

SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO REATIVA DE NAFTA PARA HIDROGENAÇÃO DO BENZENO

N. G. KHOURI¹, D. SIDRÃO¹, M. Z. FRANCATTO¹ e V. O. CÁRDENAS CONCHA¹

¹ Universidade Federal de São Paulo, Setor de Engenharia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra – F

E-mail para contato: nadia-2912@hotmail.com

RESUMO – A gasolina, elemento indispensável para a sociedade moderna, possui em sua composição compostos prejudiciais à saúde humana. Dentre estes, o benzeno é uma substância cancerígena formada nos processos de reforma catalítica da nafta, que promovem o aumento de octanagem da gasolina. A corrente de benzeno após este processo possui concentrações na faixa de 8 a 10% (v/v); contudo, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) regulamenta o máximo de 1% (v/v). Uma opção muito vantajosa para retirar benzeno da corrente de nafta é realizar a sua hidrogenação pelo processo de destilação reativa, pois devido à integração energética, o calor gerado pela reação é aproveitado para melhorar a eficiência de destilação, o que reduz custos com energia e instalação. Portanto, foi realizado neste trabalho a simulação de uma coluna de destilação reativa de nafta para hidrogenação de benzeno utilizando o software Aspen Plus®. Assim, utilizando o modelo termodinâmico de Peng-Robinson, obteve-se uma eficiência de hidrogenação do benzeno no leito catalítico de 99,22%, que resultou na redução volumétrica da concentração de benzeno na nafta de 6,158% para 0,047%, ou seja, valor abaixo do 1% (v/v) regulamentado pela ANP. Além disso, houve uma recuperação de 99,64% de tolueno, sendo que sua hidrogenação ocorre de forma análoga ao benzeno, porém é uma reação não é desejada, pois o tolueno aumenta a octanagem do combustível e não tem concentração prevista por legislação.

1. INTRODUÇÃO

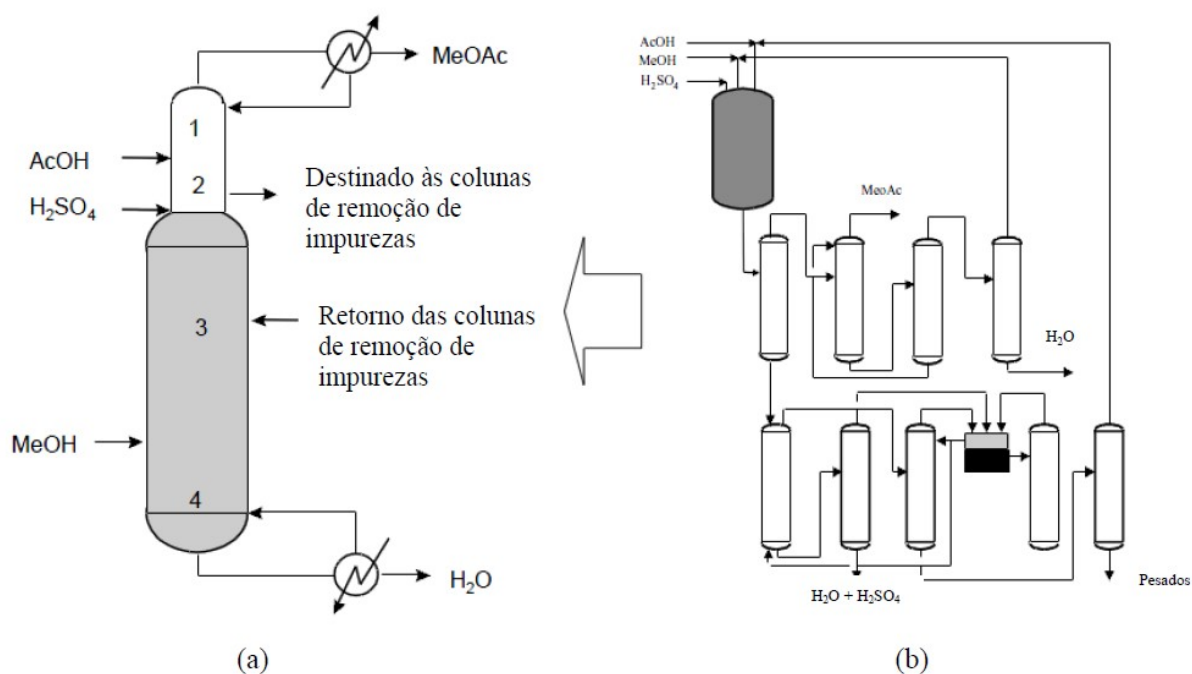
Nas últimas décadas, o desenvolvimento dos processos industriais não é focado apenas em melhorias e no aumento da eficiência produtiva, mas também se preocupa em gerar mais produtos utilizando menos recursos, aumentando a competitividade na indústria química e petroquímica. Entretanto, a preocupação no desenvolvimento de novos processos industriais vai além do aspecto econômico, pois o fator ambiental se destaca continuamente devido ao gradual aumento nas restrições ambientais e nos impactos causados por produtos químicos e petroquímicos na saúde e bem-estar humano. Neste contexto, a gasolina, produto da indústria petrolífera e difundido no cotidiano da sociedade moderna, é formada por uma mistura de hidrocarbonetos - na faixa de C6 a C10 - e aditivos, de forma que alguns destes compostos são prejudiciais à saúde humana. Assim, a composição da gasolina sofreu diversas restrições ao longo dos anos. Aditivos contendo chumbo foram banidos da gasolina na maioria dos países e o benzeno, produto com poder carcinogênico, tem sido gradativamente reduzido, restrito a um percentual máximo de 1% de volume na Europa a partir de 2000

