

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos de uma unidade de HDT de diesel

AUTORES:

Douglas Fernandes de Albuquerque¹, Luiz Stragevitch², Leandro Danielski³, Paulo Estevão Lemos de Oliveira⁴

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DE UMA UNIDADE DE HDT DE DIESEL

Abstract

The HDT units are considered one of the most important oil processing plants, aiming to the removal of sulfur compounds, nitrogen, oxygen, and heavy metals by hydrogenolysis reactions and the treatment of olefins and aromatic by hydrogenation reactions. The diesel oil goes through these units converting its contaminants in hydrocarbon and by-products can easily be separated. HDT has two major sections: section reactors, in which there is promoted the conversion of pollutants in catalytic reactors maintained at high temperatures and moderate pressures, and the separation section, where the fuel must be separated from contaminants. Many industries started using technologies licensing, holding up the study, optimization and control of process of industrial plants. Therefore, the computer modeling and simulation of processes allows some steps are analyzed quickly and economically, making use of computational tools that are the basis for modeling of characteristics behavior of the HDT unit. The objective of work is evaluating the main parameters of a diesel HDT unit by simulating several operating conditions using Aspen HYSYS as computational tool. Based on the reaction models proposed and the operational conditions used, satisfactory conversions were obtained both for the HDS (66%) (thiolane treatment) and for HDN (37%) (indol treatment) reactions per reactor bed. Between each catalyst bed, quench gas streams (H_2) were injected at ambient temperature in order to reduce the internal temperature of the reactor to avoid inactivation by incineration of the catalyst sites. The conversion to the HDS reaction is greater than that of HDN, since indole has the aromatic ring, it must firstly be hydrogenated followed by the hydrogenolysis reaction, while the thiolane go through only by hydrogenolysis reaction. It obtained diesel before stripping column to 0.62% H_2S . Furthermore, it has been that higher the fraction of catalyst, greater is the processing of the contaminants, thereby reducing the time required for the end of the reactions. Other results involve the influence of the cooling temperature of gas phase formed after flash and of the load of amine absorbing.

Keywords: Diesel, HDT, HYSYS, Catalyst, Sensibility.

Introdução

As unidades de hidrorrefino têm como objetivo principal reduzir o teor de contaminantes de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais, entre outros nos derivados de petróleo, a fim de que os motores de veículos gerem menores quantidades de seus respectivos óxidos, implicando numa mínima contribuição possível para geração de gases do efeito estufa. O setor europeu de transportes é responsável por 27,4 % desses gases e pela grande demanda energética (NANAKI & KORONEOS, 2012; TOLEDO *et al.*, 2005). No Brasil, por exemplo, se tem uma perspectiva de que o petróleo, seus derivados e o gás natural ainda representarão cerca de 46 % da matriz energética no ano de 2030 (sendo o óleo diesel, a gasolina e o GLP os maiores contribuintes) contra 25 % das fontes primárias renováveis e derivados da cana-de-açúcar (TOLMASQUIM *et al.*, 2007).

Como o óleo diesel corresponde a maior parcela da matriz energética dos derivados de petróleo, seu hidrotratamento apresenta considerável relevância, visto que se trata de um corte médio do petróleo, contendo grande quantidade de contaminantes de enxofre e nitrogênio, associados à emissão veicular de poluentes, oxidação térmica e formação de gomas (KRAUSE, 2011). As reações de HDS e HDN ocorrem em reatores de leito gotejante ou leito fixo sob condições severas na presença de

catalisadores, geralmente de NiMo/ γ -Al₂O₃, a fim de remover os átomos de enxofre e nitrogênio do anel aromático (GANGULY, 2009; SHOKRI & ZARRINPASHNE, 2006).

O objetivo do trabalho é avaliar diversas condições operacionais em uma unidade de HDT de diesel, realizando a análise de sensibilidade dos principais parâmetros, tais como temperatura, pressão e fluxo, o que permite a estimativa do teor de contaminantes e subprodutos presentes nas principais correntes da unidade.

