

AVALIAÇÃO TERMO-CINÉTICA DO EFLUENTE DOS REATORES DE UMA UNIDADE DE HDT DE DIESEL.

D. F. de ALBUQUERQUE, L. DANIELSKI e P. E. L. de OLIVEIRA

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: douglas.fernandes@ufpe.br

RESUMO – Durante sua obtenção, o óleo diesel pode conter substâncias capazes de alterar a especificação exigida no produto final. Assim, para garantir a qualidade do diesel em relação à emissão de poluentes, as refinarias vêm adequando seus processos para tratamento por processos de hidrorrefino. O objetivo do trabalho foi desenvolver uma modelagem matemática para uma unidade de HDT de diesel utilizando o Aspen HYSYS como ferramenta computacional. Foram simuladas duas condições de arranjos, a primeira (sem a injeção de água na corrente gasosa), obtendo-se uma corrente de diesel antes da purificação com 1,62% (v/v) de H₂S, e a segunda (com injeção de água), com diesel a 0,86% (v/v) de H₂S. Com base nos modelos reacionais propostos e nas condições operacionais utilizadas, foram obtidas conversões satisfatórias tanto para a reação de HDS (65 %) quanto para a de HDN (37 %). A temperatura adequada de entrada da carga no reator foi de 347 °C para manter a temperatura de processo em torno de 370 °C.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as unidades de Hidrorrefino passaram a ter grandes repercussões nas indústrias petrolíferas, desempenhando papéis fundamentais quanto ao tratamento das frações de diesel, devido à necessidade de preservação ambiental. No entanto, é inevitável que a hidrogenação catalítica resulte nos produtos desejados com bons rendimentos e altos índices de purezas sem o uso de solventes ou soluções durante o processamento, acarretando maiores gastos energéticos e de matéria (ANCHEYTA *et al.*, 2006). Portanto, as ferramentas computacionais apresentaram grande influência na viabilização do processo industrial, pois permitem a reprodução das principais características em face às mudanças nos parâmetros operacionais, além do baixo custo e da possibilidade de considerar as variáveis complexas introduzidas no modelo matemático (BOESEN, 2010).

Como o óleo Diesel obtido a partir do refino de petróleo bruto pelo processo de destilação atmosférica, o combustível pode incorporar outras frações, que por sua vez tornam-se presentes em proporções diferentes para atender às especificações exigidas do produto final, além de permitir um bom desempenho, a minimização de desgastes dos motores e manter a emissão de poluentes em níveis aceitáveis. Portanto, para garantir a qualidade do produto, muitas indústrias vêm adequando suas unidades de processamento ao tratamento do Diesel, implementando processos de hidrorrefino para aumentar a produção do combustível e reduzir os teores de enxofre e nitrogênio. Como resultado disso, novas tecnologias estão se destacando no que diz

respeito ao HDT de Diesel, sendo apresentadas diversas opções para a minimização dos teores de enxofre e nitrogênio, ressaltando a importância da seleção de catalisadores adequados e do consumo de gás hidrogênio (STANISLAUS *et al.*, 2010; MAIBOOM *et al.*, 2011).

O objetivo desse trabalho foi desenvolver uma modelagem matemática para uma unidade de HDT de diesel utilizando o simulador Aspen HYSYS[®] versão 7.0, visando à obtenção do produto final com teores de enxofre e nitrogênio conforme as especificações da Legislação.

2. METODOLOGIA

No presente trabalho, foi realizada uma modelagem matemática em estado estacionário de uma unidade de HDT do óleo Diesel com o uso do simulador comercial Aspen HYSYS[®] versão 7.0. Para a modelagem da unidade operacional foram utilizados dados reais da seção de reatores uma planta de HDT, com base preliminar no trabalho de Coelho (2012). As modelagens propostas para a unidade de HDT consistiam em duas seções principais: seção de reatores e seção de separação. Tomou-se como principal parâmetro a ser analisado a conversão das reações de HDS e HDN sob influência da temperatura do forno. Foram tomadas como base de cálculo as condições de entrada apresentadas pela Tabela 1.

