

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Modelo para o Primeiro Estágio de Hidrotratamento da Gasolina de Pirólise: Estimação de Parâmetros

AUTORES:

Rafaella M. B. de Faria, Raquel M. Cavalcante, Ofélia de Q. F. Araújo, José Luiz de Medeiros

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química, Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Sala E-201, Bloco E, Centro de Tecnologia, Ilha do Fundão, CEP: 21949-900 Rio de Janeiro, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela 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.

MODELO PARA O PRIMEIRO ESTÁGIO DE HIDROTRATAMENTO DA GASOLINA DE PIRÓLISE: ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Abstract

Pyrolysis gasoline (PYGAS) is a by-product of the steam cracking of naphtha with high octane number and high aromatic contents (C5 to C12 range). PYGAS is unstable due to the presence of unsaturated compounds and must be hydrotreated before processing. Two-stage heterogeneous catalytic hydrogenation is commonly used to stabilize PYGAS. The First Stage uses a mild trickle-bed conversion for removing very reactive species (styrene and dienes), prior to the more severe Second Stage where sulfured and remaining olefins are converted in gas phase. This work investigates the First Stage of PYGAS hydrotreatment processes with commercial Pd/Al₂O₃ catalysts. The starting point is a data bank of conversion values for hydrogenating runs of synthetic feeds prepared with the representative reactive species in the First Stage scenario. These data were gathered from experimental runs in a short scale unit at pressures near 30 bar, temperatures between 50 and 70°C, and weight hourly spatial velocity (WHSV) from 2h⁻¹ to 70h⁻¹. The data was used for parameter estimation of a kinetic model proposed to the First Stage of PYGAS plants. The obtained model can be employed to develop a computational tool useful in the design and optimization of PYGAS plants.

Introdução

A gasolina de pirólise (PYGAS) é um subproduto típico da pirólise da nafta em elevadas temperaturas. Esse produto apresenta faixa intermediária de pontos de ebulição, elevada octanagem e altos teores de aromáticos, dienos e insaturados conforme mostrado na Tabela 1. A presença de compostos insaturados torna esse produto instável e impede o processamento posterior desta corrente por apresentarem excessiva facilidade de oxidação, polimerização e formação de gomas.

O processo clássico para a estabilização da PYGAS é através da reação de hidrotratamento catalítico (HDT) (P. Castanõ *et al.*, 2006) desenvolvido em duas etapas. Na primeira etapa, a hidrogenação é seletiva para espécies extremamente reativas como estirenos, dienos, ciclo-dienos e parte das olefinas. Esse estágio utiliza um reator "trickle-bed" de baixa severidade, operando em pressões de 20 a 40 bar, razão H₂/PYGAS de 100 a 200 NL/kg, temperatura de 50 a 130°C e quench intermediário de PYGAS convertida. A segunda etapa tem a finalidade da conversão completa de insaturados e espécies sulfonadas utilizando condições mais rígidas de hidrogenação como temperatura acima de 200°C em leito fixo (de Medeiros *et al.*, 2007).

Tabela 1. Composição em peso típica de Gasolina de Pirólise

Componente	Composição em peso (%)
Parafinas + Naftênicos	12
Olefinas / Diolefinas	6 / 18
Benzeno / Tolueno/ Xilenos	28 / 14 / 7
Estireno / C9 + Aromáticos	3 / 12

Estudos realizados por de Medeiros *et al.* (2007) apresentaram dados cinéticos de um procedimento experimental que reproduziram as condições do primeiro estágio da PYGAS de uma planta. Esse

estudo consolidou um banco de dados experimentais de corridas de hidrogenação com cargas sintéticas preparadas com um grupo de reagentes pertinentes ao cenário do primeiro estágio.

Nesse trabalho, foi utilizado o banco de dados experimentais e o modelo cinético de de Medeiros *et al.* (2007) para realizar a estimação dos parâmetros cinéticos e de adsorção para o primeiro estágio de hidrogenação da PYGAS a 60°C e 70°C.

