as contribuições valiosas.

Aos meus colegas do DEQ e do CEERMA pela convivência agradável, a Priscila, Flávio e Cláudia pelo suporte na área burocrática.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa durante todo o período de realização deste doutorado.

E finalmente, agradeço sobretudo a Deus, que neste tempo me mostrou o quanto Ele é real e soberano. A Ele toda honra e toda glória.

Se o SENHOR não edificar a casa, em vão
trabalham os que a edificam; se o SENHOR não
guardar a cidade, em vão vigia a sentinela.

Inútil vos será levantar de madrugada, repousar
tarde, comer o pão que penosamente granjeastes;
aos seus amados ele o dá enquanto dormem.

Salmos 127:1,2.

RESUMO

A dinâmica e a complexidade dos processos industriais são refletidas através das evoluções dos valores de suas variáveis operacionais obtidos via medições em tempo real. Dispositivos de monitoramento garantem um banco de dados rico em informação, permitindo tomada de decisão acerca da manutenção de ativos. Utilizou-se no presente trabalho informação de monitoramento para se avaliar o comportamento de um processo químico industrial através da inferência da degradação de componentes/sistemas via observação da condição de saúde implícita ao sistema, sem necessidade de ensaios destrutivos. Foram elaborados prognósticos sobre o tempo de vida útil remanescente (RUL) do sistema. A definição de padrões e critérios mais rigorosos na indústria do petróleo suscitou a avaliação da operação de hidrodessulfurização (HDS) através de um arranjo composto pelo reator catalítico de dessulfurização e um filtro posicionado na alimentação do óleo. Utilizaram-se os dados correspondentes gerados pelo monitoramento, segundo uma abordagem dinâmica, para avaliar o desempenho do filtro, sua repercussão sobre o sistema principal e inferir seu estado de saúde, em qualquer instante pelo sensor de dano. O diferencial de pressão do filtro funcionou como variável sensor da atividade do catalisador que exerceu efeito direto sobre a eficiência de processamento do reator para a conversão de compostos de enxofre do petróleo. Correlações entre o indicador de dano do sistema sensor (filtro) e o dano no equipamento principal reator (conversão de compostos de enxofre) foram de bons níveis, entre -0,76 e -0,92. A atividade do catalisador posto no leito do reator de dessulfurização do petróleo foi inferida através dos dados gerados pelo sensor diferencial de pressão do filtro da alimentação do petróleo. Na evolução operacional do processo (10 MPa, 400 °C, 0,87 h⁻¹) dentro de uma campanha da unidade de hidrodessulfurização de 700 dias, formulou-se predição com base na metodologia dinâmica (sensor filtro, atividade), indicando que o catalisador tendo iniciado com atividade unitária atingiu uma atividade em torno de 0,50, permitindo uma conversão dos compostos de enxofre em cerca de 43 %, superior ao limite mínimo de 32 %, percentual imposto pela operacionalidade técnico-econômica do processo.

Palavras-Chaves: HDS. Desativação de catalisador. SHM. Sensor de Dano.

ABSTRACT

Dynamics and complexity of industrial processes are reflected through the evolution of the values of their operational variables obtained through real-time measurements. Monitoring devices guarantee an information-rich database, enabling decision-making in asset maintenance. In the present work, SHM was used to evaluate the behavior of an industrial chemical process through the inference of the degradation of components / systems by observing the implicit health condition to the system, without the need for destructive tests. Diagnosis and prognosis and the calculation of the remaining life time (RUL) of the systemic processes were elaborated. The definition of more stringent standards and criteria in the oil industry led to the evaluation of the hydrodesulfurization operation (HDS) through an arrangement framework composed by the catalytic desulphurisation reactor and a filter positioned in the oil feed. We used the monitoring and the corresponding data generated, according to a dynamic approach, to evaluate this filter performance, its repercussion on the main system and to infer its state of health, at any moment by the damage sensor. The pressure differential of the filter functioned as a sensor variable of the catalyst activity that had a direct effect on the processing efficiency of the reactor for the conversion of petroleum sulfur compounds. Correlations of the relationship between the damage indicator of the sensor system (filter) and the damage in the main reactor equipment (conversion of sulfur compounds) were of good levels, between -0.76 and -0.92. The catalyst activity in the bed of the petroleum desulphurisation reactor was inferred through the data generated by the differential pressure sensor of the oil feed filter. In the operational evolution of the process (10 MPa, 400 C, 0.87 h⁻¹) within a 700 day hydrodesulfurization unit campaign, prediction was formulated based on the dynamic methodology (filter sensor, activity), indicating that the Catalyst having started with unit activity reached an activity around 0.50, allowing a conversion of the sulfur compounds in about 43%, above the minimum limit of 32% indicated as technically and economically feasible.

Keywords: HDS. Catalyst Deactivation. SHM. Damage Sensor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Taxonomia de Equipamento	19
Figura 2.2 - Evolução do defeito à falha.	24
Figura 3.1 – Relações de entidades – sistema crítico <i>versus</i> sistema sensor.....	41
Figura 3.2 - Estrutura da metodologia para estimativa de RUL baseado no componente/sistema sensor.	43
Figura 3.3 - Esquema da unidade do processo HDS com filtro de partículas a montante do reator.	47
Figura 3.4- Relações de influência entre o sistema principal e o sistema sensor.....	48
Figura 3.5 - Comportamento dinâmico do sistema de filtração e interação com o processo catalítico. (a) Perda de carga no filtro, (b) porosidade do filtro, (c) velocidade do fluido líquido no filtro e (d) atividade no leito do reator.....	52
Figura 4.1 - Diagrama esquemático do fluxograma do processo HDS	59
Figura 4.2 - Dimensões do reator de dessulfurização e do filtro da alimentação.....	62
Figura 4.3 - Comportamento cíclico dinâmico do sistema de filtração. Porosidade do filtro em função do tempo.	65
Figura 4.4 - Comportamento cíclico dinâmico do sistema de filtração. Diferencial de pressão em função do tempo.	65
Figura 4.5 - Comportamento cíclico dinâmico do sistema de filtração. Velocidade espacial do óleo em função do tempo.....	66
Figura 4.6 -- Comportamento cíclico dinâmico detalhado do sistema de filtração.	67
Figura 4.7 - Comportamento cíclico dinâmico em grandes ciclos com reposição do sistema de filtração.	68
Figura 4.8 - Correlações atividade do catalisador <i>versus</i> diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 1.	70
Figura 4.9 - Correlações atividade do catalisador <i>versus</i> diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 2.	72

Figura 4.10 - Correlações atividade do catalisador <i>versus</i> diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 3.	73
Figura 4.11 - Correlações atividade do catalisador <i>versus</i> diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 4.	74
Figura 4.12 - Correlações atividade do catalisador <i>versus</i> diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 5.	75
Figura 4.13 - Correlações atividade do catalisador <i>versus</i> diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 6.	76
Figura 4.14 - Correlações atividade do catalisador <i>versus</i> diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 7.	77
Figura 4.15 - Correlações atividade do catalisador <i>versus</i> diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 8.	78
Figura 4.16 - Correlações atividade do catalisador <i>versus</i> diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 9.	79
Figura 4.17 – Evolução dos valores do diferencial de pressão em um ciclo de operação. Método Dinâmico e Método Unitário.	85
Figura 4.18 – Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 1.	86
Figura 4.19 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 2.	86
Figura 4.20 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 3.	87
Figura 4.21 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 4.	87
Figura 4.22 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 5.	88
Figura 4.23 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 6.	88

Figura 4.24 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 7	89
Figura 4.25 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 8	89
Figura 4.26 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 9	90
Figura 4.27 – Decaimento da atividade do catalisador no leito do reator de processamento da hidrodesulfurização. Efeito do uso do filtro na alimentação do reator.	91
Figura 4.28 - Evolução da conversão (a) no processo HDS sob a influência da atividade do catalisador (b). Abordagem dinâmica. Condições constantes: Pressão: 10 MPa, LHSV: 0,87 h ⁻¹ , Temperatura: 400 °C.	93
Figura 4.29 – Evolução da conversão (a) no processo HDS sob a influência da temperatura (b). Condições constantes: Pressão: 10 MPa, LHSV: 0,8 h ⁻¹ . Condição variável: T: 335 - 400 °C.	95
Figura 4.30 - Evolução da conversão (a) no processo HDS. Efeito da velocidade espacial (b). Condições variáveis: LHSV = 1,5 - 0,5 h ⁻¹ , T = 335 - 400 °C). Condição constante: Pressão: 10 MPa.....	97
Figura 4.31 – Evolução da conversão dos compostos de enxofre no processo HDS (a) em diferentes níveis de temperatura. Comportamento da variação da temperatura (b).	99
Figura 4.32 - (a) Variação temporal da velocidade espacial LHSV e (b) Evolução do decaimento da atividade do catalisador.	100
Figura 4.33 – Atividade do catalisador em função do tempo de operação. Função Atividade do Catalisador de HDS e projeção. Domínios: 268 (a) e 500 (b) e linha de tendência.	101
Figura 4.34 – Atividade do catalisador em função do tempo de operação. Prognóstico de RUL para as predições avaliadas no domínio até o instante t=268 dias.....	103
Figura 4.35 - Atividade do catalisador em função do tempo de operação. Prognóstico de RUL para as predições avaliadas no domínio até o instante t=500 dias.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Limites inferiores e superiores das variáveis operacionais do processo. ...	58
Tabela 4.2 –Dados experimentais da operação do processo HDS do petróleo. Reator de leito gotejante com catalisador Co-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ . Petróleo API 33,84. H ₂ /Óleo: 250 L/L.	60
Tabela 4.3 - Velocidade em cada filtro.....	63
Tabela 4.4 - Critérios de correlação.....	80
Tabela 4.5 - Coeficientes de correlação de Spearman. Correlações não lineares.	81
Tabela 4.6 - Coeficientes de correlação de Pearson. Correlações lineares.....	82
Tabela 4.7 - Correlações dos ciclos 2 e 4. Coeficientes de correlação de Spearman	82
Tabela 4.8 - Correlações diferencial de pressão versus vazão.	83
Tabela 4.9 – Dados operacionais mais prováveis e cálculos da conversão ótima e atividade para conversão limite. Instante t=268 dias.	102
Tabela 4.10 – Dados operacionais mais prováveis e cálculos da conversão ótima e atividade para conversão limite. Instante t=500 dias.	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANN - *Artificial Neural Network* – Rede Neural Artificial

CBM - *Condition-Based Maintenance* - Manutenção Baseada em Condição

HDT – Hidrotratamento

HDS – Hidrodessulfurização

HDN – Hidrodesnitrogenação

HDM – Hidrodesmetalização

LHSV - *Liquid Hourly Spacial Velocity* – Velocidade Espacial Líquida Horária

RON - Índice de octanagem

RSM – *Response Surface Methodology* - Metodologia de Superfície de Resposta

RUL - *Remaining Useful Life* – Tempo de Vida Útil Remanescente

SHM - *Structure Heath Monitoring* – Monitoramento de Saúde da Estrutura

TBR - *Trickle Bed Reactor* – Reator de Leito Gotejante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	ESTADO DA ARTE	18
2.2	PROGNÓSTICOS E MANUTENÇÃO	23
2.2.1	Aplicação na Indústria do Petróleo	27
2.3	DESSULFURIZAÇÃO DO PETRÓLEO.....	30
2.3.1	Reator de Leito Gotejante	31
2.3.2	Catalisadores e Atividade no Processamento do Petróleo	33
2.3.3	Condições Operacionais da Hidrodessulfurização do Petróleo	33
2.3.4	Variáveis da Hidrodessulfurização.....	34
2.3.5	Processo HDS com Operação de Filtração	36
3	METODOLOGIA PROGNÓSTICA BASEADA EM SISTEMA SENSOR..	38
3.1	CENÁRIO DE APLICAÇÃO.....	38
3.2	MODELO CAUSAL DE RELAÇÕES DE DANO ENTRE SISTEMAS CRÍTICO E SENSOR	39
3.3	ANÁLISE DE DANO ATRAVÉS DE SISTEMA SENSOR.....	42
3.4	DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DOS MÉTODOS.....	45
3.4.1	Caracterização do Cenário Processo Químico	45
3.4.2	Processo Catalítico de Dessulfurização do Petróleo.....	46
3.4.3	Características do Sistema Dinâmico Filtro-Reator	48
3.4.4	Tratamento dos Dados e Estabelecimento de Correlações.....	53
3.4.5	Decaimento de Atividade por Estágio de Diferencial de Pressão	55
3.4.6	Estimativa de Vida Útil Remanescente	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	PLANTA EXPERIMENTAL DO PROCESSAMENTO HDS	58

4.2	OPERAÇÃO DA HIDRODESSUFURIZAÇÃO COM SISTEMA DE FILTRAÇÃO	61
4.2.1	Número de Filtros.....	61
4.2.2	Abordagem Cíclica Dinâmica do Comportamento do Sistema de Filtração ..	63
4.3	OPERAÇÃO DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO RELACIONADO À ATIVIDADE DO CATALISADOR.....	66
4.3.1	Verificação dos Níveis de Correlação	80
4.3.2	Comportamento Dinâmico do Processo HDS com Filtração da Alimentação	83
4.3.3	Comportamento Operacional Relacionado à Atividade do Catalisador e à Conversão de Compostos de Enxofre	91
4.3.4	Comportamento Dinâmico do Processos e Estimativa de RUL.....	98
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	104
5.1	CONTRIBUIÇÕES PARA O AVANÇO DO ESTADO DA ARTE	106
	REFERÊNCIAS	108
	APÊNDICE A - DADOS DA OPERAÇÃO DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO	113
	APÊNDICE B - DADOS DE CONVERSÃO SOB A INFLUÊNCIA DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS E DECAIMENTO DA ATIVIDADE DO CATALISADOR.....	116
	APÊNDICE C - CORRELAÇÕES VAZÃO <i>VERSUS</i> DIFERENCIAL DE PRESSÃO DO FILTRO	118

1 INTRODUÇÃO

A indústria de processos químicos apresenta comportamento complexo e de natureza dinâmica, inerente às suas características que envolvem transformações de matérias. O aspecto dinâmico é identificado pelas mudanças de comportamento do processo no decorrer de seu desenvolvimento ao longo do tempo. Destaca-se o papel predominante da influência da variação de composição e de estado da matéria prima e do produto em processamento, além dos efeitos devidos ao desgaste e envelhecimento de equipamentos, modificações introduzidas no processo, aspectos humanos, fatores ambientais, de projeto, de construção e manutenção e características específicas de cada planta. A complexidade, por outro lado, é fruto dos diferentes processos envolvidos e de suas relações, qual sejam as reações químicas e/ou processos físicos de separação, mistura, entre outros e fatores humanos. Controlar e manter tais plantas exige métodos adequados e informação sobre tais características, neste sentido os sistemas de monitoramento estão presentes, garantindo um banco de dados rico em informação e podendo ser amplamente utilizado para o controle do processo.

Na linha de utilização da informação que se baseia em dados de monitoramento para modelar o comportamento de processos, estão aqueles atribuídos a SHM (Monitoramento de Saúde da Estrutura, *Structure Health Monitoring*). Esta área de pesquisa centra-se na inferência da degradação de sistemas/equipamentos através da observação da condição de saúde implícita ao sistema, sem necessidade de ensaios destrutivos e, através do tratamento, análise e modelagem de dados monitorados, diagnósticos, prognósticos e previsões são elaborados, bem como, o cálculo do tempo de vida útil remanescente do ativo (*Remaining Useful Life* – RUL).

Geralmente, o monitoramento da condição é aplicado a sistemas/equipamentos críticos, independente dos demais ativos conectados a ele, e destacam-se algumas deficiências importantes a esta forma individualizada de análise. Por exemplo, o desempenho de um sistema/equipamento pode influenciar diretamente outros a posteriori na linha de produção. Uma operação unitária considerada não crítica, como filtração, bombeamento ou troca de calor, pode influenciar fortemente o desempenho de outro sistema/equipamento a ela relacionada, considerada crítica, tanto em custo de manutenção, quanto em grau de disponibilidade e confiabilidade e, caso a análise

mantenha o foco no equipamento crítico, um retardo da informação sobre o dano pode prejudicar a análise.

Outro exemplo consiste de conjuntos complexos de componentes que podem ainda interagir continuamente. Assim, uma falha em um componente pode levar a um aumento do nível de vibração tanto no componente defeituoso como em componentes saudáveis conectados. Portanto, um sistema de monitoramento da condição que tenha como foco um elemento específico pode indicar incorretamente uma falha ou esta pode ser perdida ou mascarada devido à interação de um equipamento com equipamentos vizinhos (JARAMILLO *et al.*, 2017).

Finalmente, há equipamentos em que os indicadores de condição são sensíveis a variáveis ambientais ou fatores operacionais produzindo dados de monitoramento de condição que podem induzir erro em análises subsequentes, dificultando diagnósticos e prognósticos mais precisos (SHAO; MECHEFSKE, 2009). Nesta categoria estão os equipamentos em que ocorrem reações químicas, tais como reatores, cujo indicador de dano é a própria eficiência da reação química, no entanto os fatores operacionais conduzidos para obter uma melhor eficiência influenciam diretamente o indicador de dano, o que pode mascarar a inferência do dano.

Em um cenário, em que o sistema/equipamento crítico é precedido por outro equipamento que tem como função diminuir o mecanismo de dano, tais como impurezas, contaminantes, sólidos, emulsões, salmoura, para retardar a degradação do primeiro, é desejável encontrar uma relação entre o comportamento de degradação entre eles e usar esta informação para inferir a condição de saúde do equipamento crítico.

Esta abordagem indireta representa uma opção a modelos complexos de avaliação da condição de saúde em equipamentos críticos. Equipamentos destinados a diminuir o mecanismo de dano são mais simplesmente influenciados por suas condições operacionais tendendo a um menor número, tem ciclos de degradação mais curtos sendo geralmente reparáveis e suas variáveis são monitoradas, tais quais a do equipamento crítico.

Neste contexto, o presente trabalho de Tese de Doutorado caracterizou-se como objetivo geral o desenvolvimento de uma metodologia com vistas a estimar o estado de saúde de um sistema/equipamento crítico baseado no estado de saúde do sistema/equipamento responsável por diminuir o mecanismo de dano, chamado aqui de

equipamento sensor. Nesta pesquisa, o foco será exclusivamente aplicado a processos químicos. Contudo, a maioria dos resultados e da metodologia desenvolvida é geral e pode ser aplicada a outros processos.

De forma detalhada, no âmbito dos aspectos citados, tem-se em foco os seguintes objetivos específicos:

- Selecionar e contextualizar o cenário de estudo, definindo o escopo de aplicação do método proposto;

- Desenvolver um modelo para identificar e verificar correlação entre: indicadores de dano nos equipamentos principal e sensor; comportamento de degradação do sistema sensor e sua influência na degradação do sistema crítico e influência das condições operacionais nos indicadores de danos de ambos equipamentos.

- Elaborar uma abordagem para estimar o dano do sistema crítico em um dado momento, com base nas informações de monitoramento de saúde do sistema sensor.

- Formular uma metodologia com vistas a estimar o estado de saúde do sistema/equipamento crítico baseado no estado de saúde do sistema/equipamento sensor que deve incluir um módulo de prognóstico para prever a vida útil remanescente (RUL).

A estrutura de apresentação do presente documento de tese de doutorado está organizada 5 capítulos:

- Neste capítulo pretende-se oferecer uma visão global da tese. Uma breve introdução do tema é apresentada, seguida da determinação dos objetivos gerais e específicos para visualização do que se pretende obter com o desenvolvimento da tese.

- O Capítulo 2 resume os fundamentos que sustentam técnicas e métodos e descreve a revisão da literatura.

- O Capítulo 3 apresenta e detalha o desenvolvimento da metodologia.

- O Capítulo 4 aborda conceitos e detalhamentos necessários para apresentação de uma forma de aplicação da metodologia em um processo químico e apresenta a aplicação da metodologia no processo de Hidrotratamento sob influência da atividade de catalisadores e operação de filtração.

- O Capítulo 5 conclui o trabalho ressaltando os principais aspectos e resultados.

2 FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os fundamentos utilizados no presente trabalho de tese de doutorado estão descritos neste capítulo, bem como está feita uma revisão da literatura técnico-científica pertinente, formalizando-se uma descrição em três tópicos.

O primeiro deles fornece o estabelecimento do estado da arte e situa este trabalho em três subconjuntos de temas afins, a saber: estudos de dependências no âmbito da degradação e falha de equipamentos/sistemas em indústrias diversas com ênfase no problema de multi-unidades na área nuclear; combinação e descolamento de sinais de sensores indicadores de condição; métodos para contabilizar a detecção de dano, considerada a influência de condições operacionais e ambientais nos indicadores. Trabalhos mais recentes em cada subconjunto estão destacados em formas resumidas.

Os demais tópicos desta seção têm como objetivo fornecer uma base de conhecimento concisa sobre as áreas multidisciplinares envolvidas e abordadas neste trabalho. O segundo tópico fornece uma visão sobre a condição de saúde de equipamentos, seus principais conceitos e destaca analogias relativas aos processos químicos. O terceiro tópico, posicionado sobre uma aplicação aos processos da indústria do petróleo, apresenta uma descrição do processo de hidrotratamento (HDT) com ênfase na dessulfurização do petróleo (HS), elencando e enfatizando a influência das principais condições operacionais e a problemática da contaminação do leito de catalisador do reator por solúveis e finos de contaminantes. Em particular neste caso, são indicadas as especificidades de operações unitárias de filtração e os aspectos de seus usos orientados para prevenir as rápidas degradações do leito.

2.1 ESTADO DA ARTE

O escopo da avaliação de degradação e falha de elementos constantes da taxonomia de equipamento, entre outros, componentes, equipamentos, sistemas, unidades (Figura 2.1) tem sido limitado à abordagem de elementos individuais, tomando como premissa a independência de quaisquer outros elementos da taxonomia, a estes conectados ou em seu entorno.



Figura 2.1 – Taxonomia de Equipamento
Fonte: Adaptado de ISO 14224 (2016)

Estabelece-se que no monitoramento da condição de saúde tem-se como alvo o elemento crítico, o qual tem sido avaliado separadamente (JARAMILLO et al., 2017). Em um nível mais amplo, as unidades industriais são avaliadas também separadamente quanto à falha e ao risco, independentes de outras unidades próximas ou elas relacionadas. Reconhece-se, mesmo assim, que apesar de fisicamente independentes em grande parte, as unidades possuem muitas conexões diretas e indiretas que as tornam dependentes (MODARRES, 2015).

Nos mais diversos níveis da taxonomia de equipamento, a premissa de independência constitui uma simplificação, para a qual se deve atenção, tendo em vista o crescente aumento contínuo da complexidade conferida pela quantidade de interações entre os elementos, repercutindo igualmente nos aspectos de dano e falha. Características específicas de projeto, de práticas operacionais, da cultura de segurança, e de considerações econômicas e do *layout* de construção estão identificadas como causas de dependências (MODARRES, 2015).

Os estudos de dependência no âmbito de falha e risco ainda são restritos e as ocorrências estão dispersas em diferentes tipos de indústrias. As relações causais entre componentes ou unidades, em um contexto de multi-unidade, raramente são abordadas e se destacam como o mecanismo de acoplamento mais complexo com reflexos sob elevados níveis de dificuldade (ZHOU, DROGUETT, MODARRES, 2016).

Recentemente, Modarres (2015) conduziu estudos com foco nesta linha de investigação com direcionamento para a avaliação de riscos no contexto da dependência em multi-unidades em indústrias nucleares. Destaque tem sido feito para a necessidade de explicitar e contabilizar as dependências através de duas abordagens gerais, a saber: - primeiro, tratando cada unidade através de uma Avaliação Probabilística de Risco (*PRA-Probabilistic Risk Assessment*), com abordagem específica e separadamente, e após expandindo estas *PRAs* estáticas de unidade única para uma *PRA* de unidade múltipla, de maneira que os efeitos das dependências sejam superpostos; - segundo, usando uma Avaliação Probabilística de Risco Dinâmica para estabelecer uma abordagem de simulação e com captura de interações entre as unidades.

Zhou, Drogue e Modarres (2016) apresentaram um modelo híbrido para contabilizar as dependências multi-unidades de indústrias nucleares. Os autores propuseram que seja elaborado um mapeamento da interação entre elementos da taxonomia de equipamento e que no mais baixo nível desta taxonomia, o componente possa estar relacionado a modos de falha e, que por sua vez, se situem os mecanismos de dano que contribuem para estas falhas. Na sequência da proposição dos autores assume-se a realização de um monitoramento de dados operacionais através de sensores, para inferir dados subjacentes através de padrões. Assim, por exemplo, o monitoramento da temperatura, da emissão acústica e da vibração sinalizam o estado de saúde do componente e sua falha (dados subjacentes), enquanto o monitoramento da corrosão sinaliza a contribuição do mecanismo de dano (dado subjacente). Nesta direção, observando-se este comportamento dos componentes e seu efeito no comportamento das unidades relacionadas, adequa-se um modelo de aprendizado supervisionado que seja capaz de contabilizar aspectos de dependência entre unidades.

Destaca-se que ao se usar dados de monitoramento para inferir as dependências, deve-se levar em consideração que a dinâmica da degradação até a falha se propaga entre elementos. Assim, a degradação de um componente pode levar a um aumento do nível de vibração tanto no componente defeituoso como em componentes saudáveis relacionados. Tem-se então, que um sistema de monitorização de condições que focaliza um elemento específico pode indicar incorretamente uma falha ou, inversamente, uma falha pode ser perdida ou mascarada (JARAMILLO *et al.*, 2017). Desta forma, o monitoramento deve ser ampliado, tanto para outros locais de um mesmo elemento, utilizando sensores

similares em segmentos diferentes, quanto através do uso de sensores em outros níveis da taxonomia de equipamento, visando a análise de dependências.

Ghazi, Chen e Büyüköztürk (2017) propuseram técnicas de análise de dados para lidar com o problema de inferência na presença de dependências espaciais entre os dados do sensor. Utilizaram modelos gráficos (*GM*) para considerar as dependências espaciais entre medições obtidas de sensores em redes de sensores densas ou *arrays*, de modo a melhorar a precisão de localização de danos na aplicação do monitoramento de saúde estrutural (*SHM*).

Martinez-Luengo, Kolios e Wang (2016) reconheceram que a abordagem de monitoramento baseada na combinação de dados de sensores idênticos (ou similares), posicionados em vários locais ao longo de um sistema estão bem estabelecidas para aplicações em máquinas rotativas ou para identificar anomalias em estruturas. No entanto, ao se referir à associação de dados, a sua fusão a partir de fontes diversas ainda se situa como um campo de oportunidade de investigação, necessitando de conhecimentos adicionais.

Neste intuito, Jaramillo *et al.* (2017) ampliaram o monitoramento de condições não somente para o equipamento crítico, mas também no monitoramento de elementos que possam influenciá-lo. Neste sentido, propuseram um método que combina dados de ambos, indicando a necessidade de obter uma visão mais holística sobre a condição de saúde de todos os elementos do sub-conjunto escolhido. Os autores utilizaram a abordagem de Inferência Bayesiana em dois estágios, a qual permite que dados de sistemas de monitorização de condições separadas sejam combinados. Consideraram que no primeiro estágio deve-se concentrar na fusão dos dados pertencentes a cada componente que compreende a máquina, enquanto no segundo estágio, se permite que os dados obtidos no primeiro estágio forneçam uma avaliação global da saúde do equipamento.

Ressalte-se ainda, que ao selecionar um elemento único crítico para monitorar o estado de saúde, a complexidade pode ser aumentada quando o indicador de condição for sensível às condições operacionais e ambientais. Uma condição de temperatura variável, por exemplo, pode alterar as propriedades mecânicas do material causando uma dilatação dos sinais acústicos usados como indicadores de dano, gerando assim alarmes falsos de sinais de dano (DUFF *et al.*, 2014).

Os métodos baseados em comparação de dados de monitoramento real com os dados padrão obtidos em estruturas danificadas podem confundir as interpretações entre os tipos de alterações, assim indicadas: as benignas, que são as oriundas de condições operacionais e ambientais, com as malignas oriundas do dano na estrutura (DERVILIS; WORDEN; CROSS, 2015). Igualmente ocorre, nos métodos em que são inferidas como resultantes de dano, todas alterações medidas no elemento monitorado não explicadas por outras mudanças. Adicionalmente, se o elemento monitorado estiver também sujeito a mudanças em suas condições ambientais ou operacionais se faz necessário entender os efeitos dessas alterações para que não ocorram falsas afirmações de dano.

Estudos têm sido desenvolvidos para reconhecer e isolar estas interferências na área de estruturas mecânicas e civis. Para detecção de trinca em uma estrutura em forma de placa, Kim *et al.* (2011) desenvolveram um método de impedância "sem referência", que não requer comparação direta dos sinais de impedância correntes com os sinais de impedância do padrão previamente obtido, de maneira que as mudanças de temperatura e condições de carga não afetem negativamente os sinais de impedância medidos e causem falsos alarmes.

Para monitorar mudanças da condição ambiental de temperatura, Duff *et al.* (2014) propuseram quatro estimadores de fatores de escala, de maneira que tais estimadores possam ser aplicados aos sinais acústicos. As estimativas de temperatura foram então confrontadas com um modelo analítico que descrevia o comportamento do material.

Sierra-Pérez *et al.* (2015) elaboraram uma metodologia que inclui técnicas para desacoplar as mudanças no campo de tensão causadas pela ocorrência de danos e aquelas mudanças causadas pelas condições operacionais para materiais em FBGs (*Fiberglass*).

Tjirkallis e Kyprianou (2016) elaboraram uma metodologia de detecção em que a soma pontual de linhas de decaimento do Modulo de Modulação de Ondulação semelhantes (*WTMM*) foi usada para identificar mudanças devido à presença de danos de diferentes realizações de força e/ou condições ambientais variáveis.

Worden e Cross (2018) construíram um modelo de superfície de resposta baseado em dados que representavam variações de medida em função de variáveis ambientais e operacionais. Os modelos serviram então para remover variações ambientais e

operacionais nos algoritmos de detecção de alterações, de modo que sinalizassem a ocorrência de danos sozinhos.

Assim como nas áreas de estruturas mecânicas e civis, a interferência das condições operacionais torna a detecção da degradação e falha complexa em relação aos elementos em que a eficiência do processo é o indicador de condição mais adequado. Neste conjunto estão principalmente os equipamentos onde ocorrem reações químicas, para os quais foram feitas avaliações (SADIGHI; MOHADDECY; NOROUZIAN, 2015; AZARPOUR *et al.*, 2017), que propuseram modelos híbridos para a detecção de degradação específica, apesar de não situar o problema como um estudo em SHM.

Diante destas questões, este trabalho propõe uma abordagem para detecção de dano e falha alternativa aos métodos apresentados. Considera e reconhece as dependências entre elementos da taxonomia de equipamento como uma oportunidade e explora opções de ligação de degradação entre elementos críticos e outros a ele relacionados.

Identifica um cenário comum em alguns tipos de indústria e sugere opções indiretas de detecção de degradação utilizando como elemento de ligação o mecanismo de dano compartilhado entre os elementos. A proposta não pretende exaurir o assunto, mas sim, contribuir com um novo caminho para aprofundamentos a posteriori.

A abordagem indireta proposta identifica passos metodológicos para detectar dano em equipamentos críticos através da observação de danos em equipamentos a eles acoplado que funcionam como retentor do mecanismo de dano. Este elemento é chamado de sensor e em geral é mais simples obter nele o comportamento de degradação pois menos fatores o influenciam. Ferramentas quantitativas e qualitativas podem ser inseridas nas etapas da metodologia.

2.2 PROGNÓSTICOS E MANUTENÇÃO

A área multidisciplinar denominada Monitoramento de Saúde da Estrutura (*Structure Health Monitoring* - SHM) nasceu em meados da década de 1970 e foi principalmente motivada pelo interesse em usar dados monitorados, tais como vibração e tensão coletados em qualquer estrutura, para detectar sua degradação o mais antecipadamente possível, sem a necessidade de inspeções intrusivas (FARRAR; DOEBLING, 1999).

Os domínios de atuação das engenharias civil, mecânica e de engenharia aeroespacial têm sido contemplados como as principais áreas de aplicação do SHM, com as pesquisas envolvendo estudos em disciplinas diversas, tais como: análise de vibração estrutural, controle estrutural, avaliação não destrutiva, ciência dos materiais, processamento de sinal, tecnologia de sensores e atuadores e outras (CARDEN; FANNING, 2004; BALAGEAS; FRITZEN; GÜEMES, 2010)

Na linha de utilização da informação, incluindo diagnósticos, prognósticos e previsões, é possível tornar mais precisas as decisões relacionadas a eventos em situações de operação e manutenção. Assim, o objetivo da detecção da degradação, bem como seu estágio em relação à falha e ao local mais vulnerável da estrutura, é o de elaborar diagnósticos, prognósticos e previsões acerca da saúde da estrutura, bem como o de prever o restante da vida útil do ativo (*Remaining Useful Life* – RUL).