(ULLMANN'S, 2003). No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define um percentual máximo de 1% (v/v) de benzeno na gasolina (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2013).

A maioria do benzeno presente na gasolina é originado durante os processos de reforma catalítica da nafta, que altera parte dos componentes da mistura para outros com maior estabilidade e consequentemente, maior taxa de octanagem, sendo que muitos destes são compostos aromáticos (ALUKO, 2008). Desta forma, o processo de produção da gasolina visa gerar um combustível com alta octanagem (menor taxa de autoignição) e regulamentado pelos padrões ambientais estabelecidos. Assim, o foco deste trabalho foi a hidrogenação do benzeno em ciclohexano pelo processo de destilação reativa como possível processo para a diminuição da composição de benzeno da gasolina.

A destilação reativa é uma operação onde o processo de separação e reação química ocorre simultaneamente em um único equipamento. Este processo integrado surgiu como uma alternativa aos processos de destilação e reacionais que ocorrem separadamente em diferentes equipamentos. Na destilação reativa, uma coluna de destilação é incrementada com um leito catalítico reacional, tornando possível a integração das operações (SUNDMACHER; KIENLE, 2002). A Figura 1 esquematiza o fluxograma do processo tradicional de produção do acetato de metila e o mesmo processo realizando destilação reativa.

Figura 1: Fluxograma do processo de produção do acetato de metila por destilação reativa (a) e pelo processo tradicional (b).



Fonte: MAHINDRAKAR; HAHN, 2008.

Desta forma, ao comparar a destilação reativa aos processos convencionais, destaca-se que ao combinar dois equipamentos em apenas um, há uma considerável redução nos custos para aquisição de bombas, instrumentações e tubulações. Além disso, quando a reação do

processo é exotérmica, o calor produzido por essa pode ser utilizado no processo de destilação, diminuindo a quantidade de energia necessária no refeedor, e devido à rápida remoção dos produtos da zona reacional, a seletividade aos produtos pode aumentar e a probabilidade de ocorrerem reações consecutivas pode diminuir; e também se o processo de separação ocorrer antes da reação, o envenenamento do catalisador pode ser evitado, tornando o catalisador mais estável. (PODREBARAC; NG; REMPEL,1997).