Metodologia

IDENTIFICAÇÃO DO PETRÓLEO BRASILEIRO

Foram utilizados os dados da curva PEV de diesel pesado ($^{\circ}$ API = 26,248; classificação API: aromático-intermediário) (MARAFI *et al.*, 2007) para representar o petróleo brasileiro. Utilizou-se a metodologia TBP para a geração dos pseudocomponentes. Foram selecionados o tiolano e o indol como representantes das famílias dos contaminantes de enxofre e de nitrogênio.

DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A modelagem foi realizada em estado estacionário com o uso do simulador comercial Aspen HYSYS[®] versão 7.0. A seção de reatores foi formada por três reatores de duplo leito dispostos em série mantidos a 370 °C e 138 kgf/cm² para processarem as reações de HDS e HDN da unidade.

Foram utilizadas as taxas de reações de pseudo-primeira ordem (Equações 1 e 2) (TARHAN, 1983), uma vez que a cinética heterogênea segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood para reações de HDT são bastante complexas por dependerem de diversos parâmetros.

$$R_{HDS} = \eta_{HDS} \times 2,8 \times 10^4 \times e^{-82060/RT} \times C_S \quad (1)$$

$$R_{HDN} = \eta_{HDN} \times 1,8 \times 10^3 \times e^{-72060/RT} \times C_N \quad (2)$$

Aplicou-se ao sistema o modelo termodinâmico Soave-Redlich-Kwong, recomendado para estimativa de propriedades termodinâmicas de hidrocarbonetos, e particularmente para seção de absorção de ácido sulfídrico com monoetanolamina (MEA) utilizou-se o modelo termodinâmico Amine Package – Li Mather. As modelagens propostas para a unidade de HDT consistiam em duas seções principais: Seção de reatores, formada por reatores de leito catalítico, geralmente leito gotejante de NiMo/ γ -Al₂O₃, a fim de remover os contaminantes de enxofre (Tiolano) e de nitrogênio (Indol) pelas reações de HDS e HDN, respectivamente, e Seção de separação: formada por uma série de processos físicos a fim de separar os contaminantes convertidos a ácido sulfídrico e amônia da corrente de óleo diesel a ser purificada.

ANÁLISES DE SENSIBILIDADE

Inicialmente, foram elaboradas e testadas diversas hipóteses para o fluxograma do processo de separação composicional do efluente resultante da unidade de HDT de Diesel. A partir das simulações realizadas em estado estacionário, foram gerados dados de temperatura, pressão, fluxo e composição. Posteriormente, foram implantadas alterações nas condições padrão do modelo com o intuito de obter melhores resultados, alcançando assim uma maior eficiência de processo e maior pureza dos compostos separados, tal que o produto final obtido estivesse sempre conforme a legislação vigente.

Tomou-se como principais parâmetros analisados a influência da quantidade de catalisador utilizado no caso de reatores do tipo batelada a fim de prever o comportamento da conversão das reações de HDS e HDN ao longo do tempo, a influência da temperatura de alimentação da absorvedora de amina e da pressão na produção de amina rica sobre a quantidade de H_2S , H_2 e butano nas correntes, a influência da temperatura de resfriamento sobre a quantidade de H_2S presente na corrente de hidrocarbonetos leves destinados à Coluna *Stripping*.

Resultados e Discussão

DETERMINAÇÃO DO FLUXOGRAMA DE PROCESSO

Verificando tanto as condições operacionais da seção reacional em fluxo contínuo, como também os parâmetros operacionais, termodinâmicos e cinéticos da seção de separação dos contaminantes da corrente de diesel, foi modelado e simulado um fluxograma de uma unidade de HDT de diesel a fim de obter o produto final com uma fração de no máximo 10 ppm de enxofre – limite estipulado pela Legislação vigente. A partir dos dados da curva PEV de óleo diesel oriundo de petróleo pesado do Kuwait, foram obtidos onze pseudocomponentes gerados pelo método TBP modelado no Aspen HYSYS. E com base nas condições operacionais iniciais, o fluxograma proposto está conforme o apresentado na Figura 1.