A pesquisa sobre SHM tem sido influenciada pela *bio-inspiração* (BALAGEAS; FRITZEN; GÜEMES, 2010), em que se compara o ciclo de vida da matéria com o ciclo de vida de um organismo vivo, dividindo-o em etapas, considerando como ponto inicial o nascimento e ponto final a morte. Na fase inicial, ou seja, na fase de construção do equipamento ou material e sua adaptação ao uso, inicia-se um processo de monitoramento; na fase intermediária, continua-se com o monitoramento do uso e da saúde do ativo, e na fase final, o monitoramento é feito do dano até a sua falha. Weiss e Ghoshal (2014) enfatizam a ocorrência das fases intermediária e final e as subdividem em quatro novas etapas: fase de desenvolvimento de defeitos em serviço, fase de desenvolvimento de precursores de dano, fase de desenvolvimento e propagação do dano e, por fim, a falha (Figura 2.2).

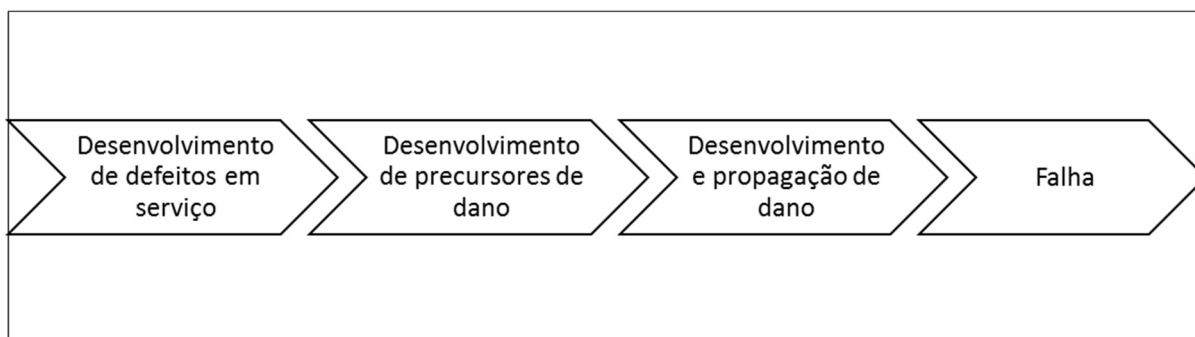


Figura 2.2 - Evolução do defeito à falha.

Fonte: Adaptado de Weiss e Gosh (2014)

A degradação da estrutura, atualmente estendida para estruturas civis em concreto, compósitos metálicos ou não, e máquinas rotativas em geral, tais como bombas, engrenagens e rolamentos, é representada por uma variável chamada dano, sendo necessário sua conceituação.

Rabiei, Droguett e Modarres (2016) indicam o conceito de dano como abstrato, e consideram em sua definição a dependência das variáveis utilizadas em sua detecção. No entanto, o conceito mais abrangente se coloca como qualquer mudança apresentada pelo sistema que afeta seu desempenho atual ou futuro (FARRAR; DOEBLING, 1999). Decorre então, que embora haja diferença entre dano e precursor de dano, esta definição geral engloba os dois conceitos. O dano, na área estrutural, pode ser devido uma inclusão na matéria, como por exemplo, uma delaminação, uma rachadura, a porosidade, um desgaste e outros. Por outro lado, o precursor de dano é alguma mudança nas propriedades materiais, que é apresentada antes mesmo da inclusão, constituindo um prenúncio do dano, tal como o aumento das tensões residuais e o deslocamento de densidade. Considerando que somente o dano compromete a integridade estrutural do sistema, e assim impede que a estrutura execute suas tarefas conforme projetadas, o precursor de dano, indica o que haverá efeito sobre o desempenho da estrutura no futuro (WEISS; GHOSHAL, 2014).

Os danos em materiais podem ser causados por vários fatores (mecanismos de dano): corrosão, impacto, fadiga, entre outros. Eles são geralmente apresentados fisicamente de alguma maneira, como uma inclusão ou uma fissura, obstrução ou deformação geométrica e seu efeito é a perda de alguma característica necessária para sua atuação.

O uso da metodologia SHM envolve a identificação ou detecção do precursor de dano ou dano o mais antecipadamente possível. Esta detecção pode ser determinada pela análise de características quantitativas, que representam propriedades dinâmicas ou resposta dos sistemas, monitoradas por sensores. As mudanças em tais características indicam que o dano está presente e são chamadas de dados de monitoramento de condições, indicadores de condição ou indicadores de dano.

Os indicadores de dano são de naturezas variadas, podendo ser identificados com dados de vibração, acústicos, temperatura, pressão, tempo ou dados sobre o ambiente. Para suas aquisições há vários sensores disponíveis segundo a necessidade de coleta dos

diferentes tipos de dados. Tais indicadores podem ser agrupados sob três naturezas distintas, os dados tipo valor discreto, tipo onda e os multidimensionais. Os dados do tipo valor discreto são aqueles de valor único, dados de temperatura ou pressão por exemplo. Os do tipo onda são dados como vibração e dados acústicos, aqueles que ao longo do tempo apresentam-se em formato de onda. Para os multidimensionais, vários dados são coletados para caracterizá-los e isto requer técnicas de processamento de sinais, são eles: dados de imagem, imagens de raios X e outros (JARDINE; LIN; BANJEVIC, 2006).

Apesar dos dados do tipo valor discreto serem mais simples, a complexidade da estrutura encontra-se na correlação, quando o número de variáveis envolvidas é grande. As técnicas de análise de tendências, tais como análise de regressão e modelo de séries temporais são comumente usadas para analisar dados deste tipo.

Weiss e Ghoshal (2014) classificam ainda, os indicadores de danos nas seguintes categorias:

- Indicadores de danos primários - medem características do componente diretamente ligado ao dano. Ex. tamanho da fissura;
- Indicadores precursores de danos – medem características do componente que precedem o dano primário, Ex. deformação plástica;
- Indicadores de danos secundários ou indiretos - medem característica que muda com o serviço, mas não necessariamente atribuída ao indicador primário, são fatores que podem desencadear esta característica. Ex. mudança de fase do material.

Trabalhos são encontrados na literatura (ALVES *et al.*, 2015) com o objetivo de selecionar indicadores de danos adequados, comparando o desempenho de diferentes indicadores ou uma combinação ótima de indicadores, ou seja, um conjunto que adiciona indicadores de danos diretos e indiretos.

Shao e Mechefske (2009) alertam para o cuidado ao se selecionar indicadores de dano, principalmente os que são sensíveis às variáveis ambientais ou operacionais.

Após a seleção de indicadores, a coleta de dados relevantes à saúde do sistema é iniciada, sendo necessário transformá-las em informação, tratando os dados e analisando-os com modelos apropriados para compreendê-los e interpretá-los. Tem-se como intuito obter diagnósticos e previsões, de preferência de maneira dinâmica.

Enquanto o diagnóstico lida com a detecção de falhas assim que elas já estão estabelecidas, o prognóstico lida com a inferência do estado de saúde, integridade do sistema ou componente, prevendo a falha antes que ela ocorra.

Equipamentos encontrados em qualquer instalação industrial, não sendo exclusivos da indústria química ou de petróleo e gás, as máquinas rotativas, como bombas, compressores e mancais de rolamento, são objeto de aplicações em CBM (*Condition-Based Maintenance* - Manutenção Baseada em Condição). Para estes sistemas, a monitoração de vibração e sensores ultrassônicos tem sido adequada.

De modo similar, nos trocadores de calor, o dano descrito é a incrustação, que reduz a área da seção transversal disponível para o escoamento, altera a rugosidade da superfície do tubo, retardando assim tanto a transferência de calor quanto o fluxo de fluido. A monitoração de temperaturas de entrada e saída no fluxo de fluido tem indicação relacionada a dano para tais casos.

2.2.1 Aplicação na Indústria do Petróleo

Na indústria de petróleo e gás, a aplicação de SHM é difundida no contexto da manutenção baseada em condição (CBM), aquela que fundamenta decisões e estratégias de manutenção no diagnóstico e prognóstico da saúde do ativo (equipamento). Tanto nas operações *on-shore*, quanto naquelas *off-shore*, são listadas aplicações de SHM e, nas refinarias de petróleo, dentro e entre cada sistema e subsistema estão presentes equipamentos alvo de monitoramento de condição. Telford, Mazhar e Howard (2011) exploram e resumem a literatura e, a seguir, apresentam uma visão generalizada sobre as aplicações desta abordagem.

McGreavy *et al.* (1994) usaram dados de monitoramento do processo catalítico no hidrotratamento (HDT) para o treinamento de redes neurais a fim de fornecer uma visão sobre o comportamento do leito fluidizado, prevendo um retrato completo da distribuição do produto em termos de querosene, nafta, gasolina, resíduo, coque, gás e hidrocarbonetos líquidos, através de um modelo de reação.

Em geral têm sido utilizados dados monitorados de operação do processo de HDT, como entrada e saída para treinar modelos via ferramentas de aprendizado, por exemplo redes neurais. Os modelos treinados efetuam previsões para otimização do processo, no

entanto a degradação dos catalisadores não é considerada. Sadighi e Mohaddecy (2013) desenvolveram uma rede neural artificial com camadas recorrentes, para simular um processo HDT com reator de leito fixo, com o objetivo de prever a vazão volumétrica e pesquisar o índice de octanagem (RON), e assim obter um conjunto de condições de operação otimizadas que conduzem a vazão volumétrica para gasolina produzida.

Vasseghian e Ahmadi (2014) usaram dados de processo de uma unidade de HDT para construir um modelo, usando um sistema de inferência *neuro fuzzy* (*Adaptive Neuro Fuzzy Inference System*) para calcular as vazões volumétricas otimizadas de gásóleo, querosene, nafta leve e nafta pesada. As entradas do modelo incluem dados de operação como: a vazão de alimentação da carga e da alimentação do hidrogênio reciclado, a temperatura dos reatores, a percentagem molar de H_2 e H_2S , a vazão de alimentação e a pressão.

Muhsin, Zhang e Lee (2016) realizaram um estudo sobre a modelagem e otimização de dados de um processo de HDT de petróleo bruto, utilizando redes neurais agregadas de *bootstrap*. Mais uma vez o modelo é desenvolvido a partir de dados de operação de processo simulados no simulador Aspen HYSYS (Versão 8.8) e a conversão de enxofre ótima foi o resultado de saída.

Bhran, Shoaib e Umana (2016) adotaram a metodologia de superfície de resposta (RSM) para estudar a influência de vários parâmetros do processo, como a pressão parcial de hidrogênio, a temperatura e a velocidade espacial de funcionamento do líquido no desempenho de HDT. As correlações resultantes são capazes de prever as conversões de enxofre, vanádio, nitrogênio e níquel.

Estes trabalhos fornecem uma visão de como os conceitos acerca de SHM não são encontrados explicitamente, e quando encontrados indiretamente, estão sempre associados aos dados de processo, lidando tais modelos com um número significativo variáveis.

Em relação aos processos químicos, a aplicação via analogia com os processos físicos, aborda um processo no qual pode-se identificar o dano de um leito catalítico como sendo a desativação do catalisador. Assim, um possível indicador para este dano é a eficiência do processo reativo operado no reator. Neste caso, como já foi abordado anteriormente, este indicador de dano é fortemente influenciado pelos fatores operacionais pressão, temperatura, vazão, taxa de H_2 , entre outros.

A análise e predição do comportamento da desativação do catalisador é considerada um desafio na área de modelagem do reator catalítico (AZARPOUR *et al.*, 2017), servindo ao intuito de prolongar a vida útil do catalisador, revertendo em termos da economia do processo.

Kallinikos, Bellos e Papayannakos (2008) determinaram a atividade catalítica inicial e final em experimentos de processo HDS em condições industriais. Os autores relatam que a desativação do catalisador é indicada pela redução do consumo de hidrogênio para determinado conteúdo de enxofre na alimentação do reator. Via modelagem, Bellos *et al.* (2005) propuseram avaliações de desativação do catalisador no processo HDS através de modelos híbridos, parte modelagem cinética e parte modelagem de cunho numérico com técnicas de aprendizado.

Recentemente, a busca por modelos híbridos neste sentido, pode ser ressaltada. Sadighi, Mohaddecy e Norouzian (2015) apresentam um modelo híbrido para estimar a atividade de um catalisador Pt-Re/Al₂O₃ comercial em uma unidade de reformulação catalítica (CRU) de nafta pesada industrial. Os neurônios de entrada do sistema híbrido consiste em atividade do catalisador, temperatura de entrada dos reatores de reforma, taxa de fluxo de alimentação de nafta pesada e proporção molar de hidrogênio para hidrocarboneto (H₂/Oil), no entanto, apesar da atividade do catalisador ser um dado de entrada da rede a ser treinada, os autores a calculam com uma lei exponencial, que envolve uma constante de decaimento definida de acordo com o tipo do catalisador e um termo sem dimensão que é denominado alimentação acumulada e representa a quantidade total de alimentação passada através da massa total do catalisador a um tempo de vida específico. Durante a coleta de dados, observou-se que o catalisador foi desativado principalmente por deposição de coque, e, por conseguinte, foi essencial compensar o efeito de desativação aumentando a temperatura de entrada dos reatores em relação aos dias em fluxo.

Azarpour *et al.* (2017) propuseram um modelo genérico para cálculo do termo de desativação cinética via redes neurais artificiais (ANN - Artificial Neural Network) utilizando os dados do processo, e estruturam uma rede neural que tem como entrada as concentrações dos componentes a cada instante em que a amostra do produto foi retirada e a camada de saída consiste nas concentrações dos componentes, na saída do reator nesse mesmo instante. Uma rede neural foi treinada inferindo um termo de atividade que corrige

a taxa de reação, a atividade do catalisador no instante, o fator de eficácia e a densidade aparente do leito de catalisador. Apesar de aplicada em um exemplo de HDT, o autor não considerou a degradação por finos de coque, somente enfatiza a degradação por sinterização.

Destaca-se para aplicação em processos catalíticos o monitoramento e o acompanhamento de dados operacionais ao longo do tempo, tais como conversão, temperatura, pressão e vazão. Revelam-se de importante valia para previsões e para tanto incluem correção com a taxa de desativação.

Focando-se sobre um processo HDS com filtros para finos de coque busca-se avaliar o quanto a operação de filtração pode ser usada como sensor de dano, fornecendo informações dinâmicas relevantes sobre a taxa de contaminantes e seu comportamento, que provocam a desativação de catalisadores. Com este procedimento cogita-se prolongar o tempo de campanha do reator de dessulfurização.

2.3 DESSULFURIZAÇÃO DO PETRÓLEO

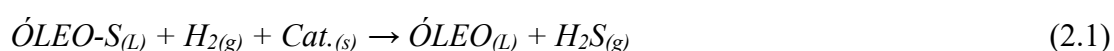
O hidrotratamento (HDT) é o processo responsável pela retirada de contaminantes existentes no petróleo bruto e seus derivados e ocorre através da adição de hidrogênio (H_2) a altas temperaturas e sob pressão. Por esta via se promove a retirada de enxofre (S), nitrogênio (N) e metais (M), e especificamente tais processos são denominados hidrodessulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodesmetalização (HDM), respectivamente.

Os reatores de leito gotejante (TBR, *trickle bed reactor*) são amplamente utilizados para aplicações de hidrotratamento de hidrodessulfurização na indústria de refino do petróleo, além de aplicações em hidrogenação, oxidação e hidro-desidrogenação nas indústrias química, bioquímica e de tratamento de resíduos (AL-DAHMAN *et al.*, 1997). Um reator de leito gotejante típico (10 m de altura) consiste de um arranjo vertical de leitos catalíticos de 3 m de diâmetro, dispostos em cestos de 2 m de altura, usados para acomodar o catalisador.

O equipamento de processamento do HDS opera com a alimentação simultânea de hidrogênio (H_2) e hidrocarbonetos de petróleo contendo enxofre (ÓLEO-S) que fluem em contato através de um leito poroso contendo catalisadores de cobalto, molibdênio e níquel

(ARCE; PAZ-PAREDES, 2009). As reações químicas catalíticas são desencadeadas convertendo o enxofre (S) do óleo em outros produtos, principalmente o gás sulfídrico (H_2S). Segundo Bhran, Shoaib e Umana (2016), outras tecnologias similares podem ser aplicadas para operações de processamentos HDT, e estas se diferenciam de acordo com o tipo de reator utilizado, os quais podem ser dos tipos leito fixo, móvel, leito gotejante ou leito de lama.

No reator, ÓLEO-S (hidrocarbonetos com enxofre) e H_2 migram das correntes fluidas para superfície externa e interna porosa do catalisador e sobre elas são ativados, reagindo entre si. Desta reação são produzidos o óleo sem enxofre (ÓLEO) e o gás sulfídrico (H_2S), que migram, saindo da superfície do catalisador, sendo arrastados como líquido e como gás, respectivamente, para a saída do reator. O gás ocupa a maior parte do leito sob pressão, enquanto o líquido tem seu fluxo alimentado forçadamente, escoando nos interstícios, entre os *pellets* de catalisador. A Equação 2.1 representa a reação química de hidrodessulfurização.



O catalisador que preenche o reator tem forma esférica e possui estrutura porosa interna. Em sua superfície possui pontos ativos denominados sítios ativos que em seu conjunto constituem a atividade do sólido para remover o enxofre do petróleo via interação com o hidrogênio. Um catalisador típico usado em processos HDS, pode ser identificado pela formulação de 15 % em massa de cobalto-molibidênio (CoMo) suportado em gama-alumina ($CoMo/\gamma-Al_2O_3$).

2.3.1 Reator de Leito Gotejante

O reator de leito gotejante é um reator trifásico de leito fixo em que as fases líquida e gasosa fluem de modo descendente concorrente com baixas velocidades de escoamento. A fase gasosa dita contínua escoar e ocupa a maior parcela do volume do sistema, enquanto o líquido escoar nos interstícios entre as partículas de catalisador do leito, molhando parcialmente o sólido.

As propriedades das fases fluidas e as características do leito catalítico se qualificam como relacionadas ao desempenho do reator. Os regimes de escoamento das

fases fluidas que ocorrem na operação do reator de leito gotejante se situam em domínio de variações das vazões do líquido e do gás (SATO *et al.*, 1973). No regime de operação do reator de leito gotejante ocorrem vazões baixas para os fluidos, com o líquido admitido em escoamento laminar e o gás em pouco contato interativo, ambos convergindo para a superfície do catalisador.

Relacionando as velocidades das fases fluidas e suas propriedades físico-químicas se identificam diferentes tipos de regime que ocorrem em reatores trifásicos de leito fixo (CHARPENTIER e FAVIER, 1975). Assim, se situam os três principais regimes incluído os tipos gotejante, pulsante e neblina.

A pressão da fase gasosa no reator de leito gotejante exerce efeito sobre a dinâmica das fases fluidas e interfere sobre o transporte de massa entre elas. Wammes et al. (1990) observaram maior amplitude de valores para as vazões das fases fluidas sob pressões mais elevadas.

Perda de carga no leito de catalisador e consumo de energia no reator estão relacionadas e são função da porosidade do leito, das propriedades das fases e do regime hidrodinâmico de operação. A equação de Ergun (ERGUN, 1952; Equação 2.2) é utilizada considerando as perdas de carga (ΔP) nas fases líquida e gasosa, aplicadas às fases individuais pela seguinte formulação.

$$-\frac{\Delta P}{\Delta Z} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_m)^2 \mu}{(\varepsilon_m)^3 (d_p)^2} U_0 + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_m) \rho_f}{(\varepsilon_m)^3 (d_p)} U_0^2 \quad (2.2)$$

A perda de carga (ΔP) aumenta com o comprimento do leito (Z) e com a diminuição do tamanho da partícula de catalisador (d_p), sendo ainda função da porosidade do elemento filtrante (ε), velocidade (u), viscosidade (μ) e massa específica do fluido (ρ). Mantidas as dimensões do reator e do catalisador, para maiores vazões tem-se maiores perdas de carga. No processamento de hidrocarbonetos (HDT, reformas,...), em razão da ocorrência de impurezas particuladas na alimentação do reator e devido a formação de finos (coque, carbonos,..) no decorrer do processo, obstruções e incrustações se formam no leito, nos poros do catalisador e nos interstícios entre os *pellets*, provocando crescente aumento de perda de carga.

2.3.2 Catalisadores e Atividade no Processamento do Petróleo

Os catalisadores sólidos de processamento do petróleo se enquadram como sistemas mássicos ou suportados, formulados segundo sínteses inorgânicas, no primeiro caso, e por impregnação-ativação de metais e óxidos metálicos em suportes, no segundo caso.

Os sólidos catalíticos são postos em operação nas formas de pó ou granulados como *pellets* em diferentes geometrias (esferas, cilindros, geometria variada,...), de acordo com seus funcionamentos em reatores de leito móvel (fluidizado, transportado,...) ou leito fixo (leitos fixos monofásico ou trifásico).

Os sistemas catalíticos são formulados de modo a catalisar as reações, promovendo a ativação das interações nas suas superfícies, recorrendo para isso a atividade dos sítios distribuídos na parte externa dos *pellets* e nas paredes dos poros no interior do sólido. Durante as operações industriais, particularmente aquelas dos processamentos do petróleo, diferentes efeitos ocorrem que podem provocar perda parcial da atividade dos catalisadores. Efeitos devidos à composição da fase fluida, formação de produtos e efeitos térmicos se caracterizam como os principais modificadores da atividade inicial dos catalisadores.

Nos processos de hidrotratamento, a desativação pode ocorrer pela ocorrência de diferentes efeitos. Devido formações de coques (carbonos, oligômeros de compostos heterocíclicos, e outros) e o aparecimento ou a alimentação de compostos solúveis com forte interação com a superfície do sólido por adsorção, parte dos sítios pode ser ocupada. Estes mesmos agentes ou aqueles particulados vindos com a alimentação no reator podem provocar entupimentos dos poros e/ou incrustações dos interstícios entre os *pellets*. No contexto geral da operação, em razão das elevadas temperaturas praticadas nos processos HDT (400 °C), efeitos térmicos podem promover sinterizações (migração dos sítios cristais metálicos e formação de blocos) da fase metálica ativa do catalisador, significando desativação definitiva do sistema.

2.3.3 Condições Operacionais da Hidrodessulfurização do Petróleo

A funcionalidade do processo HDS tem como foco a remoção do enxofre dos hidrocarbonetos do petróleo líquido via conversão do óleo alimentado (XÓLEO-S). As

conversões de compostos de enxofre do petróleo desejadas variam entre um valor mínimo estipulado como um percentual de remoção viável economicamente, e o valor máximo, próximo de 100%. Medições da concentração do óleo com enxofre na entrada do reator ($C^E_{\text{ÓLEO-S}}$) e concentração do óleo com enxofre na saída do reator ($C^S_{\text{ÓLEO-S}}$) são realizadas para o cálculo da conversão, conforme a Equação 2.3.

$$X_{\text{ÓLEO-S}} = [(C^E_{\text{ÓLEO-S}} - C^S_{\text{ÓLEO-S}}) / C^E_{\text{ÓLEO-S}}] \cdot 100 \quad (2.3)$$

Os valores da conversão variam de acordo com as principais seguintes condições de operação: (1) pressão total do gás de alimentação e pressão parcial de hidrogênio, (2) temperatura de reação, (3) velocidade espacial (vazão/volume do reator), taxa de alimentação, (4) a razão H_2 /óleo e (5) a taxa de reciclagem do gás.

Recentemente, Bhran, Shoaib e Umana (2016) avaliaram a influência de alguns parâmetros de processo sobre a eficiência do reator, mais precisamente, sobre a taxa de conversão dos compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. O estudo toma como base dados reais obtidos em uma planta piloto (ABBAS, 1999). Os autores observaram e avaliaram a influência da pressão (P), temperatura (T) e da velocidade espacial (LHSV – *liquid hourly spacial velocity*) em um reator de HDS sobre a conversão da alimentação ($X_s = f(LHSV, P, T)$). Usaram como metodologia de superfície de resposta (RSM) através de uma análise multivariada.

A metodologia permitiu inferir avaliações em termos da influência das condições operacionais sobre o desempenho da hidrodessulfurização, tomando-se como base dados reais da operação do processo. Buscou-se quantificar as interações entre as condições operacionais, estimando-se valores dos parâmetros e efetuando-se o planejamento e o controle da operação.

2.3.4 Variáveis da Hidrodessulfurização

A pressão total de uma unidade de hidrotratamento é determinada na concepção do reator, com vistas a conversão desejada, e deve estar relacionada à pressão mantida no separador de alta pressão (HPS). Em geral, um reator operado sob altas pressões parciais de hidrogênio, permite a ocorrência dos seguintes efeitos principais (MEHRA; AL-ABDULAL, 2005; GRUIA, 2006):

- Maior duração do ciclo de vida do catalisador;
- Capacidade para processar alimentações com óleos mais pesados;
- Maior eficiência de conversão.

A velocidade espacial no reator LHSV (*liquid hourly spacial velocity*), constando na forma do inverso do tempo de residência no reator, se relaciona de maneira inversamente proporcional a conversão. Menores LHSV conduzem a maiores conversões dos compostos de enxofre. Diferentes autores (KIM; CHOI, 1987) admitem que se faz necessário maiores tempos de contato do óleo e do hidrogênio, permitindo interações efetivas entre as moléculas reagentes sobre os sítios ativos dos catalisadores.

As condições de operação dos reatores de HDS industriais repercutem diretamente sobre a atividade de seus catalisadores. Seus comportamentos são observados segundo taxas de desativação (KALLINIKOS; BELLOS; PAPAYANNAKOS, 2008), incidentes sobre a evolução do processo. Os catalisadores de processos HDS são sensíveis, em termos de vida útil, à presença de substâncias solúveis contaminantes e aos sólidos finos em suspensão presentes nas alimentações de hidrocarbonetos.

Absil (2011) enumera as partículas de sólidos finos que podem ser responsáveis pela contaminação de catalisadores e as agrupa em duas categorias, partículas oriundas da carga de óleo e partículas geradas em equipamentos ou unidades de processo dentro de uma unidade de refino. As partículas oriundas da carga de óleo, se apresentam como coques finos gerados pelo efeito do aquecimento de asfaltenos envolvendo condensação/polimerização de anéis aromáticos ativados termicamente (TANABE; GRAY, 1997). Areia muito fina, partículas de argila e de solo, óxidos de ferro e partículas de sulfureto de ferro, e outros particulados podem ser arrastados com a carga. Adicionalmente, partículas geradas na refinaria podem ser incluídas na carga. Neste grupo se encontram aquelas formadas pela corrosão em equipamentos (derivados sulfetos de ferro, FeS, FeOS, Cr, Mn e Si) (TANABE; GRAY, 1997), coque gerado nas superfícies quentes de aquecedores, fornos e permutadores de calor e finos do próprio catalisador.

Bellos *et al.* (2005) elaboraram um modelo para estimar a taxa de desativação de um catalisador de processos HDT em um reator de HDS, baseados em dados experimentais de uma planta piloto. Os autores avaliaram a atividade do catalisador em relação a qualidade da alimentação segundo o tipo de óleo processado e apresentaram três

correlações para desativação do catalisador ao longo do tempo, cada uma delas correspondendo a um tipo de carga diferente. Foram consideradas, desde uma carga de petróleo mais pesado, contendo mais quantidade de impurezas e compostos de enxofre (S), até uma carga de petróleo mais leve, com teores em menor concentração.

2.3.5 Processo HDS com Operação de Filtração

Efeitos de deposição de contaminantes solúveis por adsorção sobre o catalisador e acumulação de finos no leito podem ser reduzidos por meio de filtros de proteção colocados a montante e adjacentes ao leito de catalisador, promovendo perspectiva para prolongar o tempo de campanha do reator.

Limitações de processamento decorrentes de uma alta concentração de partículas na alimentação de uma unidade de hidrotreatamento podem ser reduzidas através da instalação de um pré-filtro destinado a melhorar a utilização do catalisador e mitigar a má distribuição de fluidos e evitar desligamentos devido à alta perda de carga no leito. Tal providência reduz a taxa de incrustação do catalisador, e incrustações menores nos trocadores de calor da unidade.

Os sólidos particulados de tamanhos micrométricos, tanto quanto os compostos contaminantes solúveis com capacidades de adsorção, devem ser evitados nas correntes de alimentação. Suas presenças nas correntes de petróleo dão acesso aos leitos de catalisador adsorvendo sobre a superfície das partículas e se depositando nos interstícios delas. Assim, para garantir que os catalisadores de dessulfurização operem segundo seus projetos, os filtros de partículas e contaminantes devem ser instalados em linha com o reator, garantindo os rendimentos e reduzindo os custos totais de operação.

O filtro de óleo posicionado na linha de alimentação do reator tem a principal função de reter preventivamente as impurezas do petróleo (particulados, metais, sulfetos metálicos, etc.) para evitar interações com o leito de catalisador do reator (recobrimento dos sítios ativos e interação com eles, bloqueio de poros) e elevação de restrições por incrustações entre os *pellets* do catalisador leito gotejante.

A deposição das impurezas da alimentação sobre o catalisador influencia a atividade deste, repercutindo assim sobre a conversão dos compostos de enxofre ao longo do tempo de operação. Os sítios superficiais do catalisador podem ser desativados de tal

forma, que o desempenho do leito pode atingir baixos níveis de conversão e rendimento, obrigando a parada da unidade.

Os elementos do filtro formam um meio poroso que atua por adsorção de impurezas solúveis no óleo na sua superfície e por retenção intersticial que prende os sólidos finos. Ao longo do tempo, poros internos e superfície podem saturar e os interstícios vão sendo obstruídos. Níveis elevados destes efeitos reduzem drasticamente a funcionalidade do filtro, exigindo manutenção de recuperação. A continuidade da alimentação filtrada requer a imediata troca do filtro.

No reator, a alimentação previamente tratada no filtro garante o funcionamento do catalisador no leito fixo. No entanto, a possibilidade de alimentação com resíduos de impurezas é real mesmo com a incorporação do filtro em linha de alimentação, o que pode a médio e longo tempo de operação, promover desativação do catalisador.

Portanto, a avaliação da operação do processo HDS, no decorrer do tempo de campanha tendo como foco o reator e o seu sistema de pré-tratamento da corrente de óleo de alimentação, considera a funcionalidade temporal dos dois subsistemas (filtro, reator) e sua relação de dependência operacional.

3 METODOLOGIA PROGNÓSTICA BASEADA EM SISTEMA SENSOR

No monitoramento de um sistema/equipamento crítico, manter exclusivamente o foco do SHM pode trazer uma série de consequências indesejáveis à análise prognóstica. Em consequência, podem ocorrer o mascaramento ou o aumento das características indicadoras de dano em razão da simplificação dos fatores de dependência entre elementos em um ambiente complexo.

De forma a evitar estas consequências, a metodologia proposta neste trabalho amplia o foco de monitoramento para um sistema maior que passa a envolver dois sistemas/equipamentos. Neste capítulo, inicialmente, esta metodologia será introduzida através de um contexto de aplicação. Em seguida, um modelo causal das relações entre os referidos sistemas estará definido, quando a abordagem de cálculo de prognóstico e a RUL serão apresentadas, e por fim a metodologia detalhada.

3.1 CENÁRIO DE APLICAÇÃO

A abordagem proposta amplia o foco do monitoramento de condições para além do sistema crítico (*C*), incluindo um sistema secundário, chamado de sistema sensor (*S*) cuja associação ao crítico é dada através de uma relação de mecanismo de dano.

A definição de sistema crítico pode variar entre organizações e de fato depende do processo fabril (Newslow, 2001). O API RP 74 (2007) apresenta como crítico um sistema considerado essencial para prevenir a ocorrência ou mitigar as consequências de um evento não controlado, estabelece-se então que o critério técnico não é o único a suportar a definição de sistemas críticos.

De maneira ampla, o sistema crítico é aquele cujo mau funcionamento pode afetar os seguintes itens: - a segurança, violando padrões ambientais e organizacionais; - a conformidade regulamentar em relação aos níveis de qualidade do produto e, - o custo ou o rendimento operacional do negócio como um todo (ALEXIS; ROUNDS, 2016).

A parada para manutenção de um sistema crítico deve ser realizada com segurança, de forma rápida e bem planejada. Alongar este tempo entre uma parada e outra é especialmente desejável e ações podem ser tomadas para aumentar este tempo.

A identificação ou detecção de dano o mais antecipadamente possível, sem ensaios destrutivos, é desejada através do monitoramento e análise das mudanças de

características quantitativas que representam propriedades dinâmicas. Estas são identificadas como dados de monitoramento de condições ou indicadores de dano.

Outra ação é prever, nos projetos de plantas e instalações industriais, sistemas secundários construídos a fim de proteger o sistema crítico dos agentes que causam o dano, formando uma barreira de contenção. A principal função deste sistema secundário é, portanto, diminuir a entrada ou influência do mecanismo de dano no sistema crítico.

Dessa maneira, a degradação de um sistema secundário S faz com que sua principal função seja prejudicada, e isto influencia diretamente o dano em C pois permite uma maior passagem do mecanismo de dano. Uma relação entre o comportamento de degradação de S com o comportamento de degradação de C , ao longo do tempo, pode ser observada.