Devido às interações entre reação e destilação em um mesmo equipamento, o comportamento operacional de tal processo pode se tornar bastante complexo e de difícil controle, exigindo a utilização de softwares de simulação como o Aspen Plus® para a realização do dimensionamento preliminar do equipamento. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi simular via software Aspen Plus® uma coluna de destilação reativa, para hidrogenação de benzeno proveniente de uma corrente de reforma catalítica da nafta para produção de gasolina. O benzeno deve ser reduzido a concentrações abaixo de 1% (v/v) para atender a regulamentação atual.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A destilação reativa é considerada uma operação complexa devido à presença simultânea dos equilíbrios químicos, de fase, líquido-vapor, líquido-líquido-vapor, além de considerar a atividade catalítica e cinética, transferência de massa nas interfaces gás-líquido e sólido-líquido, adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos na superfície do catalisador. (KISS *et al.*, 2006). Portanto, os cálculos manuais são inviáveis devido à alta complexidade da operação, tornando necessário a utilização de softwares de simulação para a predição do comportamento do processo. Neste contexto, este trabalho utilizou o *software* de simulação de processos Aspen Plus® (Aspentech) para simular uma coluna de destilação reativa para separação e hidrogenação de benzeno em uma corrente de nafta proveniente da reforma catalítica. Utilizando os modelos de colunas RADFRAC do Aspen Plus® inseriram-se dados de estequiometria e cinética das reações desejadas, além de definir em quais pratos será implementado o leito catalítico. A corrente definida para a alimentação da coluna de destilação reativa é constituída por nafta reformada com a composição mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição da alimentação

Componentes	Fração molar
n-Butano	0,0126
n-Pentano	0,0961
2,3-Dimetilpentano	0,0116
3-Metilhexano	0,0233
n-Hexano	0,0350
Benzeno	0,0826
3-Metilhexano	0,0233
2,4-Dimetilpentano	0,0234
n-Heptano	0,0098
Tolueno	0,2814

m-Xileno	0,2063
Cumeno	0,1594

Fonte: MAHINDRAKAR; HAHN, 2008.

O modelo termodinâmico selecionado para este estudo foi o Peng-Robinson (PR) (PENG; ROBINSON, 1976). Além disso, a simulação da coluna de destilação reativa requer a entrada de dados de cinética química para os compostos que sofrem hidrogenação, no caso o benzeno e o tolueno. Apesar da consideração de que o tolueno é rapidamente removido pelo fundo da coluna, sem que chegue à seção reativa, dados cinéticos para este foram considerados na simulação, assim foram considerados parâmetros com temperatura de referência em 373,15 K, mostrada na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros para cinética de reação de benzeno e tolueno à 373,15 K.

Parâmetro	Benzeno	Tolueno
k (mol.m ⁶ /(s.kg.mol ²))	1,50E+12	7,82E+11
Ea (J/mol)	37700	38700

Fonte: TOPPINEN *et al.*, 1996.

Por outro lado, os parâmetros de operação iniciais da coluna de destilação reativa e as condições iniciais das correntes de entrada no processo foram baseados nos parâmetros definidos por MAHINDRAKAR e HAHN, 2014. A Tabela 3 apresenta os parâmetros de projeto adotados para a coluna de destilação e a Tabela 4 apresenta os parâmetros iniciais das correntes de entrada.

Tabela 3: Parâmetros de projeto da coluna de destilação.

Número de estágios	70,0
Razão de Refluxo	4,3
Pressão (kPa)	792,4
Temperatura do condensador (K)	389,2
Temperatura do reboiler (K)	850,0
Diâmetro (cm)	300,0

Fonte: adaptado de MAHINDRAKAR; HAHN, 2014.

Tabela 4: Parâmetros iniciais das correntes de entrada.

	Hidrogênio	Nafta
Temperatura (K)	430,0	430,0
Pressão (kPa)	797,0	797,0
Vazão (mol/s)	65,9	265,0
Estágio de entrada	29	30

Fonte: adaptado de MAHINDRAKAR; HAHN, 2014.

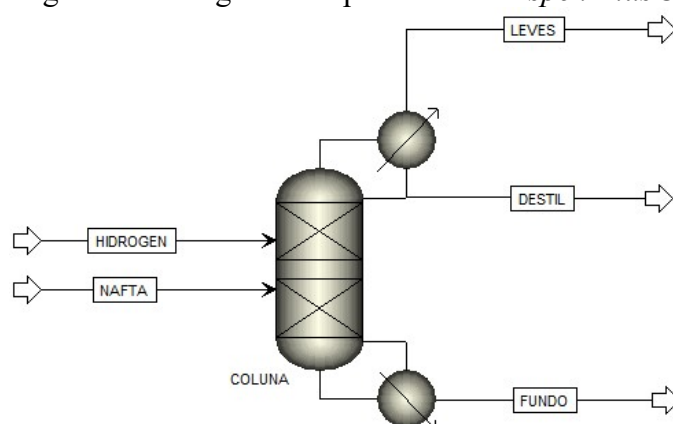
As correntes de hidrogênio e nafta entram na coluna nos estágios 29 e 30, respectivamente, para que a separação do tolueno ocorra antes da zona reacional e também previne que o benzeno desça para a corrente de fundo. Além disso, definiu-se um leito catalítico de níquel/alumina com 9 estágios de equilíbrio no topo da coluna, estágio 2 ao 11,

