

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO REATOR DE UMA UNIDADE DE HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DIESEL

AUTORES:

Marteson Cristiano dos Santos Camelo
Sergio Lucena
Dante Valença de Azevedo Costa
Paulo Estevão

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO REATOR DE UMA UNIDADE DE HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DIESEL

Abstract

In the last few decades, There was a increase at the restriction of the specification of fossil fuels such as diesel. This demand for clean fuels, has brought some light to the hydrotreatment process but there is lack of information about the dynamical behavior of this process. At this paper we try to achieve this demand by developing a dynamical heterogeneous model for an industrial unit for diesel hydrotreatment. At this model the following reactions were considered: hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, hydrodearomatization and saturation of olefins.

Introdução

O desenvolvimento de modelos matemáticos dinâmicos do processo surge como uma ferramenta fundamental para a engenharia de controle no tocante a determinação de quais variáveis mais influenciam o comportamento dinâmico do reator. Assim sendo uma poderosa ferramenta para projetos que visam à automação e otimização da planta industrial.

O processo de hidrotratamento de petróleo ao longo dos últimos anos tem sido um dos mais importantes nas refinarias, atendendo aspectos econômicos e ambientais. O hidrotratamento das correntes de diesel é responsável pela remoção de compostos sulfurados e oxigenados, além disso também ocorre à saturação de olefinas que leva a um aumento no número de cetana do diesel.

Do ponto de vista ambiental essa unidade tem recebido bastante importância, pois nos últimos anos a legislação ambiental dos combustíveis tem se tornado cada vez mais severa. Sobre esse tema podemos citar a legislação americana que hoje é uma das mais rigorosas, onde a concentração de enxofre em alguns combustíveis chega a ser no máximo 10 ppm. No Brasil, já há algumas capitais que utilizam diesel com 50 ppm de enxofre, porém a maioria das cidades ainda utilizam diesel com 500 ppm. No entanto, essa situação tende a mudar, pois é previsto que a partir de 2013 a Petrobras seja obrigada a produzir no Brasil um diesel com um valor máximo de 10 ppm de enxofre.

1. Modelagem matemática

A modelagem e simulação do reator foi realizada a partir de dados obtidos na literatura, tendo-se como base de estudo os trabalhos de Bhaskar (2004) e Mederos (2007).

O modelo matemático desenvolvido apresenta um baixo custo computacional e ao mesmo tempo tenta descrever ao máximo o comportamento real da planta. Com esse sentido foi desenvolvido um modelo matemático trifásico para descrever o comportamento dinâmico do processo, e foram realizadas as considerações a seguir:

- Reator opera em regime dinâmico;
- Operação co-corrente;
- As velocidades das fases gás e líquida são constantes ao longo do reator;
- Densidades nas fases gás e líquida são constantes;
- Atividade do catalisador não muda com o tempo;
- Não há condensação nem vaporização do óleo;
- Pressão total no reator é constante;
- Só há reação química na superfície do catalisador;

O estudo do modelo heterogêneo do reator é necessário para avaliar efeitos próprios de um sistema real como por exemplo a transferência de massa. No processo de HDT ocorrem inúmeras reações, porem no modelo desenvolvido serão consideradas apenas reações de hidrodessulfurização, hidrodesaromatização, hidrodesnitrogenação e saturação de olefinas.

Taxas de reação

A cinética da reação de Hidrodessulfurização (HDS) é descrita pelo modelo de **Langmuir-Hinshelwood**. Tal cinética considera o efeito inibidor do acido sulfídrico formado, na reação de HDS.

$$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{(C_S^S)(C_{H_2}^S)^{0.45}}{(1+K_{H_2}^S C_{H_2}^S)^2} \text{ Eq.7}$$

O nitrogênio contido nas frações de petróleo geralmente é na forma de compostos heterocíclicos aromáticos, compostos não heterocíclicos como aminas e nitrilas também estão presentes, mas esses reagem mais facilmente. Assim nos estudos sobre hidrodesnitrogenação geralmente é dado maior ênfase aos compostos heterocíclicos. Esses compostos podem ser classificados em básico ou não básicos. Porem no presente trabalho todos estes compostos são agrupados em uma única expressão cinética.

Tabela 1: Dados cinéticos e termodinâmicos.