Tabela 1 - Condições iniciais de processo

Corrente	Fluxo molar (kgmol/h)	Pressão (kgf/cm ²)	Temperatura (°C)
Contaminantes	505	138	30
Diesel	2033	138	30
Hidrogênio	3563	138	30

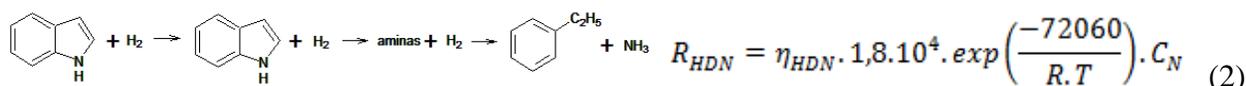
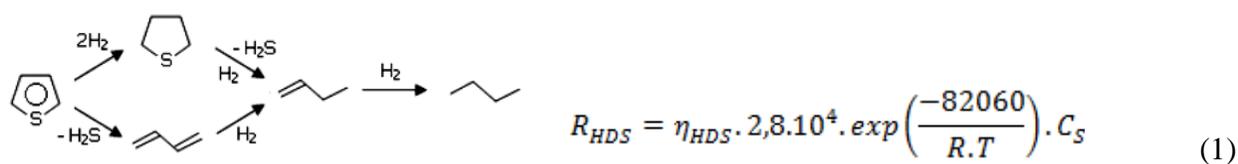
Foram utilizados reatores típicos de HDT de 4,4 metros de diâmetro (TOPSOE, 2012), e altura de 18,43 metros, contendo dois leitos catalíticos de 9,22 metros cada, segundo Coelho (2012). As equações de estado termodinâmicas recomendadas para uma unidade de HDT são: Soave-Redlich-Kwong e Amine Package – Li Mather (para correntes com aminas). O óleo diesel utilizado para a simulação era oriundo do petróleo pesado do Kuwait (MARAFI *et al.*, 2007).

Enquanto que Coelho (2012) simulou apenas a seção de reatores em estado estacionário, o presente trabalho consistiu na modelagem e simulação da unidade de HDT completa, incorporando a seção de separação à seção de reatores.

2.1. Seção de reatores

A carga global contendo o óleo diesel, os contaminantes de enxofre e nitrogênio, e o gás hidrogênio passou por uma troca térmica com o efluente do último reator a 371 °C. Após a troca de calor, a carga aquecida foi direcionada a um forno pré-aquecedor, que tinha por objetivo reduzir a viscosidade do óleo diesel e facilitar a penetração do gás hidrogênio. A temperatura adequada para o processo reacional foi em torno de 370 °C. A seção reacional continha três

reatores de duplo leito catalítico NiMo/ γ -Al₂O₃, cujo número de leitos de reatores foi determinado pela simulação de Coelho (2012) de tal forma que fosse atingida a especificação da Legislação Brasileira de 10 ppm de enxofre no diesel. As principais reações do processo de HDT são a hidrodessulfurização (HDS, Equação 1), e a hidrodessnitrificação (HDN, Equação 2). Portanto, admitiu-se que o óleo diesel do Kuwait continha apenas contaminantes de enxofre (tiolano) e nitrogênio (indol) em quantidades significantes. Seguindo o modelo de cinética heterogênea de Langmuir-Hinshelwood, as reações de HDT são bastante complexas de serem acompanhadas, por dependerem de diversos fatores. Assim, foram utilizadas na modelagem as cinéticas de pseudo-primeira ordem apresentadas por Toledo *et al.* (2005).



Entre cada leito catalítico, correntes de gás de *quench* (H₂) foram injetadas à temperatura ambiente para reduzir as temperaturas internas do reator e evitar o rápido desgaste dos sítios do catalisador por incineração, uma vez que as reações são exotérmicas e irreversíveis.

Ao fim da seção de reatores, o efluente a resfriado a 250 °C sofreu uma queda de pressão de 80 % por uma válvula reguladora, permitindo que os compostos menos densos oclusos na fase líquida se vaporizassem. A corrente líquida gerada após o primeiro tanque *Flash* teve novamente sua pressão quebrada e o diesel ainda contaminado foi destinado para a coluna de *Stripping*. A partir da seção de separação, foram propostos dois arranjos principais: o primeiro arranjo sem injeção de água, e o segundo arranjo com injeção de água.