Em geral, os sistemas S são reparáveis. Por definição, estes sistemas são aqueles que após perderem suas funções por degradação ou falha, podem ser reconduzidos (reparados) para o estado em que estavam aptos a realizar todas as suas funções anteriores. Essa recondução é obtida após uma ação de manutenção utilizando um procedimento que não seja a sua substituição completa (ASCHER, 2011). Alguns sistemas S também possuem sistemas redundantes e podem ser substituídos completamente por outro de similar função.

O tempo entre paradas de manutenção em S deve ser mais constante do que em C e esta característica apresenta, ao longo do tempo, um comportamento de ciclos de degradação: o sistema inicia o seu funcionamento e vai degradando até que atinge um limite de degradação aceitável. Neste momento, a reparação é operacionalizada e a sua condição de saúde volta ao estágio inicial e um novo ciclo de degradação é desencadeado. Neste trabalho é considerado que a manutenção garante ao sistema uma performance igual ao do início do ciclo de degradação.

3.2 MODELO CAUSAL DE RELAÇÕES DE DANO ENTRE SISTEMAS CRÍTICO E SENSOR

Os estudos de detecção de dano podem ser resumidos em um contexto de reconhecimento de padrões e realizar uma avaliação operacional tem como propósito responder determinadas perguntas (SOHN, *et al.*, 2003): como é definido o dano para o

sistema a ser monitorado? Quais são as condições, tanto operacionais quanto ambientais, sob as quais os sistemas a ser monitorado funcionam?

Para tal avaliação, o uso desta metodologia propõe que sejam identificadas, tanto para S como para C , as variáveis concernentes ao estudo de degradação (dano), o indicador de dano e os fatores indiretos. Assim, estas indicações passam a ter seu diagrama de influências representado conforme o DAG (grafo acíclico direcionado) da (Figura 3.1), em que cada nó representa uma variável de interesse e as setas representam as relações de influência entre duas variáveis sendo a direção da seta, da causa para o efeito.

Os dois sistemas (S , C) são passíveis de degradação por uma variável chamada dano (D), esta variável é oculta e não pode ser monitorada facilmente. No entanto, a instalação e o aumento do dano provocam variações em uma ou mais variáveis que apresentam estes efeitos quando monitoradas. Estes são os indicadores de dano (DI), em que D influencia DI . DI por sua vez pode ser influenciado por outros fatores, em geral fatores manipulados por ações de operação e devem ser identificados, por exemplo temperatura, pressão e/ou vazão de um processo. Por simplificação este método assume somente uma variável como indicador de dano.

Na Figura 3.1 estão representados os dois sistemas S e C e suas variáveis D , DI , IF_i e IF_j , sendo $i = \{1, \dots, n\}$ e $j = \{1, \dots, m\}$. A variável que interliga os dois sistemas é a variável MD (mecanismo de dano), aquela que é proporcional à degradação do sistema sensor, e aumenta o dano do sistema crítico.

Para cada par de variáveis (pai e filho), relações de influência devem ser confirmadas através de método de modo a se verificar correlação.

Em busca de possíveis relações entre os dados de monitoramento, métodos de regressão e estabelecimento de correlações são aplicados. As interações entre variáveis de interesse, envolvendo duas ou mais destas, são consideradas correlacionadas se a mudança de uma variável, denominada variável independente ou explanatória (*predictor*), provoca mudança nas outras, denominadas de variáveis dependentes ou resposta. A observação de duas variáveis quantitativas, pressão e temperatura por exemplo, produz valores observados respectivamente, que, quando registrados em um referencial, gera um diagrama de dispersão de pontos, mostrando a relação entre as citadas

variáveis. A possibilidade de ajuste de uma função que represente os dados, fornece ferramenta para inferência e prognósticos.

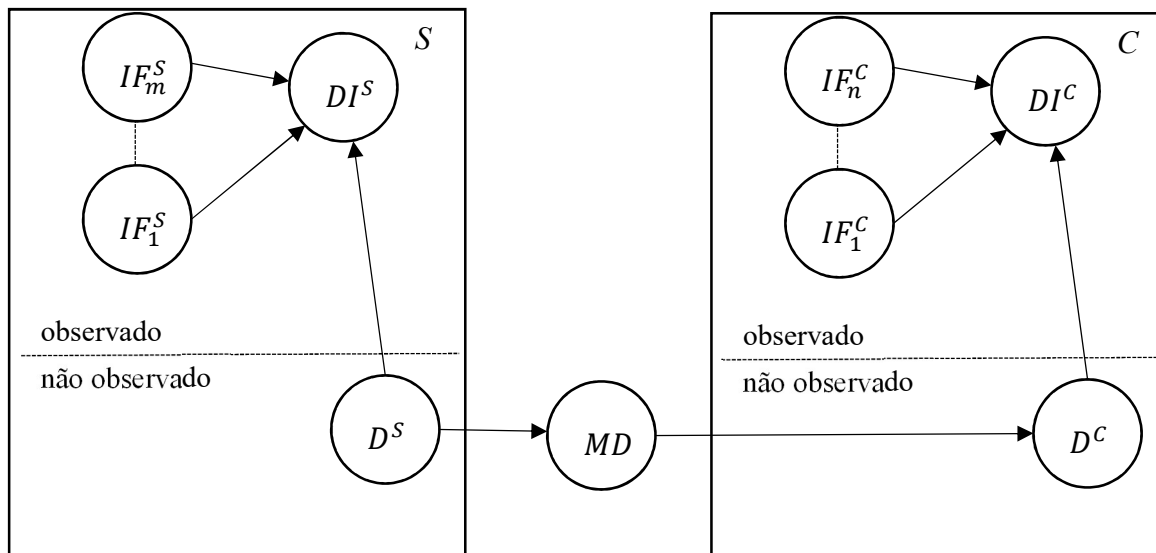


Figura 3.1 – Relações de entidades – sistema crítico *versus* sistema sensor.

Neste trabalho de tese de doutorado, correlações se estabelecem entre o sensor de contribuição de dano e o dano do sistema que ele protege. Considerando os sistemas, filtro da alimentação de óleo e reator de dessulfurização, é necessário obter boas correlações entre os indicadores de dano e o dano, e entre os fatores indiretos e o indicador de dano. De acordo com o explanado na revisão bibliográfica de suporte relativa ao processo de dessulfurização, tem-se estabelecidas as correlações dos elementos do reator de HDS, com indicação das influências do decaimento da atividade do catalisador, das variações da pressão, temperatura e vazão sobre a conversão dos compostos de enxofre.

No sistema filtro, a literatura fornece evidências de uma correlação entre obstrução do filtro (porosidade) e diferencial de pressão. No entanto, as correlações entre diferencial de pressão do filtro e decaimento da atividade do catalisador no reator, assim como, entre variação de vazão e diferencial de pressão no filtro, foram estabelecidas como parte da metodologia adotada.

3.3 ANÁLISE DE DANO ATRAVÉS DE SISTEMA SENSOR

O método de aplicação utilizada no presente trabalho de tese de doutorado recorre à caracterização e utilização de indicadores de danos para aplicação em processos químicos. De modo específico, foi realizado a avaliação do processo catalítico de hidrodesulfurização de correntes de petróleo, posicionando o reator precedido de filtros de contaminantes.

Reconhece-se que o desempenho de um processo físico pode influenciar diretamente outros processos físicos e/ou químicos a posteriori na linha de produção. Assim, este desempenho está fortemente relacionado à saúde dos equipamentos de cada processo. Uma operação unitária considerada não crítica, como filtração, bombeamento ou troca de calor, pode influenciar fortemente o desempenho de uma outra operação do processo a ela relacionada, considerada crítica, tanto em custo de manutenção, quanto em grau de disponibilidade e confiabilidade (JARAMILLO *et al.*, 2017).

Em um cenário, cujo sistema principal, tem sua eficiência influenciada pelo desempenho do sistema que o protege, utiliza-se a análise de dados de monitoramento, segundo uma abordagem dinâmica, para avaliar este desempenho e sua repercussão sobre o sistema principal. A degradação de um sistema principal pode ser estimada pela degradação do sistema protetor, cuja evolução avaliada através de dados de processo é utilizada como sensor. Desta forma, está proposta uma metodologia para estimar o estado de saúde do componente/sistema principal baseado no estado de saúde do componente/sistema sensor que apresenta comportamento cíclico, por ser reparável.

Um ciclo para o sistema sensor inicia-se com ele apresentando um estado não degradado (primeiro estágio). Com a evolução da operação, o componente segue se degradando (segundo estágio) e a partir de certo momento o estado de saúde do sensor alcança valores limítrofes até atingir um valor em que a reparação é recomendada (terceiro estágio). Após a reparação do sensor, inicia-se um novo ciclo.

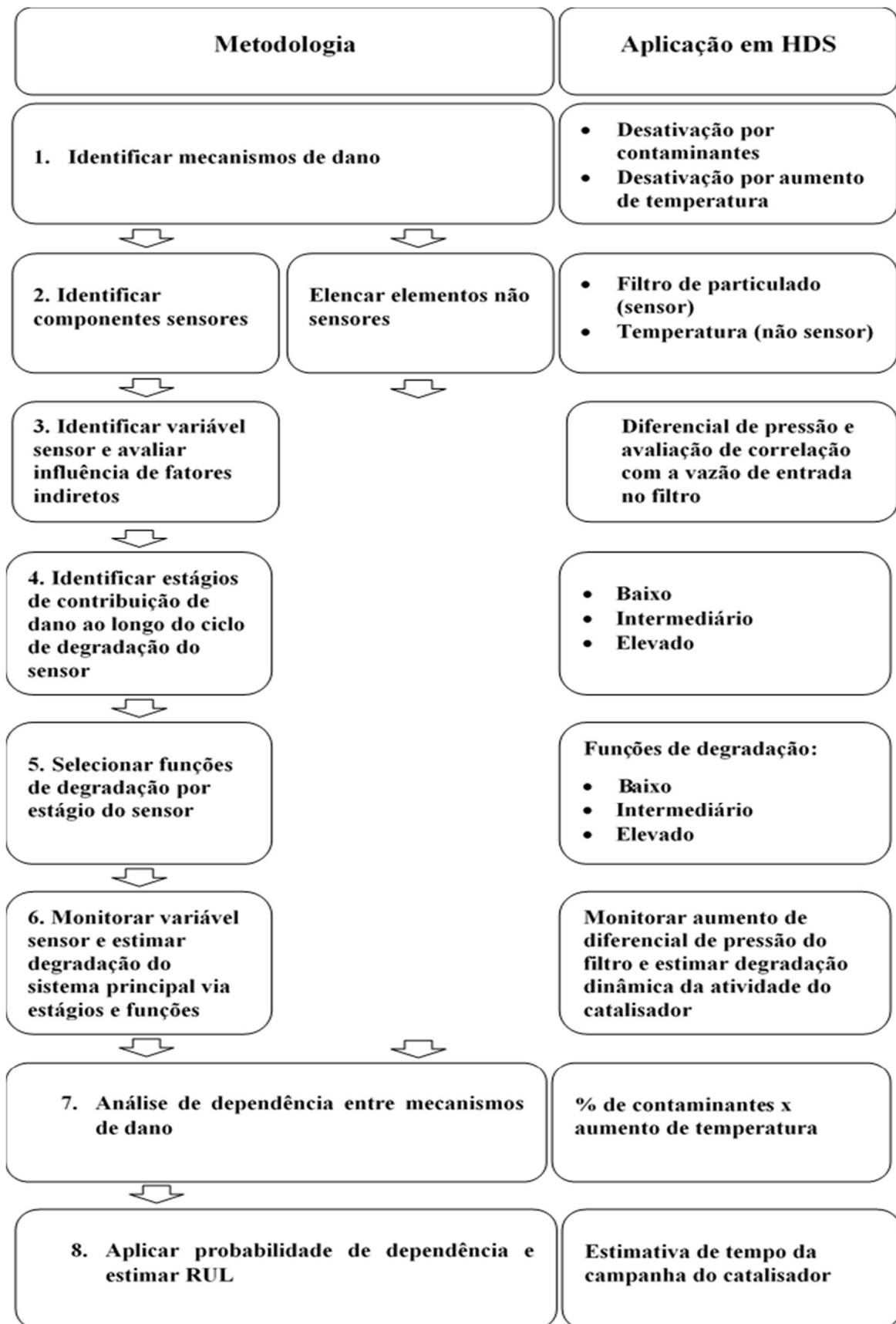


Figura 3.2 - Estrutura da metodologia para estimativa de RUL baseado no componente/sistema sensor.

A identificação em qual estágio o sistema sensor se encontra é realizada pelo monitoramento de uma variável de processo, chamada variável sensor. Visto que a operação ocorre de maneira dinâmica, os ciclos podem permanecer mais ou menos tempo em cada estágio contribuindo de maneira diferente para a degradação do sistema principal. Portanto, é necessário identificar funções de degradação de acordo com a contribuição do mecanismo de dano para cada ciclo.

O acumulado de degradação do sistema principal será a soma de diversas funções de degradação no tempo em que o sensor esteve no estágio indicado. O monitoramento para cálculo deste valor acumulado serve como base para prever o RUL, de acordo com o estudo de dependência de outros mecanismos de dano.

De forma geral, no âmbito dos aspectos citados, foi aplicada a seguinte abordagem metodológica:

- Análise de cenário, com descrição de relações e comportamentos, e estabelecimento de correlações;
- Seleção de dados operacionais pertinentes enquanto indicadores de dano com verificação de suas correlações e dependências, considerando suas evoluções que caracterizam a dinâmica do sistema;
- Desenvolvimento de um modelo de previsão para avaliar o desempenho do sistema principal;
- Aplicação do modelo com dados relatados de um sistema.

De forma particular, considerando a aplicação a um processo químico catalítico e seguindo os aspectos gerais referidos, adotou-se a metodologia descrita pelos seguintes itens:

- Análise do cenário de uma unidade de hidrotratamento do petróleo;
- Avaliação operacional do sistema composto por reator e pré-filtro;
- Descrição de relações e comportamentos via correlações empíricas;
- Seleção de dados operacionais pertinentes enquanto indicadores de dano para o processo HDS em questão, verificando suas correlações e dependências;

- Desenvolvimento de um modelo de previsão para avaliar o desempenho do reator catalítico de processamento HDS do petróleo relacionado à desativação do leito fixo de catalisador;

- Avaliação do modelo com dados relatados de plantas pilotos experimentais de processamento HDS do petróleo.

3.4 DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DOS MÉTODOS

3.4.1 Caracterização do Cenário Processo Químico

As características de um processo químico industrial sob funcionamento em escala elevada requerem a consideração de operação contínua, com alimentação e descarga devendo se alinhar em regime permanente de conversão e rendimento, atendendo produção definida.

Na sequência da metodologia geral, uma análise de cenário consiste na identificação dos equipamentos e operações que compõem o sistema, destacando suas interações durante o processamento contínuo. Na presente abordagem são considerados os aspectos dinâmicos, seguindo-se as evoluções temporais das variáveis.

Nesta direção, procede-se a seleção de dados operacionais com indicação das variáveis envolvidas e relacionadas ao desempenho do sistema, particularmente tem-se vazão, temperatura, pressão, composição das fases de alimentação sob dependência do tempo de operação.

O desenvolvimento de um modelo de previsão deve se caracterizar através de sistematização de dados dos equipamentos e operações dos sistemas auxiliares (sensores) ao reator e segundo uma formulação que estabeleça relações dinâmicas com o desempenho do núcleo do processo representado por este reator.

A aplicação do modelo com dados relatados e através das formulações estabelecidas fornece indicações, através dos sensores, sobre a evolução da operação no reator. Nesta evolução estarão posicionados dados, segundo suas variáveis próprias (vazão, pressão, temperatura, composição de alimentação), e com seus graus de significância (atividade reacional) sobre o desempenho, de acordo com as variáveis a ele pertinentes (conversão, rendimento, produtividade).

3.4.2 Processo Catalítico de Dessulfurização do Petróleo

No presente desenvolvimento procedeu-se a avaliação de um processo de hidrotratamento do tipo *HDS com filtração* envolvendo adsorção de solúveis e retenção de finos, ao longo do tempo de campanha do reator de leito gotejante. Coloca-se foco sobre a influência das condições operacionais envolvidas, com o intuito de modelar um sistema sensor aplicável à perda de desempenho do reator por desativação do catalisador do leito fixo.

A inclusão da operação de filtração na linha de alimentação pode acarretar influências que precisam ser correlacionadas. Por se tratar de uma operação a montante do reator em um processo contínuo, é importante observar o impacto do seu funcionamento no desempenho do reator.

Caso a premissa de que a desativação do catalisador tivesse como fonte exclusiva a contaminação com sólidos finos presentes na carga de óleo e que o filtro fosse capaz de reter 100% dos finos na carga, o tempo de campanha do catalisador seria infinito. No entanto, o funcionamento real do filtro oscila em sua eficiência, devido à obstrução do elemento filtrante e às condições operacionais. Monitorar este elemento e associá-los à desativação do catalisador pode trazer informação importante para realizar previsões, tais como iniciativas de manutenção e prolongamento de tempo de campanha.

Na hidrodessulfurização do petróleo (Figura 3.3) o filtro de óleo posicionado na linha de alimentação do reator tem a principal função de reter preventivamente as impurezas do petróleo (particulados, contaminantes solúveis, metais, sulfetos metálicos, ...etc.), de modo a evitar interações com o leito do reator (recobrimento dos sítios ativos e interação com eles, bloqueio de poros, obstrução do leito poroso) e elevação de restrições por incrustações entre os *pellets* do catalisador. Neste cenário, é possível identificar dois sistemas envolvidos, o sistema principal, composto pelo reator de HDS e o sistema de proteção, a operação unitária de filtração. Para ambos é necessário elencar os aspectos concernentes ao estudo de degradação, são eles: indicadores de dano e fatores que influenciam o indicador de dano selecionado, mas não diretamente ligados ao dano. Neste trabalho estes últimos serão chamados de fatores indiretos.

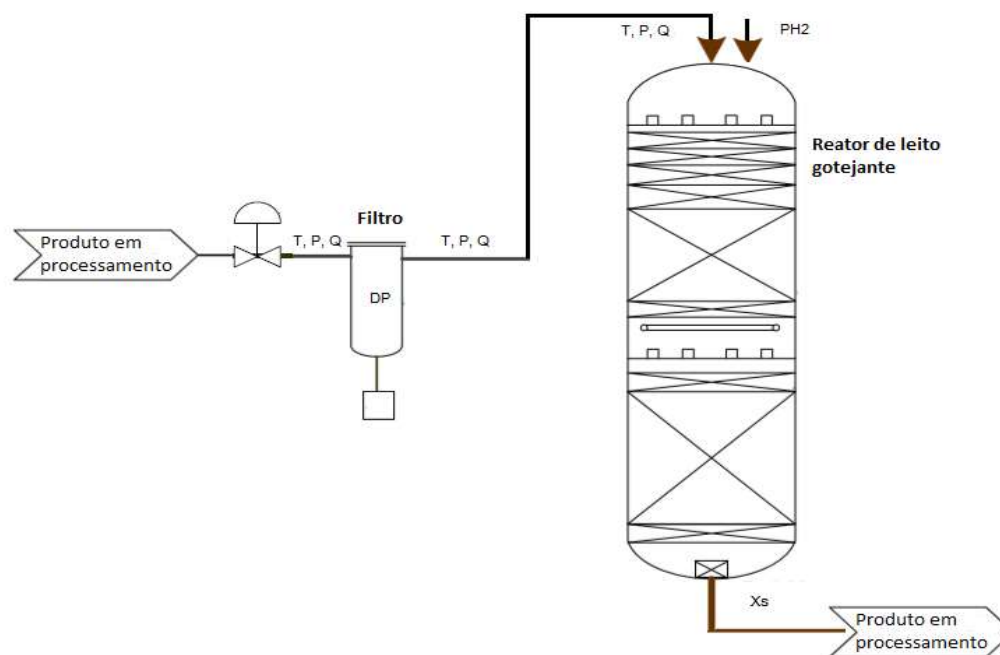


Figura 3.3 - Esquema da unidade do processo HDS com filtro de partículas a montante do reator.
Fonte: o autor.

Para o reator, foi identificado que a degradação do catalisador (desativação) tem influência direta sobre a conversão de compostos de enxofre (X_s), tornando-a menor. Assim, o monitoramento da conversão do enxofre, fornecendo dados evolutivos, pode ser considerado como um indicador direto de dano. No entanto, outros fatores também tornam a conversão menor e não estão diretamente relacionados ao dano; são os fatores indiretos (variáveis operacionais independentes), a saber: pressão (P_R) e temperatura (T_R) no reator, vazão de alimentação (Q_R) e vazão de H_2 , como também a relação H_2/HC . Todos estes dados de processo podem ser monitorados; a exceção ocorre para a desativação do catalisador (A_c), admitido como um dado oculto.

Para o filtro, a degradação operacional por obstrução com finos particulados influencia diretamente o diferencial de pressão (ΔP_F) entre a entrada e saída da alimentação do óleo, aumentando-o. Neste caso, o ΔP_F é um indicador de dano do filtro. O fator indireto, que influencia o indicador de dano ΔP_F , se configura como a vazão da carga (Q_F) de entrada do filtro. Tanto o ΔP_F quanto Q_F são dados monitorados, enquanto a obstrução do filtro (Obs) é admitido como um dado oculto.

O elo de ligação entre os dois sistemas (filtro, reator), considerando a degradação do funcionamento do reator, é a composição do óleo, em termos do percentual de contaminantes. No caso do filtro, os finos de coque (% Ct) aumentam na corrente de alimentação à medida que o filtro vai se degradando por obstrução. Assim, a crescente composição de contaminantes na alimentação passa a ser o fator que causa a desativação do catalisador, se for considerada apenas degradação por contaminação de finos externos ao catalisador. A Figura 3.4 mostra um esquema das relações citadas.

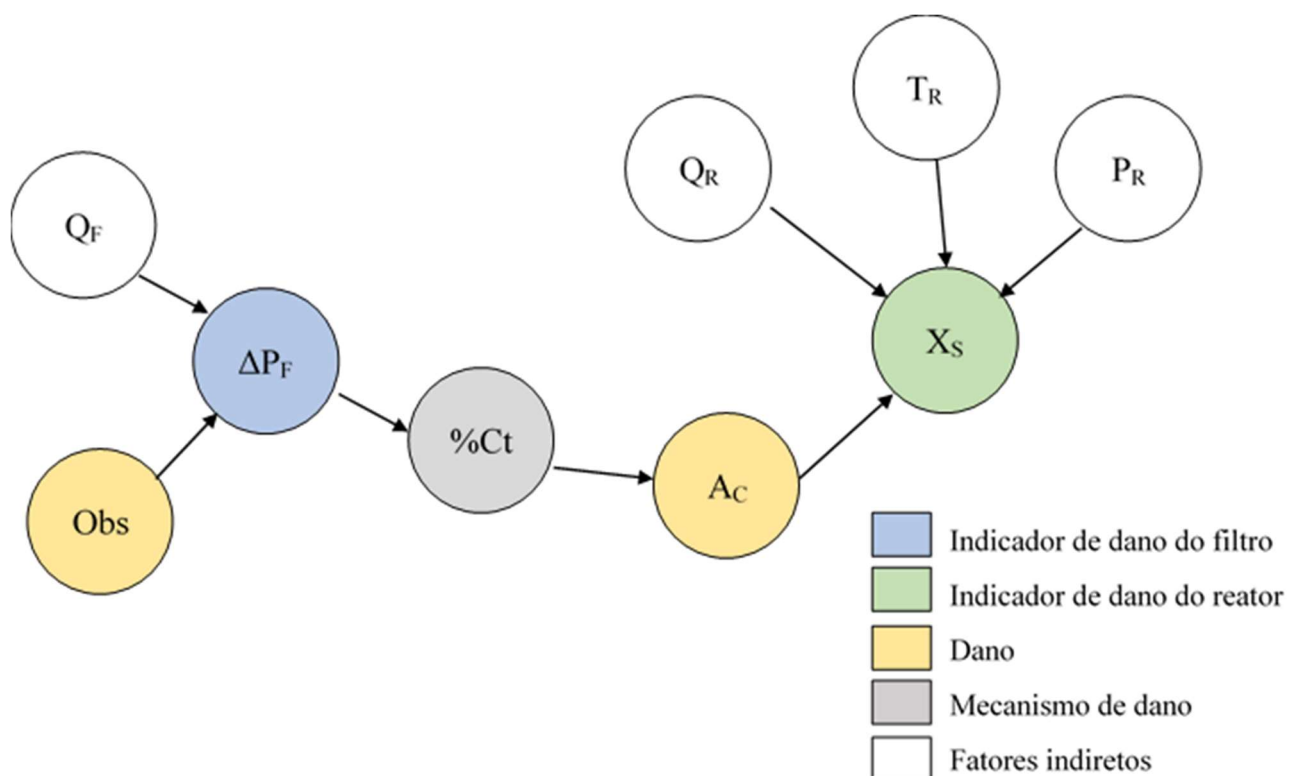


Figura 3.4- Relações de influência entre o sistema principal e o sistema sensor.

3.4.3 Características do Sistema Dinâmico Filtro-Reator

Procede-se a avaliação do cenário filtro-reator, sob o aspecto dinâmico, considerando o instante zero, aquele em que se insere a operação de filtração a montante do reator. As características do sistema são consideradas sob os aspectos a seguir descritos.

(a) Vazão do petróleo na alimentação do reator de leito gotejante.

No decorrer da operação, a vazão do óleo e do gás devem ser mantidas na alimentação do reator, nas condições da relação gás/líquido, garantindo a manutenção da produção de

óleo sem enxofre na saída do sistema. Para tanto, a passagem do óleo no filtro deve garantir que a vazão deste líquido seja mantida a mesma, alimentando o reator. O fluido bruto com compostos de enxofre (ÓLEO-S), com a corrente à temperatura constante, deve conservar sua vazão (m^3/h), sendo bombeado sob elevada pressão, e tendo-se garantia de sua passagem pelo filtro e pelo leito poroso do reator de leito gotejante mantido sob pressão do gás.

No instante zero, quando a operação de filtração é inserida, se estabelece uma relação entre a vazão de entrada do reator ($LHSV_R$) e vazão de saída do filtro ($LHSV_{out-F}$), enquanto mantidas a temperatura e pressão na entrada do reator.

$$LHSV_R \approx LHSV_{out-F}, \text{ considerando } P_r, T_r = \text{CTE}$$

Efeitos de adsorção sobre os sítios catalíticos e incrustações por acúmulo de finos, influenciadores da desativação do catalisador no leito do reator, também estão condicionados ao funcionamento da operação de filtração na linha de alimentação.

(b) Perda de carga no filtro da alimentação.

Na operação que se refere ao filtro, se procede o monitoramento da perda de carga entre suas entrada e saída (ΔP_F), a qual deve evoluir crescendo, em razão da retenção das impurezas. Assumindo-se esta evolução, a vazão do óleo pós-filtro deve ser mantida para garantir a alimentação do reator. Admite-se que em faixas superiores de perda de carga do filtro, parte das impurezas não sejam retidas, passando para o reator com a alimentação do óleo.

(c) Conversão do óleo com enxofre no reator.

A repercussão advinda dos efeitos citados nos itens (a) e (b) ocorre sobre a eficiência de processamento da dessulfurização no reator. A redução da atividade do leito catalítico pode ser quantificada pelas evoluções decrescentes da conversão do óleo com enxofre em óleo sem enxofre ($X_{\text{ÓLEO-S}} = f(t)$) e do rendimento do óleo sem enxofre ($R_{\text{ÓLEO}} = f(t)$). De modo físico operacional as incrustações intersticiais promovem elevação crescente da perda de carga no reator ($\Delta P_R = f(t)$) desde a entrada do leito até à saída deste.

(d) Operação do filtro.

Durante a operação referente ao filtro, podem ser destacadas as seguintes situações:

- Na passagem pelo filtro o escoamento deve vencer uma crescente perda de carga, de modo a garantir a vazão de alimentação do reator;
- Em faixas superiores de perda de carga no filtro é possível que se tenha redução temporária da vazão de saída do filtro o que faz diminuir a vazão de alimentação do reator;
- Nestas faixas superiores de perda de carga no filtro, quando este já não retém de forma eficiente as impurezas, o catalisador do leito do reator as recebe em quantidades maiores, estando sujeito a desativações, que ao mesmo tempo se iniciam e se propagam como incrustações no leito catalítico.

(e) Operação do reator

Ao mesmo tempo, durante a operação no reator, são identificadas:

- Flutuações com elevação da conversão do óleo e redução dos níveis de enxofre no óleo de saída do reator, mas com mais baixas produções em razão de possíveis diminuições da vazão de alimentação provocadas pelas altas perdas de carga no filtro;
- Decrescimento da conversão do óleo alimentado e do rendimento em óleo sem enxofre, devido à desativação crescente do catalisador, por efeito de entrada de impurezas não retidas pelo filtro em período final de utilização;
- Elevação crescente de perda de carga no leito catalítico do reator por causa de incrustações nos interstícios entre os *pellets* provocadas pela chegada de particulados não retidos no filtro em período final de utilização.

(f) Quantificação das variáveis operacionais do processo com filtração.

Os dados operacionais do processo HDS do petróleo monitorados no filtro são a vazão da fase líquida petróleo (Q), a temperatura (T) e a pressão (P) na entrada e saída do filtro. Os dados de pressão permitem a quantificação do diferencial de pressão (ΔP_F) ou perda de carga no leito do filtro.

A perda de carga do filtro varia em função do tempo, considerando a variação da porosidade (ε) do elemento filtrante, devido a retenções de contaminantes, segundo a qualidade de carga do óleo. Deste modo, escreve-se:

$$\Delta P = f(Q, \varepsilon), \text{ sendo } \varepsilon = f(t) \quad (3.1)$$

A perda de carga (ΔP) pode ser fornecida pela correlação de Ergun (1952) (Equação 2.2) que incorpora os efeitos viscosos, de estrutura do leito poroso e devidos perdas de energia sofrida pelo fluido.

A viscosidade (μ) e a massa específica (ρ) do petróleo, e o diâmetro de partícula (d_p) dos constituintes do leito do filtro são fornecidos pelas características do sistema de operação do processo HDS, enquanto a velocidade intersticial do fluido no filtro (u_0) pode ser calculada através da relação $LHSV = u_0/Z_F$, sendo o comprimento do filtro (Z_F) definido como um percentual do comprimento do reator.

A construção do cenário dinâmico sob avaliação foi realizada caracterizando a referida variação da porosidade em faixas de valores, sob um domínio fracionário, considerando que há crescimento da obstrução do filtro com o tempo, e em consequência a porosidade evolui em diminuição.

Na Figura 3.5 está apresentada a dinâmica acima indicada em três instantes distintos. No instante zero, a operação de filtração é iniciada. Na sequência, ao longo do tempo, devido ao início da obstrução do filtro corre o decrescimento da porosidade, em consequência a perda de carga evolui aumentando, até o alcance de um limite superior, caracterizado como um valor que compromete o equipamento. Neste instante, denominado t_1 , uma diminuição da vazão de entrada no filtro, ocasiona a diminuição da perda de carga, no entanto a porosidade continua decrescendo, até que o limite seja novamente alcançado.

No próximo instante, denominado t_2 , mais uma redução na vazão é operacionalizada e um terceiro ciclo é alcançado, até que o limite de vazão mínima também seja alcançado. No momento, t_3 , a limpeza do filtro é operacionalizada. Assim, a sua condição de porosidade volta ao estado próximo do instante zero.