Reação	Energia de ativação. E _a (J/mol)	K ₀	ΔH _R (J/mol)
HDS	13736.6	1.07 x 10 ⁵ cm ³ g ⁻¹ s ⁻¹ (cm ³ mol ⁻¹) ^{0.45}	-251000
HDN	60870	17.67 cm ³ /g.s	-64850
HDA _f	121400	1.041 x 10 ⁵ s ⁻¹ .MPa ⁻¹	-255000
HDA _r	186400	8.805 x 10 ⁹ s ⁻¹	
Saturação de olefinas	6861.8	0.3749 cm ³ /g.s	-125520

Fonte: Bhaskar (2004) e Mederos (2007).

A equação 8 mostra a cinética da reação de desnitrogenação, a mesma obedece uma cinética de primeira ordem em relação aos compostos nitrogenados.

$$r_N = K_N C_N \text{ Eq.8}$$

A taxa de produção de amônia e dada pela equação 9.

$$r_{NH3} = -r_N \text{ Eq.9}$$

A hidrogenação de compostos aromáticos é reversível, essas reações são exotérmicas com uma conversão no equilíbrio um pouco menor do que 100% sob condições normais do processo. O equilíbrio da reação é afetado pelo aumento na temperatura logo o aumento na temperatura irá favorecer outras reações que podem ser indesejáveis, na prática a baixa conversão no equilíbrio é importante apenas para baixas pressões.

A cinética do HDA foi expressa por uma reação reversível de primeira ordem.

$$r_{HDA} = K_f p_{H_2} C_A - K_r (1 - C_A) \quad \text{Eq.10}$$

A saturação de olefinas segue uma cinética de primeira ordem e é mostrada na equação 11.

$$r_O = K_O C_O \quad \text{Eq.11}$$

Balanço de massa

No balanço para a fase gás são considerados os componentes hidrogênio, ácido sulfídrico e amônia.

$$\frac{u_G}{RT} \frac{dp_i^G}{dt} = \frac{u_G}{RT} \frac{dp_i^G}{dz} - k_i^G a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) \quad \text{Eq.12}$$

Condições iniciais e de contorno

Para $t = 0$,

$$\text{Em } z = 0 \quad p_i^G = (p_i^G)_0, i = H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (13) \quad \text{Para } t > 0$$

$$\text{Em } 0 < z < L \quad p_i^G = 0, i = H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (14) \quad \text{Em } z = 0 \quad p_i^G = (p_i^G)_0, i = H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (15)$$

onde $i = H_2, H_2S \text{ e } NH_3$.

No balanço de massa da fase líquida foi desconsiderado o efeito da dispersão axial, pois no trabalho de Mederos (2007) é relatado que a dispersão axial afeta apenas o resultado de reatores que possui pequena escala. Sendo assim foram desenvolvidas as equações 16 e 17. A equação 16 considera a absorção dos componentes gasosos, como: $i = H_2, H_2S \text{ e } NH_3$ para a fase líquida. E a equação 17 é válida para os demais componentes presentes na fase líquida.

$$\varepsilon_L \frac{dc_i^L}{dt} = -u_L \frac{dc_i^L}{dz} + k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) - k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \quad \text{Eq.16}$$

$$\varepsilon_L \frac{dc_i^L}{dt} = -u_L \frac{dc_i^L}{dz} - k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \quad \text{Eq.17}$$

$$\varepsilon_p (1 - \varepsilon) \frac{dc_i^L}{dt} = k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \pm \rho_B \xi \eta_j r_j (C_i^L, \dots, T_S) \quad \text{Eq.18}$$

Condições iniciais e de contorno

Para $t = 0$,

$$\text{Em } z = 0 \quad C_i^L = (C_i^L)_0, i = S, N_B, A, H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (19)$$

$$C_i^S = 0, i = S, N_B, N_{NB}, A, H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (20)$$

Para $t > 0$,

$$\text{Em } 0 < z < L \quad C_i^L = 0, i = S, N, A, H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (21) \quad \text{em } z=0 \quad C_i^L = 0, i = H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (25)$$

$$C_i^S = 0, i = S, N, A, H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (22) \quad C_i^S = 0, i = S, N, A, H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (26)$$

$$\text{Em } Z = L \quad C_i^L = 0, i = S, N, A, H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (23) \quad C_i^L = 0, i = H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (27)$$

$$C_i^S = 0, i = S, N, A, H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (24)$$

