

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO CATALÍTICO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO EM LEITO FIXO

V. M. C. ALVES¹, J. J. N. ALVES¹, A. T. P. NETO¹, B. V. SOUSA¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química
E-mail para contato: victormanuelcunhaalves@gmail.com

RESUMO - O processo de hidrotratamento (HDT) tem o objetivo de reduzir a concentração de enxofre, oxigênio e nitrogênio contidos nos hidrocarbonetos combustíveis. Este trabalho tem como objetivo desenvolver a modelagem matemática do processo de HDT, incluindo os fenômenos de transferência entre as fases gás-líquido e líquido-sólido e na cinética das reações, resultando um sistema diferencial-algébrico. O modelo matemático foi implementado em um código de cálculo para prever o comportamento de reatores de HDT no Software MATLAB. Os resultados previstos com o modelo foram validados com dados de planta piloto, considerando-se apenas a reação de dessulfurização. Obteve-se os perfis de pressão parcial de H_2 e H_2S na fase gasosa ao longo do reator, perfil de concentração de enxofre na fase líquida, além da concentração de hidrogênio e sulfeto de hidrogênio no seio da fase líquida e na interface com a superfície catalítica. Os resultados previstos corroboram com os dados experimentais da literatura.

1. INTRODUÇÃO

Por mais de três décadas, as refinarias em todo o mundo têm vindo a implementar vários projetos em suas instalações para acomodar uma variedade de regulamentos para melhorar a qualidade dos combustíveis de transporte, a fim de reduzir as emissões dos veículos. Uma das principais áreas de interesse tem sido a redução do enxofre no diesel a níveis muito baixos. Desde meados de 2006, o teor máximo de enxofre do diesel nos EUA tem sido limitado a 15 ppm em peso. Regulamentos semelhantes estão em vigor ou estão em diferentes fases de implementação em muitos países (Bonfá, 2011). Com isso, o aumento da demanda mundial por combustíveis limpos requer o melhoramento da tecnologia do processo de hidrotratamento (Schweitzer *et al.*, 2010).

Atualmente no Brasil, o grande desafio se dá exatamente na adequação do parque de refino já existente às exigências ambientais que estão vigentes e cada vez mais rigorosas. A correta aplicação deste processo reduz a taxa de emissão de óxidos extremamente nocivos à atmosfera e ao meio ambiente em geral, como o SO_2 e o SO_3 .

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de prever o comportamento de reatores de hidrotratamento (HDT), levando-se em consideração a transferência entre as fases gás-líquido e líquido-sólido envolvidas no processo, além da cinética das reações presentes. O modelo matemático foi implementado em um código de cálculo no software MATLAB®.

2. MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo matemático baseia-se nos princípios de conservação da massa e energia. Admitiu-se um reator perfeitamente isolado termicamente, o que significa que não há troca de calor com o ambiente. Assumiu-se ainda escoamento tubular de fluxo pistonado.

2.1. Balanços de Massa

Os balanços de massa foram obtidos com as mesmas considerações de Korsten e Hoffmann (1996):

- Há somente uma reação, a dessulfurização;
- Desconsidera-se a vaporização da carga;
- Ausência de gradientes radiais de temperatura e concentração;
- Reações recorrentes apenas na superfície do catalisador e em seus poros;
- Coeficientes estequiométricos ajustados para representar o real consumo de hidrogênio na planta;
- Ausência de desativação catalítica;
- Não há perda de carga ao longo do processo;
- Temperatura a homogênea entre as três fases envolvidas no processo;
- A velocidade da fase líquida é constante ao longo de todo o sistema reacional;
- Velocidade da fase gasosa varia, dependendo da pressão e/ou temperatura;
- Despreza-se o hidrocraqueamento, e a formação de hidrocarbonetos leves.

O balanço para os componentes na fase gasosa, considerando o equilíbrio com a fase líquida dado pela lei de Henry, que no caso são H_2 e H_2S , é dado pela Equação 1:

$$\frac{u^G}{RT} \frac{\delta p_i^G}{\delta z} + k_i^L a^L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) = 0 \quad (1)$$

Para os componentes na fase líquida, o balanço é dado pela Equação 2:

$$\frac{u^L}{RT} \frac{\delta C_i^L}{\delta z} - k_i^L a^L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) + k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (2)$$