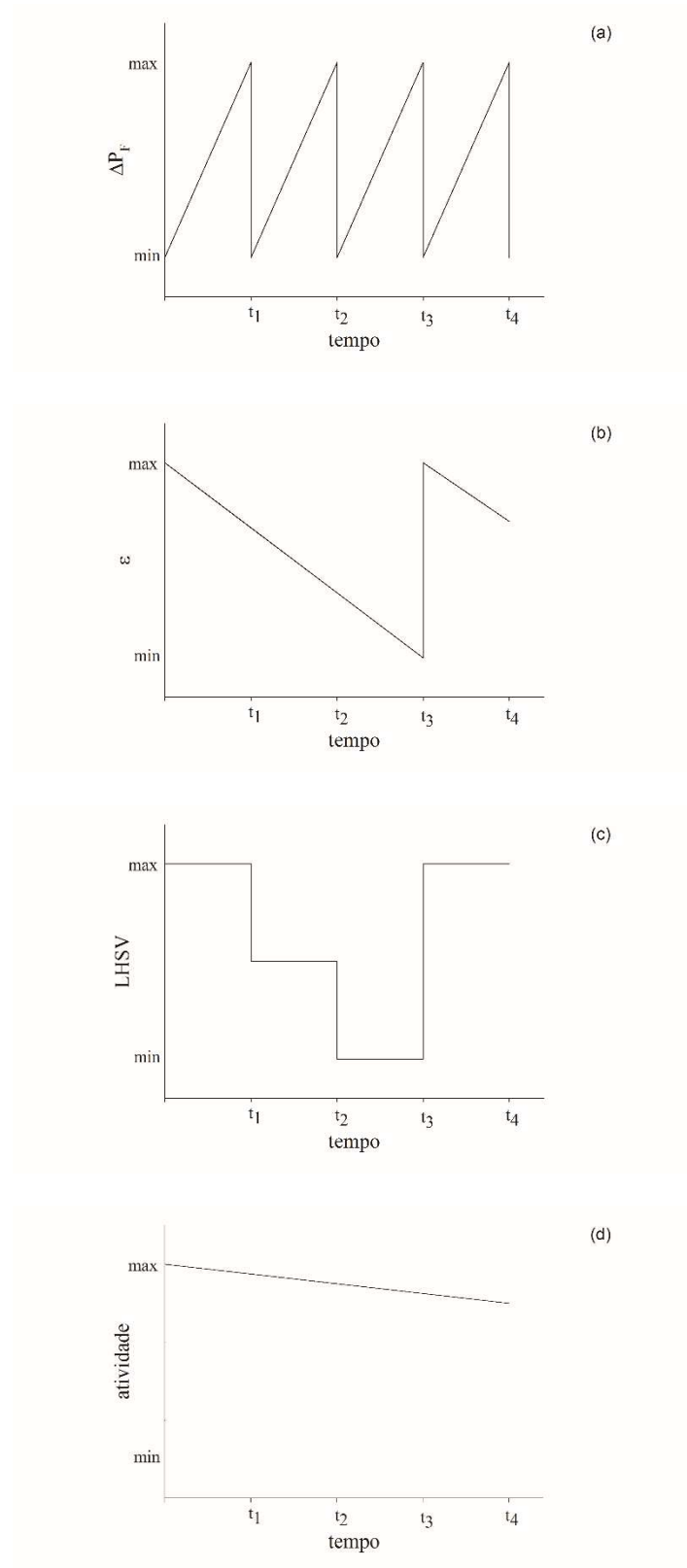


Figura 3.5 - Comportamento dinâmico do sistema de filtração e interação com o processo catalítico. (a) Perda de carga no filtro, (b) porosidade do filtro, (c) velocidade do fluido líquido no filtro e (d) atividade no leito do reator.

3.4.4 Tratamento dos Dados e Estabelecimento de Correlações

Em busca de possíveis relações entre os dados de monitoramento, métodos de regressão e estabelecimento de correlações foram aplicados. Para ambos os sistemas, filtro e reator, é necessário obter boas correlações entre os indicadores de dano e o dano, entre os fatores indiretos e o indicador de dano e, neste trabalho, entre o sensor de contribuição de dano e o dano do sistema que ele protege. De acordo com o explanado na revisão bibliográfica, não foi necessário avaliar as correlações dos elementos do reator, pois a influência de: o decaimento da atividade, a variação de pressão, temperatura e vazão sobre a conversão de enxofre, é confirmada na literatura.

No sistema filtro, a literatura fornece evidências de uma correlação clara entre obstrução do filtro e diferencial de pressão, no entanto, as correlações entre diferencial de pressão do filtro e decaimento da atividade do reator, assim como, variação de vazão e diferencial de pressão, não foram encontrados sendo realizados como parte da metodologia.

As interações entre variáveis de interesse, envolvendo duas ou mais destas, são consideradas correlacionadas se a mudança de uma variável, denominada variável independente ou explanatória (*predictor*), provoca mudança nas outras, denominadas de variáveis dependentes ou resposta. A observação de duas variáveis quantitativas, pressão e temperatura por exemplo, produz valores observados respectivamente, que, quando registrados em um referencial, gera um diagrama de dispersão de pontos, mostrando a relação entre as citadas variáveis. A possibilidade de ajuste de uma função que represente os dados, fornece ferramenta para inferência e prognósticos.

3.4.4.1 Coeficiente de Correlação de Pearson

A fim de verificar a intensidade dos ajustes dos dados versus função, os coeficientes de correlação são amplamente usados e o mais comum é o coeficiente de Correlação Linear (r), conhecido também como Coeficiente de Pearson. Calcula-se o coeficiente de Pearson (r) pela Equação 3.2.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (3.2)$$

Este indicador mede o grau de relacionamento linear entre duas variáveis em uma amostra n quando existe uma relação linear entre as variáveis evidenciada pelo gráfico de dispersão. Sendo x_i a variável denominada independente, y_i a variável denominada dependente e $\bar{x}$ e $\bar{y}$ o valor médio do somatório de cada variável na amostra. O coeficiente r mede não somente a intensidade, mas também a direção da relação linear, se inversamente ou diretamente proporcional.

O valor de r pode variar entre -1 e 1 e quanto mais próximo de -1 , maior é a correlação negativa, quanto mais próximo de 1 , maior é a correlação positiva e quanto mais próximo de 0 , menor é a correlação linear.

A regressão requer o ajuste que gera menos discrepância entre os pontos da reta de regressão e os pontos dos dados de observação. Há métodos que calculam erros mínimos para ajuste de função, como por exemplo, o método dos mínimos quadrados. Este modelo de regressão pode ser representado pela Equação 3.3.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i \quad (3.3)$$

Neste método o valor previsto Y_i é a soma de parâmetros de ajuste β_0 e β_1 , sendo este último multiplicado pela ocorrência do valor x_i e somado ainda a um erro ε_i .

3.4.4.2 Coeficiente de Correlação de Postos de Spearman

Considerando que os pontos de dispersão não representem uma reta mas possam ser ajustados por outro tipo de função, tal como uma exponencial, log normal, parabólica ou outro tipo de função, o coeficiente de Pearson não é adequado pois não mede intensidade de relacionamentos não-lineares, desta maneira, o coeficiente de Spearman pode ser uma opção. O coeficiente de Spearman mede a correlação entre variáveis, classificando-as pela ordem das observações. Não exige, portanto, que as variáveis sejam quantitativas e por ser uma técnica não paramétrica, requer menos pressupostos para as funções.

O coeficiente, denominado ρ , requer que as observações sejam classificadas do menor para o maior valor, chamados postos. A diferença entre o valor da observação e sua classificação em cada posto é denominado d e n é o número de observações. O cálculo de ρ é efetuado conforme a Equação 3.4.

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{(n^3 - n)} \quad (3.4)$$

O coeficiente de Pearson varia entre -1 e 1, e da mesma forma, os valores mais próximos dos extremos indicam melhor correlação e os valores próximos a 0, indicam que não há boa correlação.

3.4.5 Decaimento de Atividade por Estágio de Diferencial de Pressão

O objetivo de inserir um processo de filtração na corrente de alimentação do reator em um sistema de HDS é aumentar o tempo de campanha do catalisador protegendo-o em relação à contaminação por substâncias solubilizadas e por finos particulados, advindos da carga do petróleo de alimentação. Em um sistema sem filtração, o tempo de campanha deve ser menor do que o tempo de campanha de um sistema com filtração, em decorrência do decaimento da atividade do catalisador relacionada à quantidade de contaminantes que entra no leito do reator.

Em uma unidade que opera sem o sistema de filtração, óleos mais pesados tendem a reduzir mais a atividade do catalisador. Estudos que estimam o decaimento da atividade do catalisador no leito do reator de acordo com o tipo de carga de alimentação têm sido conduzidos em planta piloto (KALLINIKOS; BELLOS; PAPAYANNAKOS, 2008). Foram inferidas funções de decaimento da atividade do catalisador para cada diferente tipo de petróleo alimentado.

A utilização do processo de filtração como sensor parte do princípio que o desempenho do filtro ao longo do tempo varia em ciclos, pois, com o filtro em sua melhor forma, a retenção de finos é máxima, mas, à medida que o leito filtrante vai sendo obstruído, uma menor quantidade de contaminante é retida e uma parte crescente deles segue para o leito de catalisador no reator juntamente com a carga de alimentação. Na sua pior condição de filtração, a retenção no leito filtrante é mínima, atingindo-se um teor máximo de contaminantes na alimentação do reator catalítico. Nesta condição, é acionada uma operação de limpeza dos filtros, trazendo o processo para a condição inicial de um novo ciclo de filtração.

Tomando o diferencial de pressão (ΔP_F) no filtro como indicador de obstrução do leito filtrante, ao se monitorar ΔP_F é possível definir estágios de degradação do leito filtrante, e por conseguinte quantificar faixas de teores de contaminantes não retidos. Desta maneira, de acordo com cada estágio do ciclo em que se posiciona um ΔP_F , diferentes funções de decaimento de atividade do catalisador podem ser aplicadas, e incluídas na evolução temporal do processo.

No domínio do processo, foram considerados três estágios de degradação do leito filtrante, um na faixa inicial do ciclo, outro em uma faixa intermediária e na faixa final do ciclo de aumento do diferencial de pressão. Para cada um dos estágios, uma função de decaimento de atividade apropriada foi aplicada e, ao final de um período de tempo foi possível, com maior precisão, estimar o percentual de decaimento da atividade do catalisador.

As funções de decaimento de atividade utilizadas foram obtidas através de experimentos em planta piloto (KALLINIKOS; BELLOS; PAPAYANNAKOS, 2008), e a cada campanha estas estimativas puderam ser melhoradas com base nos dados de monitoramento. O uso das funções de atividade temporal do catalisador necessita do conhecimento do nível de contaminantes a que foi submetido o processo, seguindo a mesma gradação dos estágios dos ciclos, neste caso, inicial, intermediário e final.

3.4.6 Estimativa de Vida Útil Remanescente

A estimativa de vida útil remanescente (RUL) de um componente/ sistema refere-se ao tempo que um componente/ sistema pode funcionar antes que uma falha ocorra. O prognóstico prevê as futuras condições de saúde, com base nas informações adquiridas da condição atual do sistema e de dados históricos, e verifica a evolução do defeito no tempo e o quanto deste tempo ainda resta para a operação necessitar de manutenção. Um sistema de prognóstico bem desenvolvido pode estimar o tempo em que o componente danificado pode sobreviver em condições normais de operação.

O RUL é estimado com base em uma probabilidade aceitável do dano atingir um valor considerado limite. Portanto, um limiar de alerta deve ser estabelecido e, a cada instante pode ser verificado, a partir de inferências sobre informações passadas, o decaimento de atividade do catalisador atual e verificar quanto tempo falta para que ele atinja o limiar de alerta especificado.

O limiar de alerta para o decaimento da atividade pode não ter representatividade se dissociado das condições operacionais, pois a conversão de contaminantes é o indicador de dano e é este o fator que definirá se o processo já não é mais eficiente e que decisões de reparação ou troca do leito catalisador devem ser tomadas.

A estimativa de RUL para o decaimento da atividade do catalisador envolve uma estimativa de valores de condições operacionais mantidas em maior tempo, em estágios anteriores ao da tomada de prognóstico. No entanto, o RUL para outros valores de condições operacionais pode também ser observado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PLANTA EXPERIMENTAL DO PROCESSAMENTO HDS

O método proposto foi aplicado para o processo de HDS, recorrendo aos dados experimentais obtido por Jarullah, Mujtaba e Wood (2011a). Neste caso, os autores operaram um reator de leito gotejante (*trickle bed reactor*, TBR) processando petróleo bruto. A avaliação das operações forneceu os percentuais de conversões de enxofre (compostos de enxofre), operando-se com diferentes valores de pressão, temperatura e vazão no reator. O reator, em seu comprimento, foi dividido em três secções, sendo a primeira de 20 cm, empacotada com partículas inertes, a segunda, constituindo o leito de catalisador de 27,8 cm e a terceira com 17,2 cm, empacotada com inertes.

A primeira seção do reator aquece a mistura hidrogênio e hidrocarboneto até a temperatura requerida, para assegurar uma distribuição homogênea do fluxo de gás e líquido. A segunda seção contém uma camada de 60,3 g de catalisador e a parte inferior contém partículas inertes para assegurar a descarga dos produtos.

O petróleo usado como matéria-prima é um petróleo grau API de 33,84 e sua densidade específica a 15,6 °C, vale 0,8558. A viscosidade a 37, 8 °C, vale 5,7 cSt,, identificando o ponto de fluidez -36 °C. O teor de enxofre em percentual mássico é de 2,0 w%. Os limites inferiores e superiores para as variáveis operacionais do processo estão relacionados na Tabela 4.1 - .

Tabela 4.1 - Limites inferiores e superiores das variáveis operacionais do processo.

Variáveis	Limite inferior	Limite superior	Unidade
Temperatura	335	400	° C
Pressão de hidrogênio no reator	4	10	MPa
LHSV (velocidade espacial horária do líquido)	0,5	1,5	h ⁻¹

A razão hidrogênio óleo (H₂/Óleo) foi mantida constante com 250 L/L (JARULLAH; MUJTABA; WOOD, 2011a, 2011b, 2012). O catalisador utilizado foi um catalisador comercial de cobalto-molibdênio sobre alumina (Co-Mo/ γ -Al₂O₃) extrudado com uma forma cilíndrica de diâmetro equivalente a 1,8 mm. O catalisador tinha com

característica uma área superficial de $180 \text{ m}^2/\text{g}$, o volume de poros de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, uma densidade aparente de $0,67 \text{ g/cm}^3$ e um comprimento médio das partículas a 4 mm .

Um diagrama esquemático da planta piloto de hidrotratamento está ilustrado no fluxograma da Figura 4.1.

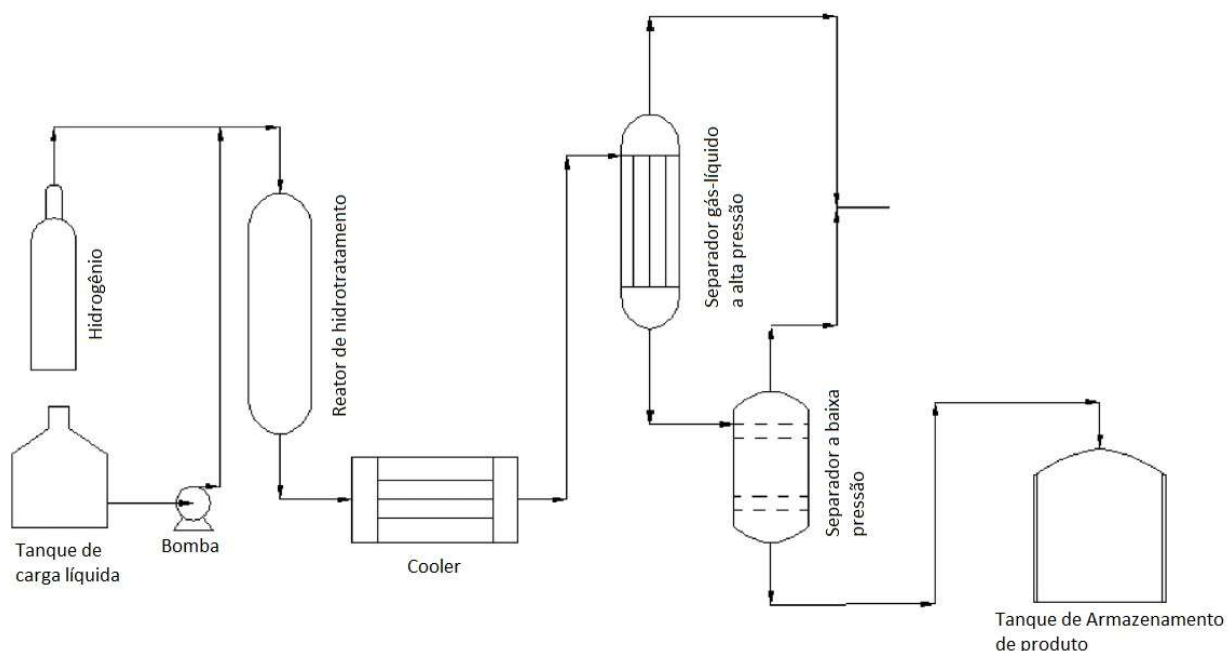


Figura 4.1 - Diagrama esquemático do fluxograma do processo HDS

Fonte: Bhran, Shoaib e Umana (2016)

A operação ocorre com a alimentação das correntes de petróleo líquido pré-aquecido e hidrogênio. O bombeamento do óleo ocorre sob pressão de modo a permitir o acesso ao leito de catalisador do reator submetido à pressão do gás. No reator o gás ocupa a maior parte do volume de vazios (poroso), enquanto o líquido escoar pelos interstícios entre as partículas do catalisador. Na descarga do reator, as correntes contendo os produtos e reagentes não convertidos são separadas a alta pressão (líquido) e a baixa pressão (gás).

Os resultados obtidos da avaliação operacional da planta estão listados na Tabela 4.2 em termos das variáveis de operação e a conversão do óleo com enxofre. Foram utilizadas três velocidades espaciais do petróleo ($0,5$; $1,0$; $1,5 \text{ h}^{-1}$, três pressões (4 ; 7 ; 10 MPa) e três temperaturas (335 ; 370 ; $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Tabela 4.2 –Dados experimentais da operação do processo HDS do petróleo. Reator de leito gotejante com catalisador Co-Mo/ γ -Al₂O₃. Petróleo API 33,84. H₂/Óleo: 250 L/L.

Condições operacionais			Conversão de Enxofre
			(Abbas, 1999)
LHSV(h ⁻¹)	P (MPa)	T (°C)	Xs (%)
0,5	4	335	66,5
1	4	335	44,5
1,5	4	335	32
0,5	4	370	78,5
1	4	370	56
1,5	4	370	42,5
0,5	4	400	88,5
1	4	400	68
1,5	4	400	53,5
0,5	7	335	74
1	7	335	49,5
1,5	7	335	37
0,5	7	370	86
1	7	370	64,5
1,5	7	370	49,95
0,5	7	400	93,25
1	7	400	75
1,5	7	400	61,95
0,5	10	335	78,5
1	10	335	55
1,5	10	335	40
0,5	10	370	90,2
1	10	370	70,15
1,5	10	370	55,1
0,5	10	400	95,9
1	10	400	81,2
1,5	10	400	68

4.2 OPERAÇÃO DA HIDRODESSUFURIZAÇÃO COM SISTEMA DE FILTRAÇÃO

Com vistas à avaliação do sistema cujo núcleo se concentra no reator de leito gotejante com seu leito de catalisador, aplicou-se a metodologia descrita, introduzindo-se no sistema de dessulfurização do petróleo com hidrogênio uma operação de filtração, a montante do reator de HDS da planta piloto (Figura 4.1).

Foi cumprido o intuito de se avaliar o impacto da operação de filtração sobre a desativação do catalisador contido no leito do reator e, ao se considerar a monitoração desta operação unitária, foram fornecidos dados relevantes servindo a tomada de decisão acerca de operações que possam maximizar o tempo de campanha do leito catalítico.

A avaliação do funcionamento da operação de filtração necessariamente passa por uma abordagem dinâmica e, portanto, um instante zero é postulado e as seguintes premissas são assumidas:

- A operação de filtração inicia-se neste instante zero;
- a porosidade inicial dos filtros foi assumida com o valor inicial de 0,9;
- os filtros são retrolaváveis, não acionados automaticamente;
- o petróleo de grau API indicado na planta piloto foi utilizado no processamento;
- o processo foi operado a 12 meses do seu tempo de campanha.

As avaliações são tomadas a partir do instante zero, crescentes no tempo, e o comportamento cíclico das seguintes variáveis de processo do filtro: vazão (Q) e diferencial de pressão (ΔP). Este último foi proposto como indicador de dano para o filtro.

Em conjunção com o comportamento cíclico do filtro a montante do reator foi utilizada a função atividade de um catalisador típico, assim posta: $a = f(t)$ (KALLINIKOS; BELLOS; PAPAYANNAKOS, 2008).

4.2.1 Número de Filtros

O sistema de filtração da fase líquida consiste de dois filtros operando a montante da alimentação, postos em paralelo com relação a vazão da fase líquida (óleo-S) processada. Assim, a razão entre o diâmetro do filtro e o diâmetro da partícula do leito deste filtro deve estar entre 10 e 20, tendo-se usado 20 no presente desenvolvimento. Este

número foi definido considerando a prática recomendada que garante escoamento uniforme em toda seção do leito.

Tomou-se a altura do leito do filtro como um percentual do comprimento do leito de catalisador no reator. Dadas as dimensões do reator foi estipulado que o comprimento do filtro pode assumir o valor de 10 cm. Na Figura 4.2 estão indicadas as dimensões do reator e do filtro.

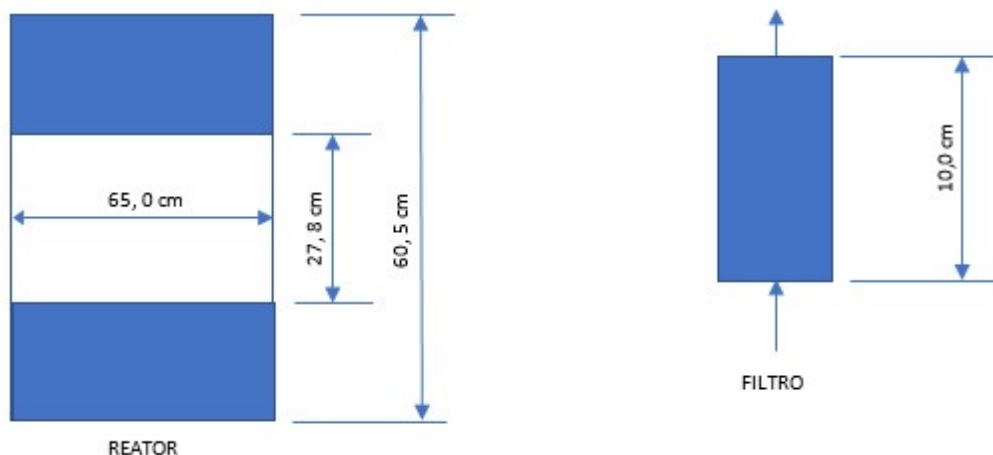


Figura 4.2 - Dimensões do reator de dessulfurização e do filtro da alimentação.

Usando a relação $d_R/d_F = 20$ para obter o diâmetro do filtro e considerando-o circular, sua área foi calculada, obtendo-se o valor de $1,02 \times 10^{-3} \text{ m}^2$.

A carga de óleo e o hidrogênio misturados passam através do reator num modo de fluxo concorrente e considerando que a área do reator está preenchida pelo gás (H_2) e pelo líquido (ÓLEO- $\text{S}_{(L)}$), usando-se a relação líquido gás, calcula-se a fração ocupada pelo líquido (h_L) e a fração ocupada pelo gás (h_G). Com o valor da fração da área do reator que permeia o óleo é possível calcular o número de filtros (N_F) postos na alimentação e adequados ao fluxo de óleo. O valor obtido foi de 2 filtros.

A vazão do líquido permeia o filtro, o gás somente é injetado na corrente após o filtro na entrada do reator, desta forma, a fração do $LHSV_R$ que é referente ao líquido no filtro $LHSV_F$ foi calculada pela Equação 4.1.

$$LHSV_R = \frac{1}{\tau} = \frac{U_0}{L} = \frac{Q_R}{V_R} \quad (4.1)$$

Portanto, para cada $LHSV_R$ possível no intervalo de máximo e mínimo da Tabela 4.1 - foi calculada a velocidade U_{0F} . Três níveis de vazão foram usados nos ciclos e para estes foram calculadas as velocidades correspondentes, conforme Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Velocidade em cada filtro.

$LHSV_R [h^{-1}]$	$U_0 [m/s]$
1,50	0,075
0,87	0,044
0,5	0,025

4.2.2 Abordagem Cíclica Dinâmica do Comportamento do Sistema de Filtração

Após a definição do número de filtros, o comportamento da operação de filtração em função do tempo foi estabelecido, obtendo-se os resultados a seguir relatados.

Com base nas vazões do óleo praticadas, considerando o intervalo de variação correspondente (Tabela 4.1), foi obtida o intervalo de variação da velocidade interna do filtro (Tabela 4.3). Para estas vazões e com a quantidade de filtros adequados (2 filtros), obteve-se a vazão de óleo sob filtração. Foi estabelecido que no instante inicial da operação, a porosidade medida do filtro era 0,9, podendo variar no intervalo entre 0,9 e 0,6, considerados os aspectos práticos.

Iniciada a operação com filtração, os contaminantes (pó de finos, contaminantes, etc.) passaram a ser retidos pelo filtro por adsorção e retenção propriamente dita. Parcela pequena dos finos em emulsão não foi retida, seguindo com a alimentação, e permitindo a deposição parcial sobre catalisador no leito, quando se iniciou lentamente efeitos de desativação do leito catalítico.

A medida que os finos foram sendo retidos pelo filtro, foi observada a diminuição de sua porosidade. Nestas condições, a passagem do fluxo de óleo foi sendo dificultada, aumentando assim o diferencial de pressão entre a entrada e a saída do filtro.

A variação da porosidade do filtro com o decorrer da operação caracterizou a dependência temporal dela. Assim, esta relação de dependência repercutiu sobre a variação da perda de carga no filtro ΔP_F , que evoluiu de forma crescente.

A relação de dependência da perda de carga no filtro com a sua porosidade e segundo a velocidade de escoamento do óleo foi quantificada pela Equação de Ergun (Equação 2.2).

As condições de operação foram aplicadas e fez-se uso das quantificações via Equação de Ergun, as quais foram consideradas de acordo com a sequência:

- Iniciando-se ($t = 0$) com a vazão de óleo de maior valor $1,5 \text{ h}^{-1}$, observou-se a diminuição lenta da porosidade, e o correspondente crescimento do diferencial de pressão;

- Decorrido um determinado tempo, foi atingido o limite máximo de pressão estipulado pelo projeto; neste limite, o primeiro ciclo de aumento de Δp foi concluído;

- A seguir, a vazão foi reduzida a um valor próximo de modo que o diferencial de pressão retornou o mais aproximado possível do seu limite inferior; um novo ciclo foi iniciado ($t = t_1$).

O valor máximo de ΔP_F foi definido como 2,3 vezes maior do que o valor mínimo. As diminuições de vazão continuaram ocorrendo a cada vez que o valor máximo de ΔP_F foi alcançado, até o atingimento do valor mínimo da vazão de operação ($0,5 \text{ h}^{-1}$) e porosidade 0,7. Ao término do ciclo os filtros foram substituídos por filtros novos de porosidade inicial 0,9, dando-se início a um novo ciclo.

Nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 está representado o comportamento dinâmico da operação de filtração, em termos da porosidade do filtro, da perda de carga e velocidade espacial do óleo em função do tempo de operação. Os dados correspondentes para os três primeiros ciclos estão listados nas Tabela A.1, A.2 e A.3 do Apêndice A.

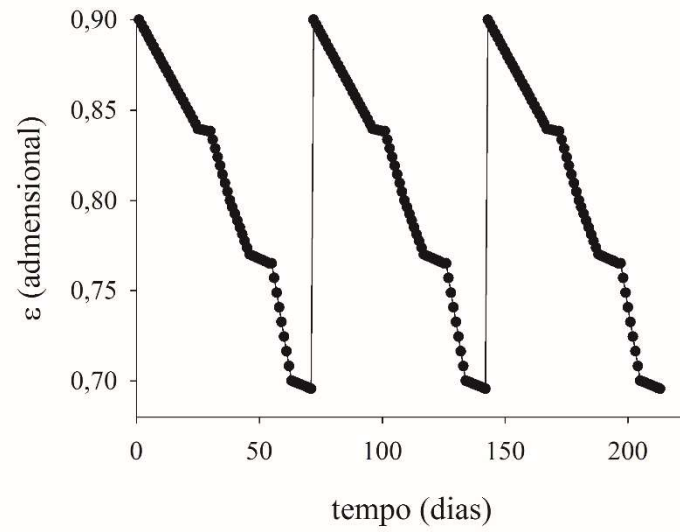


Figura 4.3 - Comportamento cíclico dinâmico do sistema de filtração. Porosidade do filtro em função do tempo.

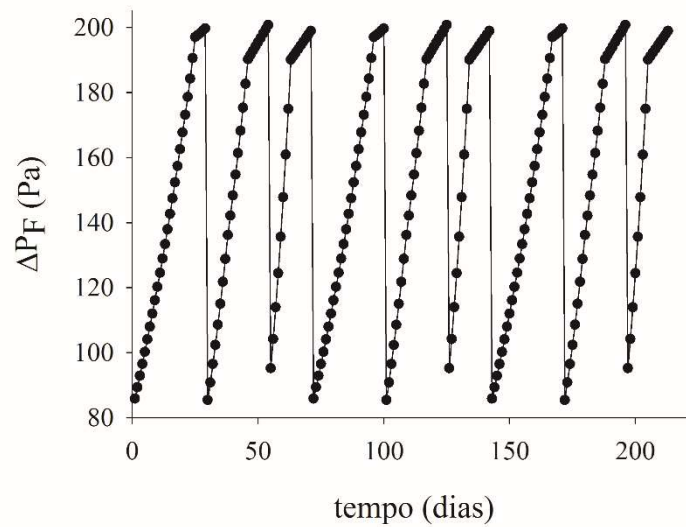


Figura 4.4 - Comportamento cíclico dinâmico do sistema de filtração. Diferencial de pressão em função do tempo.

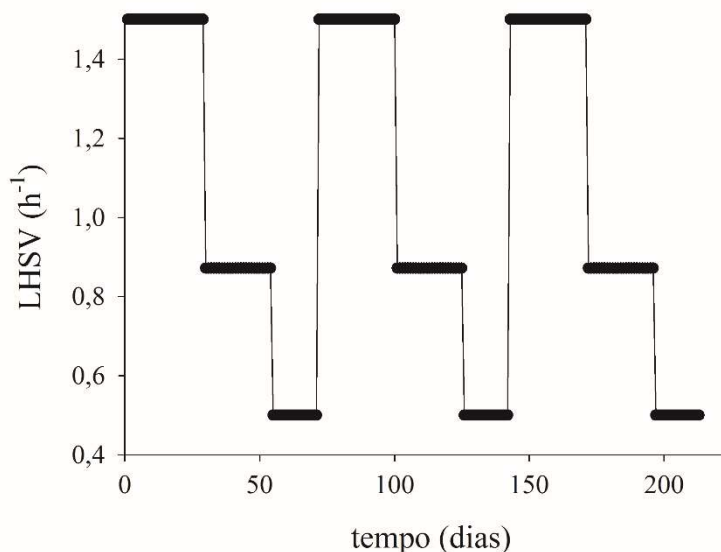


Figura 4.5 - Comportamento cíclico dinâmico do sistema de filtração. Velocidade espacial do óleo em função do tempo.

4.3 OPERAÇÃO DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO RELACIONADO À ATIVIDADE DO CATALISADOR

A introdução do sistema de filtração configurou uma maneira de manter por mais tempo o desempenho do leito de catalisador do reator. O sistema de filtração operou de forma a influenciar a evolução do decaimento da atividade do catalisador, interferindo na interação correlacionada entre a variável porosidade e a função atividade do catalisador, ambas dependentes do tempo de operação. Para avaliar tais efeitos, o comportamento cíclico dinâmico do sistema de filtração foi avaliado em conjunto com a função de decaimento de um catalisador.

Para o comportamento cíclico do sistema de filtração ao longo do tempo, foram usados dados reais de uma planta de refino em operação. Foram considerados os ciclos menores de aumento do ΔP_F , os ciclos maiores de vários ΔP_F , até o limite mínimo admissível deste diferencial. A Figura 4.6 apresenta tais valores reais de ΔP_F como função do tempo. A Figura 4.6 apresenta tais valores reais de ΔP_F como função do tempo.

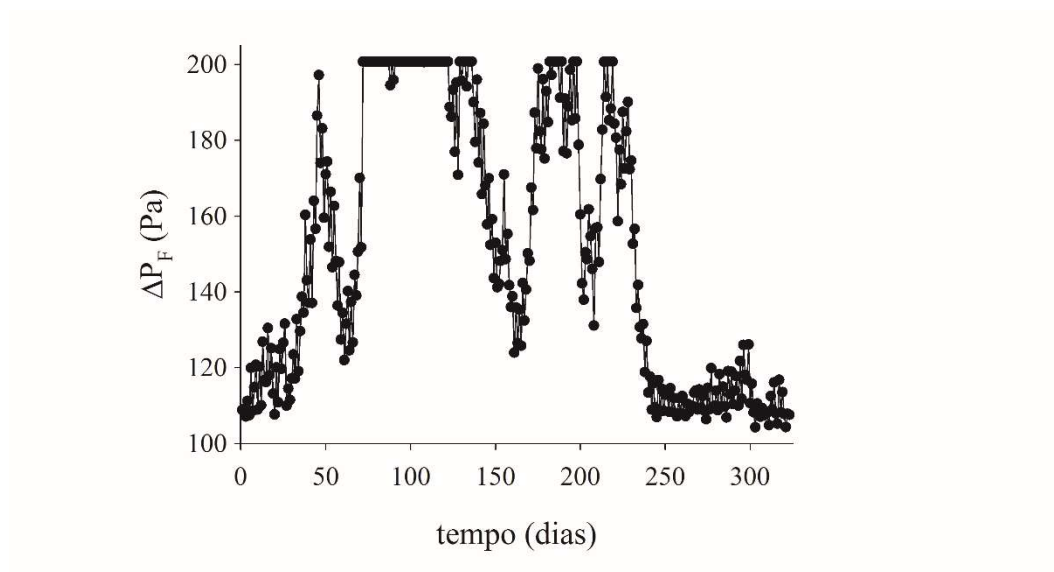


Figura 4.6 — Comportamento cíclico dinâmico detalhado do sistema de filtração.