garantindo que a reação ocorra apenas após a separação das frações leves e pesadas da nafta na destilação. O recheio selecionado foi o Anel de Pall metálico de 25 mm, fator de empacotamento de 157 m^{-1} e Altura Equivalente ao Prato Teórico (HETP) de 0,45m.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o fluxograma do processo para uma coluna de destilação com recheio estruturado e leito catalítico no *Aspen Plus®*

Figura 2: Fluxograma do processo em *Aspen Plus®*



Fonte: fluxograma de processos *Aspen Plus®*

A Tabela 5 apresenta os resultados da simulação inicial, com fração molar dos componentes em cada corrente e concentração volumétrica de benzeno na corrente de nafta e na somatória das três correntes de saída da coluna.

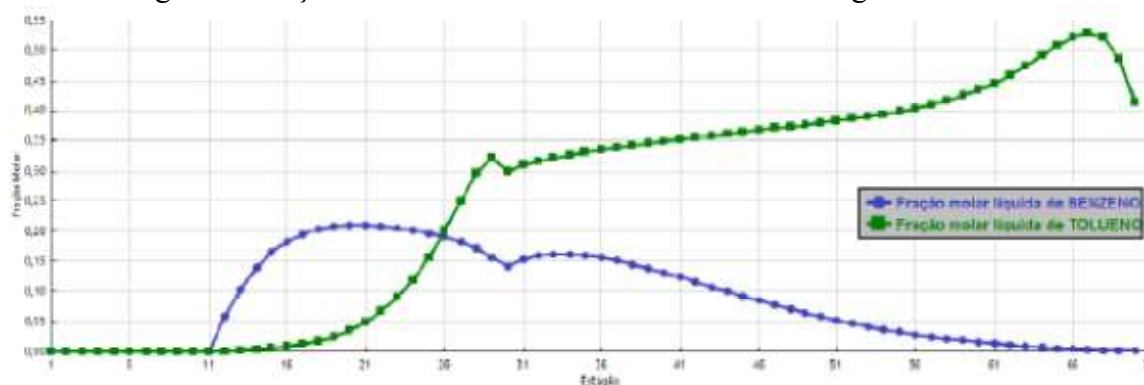
Tabela 5 – Resultados da simulação

Corrente	Nafta	H ₂	Destilado	Fundo	Leves	Total Saída
Temperatura(K)	430,0	430,0	389,2	496,3	389,2	
Pressão (kPa)	797,0	797,0	792,4	792,4	792,4	
Vazão molar (mol/s)	265,0	65,9	84,3	180,1	1,1	
Componente	Fração Molar					
n-Butano	0,013	0,000	0,039	1,59E-22	0,085	0,013
n-Pentano	0,096	0,000	0,298	1,81E-16	0,313	0,096
2,3-Dimetilpentano	0,012	0,000	0,015	0,010	4,58E-03	0,012
3-Metilhexano	0,059	0,000	0,183	6,31E-09	0,105	0,059
n-Hexano	0,035	0,000	0,109	3,62E-08	0,055	0,035
Benzeno	0,082	0,000	6,65E-31	9,44E-04	2,69E-31	0,001
3-Metilhexano	0,023	0,000	0,025	0,023	7,45E-03	0,023
2,4-Dimetilpentano	0,023	0,000	0,073	4,83E-05	0,029	0,023
n-Heptano	0,010	0,000	5,98E-04	0,014	1,55E-04	0,010
Tolueno	0,281	0,000	5,467E-24	0,413	1,13E-24	0,280

m-Xileno	0,206	0,000	4,43E-14	0,303	4,15E-15	0,206
Cumeno	0,159	0,000	4,02E-17	0,234	2,82E-18	0,159
Hidrogênio	0,000	1,000	2,62E-03	6,00E-28	0,300	0,002
Ciclohexano	0,000	0,000	0,255	2,07E-04	0,101	0,082
Metilciclohexano	0,000	0,000	3,87E-05	6,53E-04	8,98E-06	0,000