Caso o componente da fase líquida seja não-volátil, não existirá o termo de transferência de massa entre as fases líquida e gasosa, de modo que, para estes não voláteis, o balanço reduz-se a Equação 3:

$$\frac{u^L}{RT} \frac{\delta C_i^L}{\delta z} + k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (3)$$

Todos os componentes em todas as fases estão presentes na reação de dessulfurização, que ocorre na superfície do catalisador, sendo consumidos ou formados. A Equação 4 contém a taxa de reação de dessulfurização r_{hds} . Na prática a efetividade catalítica varia entre 0,057 e 1 (Li et al., 1995; Scamangas e Marangozis, 1982; Weiss et al., 1987). Neste trabalho assumiu-se efetividade catalítica máxima (igual a 1). Como não há partículas inertes, o fator de diluição é igual a 1.

$$k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = -\rho_l \cdot \xi \cdot \eta \cdot \sigma_{HDS} \cdot r_{hds} \quad (4)$$

Os parâmetros do modelo foram calculados a partir de correlações disponíveis na literatura.

A densidade é calculada a partir da correlação de Standing – Katz (Ahmed, 1989), com unidades no sistema inglês (libra/pé³), descrita na Equação 5:

$$\rho(P, T) = \rho_0 + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T \quad (5)$$

Para o cálculo de $\Delta\rho_p$, influência da pressão na densidade, tem-se a Equação 6:

$$\Delta\rho_p = [0,167 + 16,181 \cdot 10^{-0,0425 \times \rho_0}] \cdot \left[\frac{P}{1000} \right] - 0,01 \cdot [0,299 + 263 \cdot 10^{-0,0603 \rho_0}] \cdot \left[\frac{P}{1000} \right]^2 \quad (6)$$

Para a levar em consideração o efeito da temperatura (°R), tem-se a Equação 7:

$$\Delta\rho_T = \left[0,0133 + 152,4 \cdot (\rho_0 + \Delta\rho_p)^{-2,45} \right] \cdot [T - 520] - [8,1 \cdot 10^{-6} - 0,0622 \cdot 10^{-0,764(\rho_0 + \Delta\rho_p)}] \cdot [T - 520]^2 \quad (7)$$

O coeficiente de Henry que aparece nos balanços de massa, é determinado a partir da Equação 8 a seguir:

$$Hi = \frac{V_n}{\lambda_i \cdot \rho_L} \quad (8)$$

A solubilidade do H₂, é dada pela Equação 9:

$$\lambda_H = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot \frac{T}{\rho_{20}} + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot \frac{1}{\rho_{20}^2} \quad (9)$$

Com a temperatura em °C e as constantes a_i:

$$\begin{aligned} a_0 &= -0,559729 \\ a_1 &= -0,42947 \cdot 10^{-3} \\ a_2 &= 3,07539 \cdot 10^{-3} \\ a_3 &= 1,94593 \cdot 10^{-6} \\ a_4 &= 0,835783 \end{aligned}$$

A solubilidade do sulfeto de hidrogênio é dada pela Equação 10:

$$\lambda_{H_2S} = e^{3,3670 - 0,008470 \cdot T} \quad (10)$$

Para a determinação dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido, utiliza-se a Equação 11 proposta por Goto e Smith (1975):

$$\frac{k_i^L a_L}{D_i^L} = \alpha_1 \cdot \left(\frac{G_L}{\mu_L} \right)^{\alpha_2} \cdot \left(\frac{\mu_L}{D_i^L \rho_L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

α_2 e α_1 são constantes com valores de 0.4 e 7 cm^{-1,6}, respectivamente.

A determinação do coeficiente de transferência de massa é dependente da viscosidade dinâmica da mistura, que por sua vez depende da temperatura. Esta dependência é dada pela

Equação 12 publicada por Reid *et al* (1987), sendo T a temperatura em °R e API o grau API do diesel:

$$\mu = 3,141 \cdot 10^{10} (T - 460)^{-3,444} \cdot [\log_{10}(API)]^a \quad (12)$$

$$a = 10,313 \cdot [\log_{10}(T - 460)] - 36,447 \quad (13)$$

Assumindo total diluição dos solutos, a difusividade pode ser estimada pela correlação de Tyn-Calus como proposto por Reid *et al.* (1987):

$$D_i^L = 8,93 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\vartheta_L^{0,267}}{\vartheta_i^{0,433}} \cdot \frac{T}{\mu_L} \quad (14)$$

Com T em K. O volume molar do soluto e do solvente, podem ser estimados através da seguinte correlação, descrita por Perry e Green (1984):

$$\vartheta = 0,285 \cdot \vartheta_c^{1,048} \quad (15)$$

Os volumes críticos específicos do H₂ e H₂S são tabelados, entretanto o do óleo foi determinado através da correlação de Riazi-Daubert proposta por Ahmed (1989):

$$v_c^m = 7,5214 \cdot 10^{-3} \cdot T_{medio}^{0,2896} \cdot \rho_{15,6^\circ C}^{-0,7666} \quad (16)$$

A conversão do volume molar crítico para volume crítico se dá apenas multiplicando o primeiro pela massa molar do composto, resultando no segundo.