Balanco de energia

O modelo matemático do processo opera sob condições adiabáticas, será considerado apenas nas equações do balanço de energia as fases liquida e solida.

$$\varepsilon_G \rho_G c_{pG} \frac{dT_L}{dt} = -u_L \rho_L c_{pL} \frac{dT_L}{dz} + h_{GL} a_L (T_G - T_L) - h_{LS} a_S (T_L - T_S) \text{ Eq.28}$$

$$(1-\varepsilon) \rho_S c_{pS} \frac{\partial T_S}{\partial t} = h_{LS} a_S (T_L - T_S) + \sum_j \rho_B \eta_j r_j (C_i^L, \dots, T_S) (-\Delta H_R) \text{ Eq.29}$$

Condições iniciais e de contorno

Para $t = 0$,

$$\text{Em } z=0 \quad T_s = T_L = T_0 \quad (30) \quad \text{Para } t > 0,$$

$$\text{Em } 0 < z < L \quad T_s = T_L = T_0 \quad (31) \quad \text{Em } z=0 \quad T_s = T_L = T_0 \quad (33)$$

$$\text{Em } Z = L \quad T_s = T_L = T_0 \quad (32)$$

As equações diferenciais que descrevem o balanço de massa e energia foram transformadas em equações diferenciais ordinárias através do método das linhas e em seguida tais equações foram resolvidas aplicando-se o Runge-Kutta de 4º ordem. O programa responsável pela resolução das EDo's e obtenção dos parâmetros foi desenvolvido em ambiente Matlab.

2. Resultados e Discussão

Na figura 1 é mostrado o perfil de temperatura, a medida que o tempo aumenta é alcançado uma temperatura máxima no leito do reator que é de aproximadamente 658 K, observa-se que até o tempo de 500 s na saída do reator a um decréscimo na temperatura o que condiz com o esperado para o processo, esse fenômeno é melhor exemplificado na figura 2.

Tabela 2: Parâmetros e correlações utilizadas no modelo

Parâmetro	Correlações
Densidade do óleo	$\rho(p, T) = \rho_0 + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T$ $\Delta\rho_p = [0,167 + (16,181 \cdot 10^{-0,0425\rho_0})] \left(\frac{p}{1000}\right) - 0,01[0,299 + (263 \cdot 10^{-0,0603\rho_0})] \left(\frac{p}{1000}\right)^2$ $\Delta\rho_T = \left[0,0133 + 152,4(\rho_0 + \Delta\rho_p)^{-2,45}\right] (T - 520) - [8,1 \cdot 10^{-6} - 0,0622 \cdot 10^{-0,764(\rho_0 + \Delta\rho_p)}] (T - 520)^2$
Coefficiente de Henry	$H_i = \frac{v_N}{\lambda_i \rho_L}$
Solubilidade do hidrogênio	$\lambda_{H_2} = -0,559729 - 0,42947 \cdot 10^{-3}T + 3,07539 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T}{\rho_{20}}\right) + 1,94593 \cdot 10^{-6}T^2 + \frac{0,835783}{\rho_{20}^2}$
Solubilidade do H ₂ S	$\lambda_{H_2S} = e^{(3,3670 - 0,008470T)}$
Coefficiente de transferência de massa gás-líquido	$\frac{k_i^L}{D_i^L} = 7 \left(\frac{G_L}{\mu_L}\right)^{0,4} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L}\right)^{1/2}$
Viscosidade dinâmica do líquido	$\mu_L = 3,141 \cdot 10^{10} (t - 460)^{-3,444} [\log_{10}(API)]^a$ $a = 10,313 [\log_{10}(T - 460)] - 36,447$
Difusividade	$D_i^L = 8,93 \cdot 10^{-8} \left(\frac{v_L^{0,267}}{v_i^{0,433}}\right) \left(\frac{T}{\mu_L}\right)$
Volume molar	$v = 0,285 v_C^{1,048}$ $v_C^m = 7,5214 \cdot 10^{-3} (T_{MeABP}^{0,2896}) (d_{15,6}^{-0,7666})$
Coefficiente de transferência de massa líquido-sólido	$\frac{k_i^S}{D_i^L a_S} = 1,8 \left(\frac{G_L}{a_S \mu_L}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L}\right)^{1/3}$
Área específica da superfície	$a_S = \frac{6}{d_p} (1 - \epsilon)$