Nota-se que a fração molar de tolueno se manteve quase inalterada, pois este componente não teve contato com o leito catalítico no topo da coluna, comprovando a eficiência do processo de destilação. Por outro lado, a maior parte de benzeno do início do processo sobe para os estágios reativos de hidrogenação, comprovado pela grande diminuição da fração molar de benzeno nas correntes de saída do processo e aumento significativo da presença de ciclohexano, produto da hidrogenação do benzeno, notado pelo fato de que quase toda a fração molar de benzeno presente na entrada do sistema é transferida para fração molar de ciclohexano na saída. A porcentagem volumétrica de benzeno inicial de 6,158% foi diminuída para 0,047% na somatória das vazões de saída, muito abaixo do 1% (v/v) previsto pela legislação da ANP. A Figura 2, apresenta o perfil de fração molar de benzeno e tolueno.

Figura 2: Frações molares de benzeno e tolueno nos estágios da coluna



Fonte: Aspen

Analisando a Figura 2 nota-se que após a entrada do benzeno e tolueno no 30º estágio da coluna, o primeiro tende a subir e entrar no leito catalítico, a partir do 11º estágio, sendo hidrogenado em seguida. As frações molares de benzeno nos estágios mais baixos da coluna tendem a diminuir, atingindo 0,05 já no estágio 51 e se torna quase nula a partir do estágio 66. Esta análise torna clara a eficácia do processo em não deixar que o benzeno saia pelo fundo da coluna, arrastando-o ao leito catalítico onde ocorre a sua hidrogenação à ciclohexano. Assim, a eficiência de hidrogenação do benzeno foi de 99,22% e a eficiência de recuperação de tolueno no processo foi de 99,64%.

4. CONCLUSÃO

Com sua capacidade de integração reator-coluna de destilação, a destilação reativa mostrou-se promissora para a retirada de benzeno na produção de gasolina, visando atender às legislações vigentes, pois, reduz gastos em instalação e energia. Aplicando a destilação reativa ao processo, foi possível atingir 99,64% de recuperação de tolueno, demonstrando a eficiência da destilação proposta em separar os componentes desejados da nafta. Já a eficiência de hidrogenação do benzeno à ciclohexano no leito catalítico foi de 99,22%, resultando em uma

redução da concentração volumétrica de benzeno de 6,158%, na entrada do processo, para 0,047% na somatória das vazões de saída, valor abaixo do 1% (v/v) previsto pela legislação e objetivo deste estudo. Os resultados obtidos demonstram a eficácia do processo de destilação reativa, unindo duas operações complexas em apenas um equipamento capaz de realizar uma reação seletiva através da destilação de componentes do processo.

5. REFERÊNCIAS

ALUKO, O. *Dynamic Modeling And Control Of Reactive Distillation For Hydrogenation Of Benzene*. 2008. 66 p. Thesis (Master of Science). Texas A&M University, College Station;

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 40, de 25.10.2013. Acervo Digital de Legislação, Brasília,DF, 25 out. 2013. Disponível em: . Acesso em: 03 maio 2016, às 10:50;

CARLSON, E. C. *Don't Gamble With Physical Properties For Simulations*. [S.l.]: CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS, 1996. 35-46 p.

KISS, A.; et al. *The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation*. [S.l.]: Topics in Catalysis 40, 2006. 141-150 p.

PENG, D. Y.; ROBINSON, B. *A New Two-Constant Equation of State*. [S.l.]: Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals, v. 15, 1976.

PODREBARAC, G. G.; NG, F. T. T.; REMPEL, G. *More uses for catalytic distillation*. [S.l.]: Chemtech, v. 27, 1997. 37 - 45 p;

SAKUTH, M.; PETERS, U. *Process for cracking tertiary butyl alcohol in a reaction distillation column*. [S.l.]: US Pat 5,849,971, 15 dez. 1998. 6 p.

SUNDMACHER, K.; A. KIENLE. *Reactive Distillation: Status and Future Directions*. Hoboken, New Jersey: Willey-VCH, 2002.

ULLMANN'S. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6ª. ed. Hoboken, New Jersey: Willey-VCH, 2003.