Metodologia

Todas as informações experimentais pertencentes ao banco de dados consolidado por de Medeiros *et al.* (2007) foram construídas com 120 corridas de hidrogenação com cargas sintéticas preparadas com espécies reativas representativas no cenário do primeiro estágio (estireno, etilbenzeno, 1-octano, 1,7-octadieno, n-octano, 1,6 dimetil-ciclohexano, diciclopentadieno e adamanteno), usando tolueno como solvente. Uma planta contínua com reator isotérmico de leito fixo foi usada. Esta unidade opera sob condições estáveis, através do bombeamento contínuo da carga líquida e de hidrogênio. A temperatura do reator, pressão, razão H_2 /carga e WHSV foram controlados. Todos os detalhes técnicos usados na preparação da carga, análise química e operação de processo são descritos em de Medeiros *et al.* (2007). A composição da carga das espécies reagentes (1,7-octadieno, DCPD, estireno, 1-octano) foi escolhida com valores próximos a uma PYGAS real. A temperatura (T) variou entre 35°C e 100°C e WHSV entre 2 e 70 h^{-1} . A pressão (P) no reator se manteve a 30 bar. A razão H_2 /carga esteve entre 24 Nl/kg e 137 Nl/kg . Foi utilizado em todas as corridas um catalisador comercial de paládio em alumina (0,3% em peso de Pd) foi utilizado em todas as corridas. Os resultados obtidos foram medidos em % peso de tolueno (TOL), estireno (ST), etilbenzeno (EB), 1-octano (R=), 1,7-octadieno (R==), n-octano (R), 1,6 dimetil-ciclohexano (CR), DCPD (C==) e adamantano (C).

Rede de Reações e Modelo Cinético

A figura 1 define a rede de reações irreversíveis (numerado por (.)) e as leis cinéticas (numerado por [.]). As taxas de reação ($mol/s.kg_{cat}$) são modeladas por um mecanismo com quatro passos:

- (1) equilíbrio de dissociação do H_2 [$H_2(g) + 2\sigma(s) \leftrightarrow 2H\sigma(s)$];
- (2) equilíbrio de adsorção das espécies de hidrocarbonetos [$HC(l) + \sigma(s) \leftrightarrow HC\sigma(s)$];
- (3) lenta hidrogenação das espécies adsorvidas [$HC\sigma(s) + H\sigma(s) \leftrightarrow HC\sigma-H\sigma(s)$];
- (4) rápida hidrogenação subsequente [$HC\sigma-H\sigma(s) + nH\sigma(s) \leftrightarrow HCH\sigma(s) + n\sigma(s)$].

Se f_i representa a fugacidade da espécie i , $K_k(T)$ a constante cinética da $k^{ésima}$ reação e $K_i^{AD}(T)$ o fator de adsorção de Langmuir para as espécies j , a expressão da taxa para $k^{ésima}$ reação pode ser escrita como (de Medeiros *et al.*, 2007):

$$R_k(T, \underline{f}) = K_k(T) * \Psi(\underline{f}) * K_j^{AD} * f_j \quad (1)$$

$$\Psi(T, \underline{f}) = \frac{\sqrt{K_{H_2}^{AD} * f_{H_2}}}{\left(1 + \sqrt{K_{H_2}^{AD} * f_{H_2}} + \sum_{j \neq H_2} (K_j^{AD} * f_j)\right)^2} \quad (2)$$

Definindo:

$S_{kj} = 1 \Rightarrow k^{ésima}$ taxa de reação é definida para espécies j , senão $S_{kj} = 0$; e

$D_{ki} = 1 \Rightarrow k^{ésima}$ taxa de reação usa $i^{ésima}$ lei cinética, senão $D_{ki} = 0$;

O vetor de taxas de reações para toda a rede pode ser escrita de acordo com:

$$\underline{R}(T, \underline{f}) = \Psi(\underline{f}) \left(\underline{Diag}(\underline{DK}(T)) \right) \underline{S}(\underline{K}^{AD} \bullet \underline{f}) \quad (3)$$

As constantes cinéticas e os fatores de adsorção de Langmuir são expressos como uma função da temperatura em representação de Arrhenius, como mostrado a seguir:

$$\underline{K}(T) = \underline{k}_0 \bullet \exp(-\underline{E}_A / T) \quad (4a)$$

$$\underline{K}^{AD}(T) = \underline{k}_0^{AD} \bullet \exp(-\underline{E}_A^{AD} / T) \quad (4b)$$