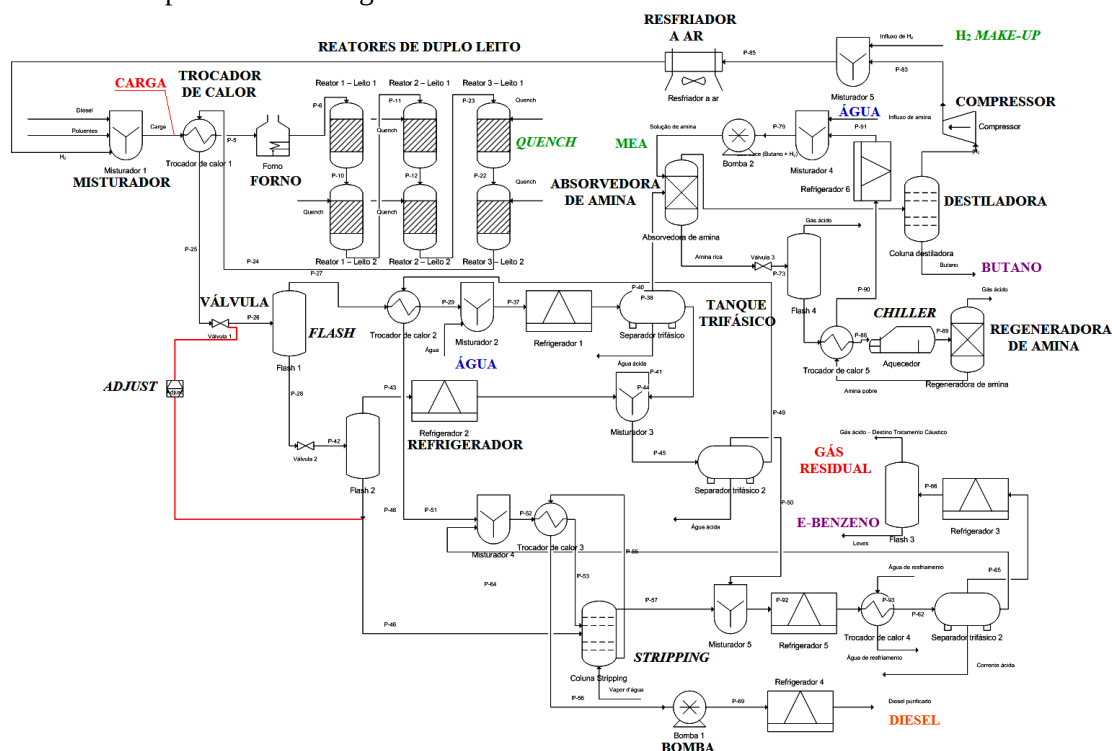


Figura 1 – Arranjo proposto para a unidade de HDT de diesel.

A seção de reatores atingiu uma conversão cumulativa de 99,85 % e 94,04 % respectivamente para as reações de HDS e de HDN, enquanto que as conversões por leito dos reatores foram em torno de 66 % para o HDS e 37 % para o HDN. A conversão para a reação de HDS foi maior que a de HDN, devido ao fato de que o indol por possuir um anel aromático, deve primeiramente passar pela etapa de hidrogenação do anel, seguida então da reação de hidrogenólise (Topsøe, 1996). Então, para garantir elevadas conversões do HDN, é necessária alta pressão parcial de hidrogênio a fim de garantir o equilíbrio químico. Como no tiolano não há o anel tiofênico, então a única reação que ocorre é a hidrogenólise.

Por sua vez, a carga líquida advinda do segundo tanque *Flash* era composta por apenas 0,62 % de H_2S destinado à coluna *Stripping*, tendo sua composição controlada através do comando Adjust

em função da pressão. À medida que a pressão da corrente de diesel reduziu a fração de H_2S também reduziu, pois também a pressão de vapor e parcial dos gases no equilíbrio líquido-vapor diminuiu, facilitando a passagem dos componentes menos densos oclusos no óleo diesel para a fase vapor. Desta forma, ao final do processo, foi possível obter o diesel dentro da especificação da Legislação vigente (máximo de 10 ppm de enxofre no diesel).