Para o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido, pode ser utilizada a equação de van Krevelen-Krekels, uma vez que essa transferência seja em regime laminar (Froment e Bischoff, 1990):

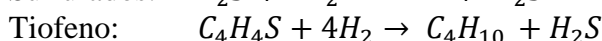
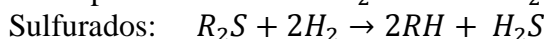
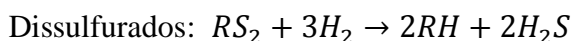
$$\frac{k_i^S}{D_i^L a^S} = 1,8 \cdot \left(\frac{G_L}{a^S \mu_L} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_i^L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (17)$$

A área específica do catalisador é dada pela Equação 18. O diâmetro da partícula foi de 1,72 mm, e a porosidade do leito catalítico igual a 0,5.

$$a^S = \frac{6}{dp} (1 - \epsilon) \quad (18)$$

2.2. Modelo Cinético Reacional

No modelo desenvolvido, as seguintes reações de dessulfurização foram levadas em consideração:



As quais foram agrupadas em um único *lump*. Ao agrupar todas as reações de enxofre em um único *lump*, a reação genérica é:



R – S representa os compostos sulfurados, e R – CH os dessulfurados. Segundo Korsten e Hoffmann (1996), para os compostos sulfurados, o coeficiente estequiométrico é -1; Para o hidrogênio, corresponde a -15, e para o sulfeto de hidrogênio, 9.

A cinética da dessulfurização baseia-se no modelo de Langmuir – Hinshelwood, sendo considerada irreversível (Chowdhury, Pedernera *et al*, 2002)

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_{sulfurado} C_{H_2}^{0.5}}{1 + k_{ads}^{H_2S} C_{H_2S}} \quad (20)$$

3. RESULTADOS

Simulou-se o processo e validou-se o modelo matemático do mesmo com um código de cálculo desenvolvido no software MATLAB®. Foram traçados perfis de concentração de enxofre na carga e H₂S formado ao longo do reator. Obteve-se também os perfis das pressões parciais dos componentes gasosos ao longo do reator. A Figura 1 apresenta o perfil de dessulfurização da carga de entrada, comprovando a eficácia do modelo.

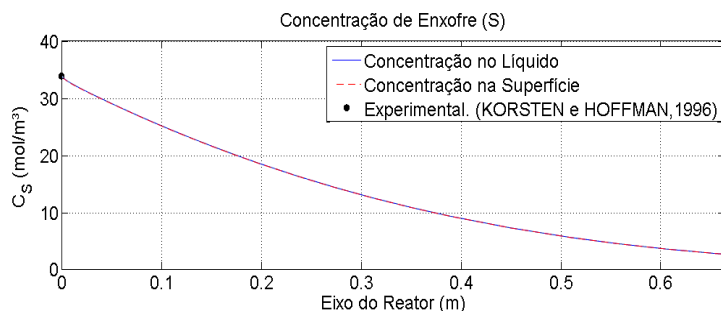


Figura 1 - Concentração de Enxofre.

A partir da Figura 1, observa-se que as curvas que descrevem as concentrações presentes no líquido e na superfície catalítica ficam sobrepostas, o que significa que a taxa de transferência de massa de componentes sulfurados é muito maior do que a sua respectiva taxa de reação.

A Figura 2 apresenta o comportamento da concentração de H₂S ao longo do reator. É possível observar que diferentemente do conjunto de curvas apresentadas na Figura 1, há diferença entre a concentração presente no seio do líquido e na interface com a superfície catalítica. Segundo Neto (2013), isso se dá porque a taxa de formação do H₂S é maior do que a dessorção que ocorre na superfície. O rápido crescimento da curva é justificável devido à alta atividade catalítica do processo. Para a concentração de hidrogênio, na Figura 3, há um decaimento inicial, uma vez que este está sendo consumido pela reação.