Onde $\underline{E}_A$, $\underline{E}_A^{AD}$, $\underline{k}_0$ e $\underline{k}_0^{AD}$ expressa vetores de energia de ativação (K), constantes cinéticas de referência (mol/s.kg_{Cat}) e fatores de Langmuir de referência (bar⁻¹). O símbolo $\bullet$ é usado para representar a multiplicação escalar entre vetores. O tempo espacial de reação é definido (equação 5) pela seção A do reator (m²), posição axial z (m), densidade do leito ρ^{cat} (kg/m³), e a taxa de alimentação F_0 (kg/s). O balanço material dos componentes estacionários são escritos pela equação 6, onde $\underline{N}$ e $\underline{H}$ expressam, respectivamente, o vetor de taxa molar do componente e a matriz esquiométrica. As respostas experimentais são obtidas pela integração da equação 6 de $t=0$ a $t=3600/\text{WHSV}$ como na equação 7, onde $\underline{N}_0$ é o vetor da taxa molar do componente na entrada do reator, definido por F_0 , a composição de alimentação, e a razão H_2/carga .

$$t = z * A * \rho^{CAT} / F_0 \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} \underline{N} = F_0 \Psi(\underline{f}) \underline{H} \underline{Diag}(\underline{DK}(T)) \underline{S}(\underline{K}^{AD} \bullet \underline{f}) \quad (6)$$

$$\underline{N} = \underline{N}_0 + \int_{t=0}^{t=3600 / \text{WHSV}} F_0 \Psi(\underline{f}) \underline{H} \left(\underline{Diag}(\underline{DK}(T)) \right) \underline{S}(\underline{K}^{AD} \bullet \underline{f}) dt \quad (7)$$

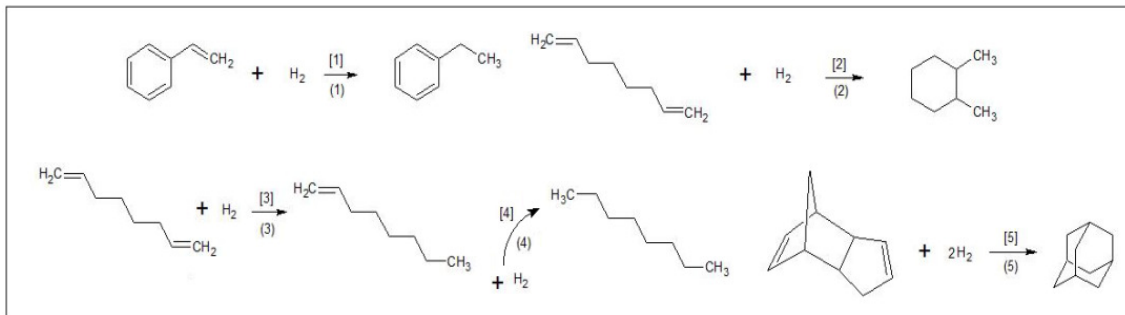


Figura 1: Rede de reações irreversíveis para a hidrogenação da PYGAS

A equação 6 é integrada numericamente por métodos adaptados adequados a problemas rígidos. Ao longo da integração, sucessivos problemas de equilíbrio líquido-vapor com $T, P, \underline{N}$ especificados são

resolvidos pelo método de Newton-Raphson. As propriedades termodinâmicas são calculadas em ambas as fases pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong com regras de mistura clássicas. As constantes críticas são estimadas pelo método Joback.

Estimação de Parâmetros

O procedimento seguiu a proposta dada em de Medeiros *et al.* (2007). A uma dada temperatura, o vetor de np parâmetros ($\underline{\theta}$) é estimado com os dados isotérmicos correspondentes das corridas. A estimação de $\underline{\theta}$ é $\hat{\underline{\theta}}$ contém $nk=5$ constantes cinéticas e $nc=10$ componentes de fatores de Langmuir ($\hat{\underline{\theta}}^T = [\hat{\underline{K}}^T \hat{\underline{K}}^{ADT}]$). Cada corrida i produziu vetores de respostas experimentais com $ny=9$. A predição das respostas do modelo para esta corrida é $\hat{\underline{Y}}_i(\hat{\underline{\theta}})$. Se $\hat{\underline{Y}}_i(\hat{\underline{\theta}}) - \underline{Y}_i^{EXP}$ é o vetor de resíduo de resposta para corrida i , e negligenciando os termos constantes, o mínimo do negativo da soma do logaritmo de Funções Verossimilhança para as corridas é dado pela equação 8, onde m é o número de corridas consideradas e $\underline{W}_i$ é uma matriz diagonal de pesos ($ny \times ny$) para corrida i :