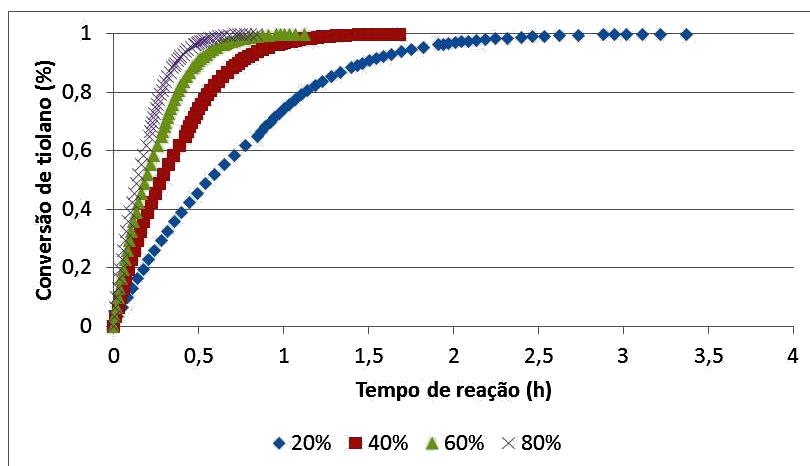
ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Influência da quantidade de catalisador

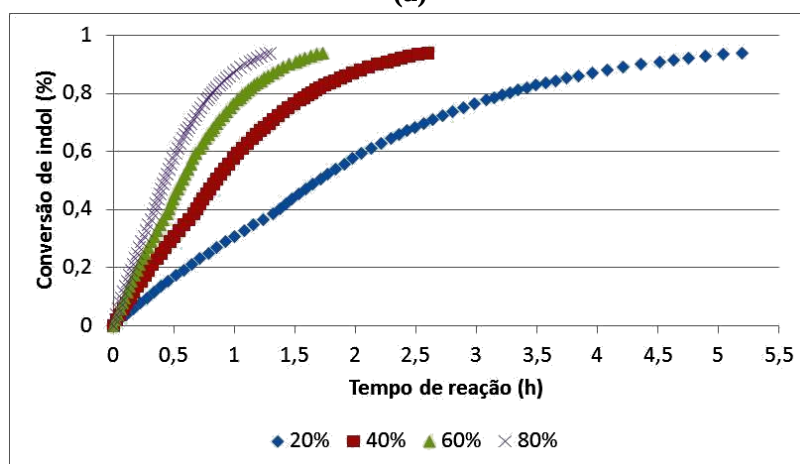
Para verificar a influência da quantidade de catalisador contido nos reatores sobre o tempo de conversão das reações, partiu-se da premissa que os reatores eram do tipo batelada, uma vez que o interesse era analisar o comportamento da conversão das reações de HDS e HDN ao longo do tempo.

Partindo da equação global que rege o processo heterogêneo trifásico catalítico, e a fim de tornar a análise de conversão em função do tempo mais simples, algumas considerações foram tomadas, e realizando um balanço de massa é possível obter uma expressão que relacione a conversão dos contaminantes e o tempo de reação em reatores tipo batelada (Equação 3). A Figura 2 apresenta o comportamento da conversão em função do tempo.

$$-m_{cat} \cdot r_{Bap.}' = V_L \cdot \frac{dC_B}{dt} \rightarrow t = t_0 + \frac{\ln\left(\frac{1-x_{B0}}{1-x_B}\right)}{f_{cat} \cdot v \cdot K} \quad (3)$$



(a)



(b)

Figura 2 – Conversão de (a) tiolano e (b) indol para leitos com 20 % a 80 % de catalisador.