Com base no comportamento cíclico dinâmico detalhado do sistema de filtração foram obtidos dados, submetidos a avaliações através de correlações entre as variáveis relacionadas aos ciclos de aumento de ΔP_F e a função atividade do catalisador. Somente os ciclos de aumento de ΔP_F foram avaliados em conjunto com a função da atividade do catalisador, por se considerar que a influência destes ciclos sobre a atividade se deveram realmente a degradação de funcionamento do filtro e diminuição da porosidade. Reafirma-se que com o comportamento deficitário evidenciado no filtro houve aumento cíclico da composição de contaminantes na alimentação do óleo.

O comportamento cíclico geral representado na Figura 4.6 foi expresso na Figura 4.7 destacando nove grandes ciclos de troca de filtro.

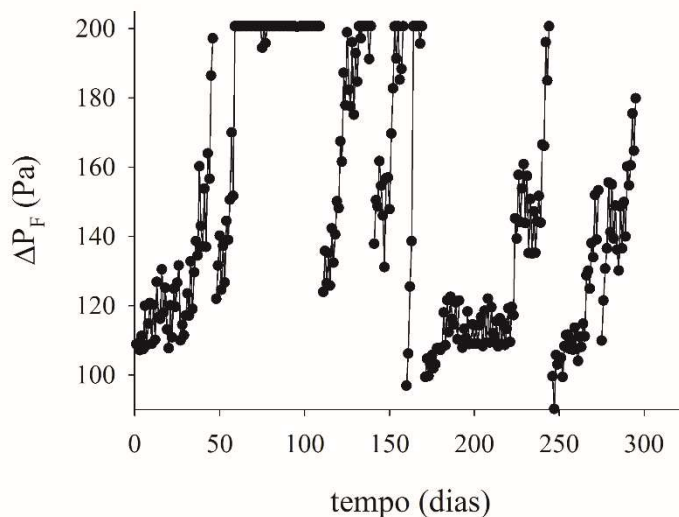


Figura 4.7 - Comportamento cíclico dinâmico em grandes ciclos com reposição do sistema de filtração.

As correlações foram estabelecidas recorrendo-se à função temporal de atividade (Ac) do catalisador formulada com base experimental por Kallinikos, Bellos e Papayannakos (2008). Os autores realizaram medidas de desativação do catalisador de processamento do HDS, levando em conta os feitos de contaminantes evidenciados na planta referência para o presente trabalho. A avaliação de decaimento em uma planta piloto forneceu três funções de decaimento de atividade ao longo do tempo, para três tipos de óleo diferentes: um óleo mais pesado, com maior percentual de contaminantes, um óleo intermediário e um óleo mais leve com menos contaminantes, conforme Equações 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$Ac(t) = 1,0 - 1,12 \times 10^{-3} t \quad (4.2)$$

$$Ac(t) = 1,0 - 6,22 \times 10^{-4} t \quad (4.3)$$

$$Ac(t) = 1,0 - 4,99 \times 10^{-4} t \quad (4.4)$$

Na presente avaliação, considerando que o funcionamento do filtro perdeu sua eficiência de retenção de contaminantes no decorrer do tempo, assumiu-se que esta evolução do teor de contaminantes na fase líquida fez diminuir a atividade do catalisador, significando sua desativação. O decaimento da atividade do catalisador, devido ao aporte de contaminantes, foi representado pelas funções 3, 2 e 1, na ordem crescente das etapas dos ciclos da operação. Assim, no início do ciclo o filtro funciona melhor, permitindo

uma alimentação para o reator com menor teor de contaminantes (óleo 3), depois, em razão de sua moderada eficiência, fornece um óleo (óleo 2) com um pouco mais de contaminantes. Na terceira parte do ciclo, chega ao reator um óleo (óleo 1) com mais elevada concentração de contaminantes.

Nas Figuras de 4.8 a 4.16 estão representadas as correlações entre a atividade do catalisador do leito do reator e o diferencial de pressão do filtro posto na alimentação do óleo. Os efeitos destacados nos diferentes ciclos de operação foram postos como quantificações obtidas no filtro, com vistas o seu funcionamento como sensor de dano de funcionamento do leito do reator que processa o HDS.

Para fins de avaliação, os resultados de verificação de correlação ΔP_i versus Ac_i ($Ac_{i,j}$) referentes aos ciclos (i) e para cada tipo de óleo (j) são apresentados e comentados. Assim, tem-se para as variáveis:

- ΔP_i : correspondente ao diferencial de pressão no primeiro ciclo.
- $Ac_{i,1}$: correspondente à ativação no primeiro ciclo para o óleo 1.
- $Ac_{i,2}$: correspondente à ativação no primeiro ciclo para o óleo 2.
- $Ac_{i,3}$: correspondente à ativação no primeiro ciclo para o óleo 3.
- $*Ac_{i,1}$ e ΔP_i
- $*Ac_{i,2}$ e ΔP_i
- $*Ac_{i,3}$ e ΔP_i

A metodologia de estabelecimento das correlações seguiu as etapas destacadas na Figura 3.5, que formaram na realidade a prática operacional envolvendo medidas do diferencial de pressão no filtro (sensor). Tomou-se como base a escala de porosidade ($\varepsilon < 1$) que ao decrescer significou a queda de desempenho do filtro conduzindo a um aumento do teor de contaminantes na alimentação do reator, afetando a atividade do catalisador.

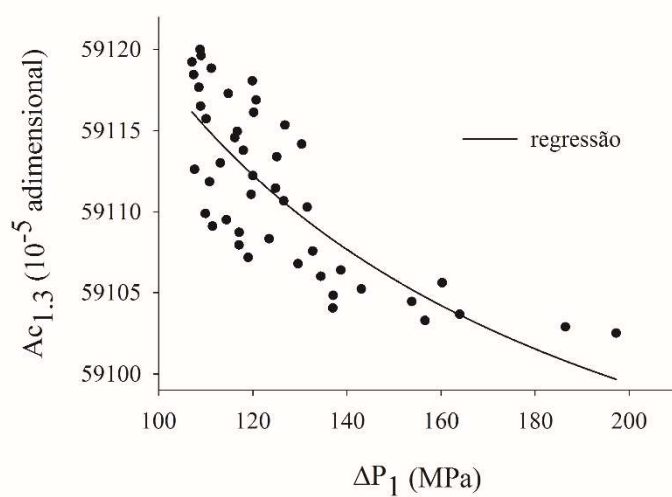
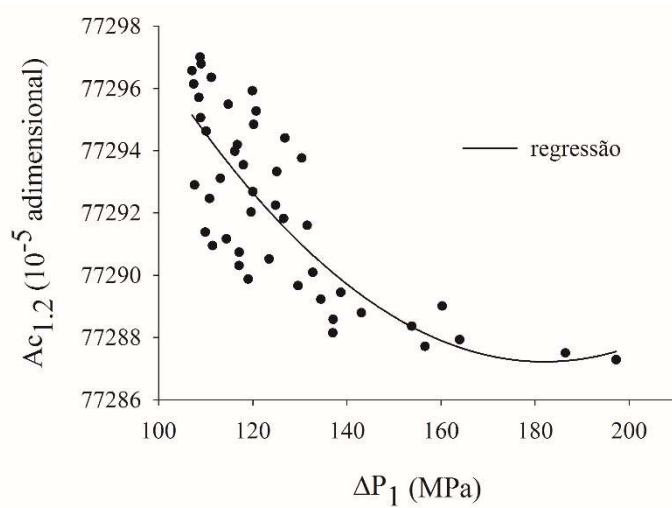
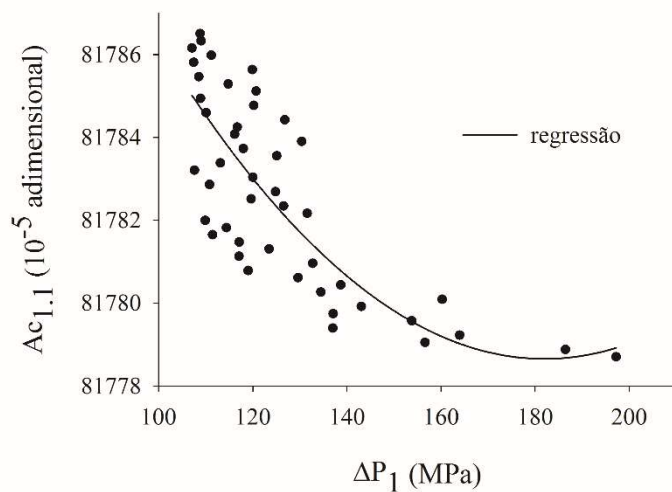


Figura 4.8 - Correlações atividade do catalisador *versus* diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 1.

O domínio de diferenciais de pressão entre 100 e 200 MPa foi identificado neste primeiro ciclo como operacional para o filtro posto na alimentação de óleo na direção do reator, tendo o maior valor (200 MPa) como limite determinante para retomada da funcionalidade do sistema de filtração. Pequenas variações de vazão em torno da média de vazão da alimentação do óleo permitiram uma sequência em que se operou com menores porosidades, se reiniciando com diferencial de pressão em torno do limite inferior (100 Mpa). Assim, a operação no ciclo fez inicialmente uma filtração fornecendo um óleo filtrado menos contaminado (óleo 1), e depois forneceu os óleos filtrados 2, 3, com níveis maiores de contaminação. Estes procedimentos afetaram a atividade do catalisador, o que foi descrito pelas funções temporais de desativação correspondentes. Um decrescimento crescente da atividade do catalisador, de 0,82 para 0,59, totalizou cerca de 0,23 neste ciclo 1.

Novos ciclos de operação do filtro sensor, identificado como ciclos de 2 a 9, permitiram se estabelecer as correlações representadas nas Figuras 4.9 – 4.16.

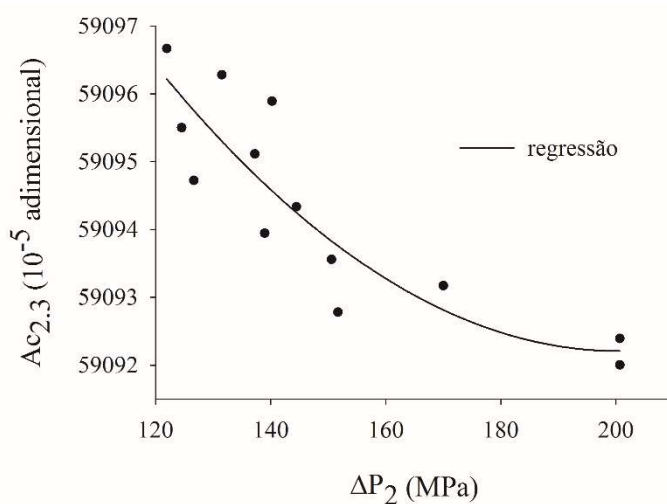
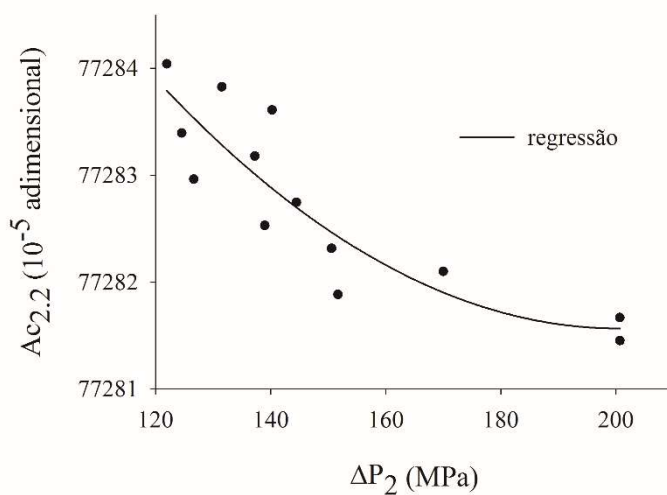
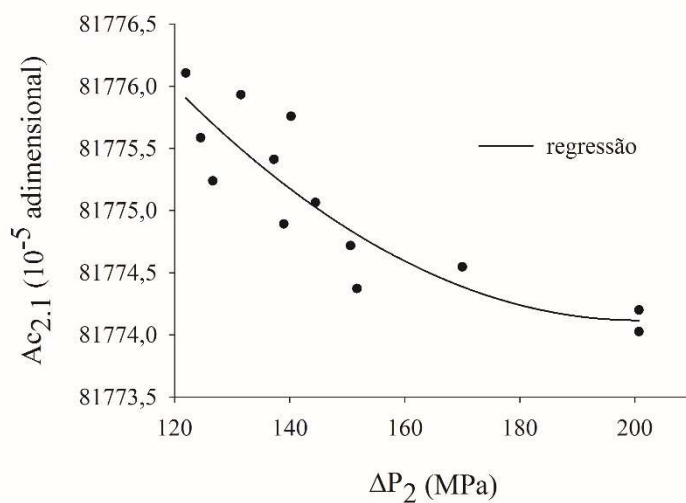


Figura 4.9 - Correlações atividade do catalisador *versus* diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 2.

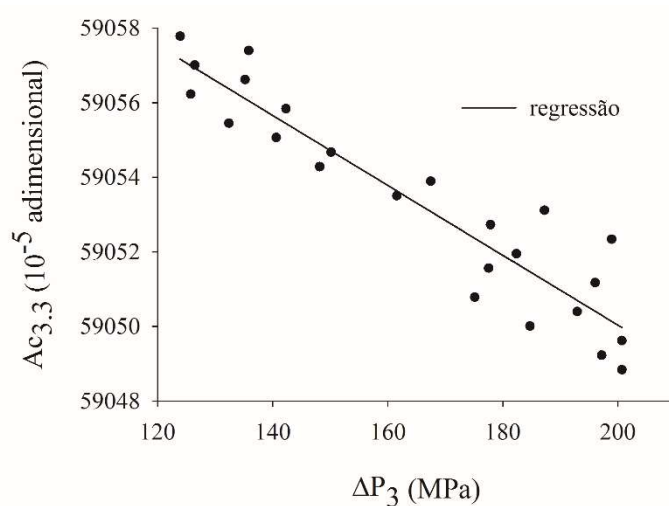
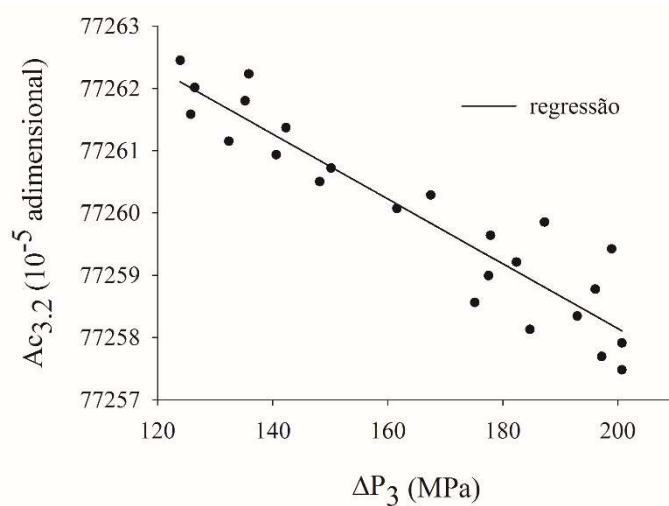
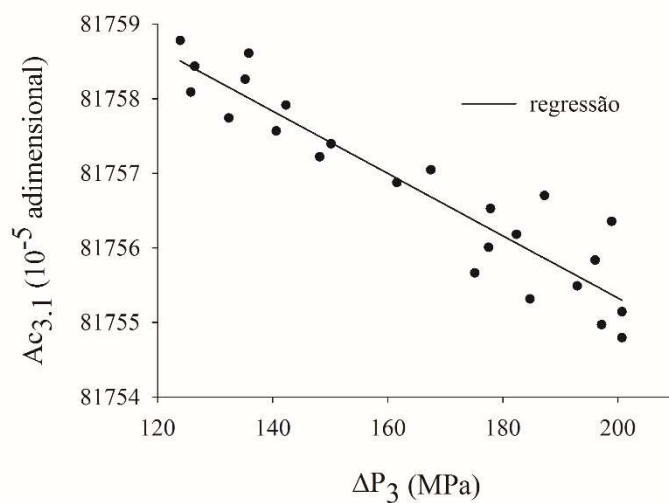


Figura 4.10 - Correlações atividade do catalisador *versus* diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 3.

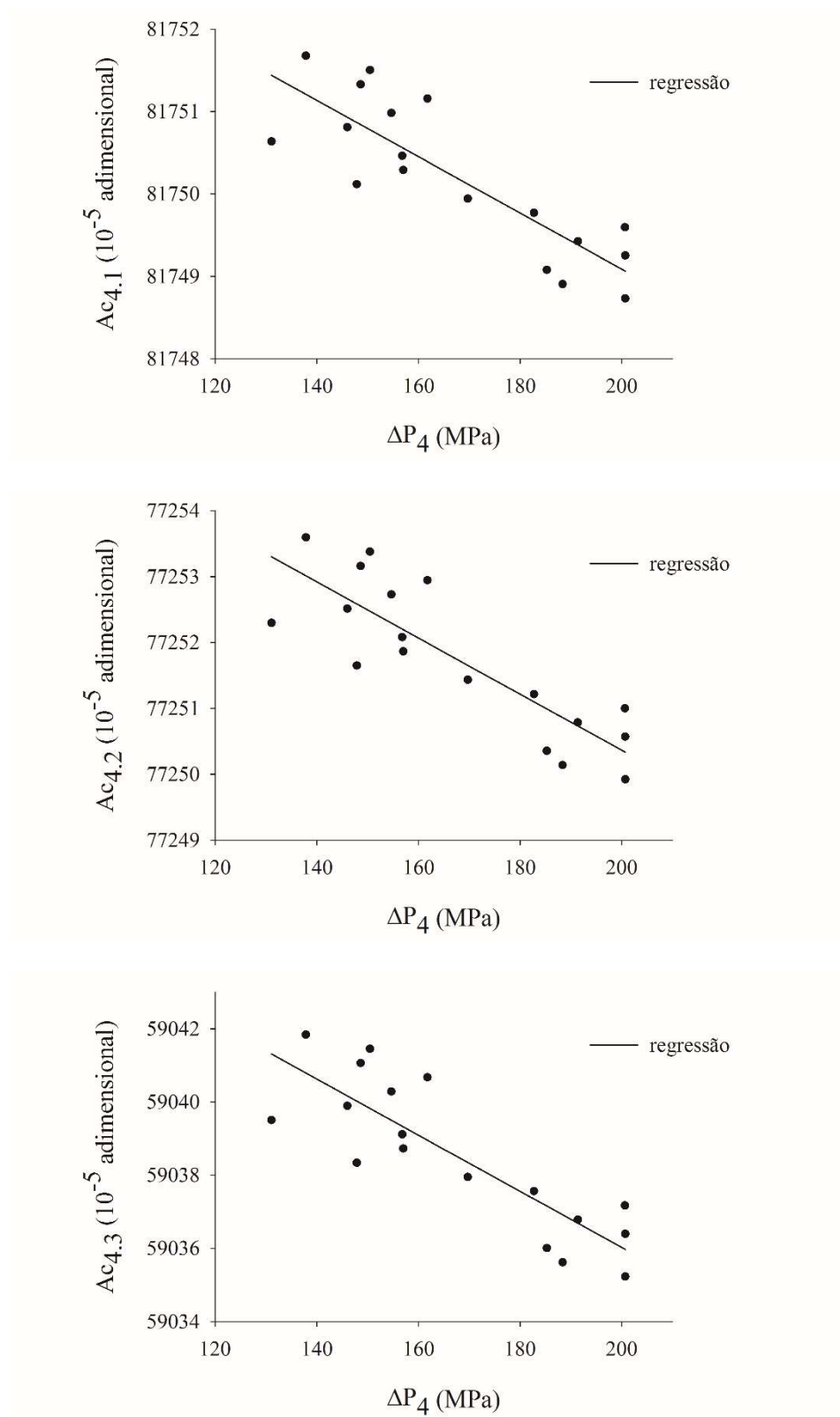


Figura 4.11 - Correlações atividade do catalisador *versus* diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 4.

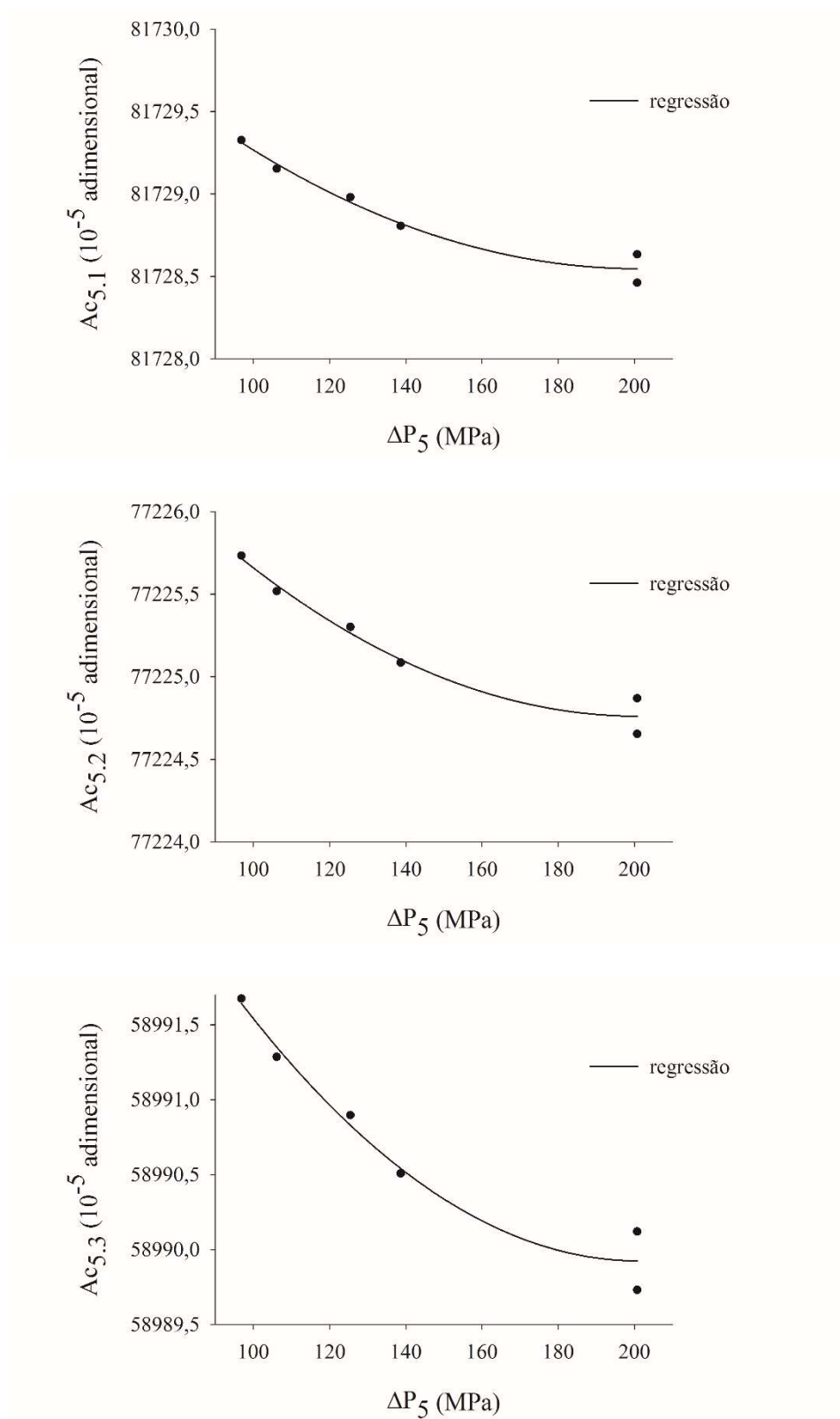


Figura 4.12 - Correlações atividade do catalisador *versus* diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 5.

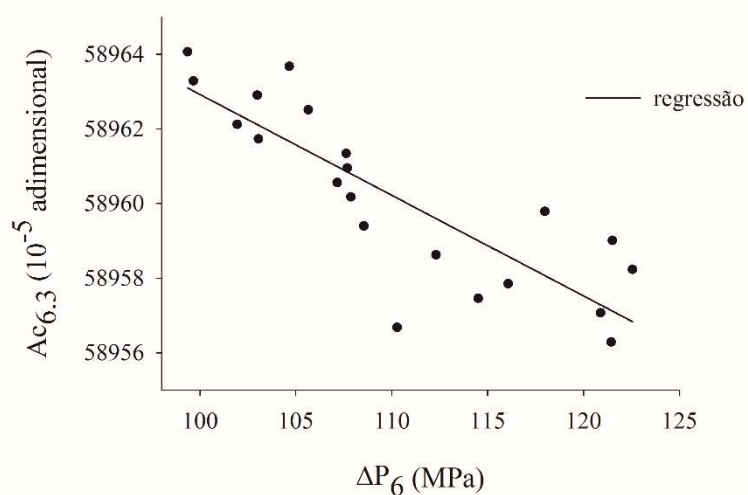
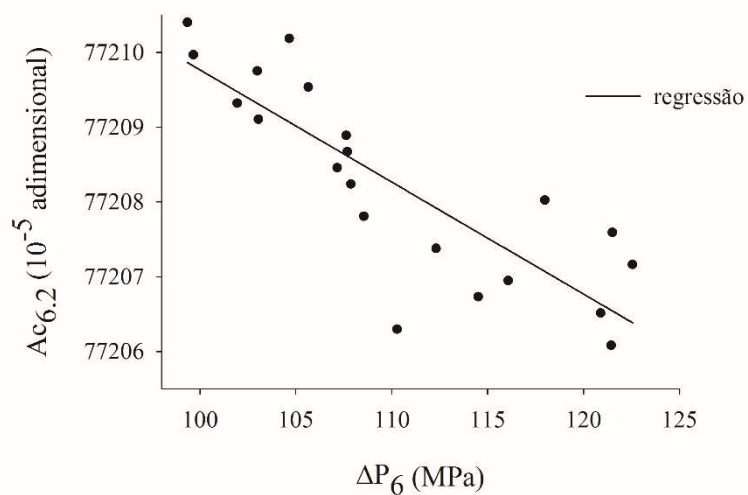
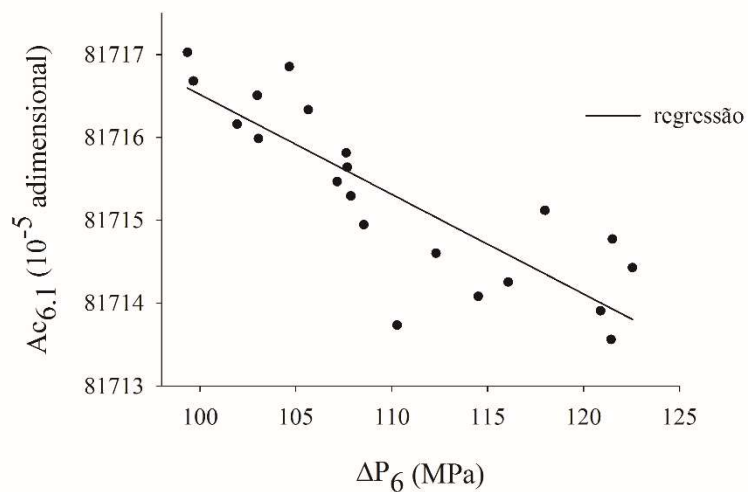


Figura 4.13 - Correlações atividade do catalisador *versus* diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 6.

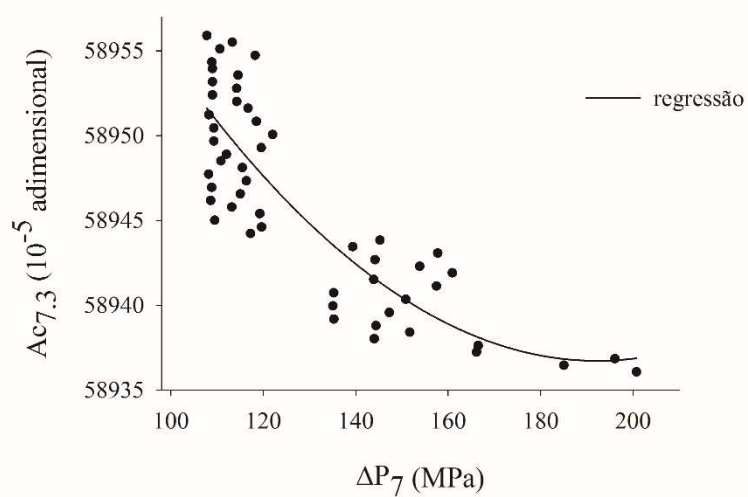
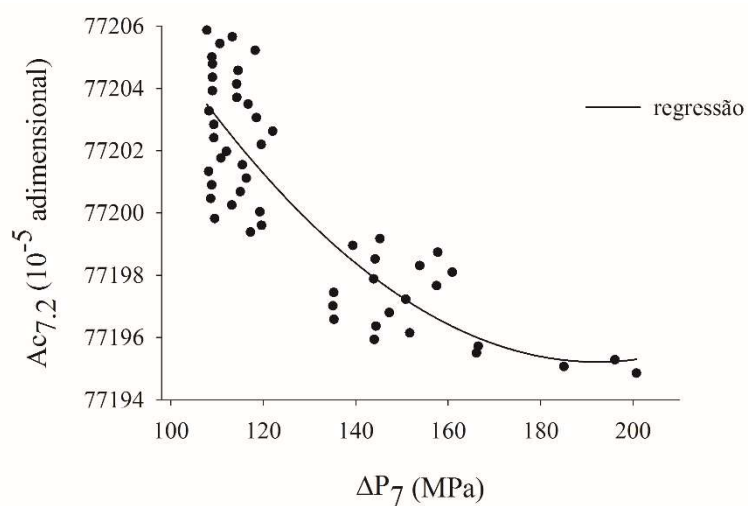
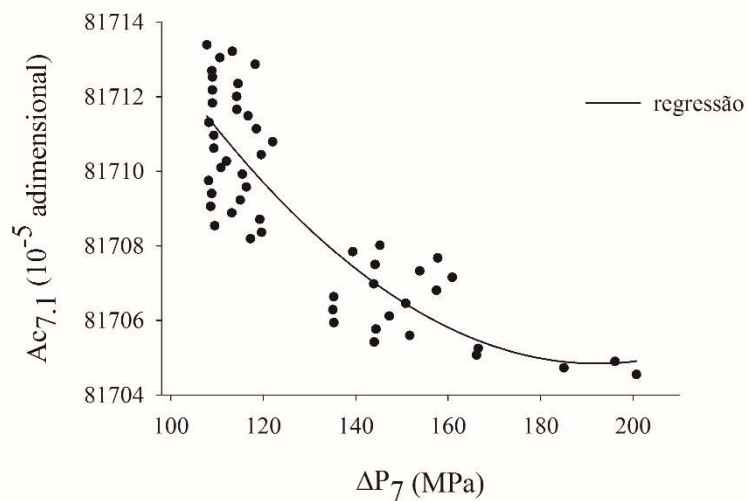


Figura 4.14 - Correlações atividade do catalisador *versus* diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 7.