$$\underset{\{\hat{\underline{\theta}}\}}{\text{Min}} \left(\frac{1}{2} \right) \sum_i^m (\hat{\underline{Y}}_i(\hat{\underline{\theta}}) - \underline{Y}_i^{EXP})^T \underline{W}_i (\hat{\underline{Y}}_i(\hat{\underline{\theta}}) - \underline{Y}_i^{EXP}) \quad (8)$$

Esse problema foi resolvido numericamente pelo Método Simplex Nelder-Mead, após uma mudança de variáveis adequada, a fim de delimitar domínios à pesquisa.

Resultados e Discussão

As constantes cinéticas foram estimadas para temperaturas a 60°C e 70°C. A 60°C, todos os parâmetros $\hat{\underline{\theta}}$ foram estimados, devido ao elevado número de valores observados (59 corridas). Por outro lado, a 70°C (19 corridas) apenas as cinco constantes cinéticas e o fator de Langmuir do H₂ foram estimados, enquanto que os fatores de adsorção das espécies restantes foram mantidos aos valores encontrados a 60°C. A Tabela 2 mostra todos os parâmetros estimados e os respectivos coeficientes de Arrhenius (Equação 4). As figuras 2A e 2B mostram a distribuição da % em peso de estireno observada e estimada a 60°C e 70°C. A figura 3 mostra o logaritmo das respostas observadas versus preditas para 60°C e 70°C.

Tabela 2: Resumo dos resultados de estimação

Fatores de Adsorção (bar ⁻¹)			Constante Cinética (mol/s.kg _{Cat})			Coeficiente de Arrhenius	
	@60°C	@ 70°C		@60°C	@ 70°C	E _A (K)	k ₀
K ^{AD} _{ST}	0.0180	---	K ₁	1.0396	1.0697	326.01	2.7672
K ^{AD} _{EB}	0.0190	---	K ₂	0.0576	0.1174	8128.4	2.2986.10 ⁹
K ^{AD} _{TOL}	0.0118	---	K ₃	0.1438	0.3291	9455.2	3.0844.10 ¹¹
K ^{AD} _{R=}	0.0010	---	K ₄	0.0223	0.0576	10872	3.357.10 ¹²
K ^{AD} _{R==}	0.3461	---	K ₅	5.6986	6.5874	1655.5	821.89
K ^{AD} _R	0.7509	---				---	---
K ^{AD} _{CR}	0.1394	---				---	---
K ^{AD} _{C==}	0.0366	---				---	---
K ^{AD} _C	0.3984	---				---	---
K ^{AD} _{H2}	2.7388	0.9191				-12471.6	1.4868.10 ⁻¹⁶