2.2. Arranjo com injeção de água

A água entrou no sistema sob condições de temperatura ambiente e pressão igual à do vapor, para garantir o resfriamento da carga gasosa e a extração em duplo efeito dos contaminantes (Figura 1). A injeção de água atuou como o solvente do sistema, extraíndo os contaminantes do gás, gerando três fases: a fase aquosa, rica em água e contaminantes; a fase gasosa, rica em etilbenzeno e butano; e a fase líquida, rica em hidrocarbonetos leves condensados. O gás residual seguiu para a absorvedora de amina a fim de remover o restante de gases ácidos da corrente e permitir a obtenção de produtos de alto valor agregado. A reação que envolve a absorção do H₂S por MEA é uma reação de equilíbrio reagente-favorecida sob condições de baixas temperaturas, uma vez que é exotérmica, e de altas pressões. Enquanto que o líquido leve, contendo os hidrocarbonetos condensados da fração gasosa, foi destinado a uma nova separação. Foi utilizada a monoetanolamina (MEA) para realizar a absorção do gás ácido, uma vez que é o absorvente

mais eficiente da família das aminas a uma razão de alimentação 3:1 de amina pura em relação ao H_2S . A solução de amina continha 80 % em água e 20 % de MEA.

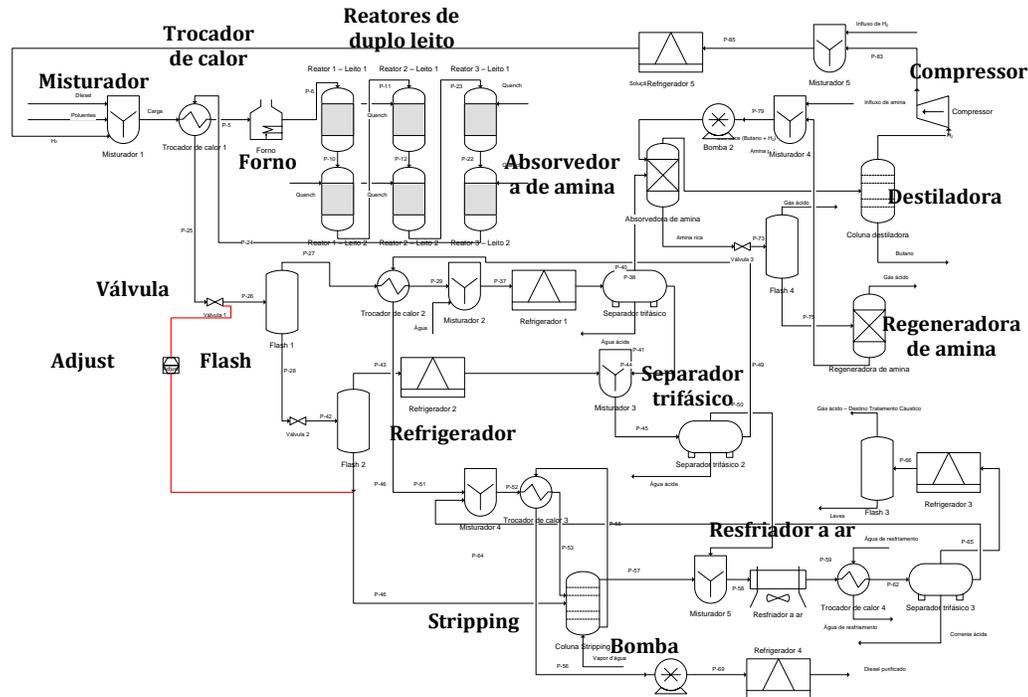


Figura 1 - Arranjo proposto para o processo com injeção de água.

Seguida da absorvedora, a amina rica teve sua queda de pressão de 80 %, para exaustão de gases ácidos realizada por tanque *Flash*. O resíduo complexo foi destinado à regeneradora, que atua sob condições inversas à absorvedora. O gás doce foi levado a uma separação H_2 – butano, donde em seguida o H_2 é comprimido, misturado com o gás de make-up (H_2) a 30 °C e 138 kgf/cm² e resfriado para reciclo.

A corrente de vapor oriunda da segunda separação por *Flash* foi resfriada a 135 °C e misturada com os hidrocarbonetos leves advindos do tanque trifásico de separação. A mistura foi destinada ao segundo tanque trifásico, para remoção de mais água ácida. A carga líquida resultante da separação passou por uma integração energética com o vapor do primeiro *Flash*, e seguiu para a *Stripping* a 180 °C após a troca térmica com o óleo diesel purificado. O vapor d'água superaquecido a 150 °C e 1 atm, foi utilizado para arrastar consigo o resíduo de H_2S , NH_3 e compostos leves do diesel, reduzindo a pressão parcial dos compostos leves na mistura gasosa.