Com base nos gráficos dispostos na Figura 2 nota-se que quanto maior a fração de catalisador, mais rápida a reação, uma vez que o houve um maior processamento dos contaminantes. Os reatores de HDT possuem uma quantidade de catalisador geralmente na faixa de 40 % a 60 % de seu volume. Para atingir altos valores de conversão em estado transiente nestas condições, a reação de HDS se ocorreu em torno de 1,68 h a 1,12 h, enquanto que a de HDN, em torno de 2,60 h a 1,73 h. O tempo necessário para o HDN alcançar altas conversões foi superior ao de HDS, uma vez que a constante de velocidade do HDS foi em média 2,37 vezes maior que a do HDN.

Influência da temperatura e da pressão na absorvedora de amina

A temperatura da alimentação na absorvedora de amina alterou as composições do gás doce (rico em H_2 e butano) e da amina rica em H_2S . Pela Figura 3a nota-se que o aumento da temperatura acarretou no aumento gradual da quantidade de butano no gás doce devido à vaporização. Enquanto o butano ocupou espaço na fase gasosa, o gás hidrogênio tinha sua fração reduzida na mesma proporção. Especificamente para o H_2S , quando se aumentou a temperatura da alimentação o equilíbrio químico de absorção se deslocou para o lado dos reagentes, uma vez que a reação direta é exotérmica (BARBOSA, 2010). Consequentemente a quantidade de H_2S absorvido e contido na corrente ácida produzida diminuía à medida que a temperatura era elevada (Figura 3b). Assim, a temperatura na qual se obteve maior fração de H_2S na corrente ácida foi em cerca de 60 °C.