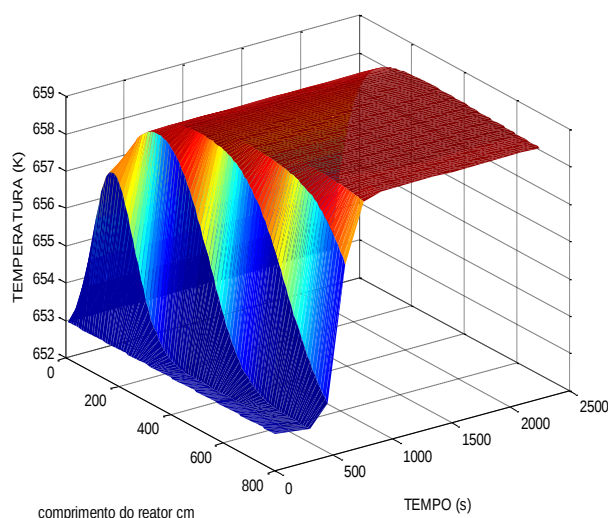


Figura 1: Perfil de temperatura na fase líquida

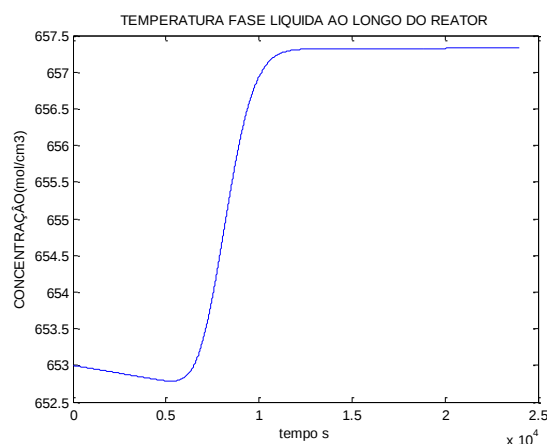


Figura 2: Temperatura na saída do reator, ao longo do tempo

Todos os perfis obtidos para os compostos que são reagentes no processo foram semelhantes, aonde a concentração dos reagentes chega a zero ao longo do comprimento do reator nos instantes iniciais, mas com o aumento nesse tempo ocorre a saturação no reator e a concentração desses reagentes volta a subir, isso ocorre com maior importância para compostos sulfurados e aromáticos. A figura 8 mostra a concentração de compostos aromáticos ao longo do tempo na saída do reator, por essa reação ser reversível observa-se que a concentração de aromáticos eleva-se para um patamar próximo da concentração inicial em um tempo menor do que para os demais compostos.