2.3. Arranjo sem injeção de água

Partiu-se do mesmo princípio do arranjo anterior, porém sem a injeção de água (Figura 2), utilizou-se apenas a absorvedora de amina para extrair o H_2S , mantendo-se as mesmas condições operacionais.

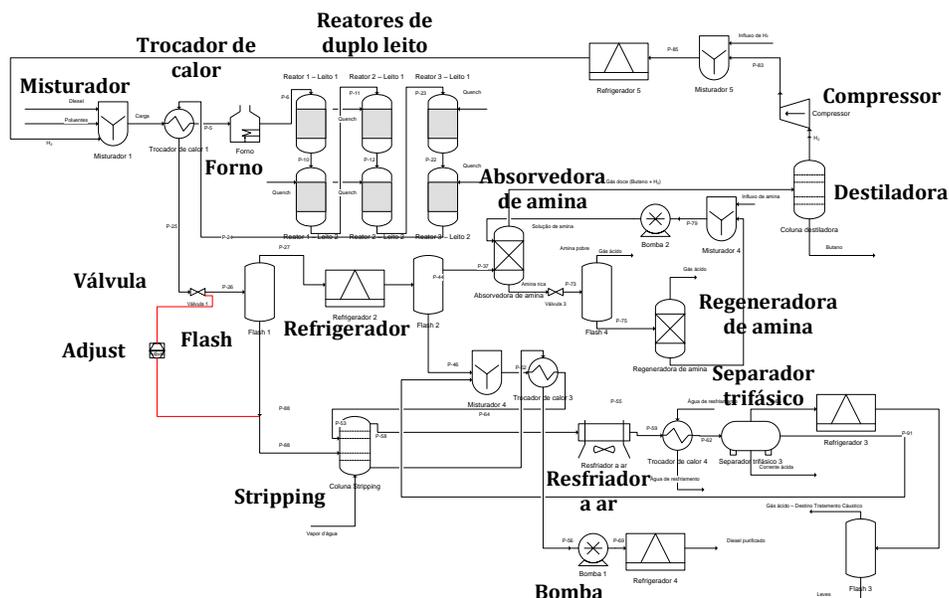


Figura 2 - Arranjo proposto para o processo sem injeção de água

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos modelos reacionais propostos e nas condições operacionais utilizadas, foram obtidas as conversões as reações de HDS e de HDN, conforme apresenta a Tabela 2. Nota-se que a conversão para a reação de HDS é maior que a de HDN, uma vez que a quantidade de tiolano é muito maior que a quantidade de indol, assim a maioria dos sítios ativos do catalisador é ocupada pelo contaminante de enxofre, favorecendo sua reação. Outra consequência é que no segundo leito, as conversões das duas reações tendem a aumentar, uma vez que se injetou uma nova corrente de gás hidrogênio entre os leitos, contribuindo para a formação dos produtos. No entanto, os demais leitos apresentam uma pequena queda das conversões, indicando o início da contaminação, a saturação dos catalisadores e a redução da concentração dos contaminantes, reduzindo a cinética de adsorção.

Tabela 2 - Conversão de HDS e HDN dos leitos catalíticos

Leito	1	2	3	4	5	6
Conversão HDS (%)	64,99	66,83	66,45	66,50	66,49	66,34
Conversão HDN (%)	38,56	42,42	38,60	38,28	39,61	37,35

O uso da água se torna eficiente para processos com baixo teor de enxofre, uma vez que tem grande afinidade pelo contaminante devido à polaridade e ao equilíbrio iônico e permite sua separação da carga gasosa. Para altos teores de enxofre, a água remove os contaminantes (H_2S e NH_3), e o residual pode ser eliminado pela absorvedora de amina, no caso a MEA. Foi utilizado o

comando *adjust*, de modo a reduzir a fração de H₂S na corrente de diesel antes do *Stripping*, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Influência do *adjust* na fração de H₂S na corrente de diesel para o *Stripping*

Arranjo	H ₂ S (%) (v/v)	Pressão (kPa)
Com injeção e com ajuste	0,07	73,14
Com injeção e sem ajuste	0,62	448,00
Sem injeção e com ajuste	0,05	69,34
Sem injeção e sem ajuste	1,86	2709,00

É notório observar que o uso do comando *adjust* favoreceu a remoção de H₂S do diesel destinado à coluna de *Stripping*. Isto ocorreu devido ao fato de que o comando funciona como um controlador sem a necessidade de estimar parâmetros de controle, cujo *set point* foi a concentração de H₂S contida no diesel após os tanques *Flash* tender a 10 ppm. Para tal adotou-se que a concentração do ácido no óleo diesel seria a variável controlada do sistema, enquanto que a pressão da corrente de diesel destinada à coluna seria a variável manipulada. Desta forma, o sistema atua em malha fechada com *feedback*, a fim de reduzir o erro (*offset*) gerado.