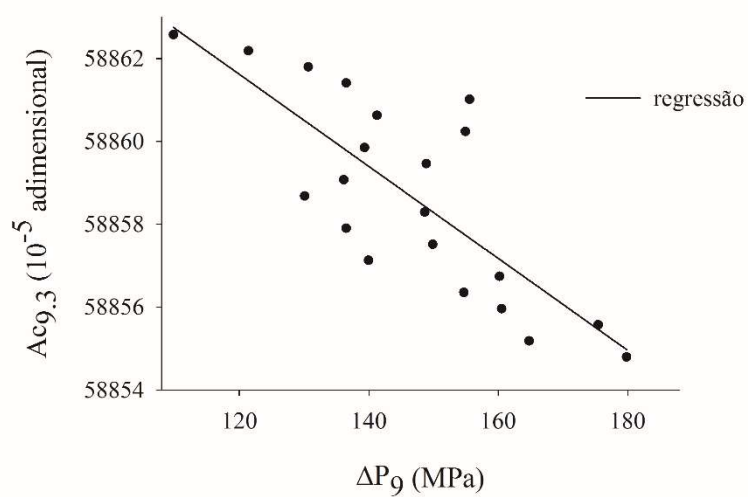
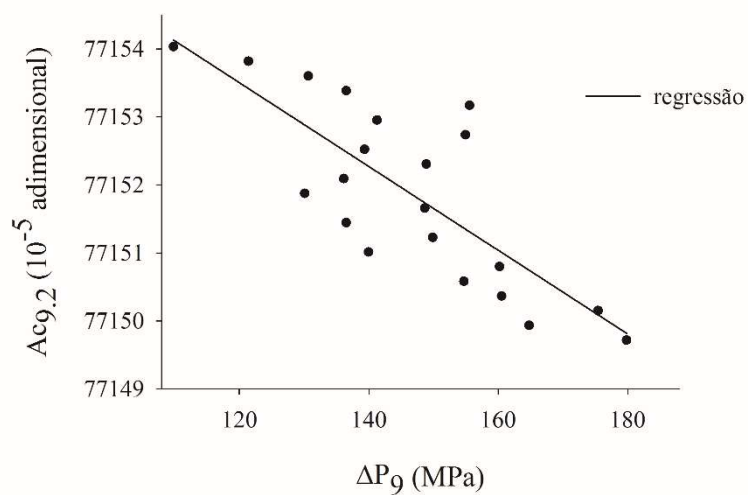
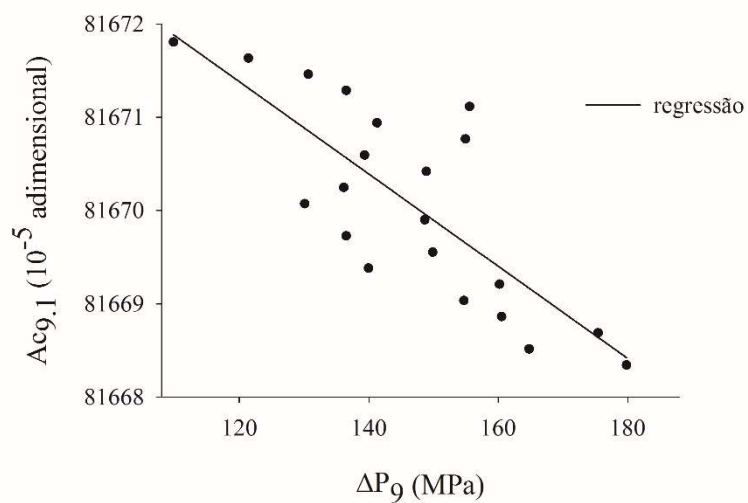


Figura 4.16 - Correlações atividade do catalisador *versus* diferencial de pressão no filtro. Efeitos dos ciclos de operação do filtro. Ciclo 9.

O comportamento geral observado através das correlações estabelecidas nas Figuras 4.8 – 4.16 evidenciaram diminuição da atividade do catalisador no reator com o aumento do diferencial de pressão no filtro. Confirmou-se pelo diferencial de pressão a ocorrência de diminuição da porosidade do filtro no decorrer do tempo da operação do sistema filtro-reator, devido às retenções de solúveis e finos. Este decréscimo provocou aumento de contaminantes na alimentação do óleo no reator, onde ao mesmo tempo se fez sentir a redução de atividade do catalisador, posicionada no tempo pela função de atividade.

4.3.1 Verificação dos Níveis de Correlação

Para os nove ciclos apresentados nas Figuras 4.8 a 4.16 as correlações com as funções de decaimento da atividade do catalisador foram avaliadas segundo um critério de correlação entre duas variáveis (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Critérios de correlação

Intervalo de valor do critério	Correlação
Maior que 0.9 e menor ou igual a 1	Positiva muito forte.
Maior que 0.7 e menor ou igual a 0.9	Positiva forte.
Maior que 0.5 e menor ou igual a 0.7	Positiva moderada.
Maior que 0.3 e menor ou igual a 0.5	Positiva fraca.
Maior ou igual a -0.3 e menor ou igual a 0.3	Desprezível.
Maior ou igual que - 0.5 e menor a -0.3	Negativa fraca.
Maior ou igual a -0.7 e menor a -0.5	Negativa moderada.
Maior ou igual -0.9 e menor -0.7	Negativa forte.
Maior ou igual a -1 ou menor -0.9	Negativa muito forte.

FONTE: Hinkle, Wiersma e Jurs, 2003.

Para os ciclos 1, 7 e 8, identificados nas Figuras 4.8, 4.14 e 4.15 como correlacionados de formas não lineares, o coeficiente de correlação de Spearman foi utilizado para avaliar as correlações entre os pares de variáveis, obtendo-se uma correlação negativa forte para todos os pares. Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores coeficientes de correlação.

Tabela 4.5 - Coeficientes de correlação de Spearman. Correlações não lineares.

Ciclo	Par de variáveis	Coeficiente de correlação
1	*Ac _{1,1} e ΔP_1	-0,769
	*Ac _{1,2} e ΔP_1	-0,769
	*Ac _{1,3} e ΔP_1	-0,769
7	*Ac _{7,1} e ΔP_7	-0,806
	*Ac _{7,2} e ΔP_7	-0,806
	*Ac _{7,3} e ΔP_7	-0,806
8	*Ac _{8,1} e ΔP_8	-0,865
	*Ac _{8,2} e ΔP_8	-0,865
	*Ac _{8,3} e ΔP_8	-0,865

Nos ciclos 3, 4, 6 e 9 foram indicadas as correlações como lineares através das Figuras 4.10, 4.11, 4.13, 4.16. Assim, o coeficiente de correlação de Pearson foi utilizada como critério de nível de correlação, obtendo-se a indicação de correlação negativa forte ou muito forte para os pares. Na Tabela 4.6 estão apresentados os valores coeficientes de correlação.

Foi observado nos segundo e quinto ciclos (Figuras 4.9, 4.12), próximo ao diferencial de pressão limite (200 MPa), que a variável correlacionada (atividade do catalisador) tornou-se aleatória descaracterizando um comportamento que se apresentava linear em diferenciais de pressão menores. O cálculo do coeficiente de Spearman foi realizado, constando como referencial (Tabela 4.7).

Questionou-se a variabilidade da vazão de alimentação do óleo sobre o ΔP do filtro e para verificação foram avaliadas as correlações entre as variáveis vazão e diferencial de pressão (Q_i , ΔP_i). Na Tabela 4.8 estão apresentados os coeficientes de correlação de Spearman para as correlações entre as duas variáveis em todos os ciclos avaliados. Os baixos níveis de correlação encontrados não qualificaram a relação vazão do óleo e diferencial de pressão. Estes efeitos estão representados nas Figura C.1 do Apêndice C.

Tabela 4.6 - Coeficientes de correlação de Pearson. Correlações lineares.

Ciclo	Par de variáveis	Coeficiente de correlação
3	*Ac _{3,1} e ΔP ₃	-0,922
	*Ac _{3,2} e ΔP ₃	-0,922
	*Ac _{3,3} e ΔP ₃	-0,922
4	*Ac _{4,1} e ΔP ₄	-0,817
	*Ac _{4,2} e ΔP ₄	-0,817
	*Ac _{4,3} e ΔP ₄	-0,817
6	*Ac _{6,1} e ΔP ₆	-0,838
	*Ac _{6,2} e ΔP ₆	-0,838
	*Ac _{6,3} e ΔP ₆	-0,838
9	*Ac _{9,1} e ΔP ₉	-0,785
	*Ac _{9,2} e ΔP ₉	-0,785
	*Ac _{9,3} e ΔP ₉	-0,785

Tabela 4.7 - Correlações dos ciclos 2 e 4. Coeficientes de correlação de Spearman

Ciclo	Par de variáveis	Coeficiente de correlação
2	*Ac _{2,1} e ΔP ₂	-0,480
	*Ac _{2,2} e ΔP ₂	-0,480
	*Ac _{2,3} e ΔP ₂	-0,480
5	*Ac _{5,1} e ΔP ₅	-0,782
	*Ac _{5,2} e ΔP ₅	-0,782
	*Ac _{5,3} e ΔP ₅	-0,782

Tabela 4.8 - Correlações diferencial de pressão *versus* vazão.

Ciclo	Par de variáveis	Coefficiente de correlação
1	Q_1 e ΔP_1	0,620
2	Q_2 e ΔP_2	0,111
3	Q_3 e ΔP_3	0,086
4	Q_4 e ΔP_4	0,350
5	Q_5 e ΔP_5	-0,446
6	Q_6 e ΔP_6	0,322
7	Q_7 e ΔP_7	0,696
8	Q_8 e ΔP_8	0,737
9	Q_9 e ΔP_9	0,387

4.3.2 Comportamento Dinâmico do Processo HDS com Filtração da Alimentação

O processamento da HDS no reator de leito gotejante pode funcionar com ou sem o sistema de filtração. Sem a filtração prévia da alimentação de óleo, opera-se com concentração significativa de contaminantes, implicando em um tempo de campanha mais curto, e risco de ocorrência de parada prematura da unidade. O cenário utilizado, tendo o sistema de filtração posto na linha de alimentação, evidenciou a possibilidade de se operar com um tempo de campanha mais longo. O desenvolvimento a seguir fornece resultados provenientes da avaliação feita incluindo um filtro no processo contínuo HDS que atua na retenção de contaminantes, intercedendo sobre a atividade e vida útil do catalisador, com repercussão na eficiência do reator.

O modelo proposto para análise e estimativa de decaimento de atividade do catalisador foi aplicado ao conjunto de dados dinâmicos, que apresenta a variação de ΔP ao longo do tempo, formando 9 ciclos de aumento de ΔP (Figura 4.7).

O filtro funcionou como um sensor da atividade do leito catalítico do reator e a variável sensor escolhida foi o diferencial de pressão. Um fator indireto mencionado e que poderia também influenciar o ΔP_F é a vazão. No entanto, como não foram encontradas correlações significativas entre os dois (Figura C.1), a influência da vazão sobre o diferencial de pressão não foi considerada.

Foram considerados que para baixos, intermediários e elevados diferenciais de pressão, houve respectivamente implicações de retenções de contaminantes maiores, intermediárias e menores. Nestes casos, houve decaimentos da atividade do catalisador no leito em escalas baixa, intermediária e alta.

Visto que o sistema atuou com flutuações no intervalo de tempo de cada ciclo, adotou-se considerar o comportamento particular da atividade do catalisador em cada faixa respectiva de diferencial de pressão. Deste modo, as curvas de atividade temporal do catalisador (Equações, 4.2, 4.3, 4.4; KALLINIKOS; BELLOS; PAPAYANNAKOS, 2008) foram consideradas nos seguintes domínios de diferencial de pressão:

$$Ac(t) = 1,0 - 1,12 \times 10^{-3}t; \text{ diferencial de pressão elevado} \quad (4.2)$$

$$Ac(t) = 1,0 - 6,22 \times 10^{-4}t; \text{ diferencial de pressão intermediário} \quad (4.3)$$

$$Ac(t) = 1,0 - 4,99 \times 10^{-4}t; \text{ diferencial de pressão baixo} \quad (4.4)$$

Os valores de decaimento da atividade do catalisador foram quantificados por ciclo e no tempo da operação do processo HDS, usando primeiro o método que aplica uma função de decaimento única e em seguida o método dinâmico constituindo uma proposta que recorreu ao emprego das três funções de atividade do catalisador, no domínio de diferentes diferenciais de pressão. O destaque desta variável segue a indicação de sua utilização como sensor da atividade do catalisador.

Na Figura 4.17 estão apresentados os dados de diferencial de pressão no filtro ao longo do tempo, no período de um ciclo, e segundo a queda de atividade do catalisador. Para cada estágio de variação de diferencial de pressão, foram adotadas funções de atividade de catalisador diferentes, seguindo as Equações 4.2, 4.3 e 4.4, de acordo com o método dinâmico. Além da avaliação pelo método dinâmico, representa-se a avaliação também pelo método unitário, via uso de uma única função atividade do catalisador.

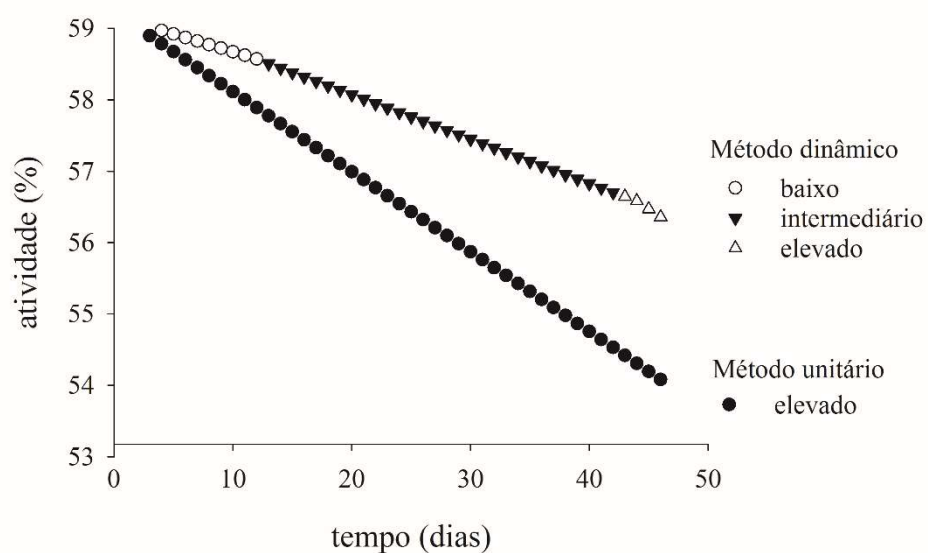
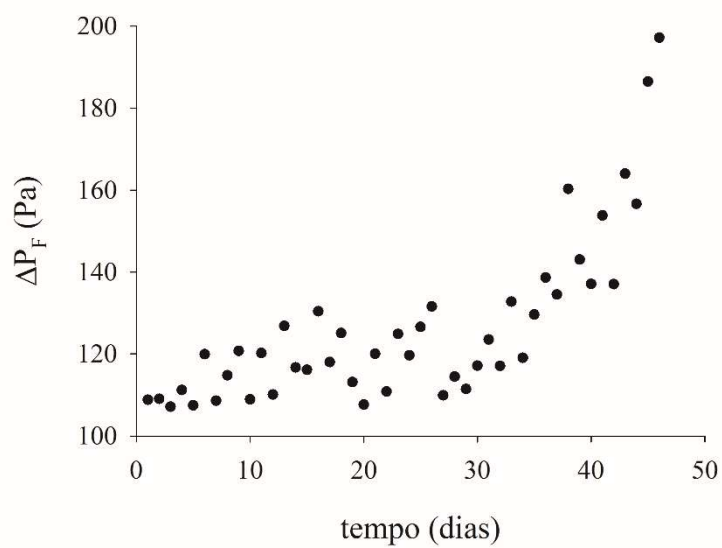


Figura 4.17 – Evolução dos valores do diferencial de pressão em um ciclo de operação. Método Dinâmico e Método Unitário.

Os resultados das avaliações foram comparados em cada ciclo (Figuras 4.18 a 4.26), tomando-se o decaimento acumulado da atividade.

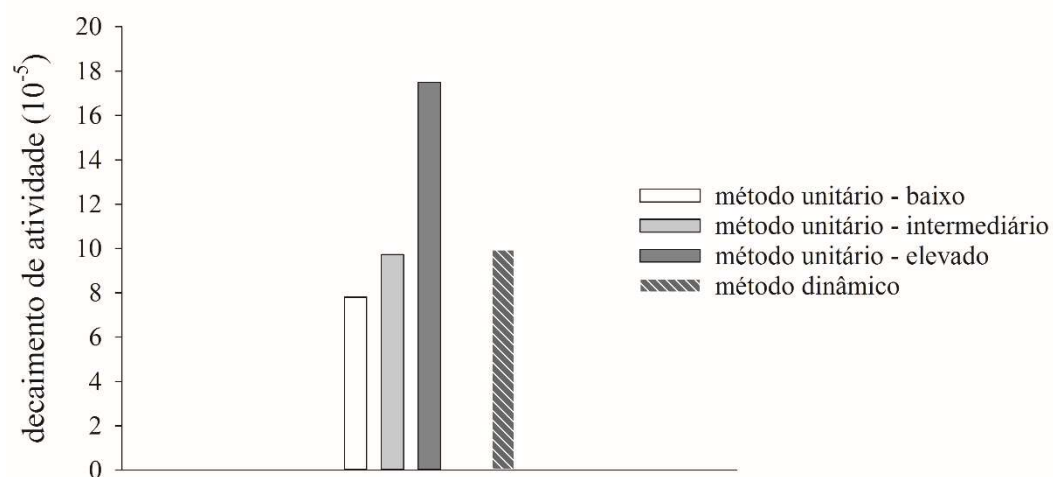


Figura 4.18 – Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 1.

No primeiro ciclo (Figura 4.19) a maior parte dos dados de diferencial de pressão ocorreram no estágio intermediário, revelando que o resultado de decaimento da atividade do catalisador no leito do reator, segundo a abordagem pelo método dinâmico, ficou bem próximo daquele obtido através da abordagem recorrente ao método unitário no domínio intermediário. O mesmo ocorre para o ciclo 7 (Figura 4.25).

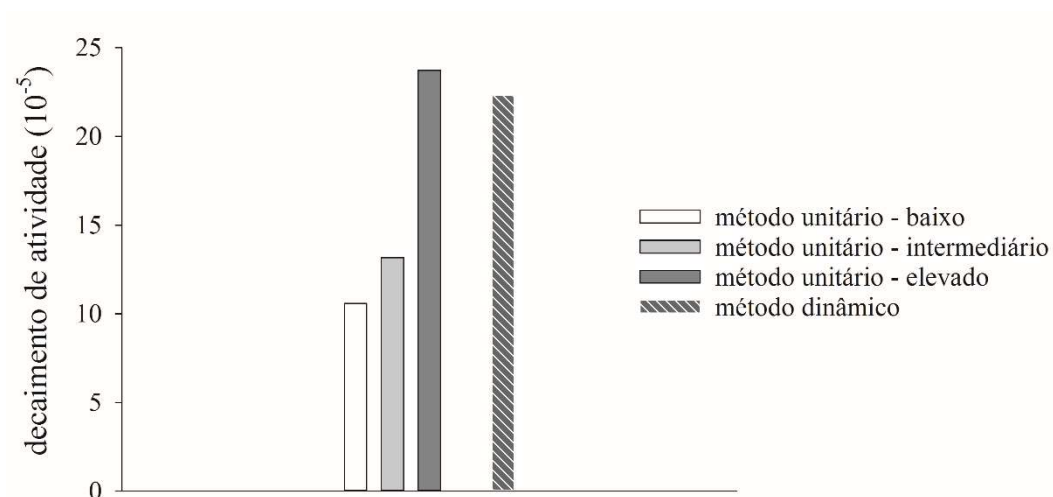


Figura 4.19 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 2.

Cerca de 80% dos dados de diferencial de pressão do ciclo 2 (Figura 4.20) ocorreram no estágio elevado, o que explica o comportamento do método dinâmico estar mais próximo do comportamento indicado pelo método unitário elevado. Os ciclos 3 (Figura 4.21) e 5 (Figura 4.23) apresentam um comportamento similar.

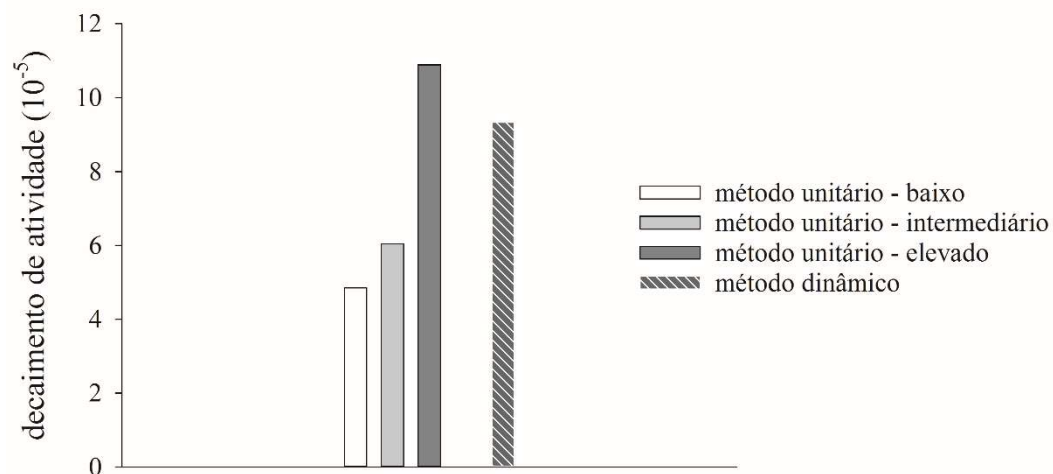


Figura 4.20 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 3.

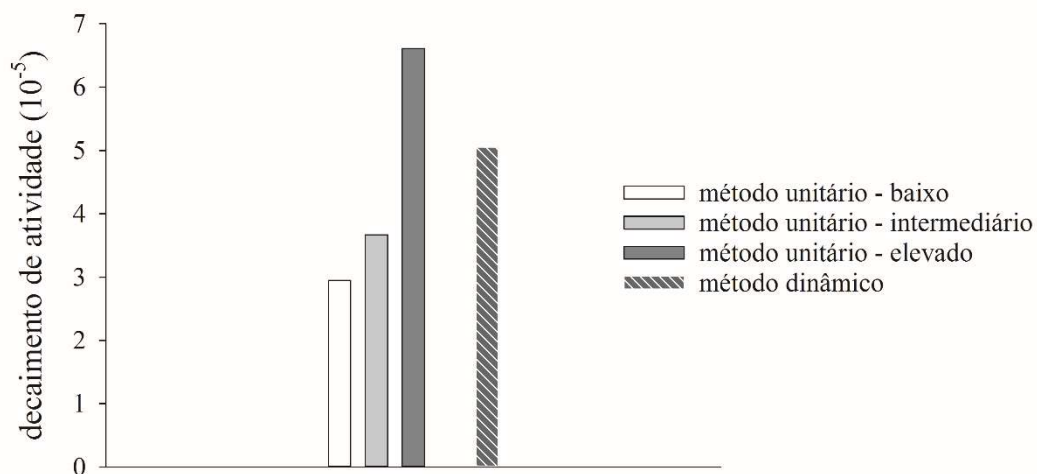


Figura 4.21 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 4

No ciclo 4 (Figura 4.22), um bom percentual das ocorrências de acréscimo de diferencial de pressão encontra-se entre os estágios intermediário e elevado. Semelhante fato ocorre no ciclo 9 (Figura 4.27).

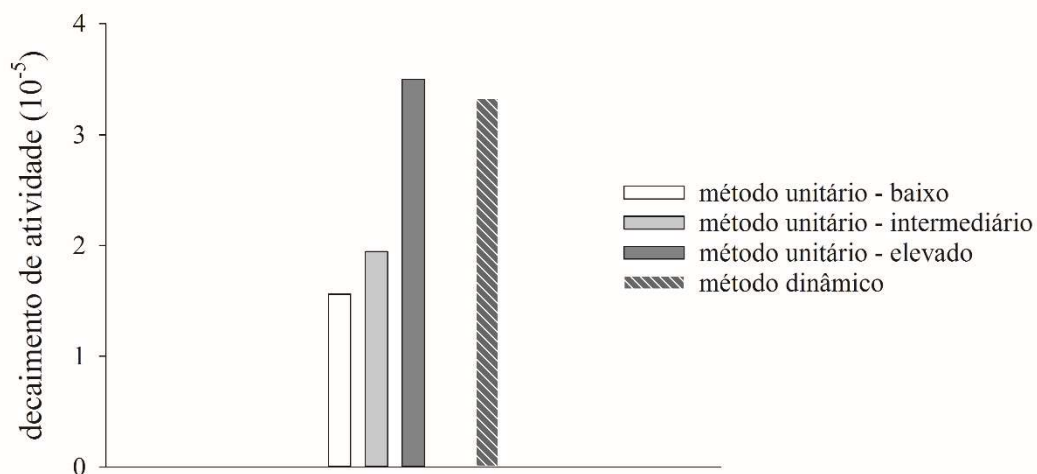


Figura 4.22 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 5.

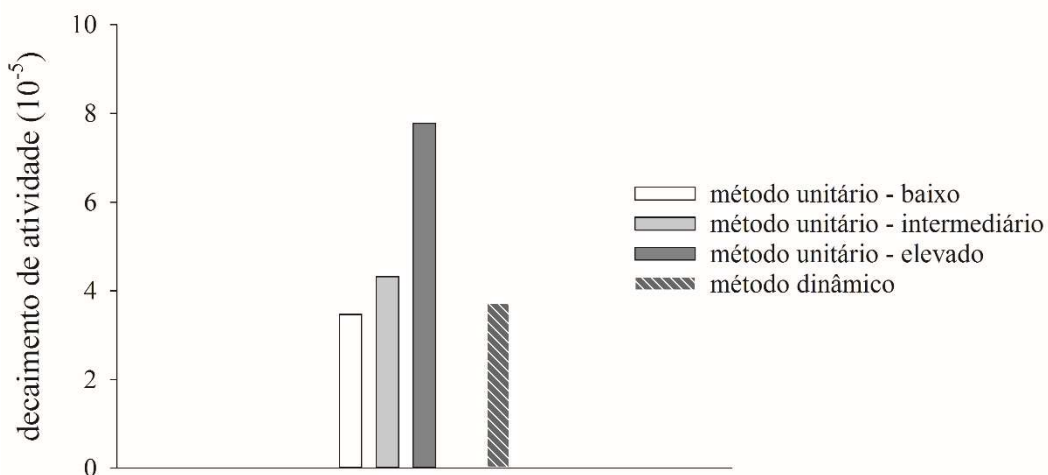


Figura 4.23 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 6

No ciclo 6 (Figura 4.24), 70% dos dados encontram-se no estágio de diferencial de pressão baixo. Portanto, a atividade calculada pelo método dinâmico aproxima-se deste valor. O ciclo 8 (Figura 4.26) apresenta comportamento similar.

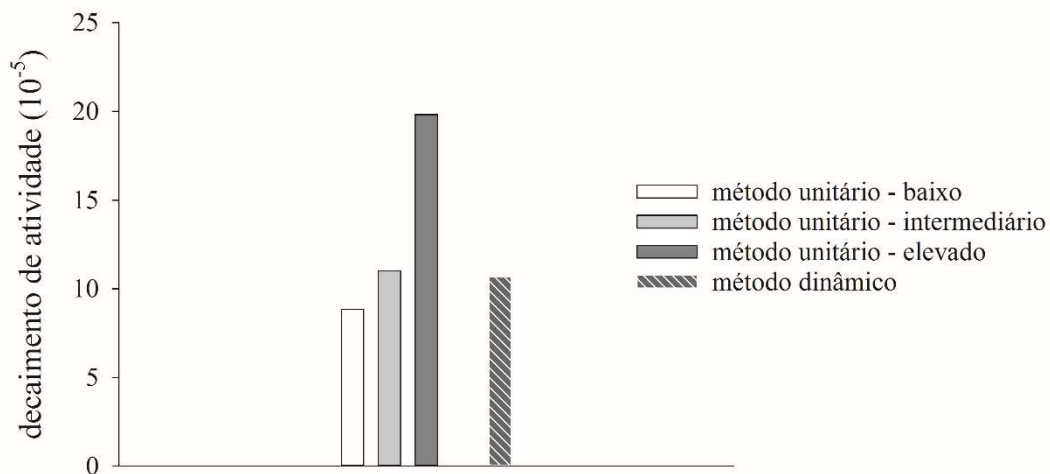


Figura 4.24 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 7

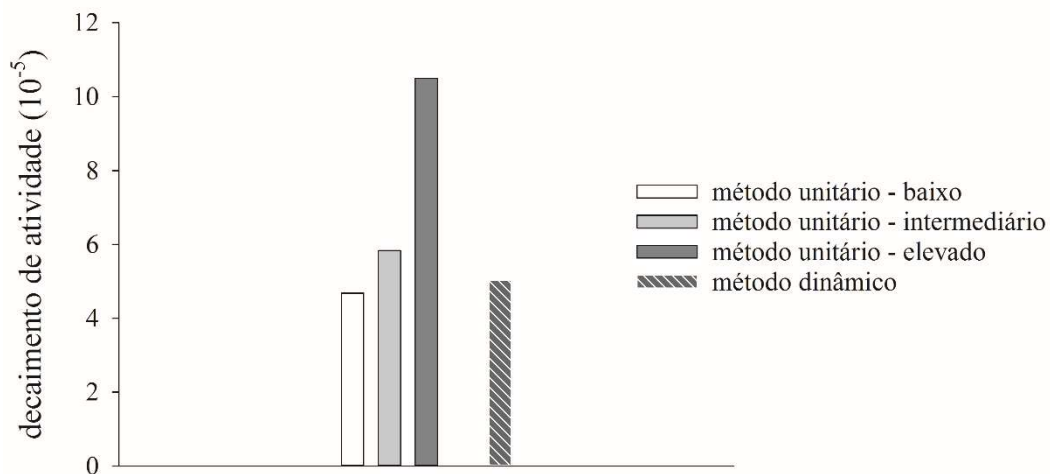


Figura 4.25 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 8

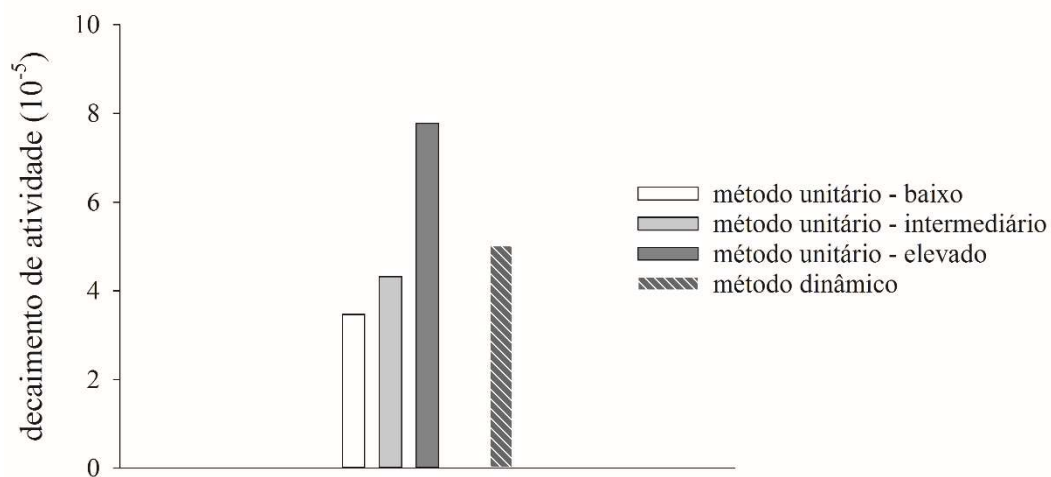


Figura 4.26 - Decaimento Acumulado da Atividade do Catalisador no Leito do Reator. Método Unitário e Método Dinâmico. Operação do Filtro: Ciclo 9

A partir dos resultados obtidos em termos do decaimento da atividade no tempo dos nove ciclos de operação do filtro, uma comparação foi realizada entre abordagem dinâmica para o sistema funcionando com o filtro e a abordagem que considera o processo operando sem o sistema de filtração. Para tanto, foram admitidas as seguintes condições:

- O processo foi operado durante 12 meses do seu tempo de campanha;
- Ao se atingir o valor máximo do diferencial de pressão no filtro (ΔP_F) admitido na operação, este equipamento foi substituído;
- Durante o ciclo de acréscimo do diferencial de pressão a vazão de alimentação teve seu valor variando moderadamente em torno de um valor médio;
- As funções de decaimento da atividade do catalisador foram selecionadas para representar os ciclos iniciais, intermediários e finais do acréscimo do diferencial de pressão, respectivamente representadas pelas Equações 4.2, 4.3 e 4.4;
- A função de decaimento da atividade do catalisador, para a abordagem sem filtração, foi representada pela Equação 4.2.

Os valores do decaimento da atividade do catalisador acumulada no reator usando o método dinâmico para o sistema com filtração e o método da abordagem única para a operação sem filtração estão representados na Figura 4.28, em função do tempo de operação do processo.

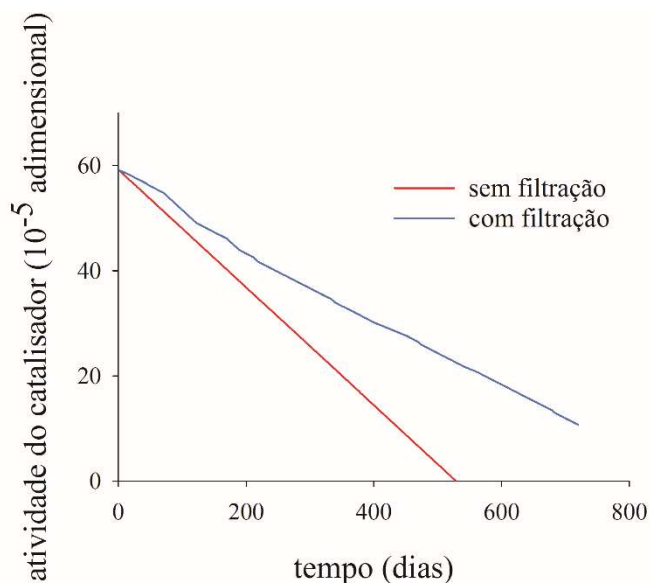


Figura 4.27 – Decaimento da atividade do catalisador no leito do reator de processamento da hidrodesulfurização. Efeito do uso do filtro na alimentação do reator.