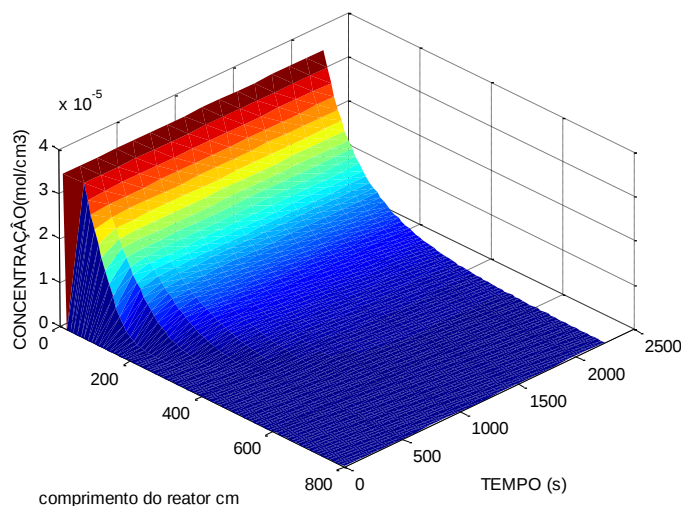


Figura 3: Perfil de concentração de sulfurados na fase líquida

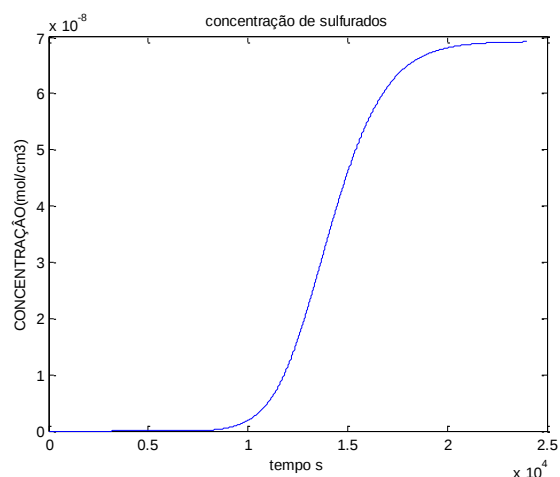


Figura 4: Concentração de sulfurados na saída do reator, ao longo do tempo

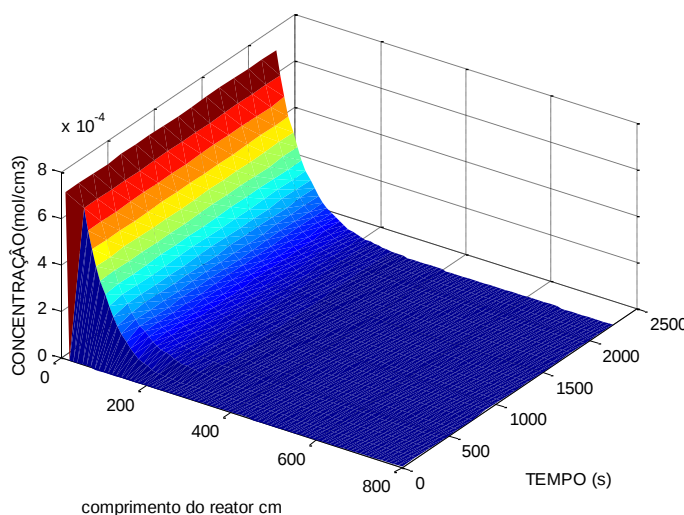


Figura 5: Perfil de concentração de olefinas na fase líquida

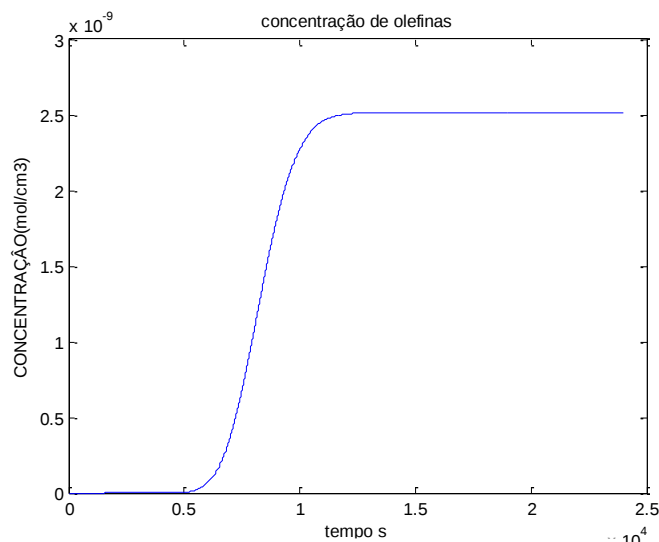


Figura 6: Concentração de olefinas na saída do reator, ao longo do tempo

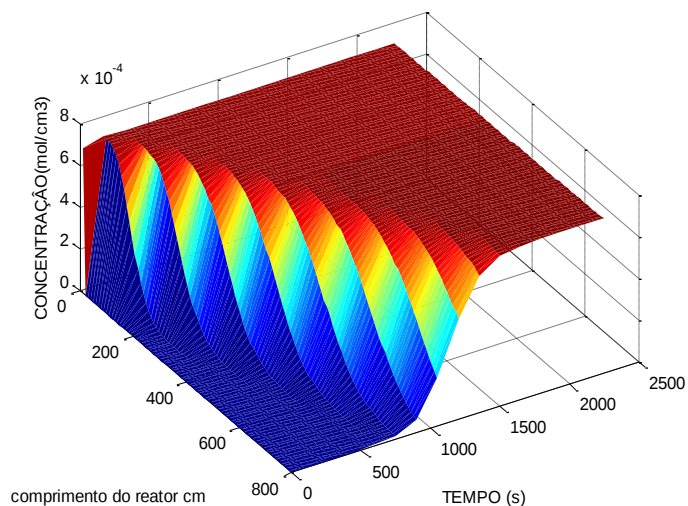


Figura 7: Perfil de concentração de aromáticos na fase líquida

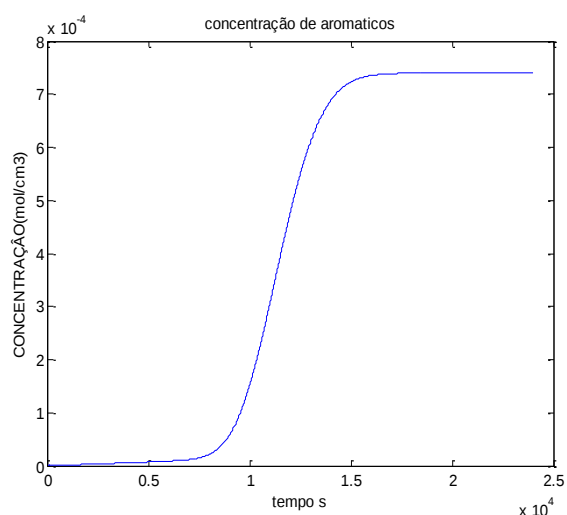


Figura 8: Concentração de aromáticos na saída do reator, ao longo do tempo

Nomenclatura

API	Grau API
$C_{p,j}$	Capacidade calorífica específica na fase j
C_i	Concentração molar do composto i na fase j
d_{pe}	Diâmetro equivalente da partícula
d_{15}	Densidade do líquido a 15°C
$d_{15.6}$	Gravidade específica em 15.6°C
h_{LS}	Coefficiente de transferência de calor na interface líquido - sólido
H_i	Constante da lei de Henry para o composto i
ΔH_{ads}	Entalpia de adsorção H ₂ S
HDA	Reação de hidrodesaromatização
HDN	Reação de hidrodesulfurização
HDS	Reação de hidrodesnitrogenação
T_j	Temperatura na fase j
T_{MeABP}	Ponto médio de ebulição
k_L	Condutividade térmica fase líquida
K_{H_2S}	Constante de equilíbrio de adsorção H ₂ S
u_i	Velocidade superficial na fase j
ε_i	holdup da fase j
ε_p	Porosidade da partícula
ρ_i	Condições da densidade do processo na fase j
ρ_0	Densidade do líquido nas condições padrão
R	Constante universal dos gases

Conclusões