No arranjo com água, a corrente água-gás passou através de um refrigerador, atingindo 50 °C, e separando o primeiro efluente de água ácida contendo 0,2 % de H₂S e 0,03 % de NH₃. O gás residual rico em H₂, butano e H₂S seguiu à absorvedora de amina, contendo 10,55 % de H₂S. Após a regeneração de amina e da coluna de separação butano-H₂, foram obtidos 401,6 kgmol/h de butano da separação, sendo uma produção bastante elevada, contribuindo para o rendimento econômico da unidade. O segundo tanque trifásico utilizado para a remoção de mais água ácida resultou em uma corrente de água ácida praticamente nula, tornando o vaso trifásico inviável, podendo ser substituído por um tanque *Flash* isotérmico; o que garantiu a mesma eficiência na separação com compostos.

Já no arranjo sem água, o gás residual rico em H₂, butano e H₂S seguiu à absorvedora com 11,05 % de H₂S, e mantendo as mesmas condições, obteve-se 492,2 kgmol/h de mistura butano – etil-benzeno da separação. Nota-se que a produção de butano no arranjo sem injeção de água foi um pouco maior que o arranjo com injeção de água, isto ocorre porque no arranjo sem injeção de água o gás não sofre diluição pela água, arrastando e condensando parte do butano presente na mistura gasosa, que no arranjo com água, por sua vez, é levado para uma nova separação e é destinado ao óleo diesel e à produção de etil-benzeno. A Tabela 4 apresenta as propriedades das correntes resultantes do *Stripping* dos dois arranjos.

Nota-se que os dois arranjos atingiram o mesmo rendimento de óleo diesel, enquanto que os vapores gerados possuíam pequenas diferenças entre os arranjos. Porém o arranjo com água atingiu valores menores de H₂S nos vapores, tornando o arranjo mais eficiente energeticamente, uma vez que as cargas térmicas a serem utilizadas posteriormente em operações de aquecimento e resfriamento são menores.

Tabela 4 - Propriedades das correntes após *Stripping*

Propriedades	Arranjo sem injeção de água		Arranjo com injeção de água	
	Diesel	Vapores	Diesel	Vapores
Fluxo molar (kgmol/h)	2033,00	1020,00	2033,00	1013,00
H ₂ S(%)	0	0,24	0	0,18
Butano (%)	0	1,16	0	0,96
Etil-benzeno (%)	0	0,05	0	0,03
Temperatura (°C)	235,00	85,92	250,00	90,70
Pressão (kPa)	69,34	69,34	73,14	73,14

3.3. Influência da temperatura

A temperatura adequada de entrada da carga no reator é de 347 °C para manter a temperatura de processo em torno de 370 °C; no entanto, se fossem utilizadas temperaturas mais elevadas, as conversões seriam maiores, pois o aumento da temperatura reduz a viscosidade do óleo diesel, o que contribui para a penetração do gás hidrogênio no seio do fluido e para o aumento da taxa reacional, conforme apresentado pela Figura 3. Não se pode utilizar temperaturas muito elevadas, devido ao fato de que as partículas de catalisador podem incinerar e reduzir a eficiência do processo, uma vez que os sítios ativos são destruídos por incineração.