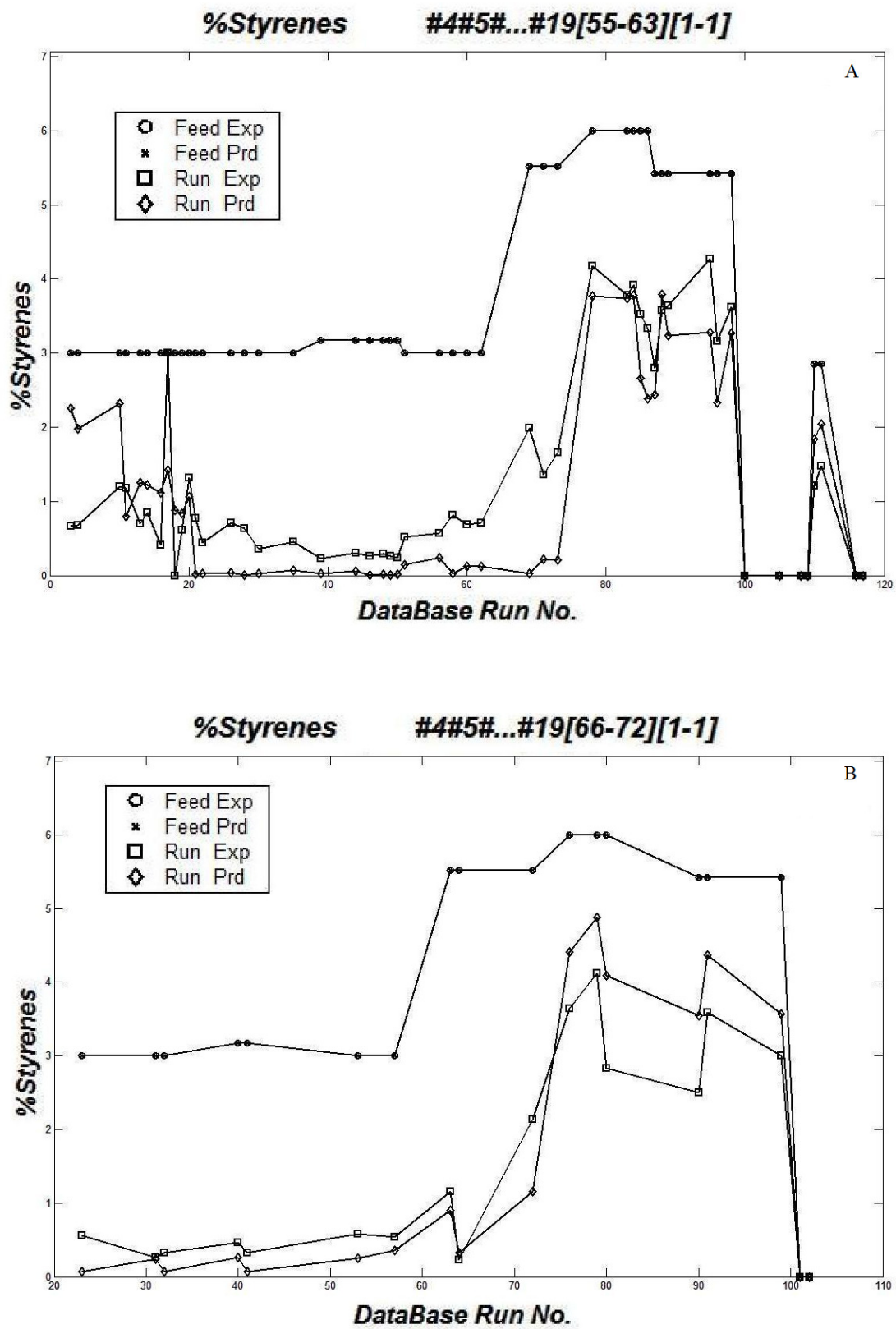


Figura 2: Resultados para Estireno (% peso) observado versus predito [A]: T=60°C, [B]: T=70°C