Foi simulado no presente trabalho o modelo matemático referente ao reator, de uma unidade industrial de hidrotratamento de óleo diesel. O modelo apresentado trata-se de um modelo heterogêneo e levou em consideração reações de HDS, HDN, HDA e saturação de olefinas.

O trabalho apresentou uma boa concordância com os demais trabalhos desenvolvidos na literatura com o mesmo tema. O estado estacionário foi alcançado em um tempo aproximado de 1800 s, porém é claro que em uma planta industrial torna-se algo difícil devido as perturbações intrínsecas ao processo.

Em uma etapa posterior do trabalho pretende-se realizar a análise de sensibilidade paramétrica, com o objetivo de analisar quais as variáveis que quando perturbadas causam maior interferência no processo.

Agradecimentos

Ao laboratório de controle e otimização de processos da UFPE, pelo suporte técnico e financeiro, e ao PRH-28 pelo suporte financeiro.

Referências

Bhaskar, M., Valavarasu, G., Meenakshisundaram, A., Balaraman, K.S.. Three-Phase Reactor Model to Simulate the Performance of Pilot-Plant and Industrial Trickle-Bed Reactors Sustaining Hydrotreating Reactions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 2004, 43, 6654–6669.

Mederos, Fabián S., Ancheyta, Jorge. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations. **Applied Catalysis**, 2007, 332, 8–21.

Murali, C., Voolapalli, R.K., Ravichander, N., Gokak, D.T., Choudary, N. V.,. Trickle Bed Reactor Model to Simulate the Performance of Commercial Diesel Hydrotrating unit, **Fuel**, 2007, 86, 1176–1184.

Tarhan, M.O.. **Catalytic Reactor Design**. McGraw-Hill: New York, 1983.

VASCO DE TOLEDO, E. C., Meyer, J. F. C. A., MACIEL FILHO, R. Modelagem Dinâmica de um Reator de Hidrotratamento. 2005, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.