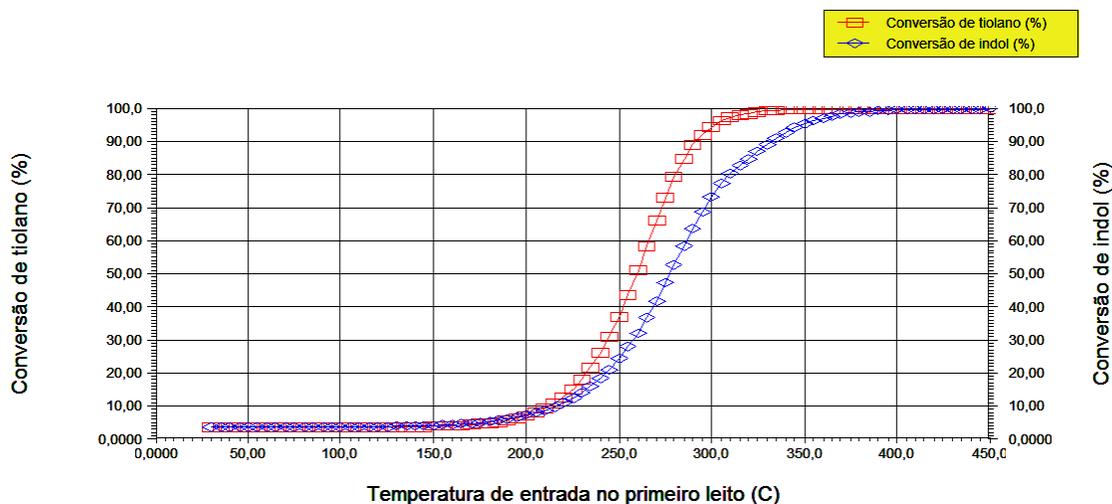


Figura 3 - Influência das temperaturas nas conversões totais

4. CONCLUSÕES

As modelagens com injeção de água apresentaram resultados mais satisfatórios do que os sem injeção de água. Além disso, o gás doce da absorvedora apresentou maior pureza em relação ao hidrogênio para o arranjo com água e também reduziu a quantidade de H₂S a ser extraído na

absorvedora, tornando o processo mais eficiente, já que o projeto da coluna absorvedora necessitaria de menos estágios internos. As condições termodinâmicas fornecidas pelo arranjo com injeção de água favoreceram a redução de contaminantes na corrente de diesel destinado ao *Stripping*. Além do mais, elas também permitiram maior purificação dos subprodutos de alto valor agregado (butano e etil-benzeno) gerados nos vapores produzidos na absorvedora e no *Stripping*, acarretando numa maior eficiência energética, de projeto e de produção da unidade. Entretanto, ambas as modelagens obtiveram o diesel dentro das especificações da Legislação. A temperatura de entrada da carga no primeiro reator influenciou a conversão dos contaminantes das reações de HDS e HDN, uma vez que reduziu a viscosidade do combustível e facilitou a entrada do gás hidrogênio, de tal forma que para $T > 347\text{ }^{\circ}\text{C}$ a conversão obtida é ainda maior, porém acarretava na incineração do catalisador. Para $T = 347\text{ }^{\circ}\text{C}$, as conversões são de 99,85 % e 94,67 %, respectivamente para o HDS e o HDN.

6. AGRADECIMENTOS

Ao PRH-28 e ao Laboratório de Combustíveis (LAC) da UFPE.

5. REFERÊNCIAS

ANCHEYTA, J.; MEDEROS, F.S.; RODRÍGUEZ, M.A.; ARCE, E. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors. *Energy & Fuels* (2006), vol. 20, pp. 936-945.

BARBOSA, Leandro Chagas. *Captura de CO₂ e H₂S com soluções aquosas de alcaonlamnias via destilação reativa*. Tese de doutorado em Engenharia Química – UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

BOESEN, Rasmus Risum. *Investigation and Modeling od Diesel Hydrotreating Reactions*. Ph.D. Thesis. Technical University of Denmark – Kgs. Lyngby, 2010.

COELHO, Filipe Alves. *Estudo para Utilização de Simuladores na Operação de Unidades de HDT de Diesel*. Relatório de Estágio de Engenharia Química – UFAL, Maceió, 2012.

HALDOR TOPSOE. *Reactor internals: optimising catalyst performance*, 2013.

MAIBOOM, Alain; TAUZIA, Xavier. NO_x and PM emissions reduction on an automotive HSDI Diesel engine with water-in-diesel emulsion and EGR: An experimental study. *Fuel* (2011), v. 90, pp. 3179-3192.

MARAFI, A.; Al-Hindi, A.; STANISLAUS, A. Deep desulfurization of full range and low boiling diesel streams from Kuwait Lower Fars heavy crude. *Fuel Processing Technology* (2007), n. 88, pp.905-911.

STANISLAUS, Antony; MARAFI, Abdulazeem; RANA, Mohan S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today* (2010), v. 153, pp. 1-68.

TOLEDO, E.C.V.; MEYER, J.F.C.A.; MACIEL FILHO, R. Modelagem dinâmica de um reator de hidrotratamento. *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador, 2005.