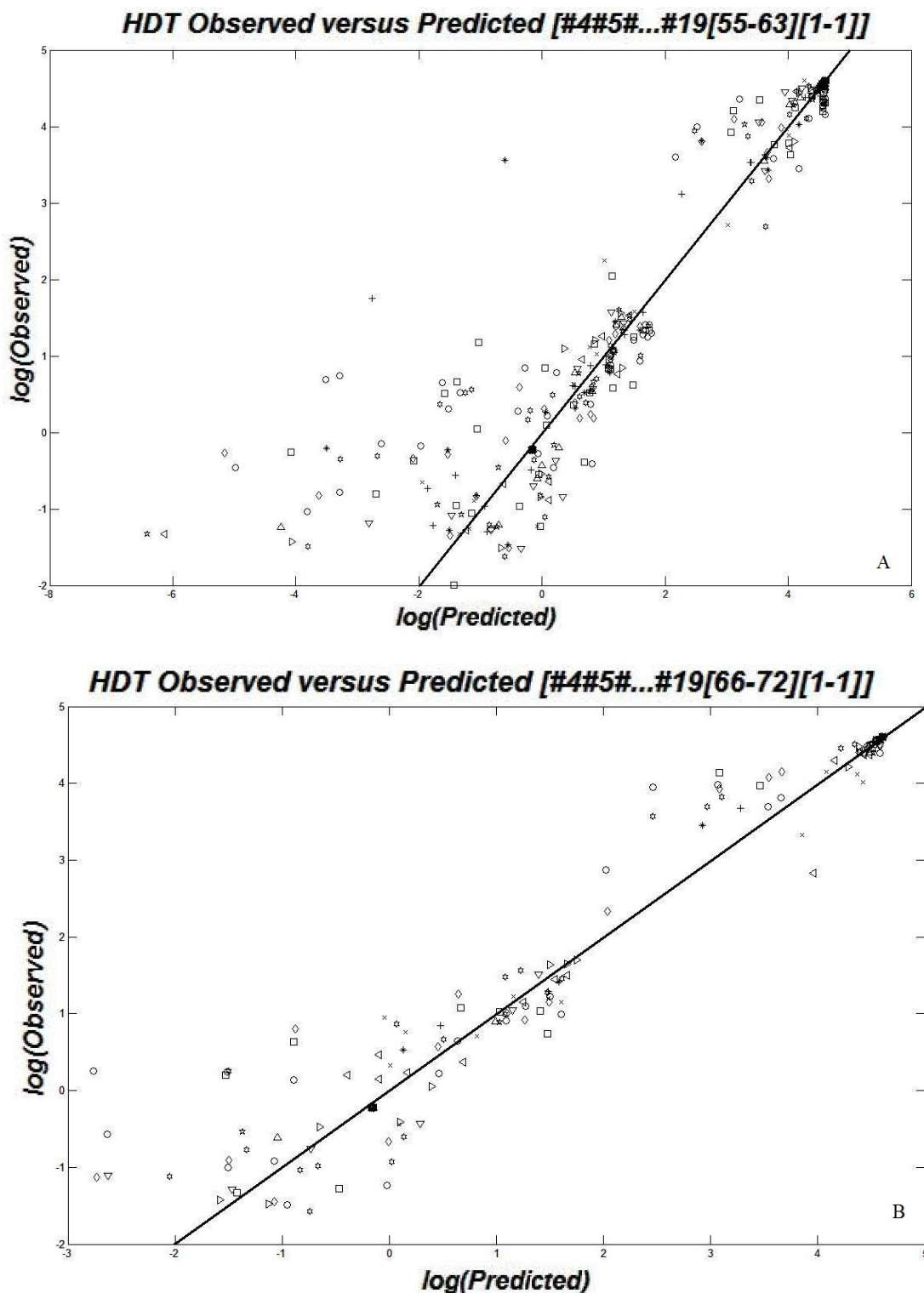


Figura 3: Logaritmo da respostas observadas versus preditas [A]:T=60°C; [B]:T=70°C

Conclusões

O modelo de reator de de Medeiros *et al.* (2007) para a Primeira Fase da planta de PYGAS foi abordado pela estimação de parâmetro com mais de 120 experimentos de hidrogenação com cargas sintéticas feitas com moléculas modelos. O modelo leva em conta o fluxo das duas fases (em equilíbrio) ao longo do reator e a taxa cinética expressa com os efeitos de adsorção e a componente fugacidade. Os parâmetros do Modelo foram estimados em 60 e 70°C. Os coeficientes de Arrhenius foram gerados para estas estimativas, sempre que possível. Estes resultados são úteis para o

desenvolvimento de um modelo de engenharia de um reator industrial (adiabático) para o PYGAS. As constantes de adsorção só foram estimadas para 60°C, devido à dificuldade de estimá-los com alguns dados experimentais (19 corridas a 70°C).

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional do Petróleo, através de seu Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo e Gás (PRH-ANP) e, em particular, ao Programa EQ-ANP (PRH-13) pelo apoio recebido.

Referências Bibliográficas

J.L. de Medeiros., O. Q. F. Araújo, A. B. Gaspar, M. A. P. Silva, J. M. Britto, 2007, A Kinetic Model For The First Stage Of PYGAS Upgrading, Braz. J. of Chem. Eng., 24, No. 1, 119-133.

P. Castanõ, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, J.M. Arandes, J. Bilbao, Aromatics reduction of pyrolysis gasoline (PyGas) over HY-supported transition metal catalysts, Applied Catalysis A: General 315 (2006) 101–113.