Constatou-se na representação da Figura 4.28 que a evolução do decaimento da atividade do catalisador no reator foi atenuada em relação àquela da operação direta (sem filtro) pela introdução do filtro na alimentação do óleo. Neste caso, quando se operou com o filtro, houve aporte de contaminantes, mas em concentrações inferiores e em níveis controlados em certo domínio, segundo a performance da operação de filtração.

Quando se operou sem a proteção do filtro a redução da atividade do catalisador se acentuou por causa da alimentação que forneceu um aporte contínuo de contaminantes, indicando assim convergência para uma parada de campanha do reator.

4.3.3 Comportamento Operacional Relacionado à Atividade do Catalisador e à Conversão de Compostos de Enxofre

A conversão dos compostos de enxofre dependeu das condições operacionais que envolveram diretamente a vazão ($LHSV_R$), a temperatura (T_R) e a pressão (P_R) no reator. Operando-se com estas condições fixadas, a conversão apresentou dependência direta com a atividade do catalisador.

No decorrer da operação do reator, à medida que os sítios ativos do catalisador foram sendo cobertos por contaminantes, a conversão dos compostos de enxofre seguiu diminuindo. Ficou indicado assim que houve desativação do catalisador.

Para que o impacto da função atividade do catalisador sobre a conversão dos compostos de enxofre fosse avaliado pela abordagem dinâmica proposta, os efeitos das condições operacionais foram considerados em conjunto.

Recorrendo-se à função que correlaciona variáveis de processo e a conversão dos compostos de enxofre utilizou-se a expressão proposta por Bhran, Shoaib e Umana (2016) (Equação 5.6) formulada com base nos dados experimentais de Jarullah, Mujtaba e Wood (2011a). Assim, a partir dos dados de P_R , T_R , $LHSV_R$ quantificou-se a conversão dos compostos de enxofre em regime estacionário X_{S0} , sob uma atividade efetiva do catalisador.

$$X_{S0} = -4,07 + 0,27T_R + 1,92P_R - 92,18LHSV_R + 0,07T_R \times LHSV_R + 14,14LHSV_R^2 \quad (4.5)$$

Com base nesta correlação, elaborada sobre o comportamento experimental, foi introduzido o efeito da atividade do catalisador, que se reflete sobre o desempenho do processamento da HDS no reator de leito gotejante. Ficaram evidenciados os valores das reais conversões, avaliadas considerando o comportamento do sistema ao longo do tempo. Assim, tem-se para a conversão real dos compostos de enxofre na saída do reator (X_S):

$$X_S = a(t).X_{S0}(T) \quad (4.6)$$

Na qual, $a(t)$ é a função atividade do catalisador, aplicada segundo a abordagem dinâmica nos domínios baixo, intermediário e elevado, indicados pelo sensor diferencial de pressão.

Tendo-se a Equação 4.5 como uma função de otimização da conversão função das variáveis operacionais do processo HDS, os dados foram correlacionados ponto a ponto. Neste sentido, para aplicar o efeito da atividade do catalisador, um cenário dinâmico para a evolução das variáveis foi definido.

Fixadas as variáveis de operação $LHSV$, pressão e temperatura, o efeito da atividade do catalisador foi avaliado através da aplicação do método dinâmico, revelando decréscimo da conversão dos compostos de enxofre. Ao se atingir o limite operacional do processo em termos da conversão mínima admitida, elevou-se o patamar de temperatura e neste operou-se com os mesmos valores de $LHSV$ e pressão anteriores. Nesta nova condição, a conversão $X_{S0}(T)$ assumiu um novo valor posto na nova temperatura, tendo ocorrido novamente, a partir deste valor, a sequência de avaliação do efeito da atividade do catalisador sobre a conversão de compostos de enxofre.

O efeito da temperatura foi aplicado como uma das formas de acrescentar sobrevida ao catalisador, recuperando em significativa parcela a sua atividade e consequentemente colocando a conversão dos compostos de enxofre acima dos limites inferiores de conversão.

As evoluções da atividade do catalisador no leito no reator e da conversão dos compostos de enxofre estão representadas nas Figuras 4.28, 4.29 e 4.30. Os dados correspondentes estão listados nas Tabelas B.1, B.2 e B.3 do Apêndice B.

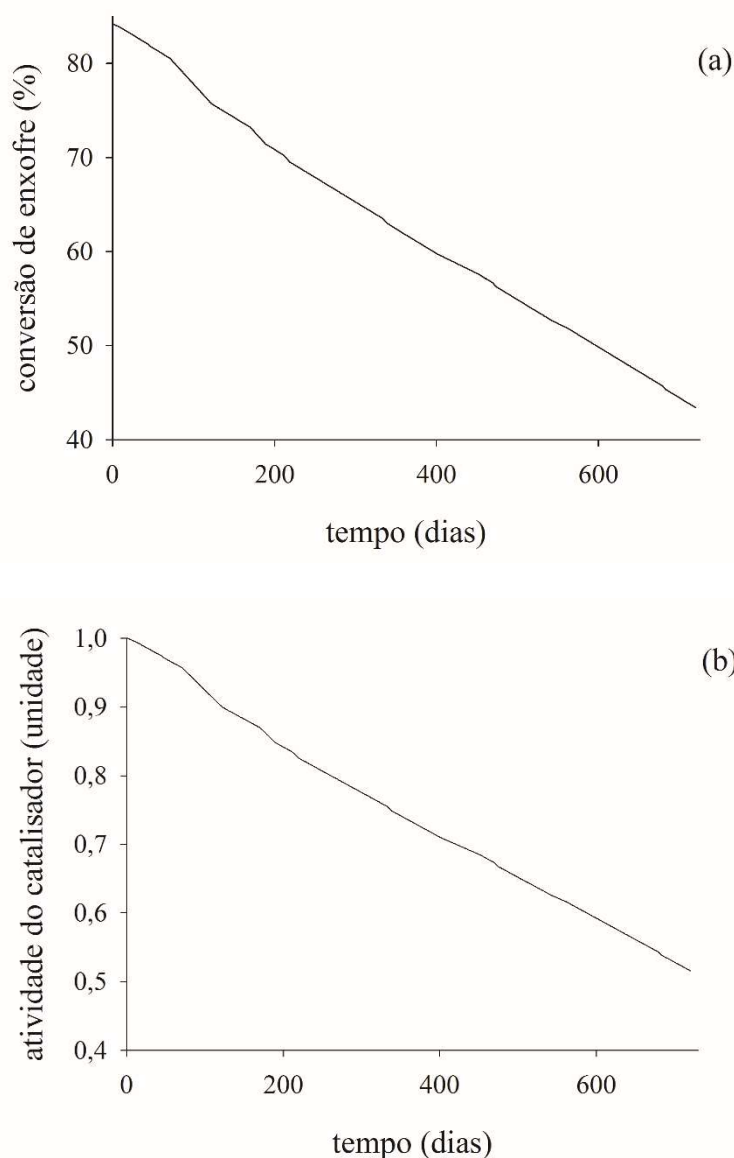


Figura 4.28 - Evolução da conversão (a) no processo HDS sob a influência da atividade do catalisador (b). Abordagem dinâmica. Condições constantes: Pressão: 10 MPa, LHSV: 0,87 h⁻¹, Temperatura: 400 °C.

No comportamento destacado na Figura 4.28, pressão, temperatura e LHSV foram mantidas constantes, as duas primeiras em seus maiores valores indicados nas experiências da unidade piloto, 10 MPa e 400°C, respectivamente, enquanto a velocidade espacial LHSV foi mantida em 0,87 h⁻¹. Foi possível observar uma dependência direta da conversão com a atividade do catalisador, tendo-se iniciado com o catalisador em sua plena atividade de valor unitário. Nesta condição a conversão estacionária na saída do reator foi de 85%.

Deu-se sequência à evolução operacional do processo, avaliado de forma dinâmica, e chegou-se a uma posição após 700 dias, quando o catalisador tinha uma atividade em torno de 0,50 e se atingiu uma conversão dos compostos de enxofre de cerca de 43 %.

A temperatura foi variada intencionalmente como uma operação de sala de controle, entre seus valores mínimo e máximo, 335 °C e 400 °C, de modo a recuperar parte da atividade do catalisador que operava sob desativação. Na Figura 4.29 está representado o procedimento de elevação da temperatura e o correspondente efeito sobre o desempenho no reator, em termos da conversão dos compostos de enxofre.

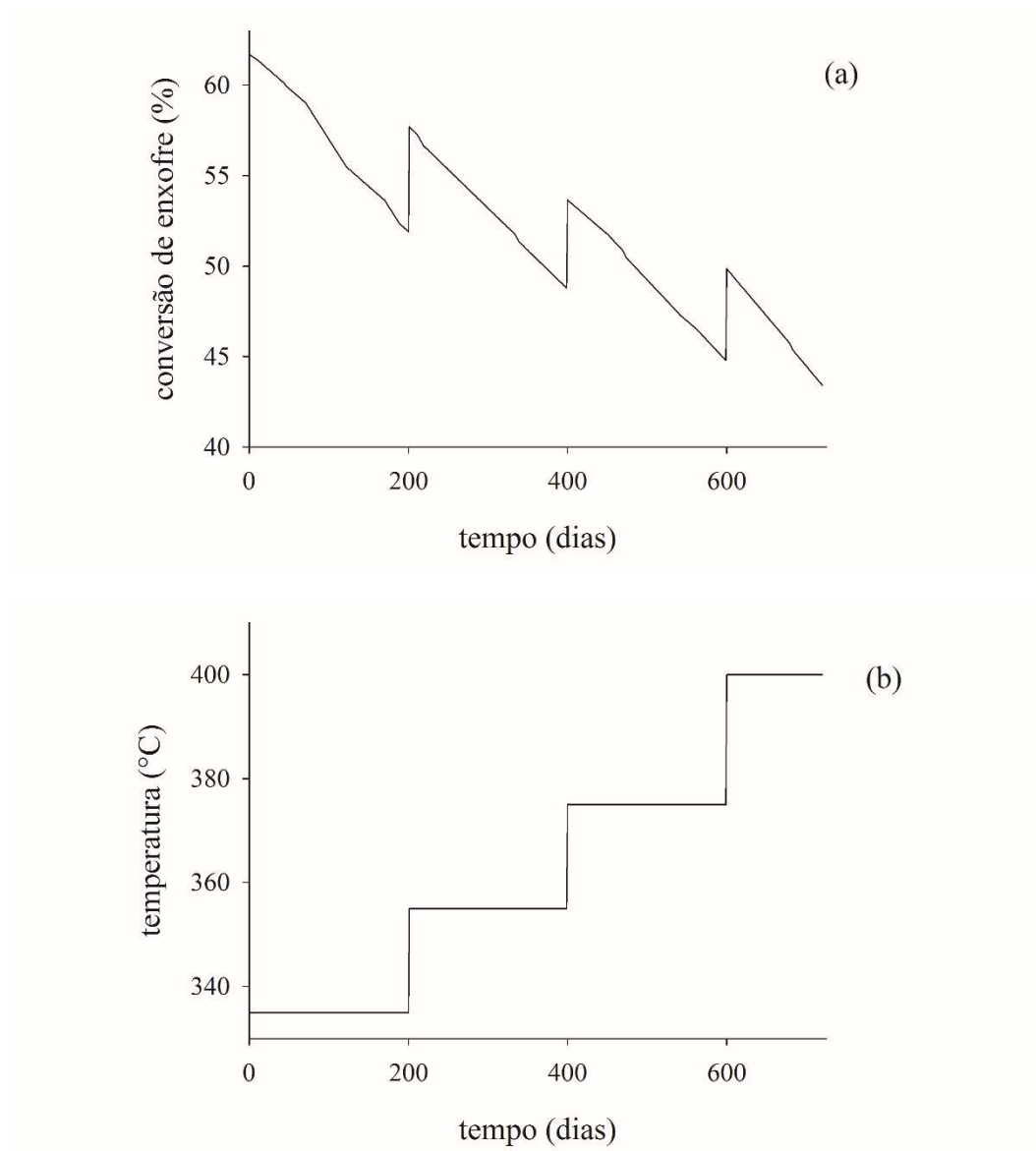


Figura 4.29 – Evolução da conversão (a) no processo HDS sob a influência da temperatura (b). Condições constantes: Pressão: 10 MPa, LHSV: 0,8 h⁻¹. Condição variável: T: 335 - 400 °C.

Assim, a 345 °C a operação permitiu na saída do reator uma conversão de compostos de enxofre de cerca de 62 % (Figura 5.30 b). No decorrer de quatro ciclos de aumento de uma dezena de graus, decorridos os 700 dias, foi atingida uma conversão de aproximadamente 43 %.

Foi indicado que a cada aumento da temperatura, a conversão dos compostos de enxofre do petróleo recuperou parte de seu nível operacional, no entanto, em um patamar mais baixo. A partir deste nível de conversão, uma nova sequência, sob efeito dinâmico se iniciou. Uma avaliação comparativa indica que operando-se a partir de uma conversão de saída do reator de 62 % até 42 %, sem modificação da temperatura de 335 °C, consegue-se uma campanha do reator de 420 dias, enquanto com o procedimento de reativação do catalisador pelo efeito da temperatura, de 335 a 400 °C, conseguiu-se operar 700 dias.

Buscou-se avaliar o comportamento operacional da conversão dos compostos de enxofre em razão de variações da velocidade espacial no reator, e incluindo em cada nível de LHSV os efeitos da atividade do catalisador, e sobre esta a influência da temperatura (Figuras 4.28, 4.29).

Na Figura 4.30 está retratado o comportamento da conversão dos compostos de enxofre, tendo-se mantido constante a pressão sob 10 MPa. Neste cenário é possível observar tanto o efeito da temperatura na recuperação do percentual de conversão, quanto o efeito da variação da velocidade espacial LHSV.

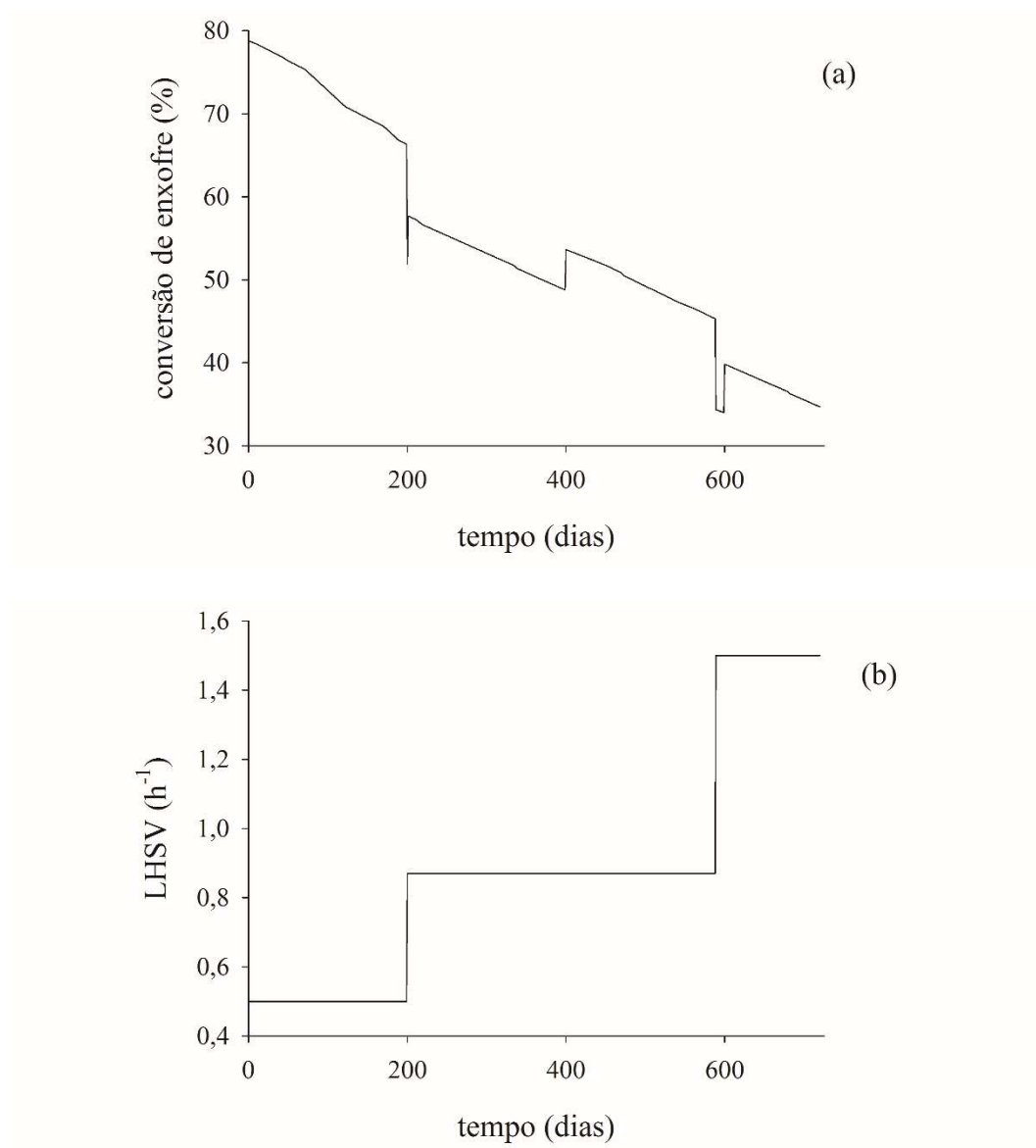


Figura 4.30 - Evolução da conversão (a) no processo HDS. Efeito da velocidade espacial (b). Condições variáveis: LHSV = 1,5 - 0,5 h^{-1} , $T = 335 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Condição constante: Pressão: 10 MPa.

Observou-se na Figura 4.30 que ao se operar com valores menores da velocidade espacial se proporcionou um maior nível de conversão dos compostos de enxofre, no entanto, isto ocorreu em detrimento da produtividade do processo de hidrodesulfurização.

4.3.4 Comportamento Dinâmico do Processos e Estimativa de RUL

Apesar da atividade ser a variável medida sob acompanhamento, a conversão dos compostos de enxofre do petróleo na saída do reator é o indicador de dano. Seguindo a evolução dinâmica do processo, quando este indicador atinge valores operacionais baixos em limites ainda aceitáveis pela produção, uma ação deve ser tomada. Decorrente da aplicação da abordagem dinâmica, tem-se acesso a previsões correntes, de modo a se conhecer com antecedência a convergência para estes valores limites, permitindo decisões de manutenção ou paradas da unidade.

Métodos de monitoramento para inferência do estabelecimento do dano e acompanhamento da sua evolução até a falha contam com a informação de um valor crítico para o indicador de dano. Assim, os cálculos de vida útil remanescente são feitos conhecendo-se o estado de saúde atual, e estimando-se em quanto tempo o valor crítico será alcançado.

No caso do processo HDS, ao se utilizar o sensor de dano para contabilizar o mecanismo de dano e inferir o comportamento da atividade do catalisador, o limite de valor crítico posto no indicador de dano foi um limite mínimo para a conversão dos compostos de enxofre, estipulado pela menor conversão experimental medida na unidade piloto. Dos dados experimentais o limite crítico assumido para a conversão de enxofre foi de 32%.

Em qualquer instante t , o monitoramento via sensor de dano, proverá uma função da atividade do catalisador. Assim, através da atividade uma função de evolução da conversão dos compostos de enxofre foi formulada e utilizada para simulação do comportamento dinâmico do processo. Procedeu-se de partida com os menores valores de pressão e temperatura e o maior valor de LHSV fazendo-se previsões dos níveis de conversão à frente no tempo.

O cenário para aplicação do cálculo do RUL está apresentado nas Figura 4.32 e 4.32. Foram considerados os seguintes domínios mais amplos das variáveis: a velocidade espacial LHSV variou entre o seu valor máximo e mínimo de forma aleatória, a pressão foi mantida constante a 10 MPa e a temperatura foi aumentada em ciclos, impostos pela operação. Em cada ciclo houve flutuação dos valores da temperatura, em um domínio de dez graus.

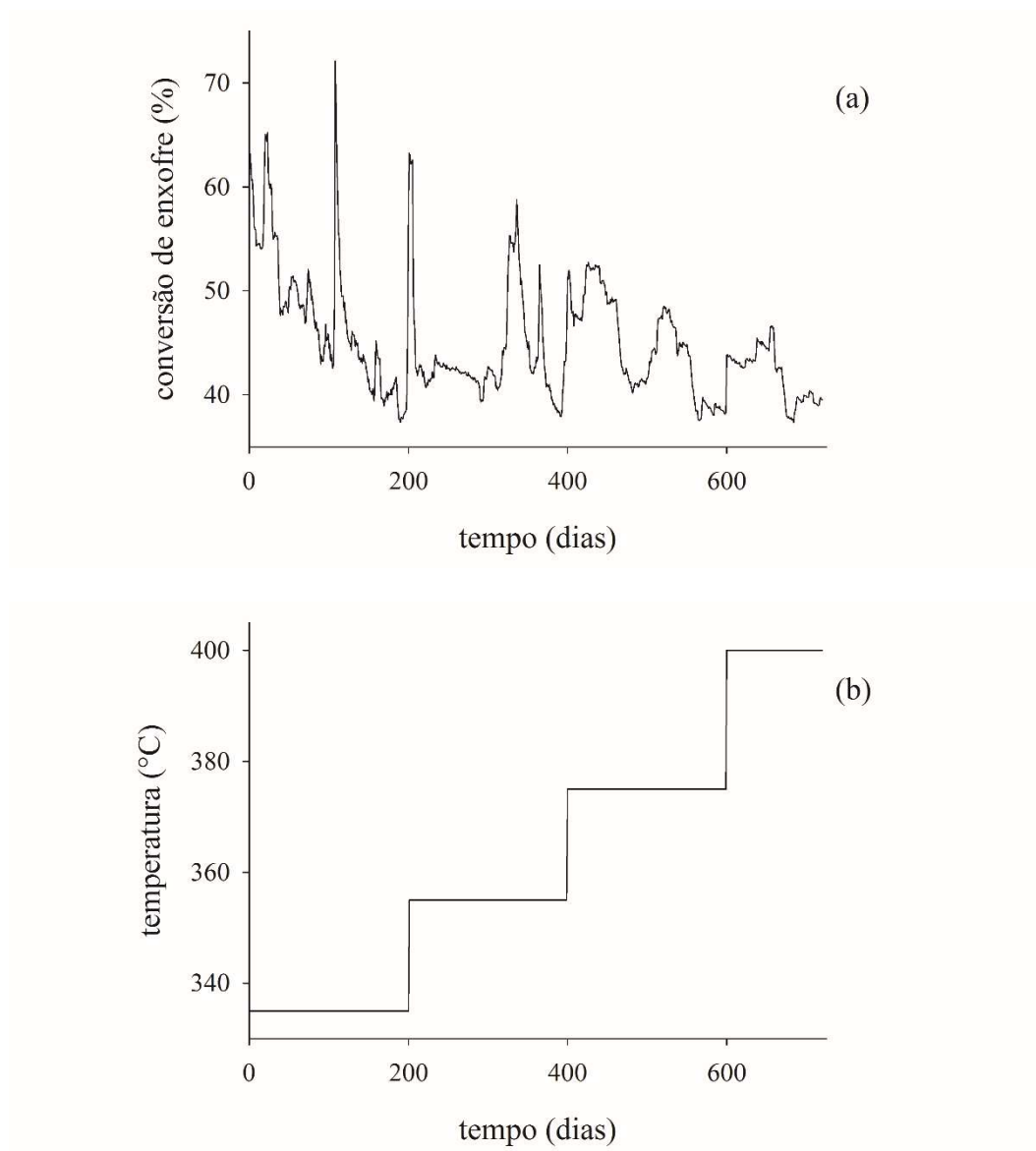


Figura 4.31 – Evolução da conversão dos compostos de enxofre no processo HDS (a) em diferentes níveis de temperatura. Comportamento da variação da temperatura (b).

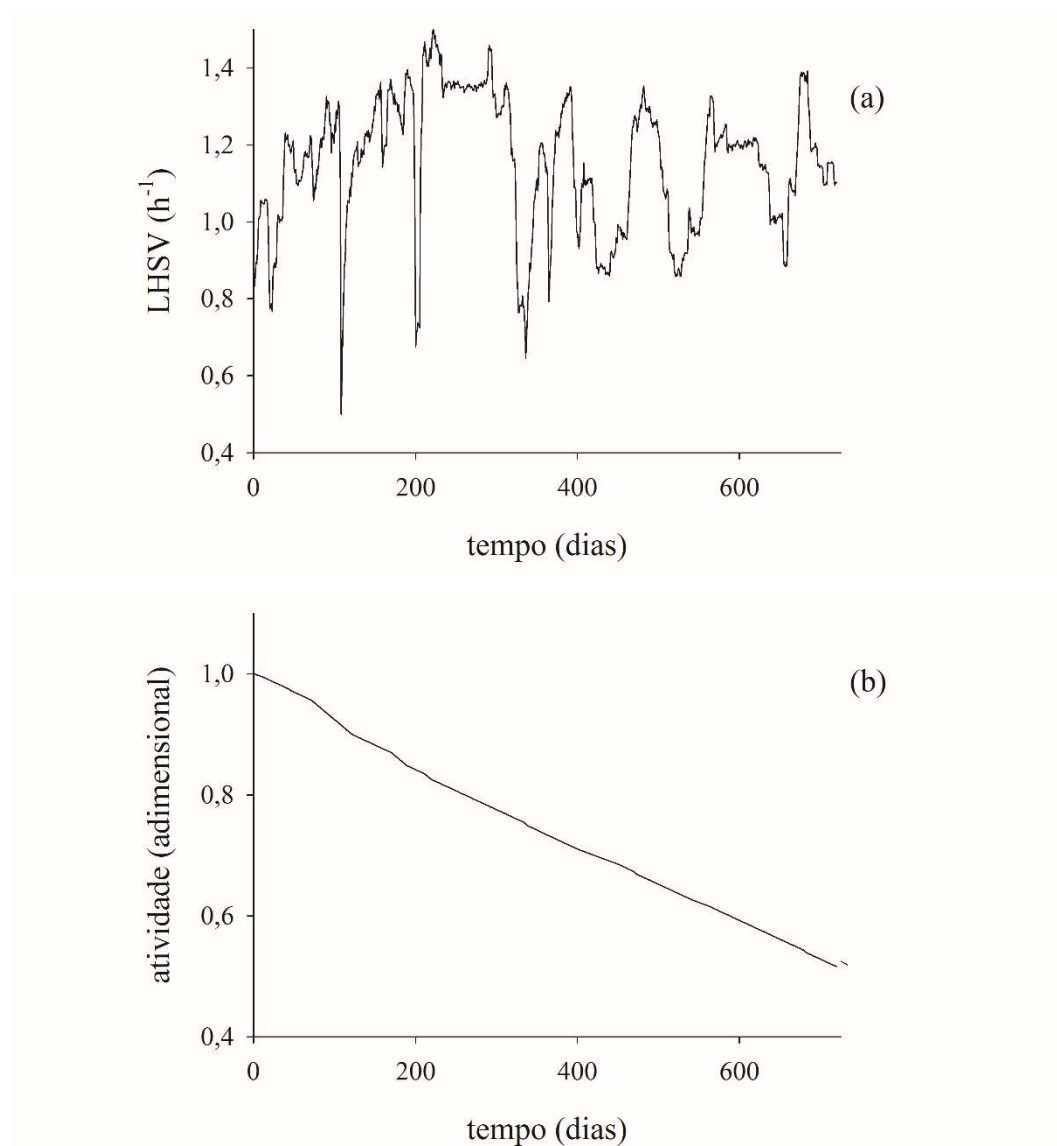


Figura 4.32 - (a) Variação temporal da velocidade espacial LHSV e (b) Evolução do decaimento da atividade do catalisador.

A estimativa do RUL foi aplicada em dois domínios até instantes de tempo distintos: o instante 268 dias e o instante 500 dias. Em cada um deles uma função linear de tendência foi ajustada e formatada em regressão. A Figura 4.34 apresenta a função de decaimento da atividade inferida pelo método dinâmico proposto e a correspondente regressão linear, ajustada nos domínios dos instantes referidos.

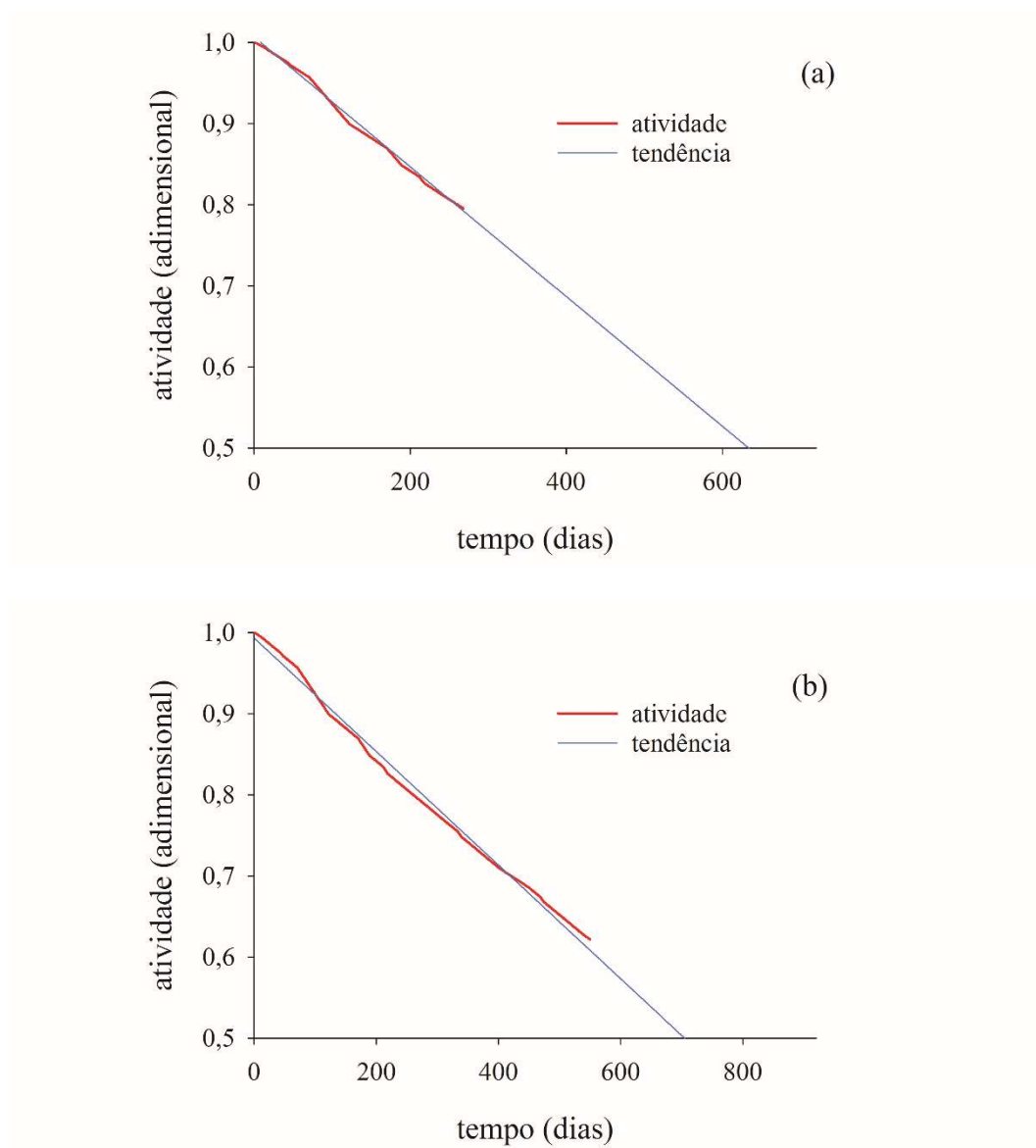


Figura 4.33 – Atividade do catalisador em função do tempo de operação. Função Atividade do Catalisador de HDS e projeção. Domínios: 268 (a) e 500 (b) e linha de tendência.

As Equações 4.7 e 4.8 apresentam respectivamente as funções de regressão encontradas para os instantes 268 e 500 dias.

$$Ac = -0,0008t + 1,0068 \quad (4.7)$$

$$Ac = -0,0007t + 0,9934 \quad (4.8)$$

Dados previstos com base em condições operacionais nos instantes anteriormente identificados foram verificados e combinados afim de se definir um limite inferior e

superior para a aplicação de projeções. Para cada combinação de variáveis foram calculadas a conversão X_{s0} conforme Equação 4.5, e de acordo com a Equação 4.6 foi avaliada a atividade limite. A conversão X_{s0} obtida foi aplicada junto com a conversão X_s limite de alerta, definida pelos dados experimentais da planta piloto, $X_{slim} = 0,32$. Os resultados avaliados encontram-se nas Tabelas 4.9 e 4.10.