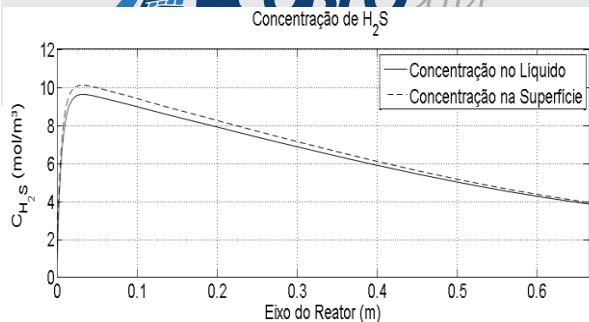


Figura 2- Concentração de sulfeto de hidrogênio.

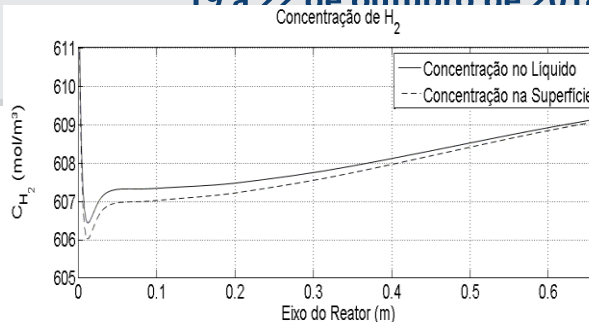


Figura 3 - Concentração do hidrogênio.

Observa-se na Figura 3 de que como o hidrogênio é reagente, ele deveria ter o comportamento continuamente decrescente ao longo do reator. Todavia, ao fazer uma análise mais criteriosa, ocorre que devido à alta quantidade de hidrogênio injetada inicialmente no reator, a relação entre hidrogênio consumido e fornecido garante o fato de que a quantidade disponível no sistema deste é muito maior do que a consumida pela hidrodesulfurização, o que torna após a realização da reação, a retomada do crescimento da concentração de hidrogênio. Além disso, é necessária uma quantidade considerável de hidrogênio em excesso, para que este dilua o H_2S gerado, a fim de evitar que este último iniba a reação de HDS. As Figuras 4 e 5 apresentam o perfil das pressões parciais de H_2S e H_2 em suas formas gasosas, de maneira respectiva. É válida a observação de que ambas as curvas estão condizentes com os perfis previstos na literatura (Korsten e Hoffman, 1996) e com a cinética envolvida (Chowdhury, Pedernera *et al*, 2002).

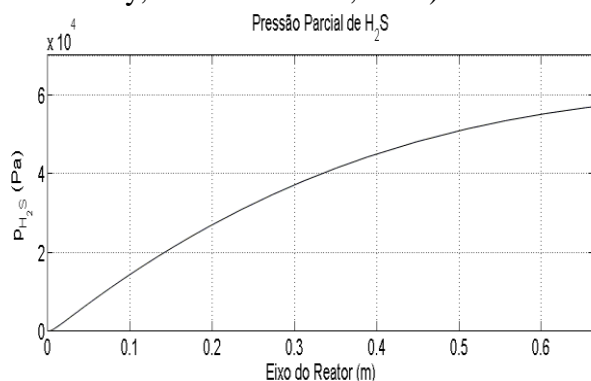


Figura 4 - Pressão parcial do sulfeto de hidrogênio.

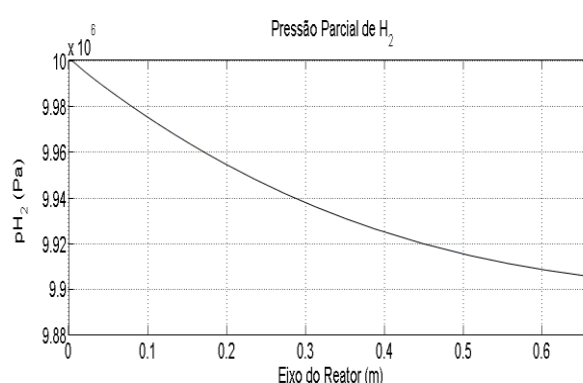


Figura 5 - Pressão parcial do hidrogênio.

4. CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados da simulação realizada, e comparando estes com os valores experimentais obtidos através de uma unidade de planta piloto, foi possível comprovar a validação do modelo empregado a esses dados. Os perfis de decaimento da concentração de enxofre ao longo do reator, bem como o comportamento da pressão parcial de hidrogênio, além das concentrações na superfície catalítica e na fase diluída para o sulfeto de hidrogênio e para o hidrogênio confirmam que o modelo é válido para previsão do comportamento da unidade de HDT.

É interessante destacar que, ao simular o processo para diferentes relações entre o óleo diesel e a carga de hidrogênio, à medida que esta relação aumentava, o sistema tendia a desviar-se do equilíbrio, e como consequência as concentrações na interface não eram corretamente calculadas. Isso se deve porque nos balanços, foi utilizada a lei de Henry, que

usa a hipótese de equilíbrio entre as fases de agregação da matéria do sistema. Para corrigir este erro, deve-se utilizar o conceito de fugacidade nos balanços de massa para os componentes na fase gasosa.

NOMENCLATURA

Letras Latinas

a^L	Área específica da Transferência de massa gás-líquido	$[m^2]$
a^S	Área específica da Transferência de massa líquido-sólido	$[m^2]$
C_i	Concentração do componente i no líquido	$[mol/m^3]$
C_i^S	Concentração do componente i no sólido	$[mol/m^3]$
D_i^L	Difusividade Molecular	$[m^2/s]$
H_i	Coefficiente de Henry para o componente i	$[]$
k_i	Coefficiente de Transferência de massa gás-líquido do componente i	$[m/s]$
k_i^S	Coefficiente de Transferência de massa líquido-sólido do componente i	$[m/s]$
R	Constante universal dos Gases	$[J/mol\ K]$
T	Temperatura	$[K], [^{\circ}C], [^{\circ}R]$
T_{medio}	Temperatura média de bolha da mistura	$[^{\circ}R]$
u^G	Velocidade superficial do gás	$[m/s]$
u^L	Velocidade superficial do Líquido	$[m/s]$
ϑ	Volume molar nas condições de operação	$[m^3/mol]$
V_n	Volume molar nas CNTP	$[m^3/mol]$

Letras Gregas

$\Delta\rho_T$	Influência da Temperatura na variação da densidade	$[]$
$\Delta\rho_p$	Influência da pressão na variação da densidade	$[]$
λ_i	Solubilidade do componente i	$[NI/kg.MPa]$
η	Efetividade Catalítica	$[]$
ρ_L	Densidade do óleo diesel nas condições de operação	$[kg/m^3]$
ρ_0	Densidade do óleo diesel nas CNTP	$[kg/m^3]$
$\rho_{15,6}$	Densidade do óleo diesel a 15,6°C	$[kg/m^3]$
σ_{HDS}	Coefficiente Estequiométrico do componente i	$[]$
ξ	Fator de diluição	$[]$
μ	Viscosidade dinâmica	$[mPa\ S]$
ϵ	Porosidade do leito catalítico	$[]$

REFERÊNCIAS

AHMED, T. Hydrocarbon Phase Behavior. Gulf Publishing, Houston , 1989.

BONFÁ, M. H. P. Diesel S10: impacto sobre o rendimento do parque de refino brasileiro em 2020 e propostas mitigadoras, Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, 2011

CHOWDHURY, R.; PEDERNEIRA, E.; REIMERT, R. Trickle - bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel. AIChE Journal, v.48, p.126-135, 2002.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. Chemical Reactor Analysis and Design. 2. ed. New York: Wiley, 1990.

GOTO, S.; SMITH, J. M. Trickle-bed Reactor Performance: I. Holdup and Mass Transfer Effects. AIChE Journal, v.21, p.706, 1975.

KORSTEN, H.; HOFFMANN, U. Three Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle Bed Reactors. AIChE Journal, v.42, p.1350-1360, 1996.

NETO, A.T.P. Modelagem e Simulação de Reatores de Hidrotratamento de Diesel, Campina Grande, tese de D.Sc., UAEQ/UFCG, 2013.

PERRY, R. H.; GREEN, D. Perry's Chemical Engineers Handbook. 6ª Ed. New York: McGrawHill, 1984.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The Properties of Gases & Liquids. 4ª Ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

SCHWEITZER, J. M.; LOPEZ-GARCIA, C.; FERRE, D. In-depth modeling of gas oil hydrotreating: From feedstock reconstruction to reactor stability analysis. Catalysis Today, v.150, p.279-299, 2010.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro provido pelo CNPq/UFCG e ao Laboratório de Experimentação Numérica de Processos (LENP) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).