Tabela 4.9 – Dados operacionais mais prováveis e cálculos da conversão ótima e atividade para conversão limite. Instante $t=268$ dias.

P[MPa]	T [°C]	LHSV [h^{-1}]	X _{si}	Ati Limite (y)	Tempo limite (x)
10	355	1,320	53,8	0,59	514
10	365	1,320	57,6	0,55	563
10	355	1,360	52,7	0,60	499
10	365	1,360	56,6	0,56	551

Tabela 4.10 – Dados operacionais mais prováveis e cálculos da conversão ótima e atividade para conversão limite. Instante $t=500$ dias.

P[MPa]	T [°C]	LHSV [h^{-1}]	X _{si}	Ati Limite (y)	Tempo limite (x)
10	375	0,65	84,5	0,37	785
10	385	0,65	87,8	0,36	802
10	375	0,69	82,8	0,38	775
10	385	0,69	86,1	0,37	793

Intervalos para a estimativa de RUL com uma confiança de 95%, conforme Figuras 4.34 e 4.35, foram observados.

Para se verificar a que fatores devem-se as diferenças entre o RUL no instante 268 e no instante 500 dias, os valores das condições operacionais do instante 500 foram testadas na função do instante 268 dias e ao contrário. Valores similares de RUL foram encontrados para valores iguais de condições operacionais.

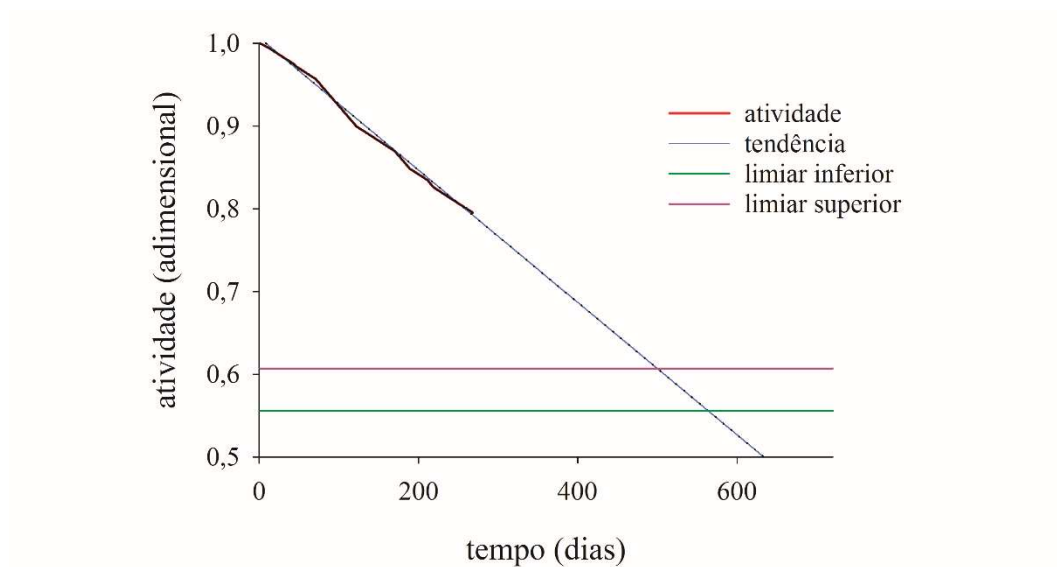


Figura 4.34 – Atividade do catalisador em função do tempo de operação. Prognóstico de RUL para as predições avaliadas no domínio até o instante $t=268$ dias.

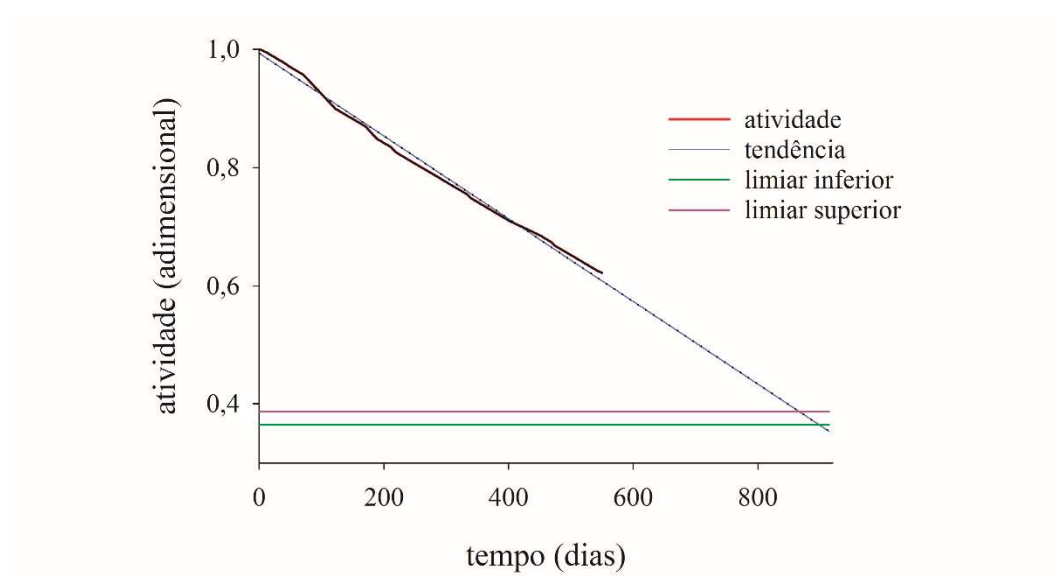


Figura 4.35 - Atividade do catalisador em função do tempo de operação. Prognóstico de RUL para as predições avaliadas no domínio até o instante $t=500$ dias.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Na direção do estabelecimento de predições com vistas a se estimar o estado de saúde de um sistema principal tomou-se como base um sistema sensor que foi caracterizado como tendo comportamento cíclico, do tipo reparável, possibilitando o apoio a decisões em manutenção de ativos e operações de componentes de unidades de processos industriais.

O desenvolvimento de um cenário foi caracterizado pelos equipamentos reator catalítico e filtro (sensor), incluindo suas operações respectivas de processamento reativo de dessulfurização e filtração da alimentação do petróleo.

Procedeu-se a inferência da degradação do sistema (reator) pela sua perda de eficiência na conversão dos compostos de enxofre do petróleo via observação do decaimento da atividade do catalisador. Utilizou-se o monitoramento da operação de filtração da alimentação do petróleo no reator e os dados correspondentes gerados, segundo uma abordagem dinâmica, para avaliar o desempenho do processo.

A introdução do sistema de filtração, qualificado como sensor, permitiu se concluir pela sua funcionalidade assim expressa:

- estabelecimento de interação correlacionada entre a variável porosidade e a função atividade do catalisador, ambas dependentes do tempo de operação; as correlações das relações entre o indicador de dano do sistema sensor e o dano no equipamento principal reator foram de bons níveis, estando as não lineares entre -0,76 e -0,86 e as lineares entre -0,78 e -0,92;

- a funcionalidade operacional filtro-reator se estabeleceu em um domínio de porosidade do filtro de 1 a 0,2, tendo havido um decaimento na faixa de 10 – 20 % da atividade do catalisador em 65 dias de operação do reator de dessulfurização;

- o diferencial de pressão no filtro, crescente com a diminuição da porosidade em evolução no tempo, foi operado como sensor da atividade do catalisador do leito do reator;

A atividade do catalisador posto no leito do reator de dessulfurização do petróleo, inferida através dos dados gerados pelo sensor diferencial de pressão do filtro da alimentação do petróleo, teve seu comportamento dinâmico temporal correlacionado de

forma linear decrescente nos seguintes três níveis, segundo os teores de contaminantes da corrente de petróleo fornecia ao reator:

- para baixos teores: $A_c(t) = 1,0 - 4,99 \times 10^{-4}$;
- para teores intermediários: $A_c(t) = 1,0 - 6,22 \times 10^{-4}$;
- para teores elevados: $A_c(t) = 1,0 - 11,20 \times 10^{-4}$.

Evidenciada a possibilidade de uso do sensor diferencial de pressão da filtração, foi introduzida a aplicação da metodologia dinâmica, recorrente à evolução do decaimento da atividade do catalisador no reator. Desta aplicação, concluiu-se que na operação dinâmica com uso do filtro, o leito de catalisador no reator manteve seu nível de atividade operacional, superior ao limite mínimo de 32%, admitido pela operacionalidade do processo, por um tempo de campanha 150 dias superior em relação aquele da operação direta sem filtro.

O desempenho do processamento da hidrodessulfurização no reator de leito gotejante foi quantificado através dos valores das conversões dos compostos de enxofre, expressa como $X_s = A_c(t).X_{so}(T)$, aplicada segundo a abordagem dinâmica nos domínios de atividade ($A_c(t)$), indicados pelo sensor diferencial de pressão, e segundo os níveis de temperatura.

Na evolução operacional do processo (10 MPa, 400 °C, 0,87 h⁻¹) dentro de uma campanha da unidade de hidrodessulfurização de 700 dias, formulou-se predição com base na metodologia dinâmica (sensor filtro, atividade), indicando que o catalisador tendo iniciado com atividade unitária atingiu uma atividade em torno de 0,50, permitindo uma conversão dos compostos de enxofre em cerca de 43 %, superior ao limite mínimo de 32%.

A verificação de Tempo de Vida Útil Remanescente (RUL) foi efetuada para dois instantes distintos, dentro do domínio temporal da operação, o instante 268 e o instante 500 dias. Os valores da atividade do catalisador encontrados para os limites de alerta referentes a conversão de 32% foram de 0,55 e 0,60 para o instante 268 e para o 0,36 e 0,38 para o instante 500.

5.1 CONTRIBUIÇÕES PARA O AVANÇO DO ESTADO DA ARTE

O presente estudo avaliou o decaimento da atividade de um catalisador como um problema de degradação em SHM, com aplicação em um processo de HDS com filtração de contaminantes. Este enfoque instancia conceitos e abordagens do SHM em um processo em que a eficiência de um processo químico é também um indicador de dano, no entanto, as reações que ocorrem no processo ainda são fortemente influenciadas pela variação das condições operacionais.

No intuito de reter os contaminantes contidos na corrente de alimentação, de modo a aumentar a vida útil do leito catalítico em operações contínuas tais quais aquelas dos processos HDT, reconhece-se que o desempenho do processo de filtração pode influenciar diretamente outros processos físicos e/ou químicos a posteriori na linha de produção. Este desempenho está fortemente relacionado à saúde dos equipamentos de cada processo, em que a situação de um sistema não crítico pode influenciar fortemente o desempenho de outro sistema do processo, considerado crítico. Utilizou-se o monitoramento e os dados correspondentes gerados, segundo uma abordagem dinâmica, para avaliar o desempenho do filtro, sua repercussão sobre o sistema principal e inferir seu estado de saúde, em qualquer instante pelo sensor de dano. O diferencial de pressão do filtro funcionou como variável sensor da atividade do catalisador que exerceu efeito direto sobre a eficiência de processamento do reator para a conversão de compostos de enxofre do petróleo.

Por conseguinte, tem-se em destaque três aspectos de contribuição:

- Avaliação do decaimento da atividade de um catalisador como um problema de degradação em SHM;
- Desenvolvimento de uma metodologia para estimar o estado de saúde do componente/sistema principal baseado no estado de saúde do componente/sistema sensor;
- Avaliação sob o aspecto dinâmico referente ao processo catalítico de hidrodesulfurização de correntes de petróleo, posicionando o reator precedido de filtro de contaminantes.

No estado da arte atual, quando analisadas a degradação de equipamentos, não é considerada a influência que a degradação de um equipamento pode ter em um outro equipamento subsequente. Este estudo, portanto, contribui para uma análise mais realista,

tornando-se uma importante ferramenta para prevenção de falhas e manutenção da operacionalidade e segurança do processo, assim como de sua eficiência.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, A.S. **Low Sulfur Feedstock from Basrah Reduced Crude Oil for Coke Production**. Dissertação de Mestrado. University of Baghdad, Iraq, 1999.
- ABSIL, R. **Protection analysis in refining - - Independent pilot plant testing can serve as an independent protection layer to reduce the technical risks of new process technology**. Digital Refining, PTQ Q1, 1000430, 2011.
- AL-DAHMAN, M. H., F. LARACHI, M. P. DUDUKOVIC, AND A. LAURENT. **High-Pressure Trickle Bed Reactors: A Review**. Ind. Eng. Chem. Res., 36, 3292, 1997.
- ALVES, V.; MEIXEDO, A.; RIBEIRO, D.; CALÇADA, R.; CURY, A. **Evaluation of the performance of different damage indicators in railway bridges**. Procedia Engineering 114, 746 – 753, 2015.
- API RP 74. **Recommended Practice for Occupational Safety for Onshore Oil and Gas Production Operation**. First edition 2001, reaffirmed, 2007.
- ARCE-M, E.; PAZ-PAREDES, J. I. **Artificial neural network modeling techniques applied to the hydrodesulfurization process**. Mathematical and Computer Modelling 49, 207-214, 2009.
- ASCHER, H. E. **Repairable Systems in Reliability**. Encyclopedia of Statistical Sciences. 1–5, 2011.
- AZARPOUR, A.; BORHANIB, T. N.G.; ALWI, S. R. W.; MANAN, Z. A.; MUTALIB, M. I. A. **A generic hybrid model development for process analysis of industrial fixed-bed catalytic reactors**. Chemical engineering research and design 117, 149–167, 2017.
- BALAGEAS, D.; FRITZEN, C. P.; GÜEMES A. **Structural Health Monitoring**. John Wiley & Sons, 2010.
- BELLOS G. D.; KALLINIKOS, L.E.; GOUNARIS, C. E.; PAPAYANNAKOS, N. G. **Modelling of the performance of industrial HDS reactors using a hybrid neural network approach**. Chem Eng Process ;44:505, 2005.
- BHRAN, A. A.; SHOAIB, A. M.; UMANA, B. **Optimization of crude oil hydrotreating process as a function of operating conditions: Application of response surface methodology**. Computers and Chemical Engineering 89, 158–165, 2016.
- CARDEN, E. P. E FANNING, P. **Vibration Based Condition Monitoring: A Review**. Structural Health Monitoring 3, 355, 2004.
- CHARPENTIER, J. C. e FAVIER, M. **Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons**. *AIChE Journal*, v.21, p.1213, 1975.

DERVILIS, N.; WORDEN, K.; CROSS, E. J. **On robust regression analysis as a means of exploring environmental and operational conditions for SHM data.** Journal of Sound and Vibration, Volume 347, Pages 279-296, 2015.

DUFF, A. L.; HAMDI, S. E.; OSTIGUY, P.-C.; PLANTIER, G.; SIMON, L. **Comparison of scale factor estimators for ultrasonic temperature monitoring: Application to structural health monitoring.** Applied Acoustics, Volume 76, Pages 346-358, 2014.

ERGUN, S. **Fluid flow through packed columns.** Chemical Engineering Progress, vol. 48, pp. 89–94, 1952.

FARRAR, C.R. E DOEBLING, S.W. **Damage detection II: field applications to large structures.** In: Silva, J.M.M. and Maia, N.M.M. (eds.), Modal Analysis and Testing, Nato Science Series. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999.

FERREIRA, C.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M.; GUIBARD, I.; LEMOS, F. **Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: New modeling approach.** Fuel 129, 267-277, 2014.

GHAZI, R. M.; CHEN, J. G.; BÜYÜKÖZTÜRK, O. **Pairwise graphical models for structural health monitoring with dense sensor arrays.** Mechanical Systems and Signal Processing, Volume 93, Pages 578-592, 2017.

GÓMEZ, E.; SARABIA, D.; CRISTEA, S.; GUTIÉRREZ, G.; MÉNDEZ, C. A.; SOLA, J. M.; UNZUETA, E.; GONZÁLEZ R.; DE PRADA, C. **Simplified modelling and validation of an industrial diesel hydrodesulfurization plant.** 9th International Symposium on Dynamics and Control of Process Systems (DYCOPS 2010). Leuven, Belgium, July 5-7, 2010

GRUIA, A. **Recent advances in hydrocracking.** In: Practical Advances in Petroleum Processing, Hsu, C. H., Robinson, P.R. (eds.). Springer-Verlag. New York, 2006.

HINKLE, D. E.; WIERSMA, W.; JURIS, S. G. **Applied Statistics for the Behavioral Sciences.** 5th ed. Boston: Houghton Mifflin, 2003.

ISO 14224. **Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Collection and exchange of reliability and maintenance data for equipment,** 2016.

JARAMILLO, V. H.; OTTEWILL, J. R.; DUDEK, R.; LEPIARCZYK, D.; PAWLIK, P. **Condition monitoring of distributed systems using two-stage Bayesian inference data fusion.** Mechanical Systems and Signal Processing. Volume 87, Part A, Pages 91–110, 2017.

JARDINE, A.; LIN, D.; BANJEVIC, D. **A review on machinery diagnostics and prognostics implementing condition-based maintenance.** Journal Mechanical Systems and Signal Processing 20, 1483–1510, 2006.

JARULLAH, A.T., MUJTABA, I.M., WOOD, A.S. **Kinetic model development and simulation of simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodemetallization of crude oil in trickle bed reactor.** Fuel 90, 2165–2181, 2011a.

JARULLAH, A.T., MUJTABA, I.M., WOOD, A.S. **Enhancement of productivity of distillate fractions by crude oil hydrotreatment: development of kinetic model for the hydrotreating process.** Comput.: Aided Chem. Eng. 29, 261–265, 2011b.

JARULLAH, A.T., MUJTABA, I.M., WOOD, A.S. **Whole crude oil hydrotreating from small-scale laboratory pilot plant to large-scale trickle-bed reactor: analysis of operational issues through modeling.** Energy Fuels 26, 629–641, 2012.

KALLINIKOS, L.E.; BELLOS, G.D.; PAPAYANNAKOS, N.G. **Study of the catalyst deactivation in an industrial gasoil HDS reactor using a mini-scale laboratory reactor.** Fuel 87, 2444–2449, 2008.

KIM, L.K.; CHOI, K.S. **Hydrodesulfurization over hydrotreating catalysis.** Int.Chem. Eng. 27 (2), 340–357, 1987.

KIM, M.K.; KIM, E.J.; AN, Y.K.; PARK, H.W. SOHN, H. **Reference-free impedance-based crack detection in plates.** Journal of Sound and Vibration, Volume 330, Issue 24, 21, Pages 5949-5962, 2011.

MARTINEZ-LUENGO; M. KOLIOS; A. WANG, L. **Structural health monitoring of offshore wind turbines: a review through the statistical pattern recognition paradigm,** Renew. Sustain. Energy Rev. 64, 91–105, 2016.

McGREAVY, C.; LU, M. L.; WANG, X. Z.; KAM, E. K. T. **Characterisation of the behaviour and product distribution in fluid catalytic cracking using neural networks.** Chemical Engineering Science, Vol. 49, No. 24A, pp. 4717-4724, 1994.

MEDEROS, F. S.; RODRIGUEZ, M. A.; ANCHEYTA, J.; ARCE, E. **Dynamic Modeling and Simulation of Catalytic Hydrotreating Reactors.** Energy & Fuels 20, 936-945, 2006.

MEHRA, Y. R.; AL-ABDULAL, A. H. **Hydrogen purification in hydroprocessing (HPH technology).** Presented at the 103rd NPRA Annual Meeting, San Francisco, Mar, 13-15, 2005.

MODARRES, M. **Multi-unit nuclear plant risks and implications of the quantitative health objectives.** Proceedings of the International Topical Meeting on Probabilistic Safety Assessment and Analysis (PSA). Sun Valley, Idaho, 2015.

MUHSIN, W.A.S.; ZHANG, J.; LEE, J. **Modelling and Optimisation of a Crude Oil Hydrotreating Process Using Neural Networks.** Chemical Engineering Transactions, 52, 211-216, 2016.

NEWSLOW, D.L. **The ISO 9000 Quality System: Applications in Food and Technology.** Published by Wiley-Interscience, 2001.

RABIEI, E.; DROGUETT E. L.; MODARRES M. **A prognostics approach based on the evolution of damage precursors using dynamic Bayesian networks.** *Journal Advances in Mechanical Engineering*, vol. 8 no. 9, 2016.

SADIGHI, S., MOHADDECY, R. S. **Predictive modeling for an industrial naphtha reforming plant using a recurrent-layer artificial neural network.** *International Journal of Technology* 2: 102-111, 2013.

SADIGHI, S.; MOHADDECY, R. S.; NOROUZIAN, A. **Optimizing an Industrial Scale Naphtha Catalytic Reforming Plant Using a Hybrid Artificial Neural Network and Genetic Algorithm Technique.** *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 10(2): 210-220, 2015.

SATO, Y., HIROSE, T., TAKAHASHI, F., TODA, M. e HASHIGUCHI, J. **Flow pattern of cocurrent gas-liquid downflow in packed reactor.** *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.6, p.315, 1973.

SHAO, Y.; MECHEFSKE, C. K. **Gearbox vibration monitoring using extended Kalman filters and hypothesis tests.** *Journal of Sound and Vibration* 325, 629–648, 2009.

SIERRA-PÉREZ, J.; TORRES-ARREDONDO, M. A.; CABANES, G.; GÜEME, A.; MUJICA, L. E. **Structural Health Monitoring by Means of Strain Field Pattern Recognition on the basis of PCA and Automatic Clustering Techniques Based on SOM.** *IFAC-PapersOnLine*, Volume 48, Issue 28, Pages 987-992, 2015.

SOHN, H.; FARRAR, C.R.; HEMEZ, F.M.; SHUNK, D.D.; STINEMATES, D.W.; NADLER, B.R. **A review of structural health monitoring literature: 1996-2001.** Los Alamos National Laboratory Report, LA-13976-MS, 2003.

TANABE, K.; GRAY, M.R. **Role of Fine Solids in The Coking of Vacuum Residues.** *Energy and Fuels* 11, 1040-1043, 1997.

TELFORD, S.; MAZHAR, M. I.; HOWARD, I. **Condition Based Maintenance (CBM) in the Oil and Gas Industry: An Overview of Methods and Techniques.** *Proceedings of the 2011 International Conference on Industrial Engineering and Operations Management Kuala Lumpur, Malaysia, January 22 – 24, 2011.*

TJIRKALLIS, A.; KYPRIANOU, A. **Damage detection under varying environmental and operational conditions using Wavelet Transform Modulus Maxima decay lines similarity.** *Mechanical Systems and Signal Processing*, Volumes 66–67, Pages 282-297, 2016.

VASSEGHIAN, Y.; AHMADI, M. **Artificial Intelligent Modeling and Optimizing of an Industrial Hydrocracker Plant.** *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, Vol. 48, No.2, PP. 125-137, 2014.

WAMMES, W. J. A., MECHIELSEN, S. J. e WESTERTEP, K. R. **The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures.** *Chemical Engineering Science*, v.45, n.10, p.3149-3158, 1990.

WEISS, V.; GHOSHAL, A. **On the search for optimal damage precursors**. Structural Health Monitoring, Vol. 13(6) 601–608, 2014.

WORDEN, K. CROSS, E.J. **On switching response surface models, with applications to the structural health monitoring of bridges**. Mechanical Systems and Signal Processing, Volume 98, Pages 139-156, 2018.

ZHENGLIANG L., Z.; ZHENG Y.; WANG W., ZHANG, Q.; JIA, L. **Simulation of hydrotreating of light cycle oil with a system dynamics model**. Applied Catalysis A: General 339, 209–220, 2008.

ZHOU, T.; DROGUETT, E. L.; MODARRES, M. **A Hybrid Probabilistic Physics Of Failure Pattern Recognition Based Approach For Assessment Of Multi-Unit Causal Dependencies**. Proceedings of the 2016 24th International Conference on Nuclear Engineering -ICONE24, Charlotte, North Carolina, 2016.

APÊNDICE A - DADOS DA OPERAÇÃO DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO

Tabela A.1 -Abordagem dinâmica cíclico de comportamento do filtro

LHSV_R [h⁻¹]	U₀ [m/s]	ε [adm]	ΔP [Pa]
1,5	0,075	0,90	85,81
1,5	0,075	0,89	89,29
1,5	0,075	0,89	92,84
1,5	0,075	0,89	96,48
1,5	0,075	0,89	100,21
1,5	0,075	0,88	104,02
1,5	0,075	0,88	107,93
1,5	0,075	0,88	111,93
1,5	0,075	0,88	116,02
1,5	0,075	0,87	120,20
1,5	0,075	0,87	124,48
1,5	0,075	0,87	128,87
1,5	0,075	0,87	133,35
1,5	0,075	0,86	137,94
1,5	0,075	0,86	142,63
1,5	0,075	0,86	147,43
1,5	0,075	0,86	152,34
1,5	0,075	0,85	157,36
1,5	0,075	0,85	162,49
1,5	0,075	0,85	167,74
1,5	0,075	0,85	173,11
1,5	0,075	0,84	178,60
1,5	0,075	0,84	184,21
1,5	0,075	0,84	190,53
1,5	0,075	0,83	197,00
1,5	0,075	0,83	197,59
1,5	0,075	0,83	198,19
1,5	0,075	0,83	198,92
1,5	0,075	0,83	199,66

Tabela A.2 -Abordagem dinâmica cíclico de comportamento do filtro

LHSVR [h ⁻¹]	U0 [m/s]	ε [adm]	ΔP [Pa]
0,87198	0,043	0,83	85,40
0,87198	0,043	0,83	90,80
0,87198	0,043	0,82	96,44
0,87198	0,043	0,82	102,35
0,87198	0,043	0,81	108,52
0,87198	0,043	0,81	114,98
0,87198	0,043	0,80	121,72
0,87198	0,043	0,80	128,77
0,87198	0,043	0,80	136,14
0,87198	0,043	0,79	142,12
0,87198	0,043	0,79	148,31
0,87198	0,043	0,78	154,72
0,87198	0,043	0,78	161,34
0,87198	0,043	0,78	168,20
0,87198	0,043	0,77	175,28
0,87198	0,043	0,77	182,61
0,87198	0,043	0,77	190,19
0,87198	0,043	0,76	191,48
0,87198	0,043	0,76	192,77
0,87198	0,043	0,76	194,07
0,87198	0,043	0,76	195,38
0,87198	0,043	0,76	196,70
0,87198	0,043	0,76	198,02
0,87198	0,043	0,76	199,36
0,87198	0,043	0,76	200,70

Tabela A.3 -Abordagem dinâmica cíclico de comportamento do filtro

LHSVR [h⁻¹]	U0 [m/s]	ε [adm]	ΔP [Pa]
0,5	0,025	0,76	95,15
0,5	0,025	0,75	104,16
0,5	0,025	0,74	113,88
0,5	0,025	0,74	124,35
0,5	0,025	0,73	135,63
0,5	0,025	0,72	147,77
0,5	0,025	0,71	160,84
0,5	0,025	0,70	174,91
0,5	0,025	0,70	190,05
0,5	0,025	0,69	191,13
0,5	0,025	0,69	192,23
0,5	0,025	0,69	193,33
0,5	0,025	0,69	194,43
0,5	0,025	0,69	195,54
0,5	0,025	0,69	196,66
0,5	0,025	0,69	197,78

APÊNDICE B - DADOS DE CONVERSÃO SOB A INFLUÊNCIA DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS E DECAIMENTO DA ATIVIDADE DO CATALISADOR

Tabela B.1 – Cenário 1- LHSV, P e T constantes

Tempo	P[MPa]	T[°C]	LHSV [h⁻¹]	Xs [%]	Atc [%]
1	10	400	0,87	84,17	1,00
10	10	400	0,87	83,79	0,99
50	10	400	0,87	81,63	0,96
100	10	400	0,87	77,80	0,92
150	10	400	0,87	74,26	0,88
200	10	400	0,87	70,85	0,84
250	10	400	0,87	67,89	0,80
300	10	400	0,87	65,28	0,77
350	10	400	0,87	62,43	0,74
400	10	400	0,87	59,81	0,71
450	10	400	0,87	57,70	0,68
500	10	400	0,87	54,88	0,65
550	10	400	0,87	52,35	0,62
600	10	400	0,87	49,86	0,59
650	10	400	0,87	47,24	0,56
700	10	400	0,87	44,46	0,52
710	10	400	0,87	43,94	0,52
720	10	400	0,87	43,42	0,51

Tabela B.2 - Cenário 2 - LHSV e P constantes e T variando -335 a 400° C

Tempo	P [MPa]	T [°C]	LHSV [h⁻¹]	Xs [%]	Atc
1	10	335	0,87	61,67	1,000
50	10	335	0,87	59,81	0,969
100	10	345	0,87	60,20	0,924
150	10	345	0,87	57,46	0,882
200	10	355	0,87	57,74	0,841
250	10	355	0,87	55,33	0,806
300	10	365	0,87	55,88	0,775
350	10	365	0,87	53,44	0,741
400	10	375	0,87	53,66	0,710
450	10	385	0,87	54,14	0,685
500	10	395	0,87	53,75	0,652
550	10	395	0,87	51,27	0,621
600	10	400	0,87	49,86	0,592
650	10	400	0,87	47,24	0,561
700	10	400	0,87	44,46	0,528
710	10	400	0,87	43,94	0,522
720	10	400	0,87	43,42	0,515

APÊNDICE C - CORRELAÇÕES VAZÃO VERSUS DIFERENCIAL DE PRESSÃO DO FILTRO

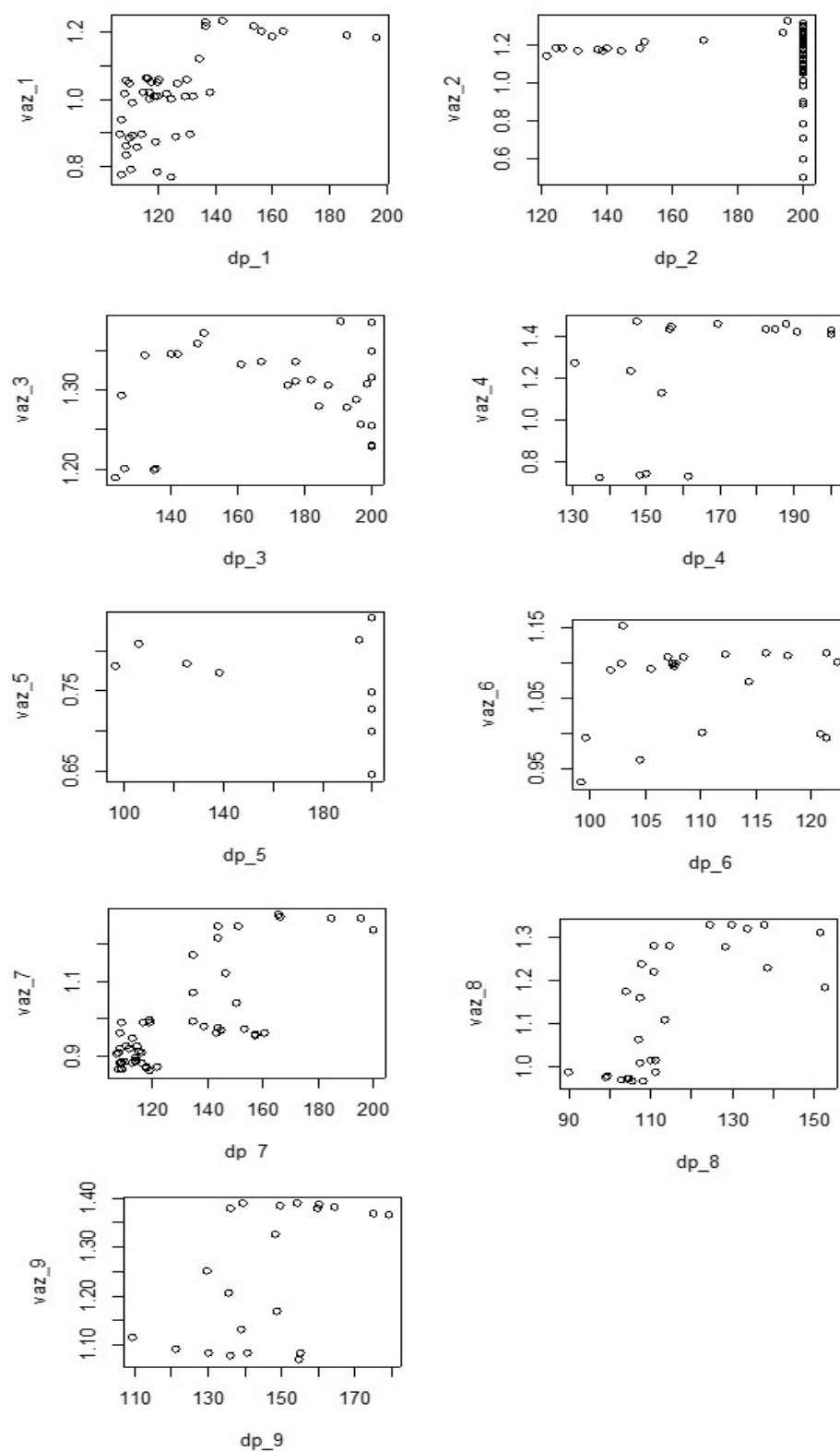


Figura C.1 - Correlações vazão *versus* diferencial de pressão do filtro.