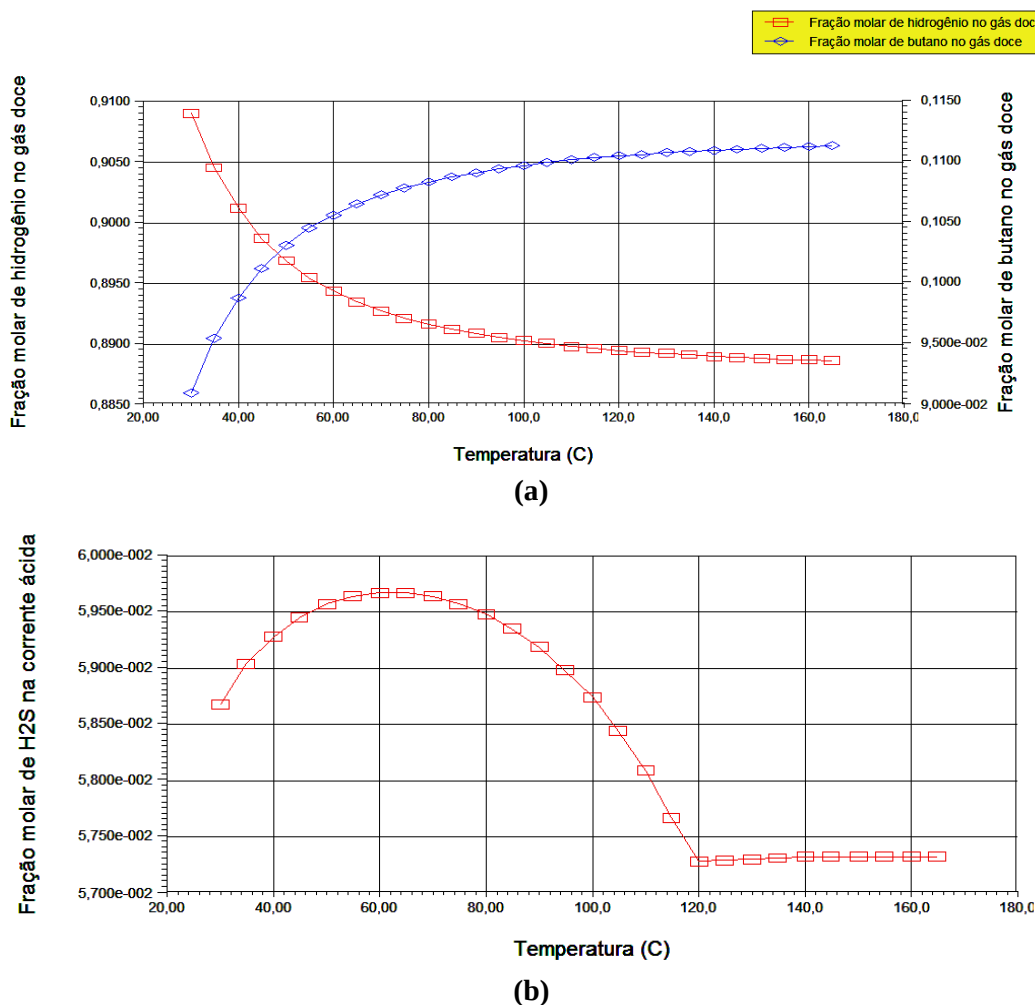


Figura 3 – Fração de (a) H_2 e butano no gás doce, e (b) de H_2S na corrente ácida após absorvedora de amina.

A redução da pressão da corrente ácida tinha por função eliminar o excesso dos contaminantes ácidos ocultos na amina. Entretanto, conforme apresenta a Figura 4, a fração molar de H_2S decaía no gás ácido e na amina rica com a redução da pressão, isto ocorre porque havia outros compostos, tais como a água e a amônia, passando de fase continuamente pelo equilíbrio líquido-vapor. O efeito sobre a fração de H_2S na amina rica também se deve ao princípio da pressão de Le Châtelier. Assim, a exaustão de H_2S também acarretou na exaustão de outros componentes da mistura.

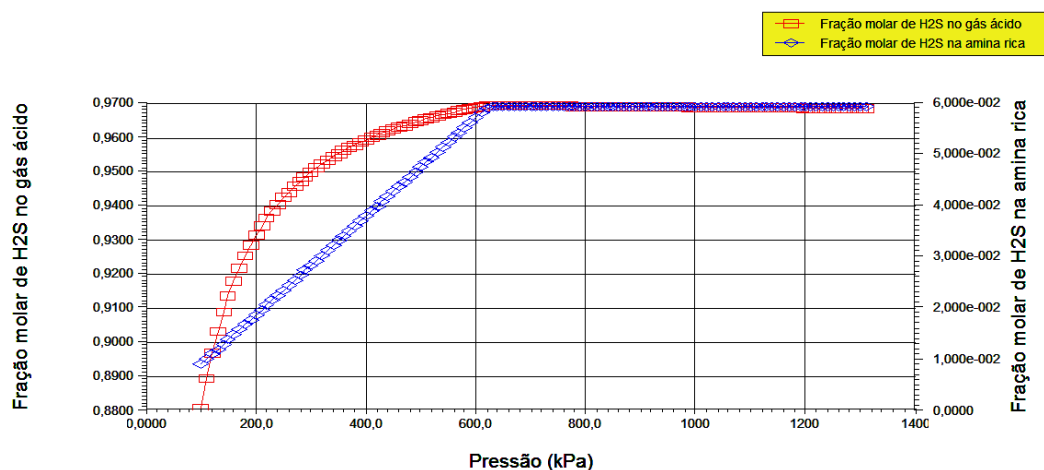


Figura 4 - Influência da pressão na fração de H_2S no gás ácido e na amina rica.

Influência da temperatura na corrente de leves destinados à Stripping

A corrente gasosa advinda do segundo tanque *Flash* foi resfriado de 247 °C a 135 °C nas condições normais de processo. Realizando uma variação na temperatura de resfriamento nota-se, segundo a Figura 5, que após a mistura com a corrente líquida oriunda do tanque trifásico rica em butano e diesel, a fração de H_2S aumentou em ambas as fases com a redução da temperatura, pois o ponto de orvalho do H_2S é menor que o dos demais componentes presentes na mistura, logo maior parte destes outros componentes tendiam condensar, já no líquido, ocorreu porque apesar do baixo ponto de orvalho do H_2S , traços do contaminante também eram condensados.

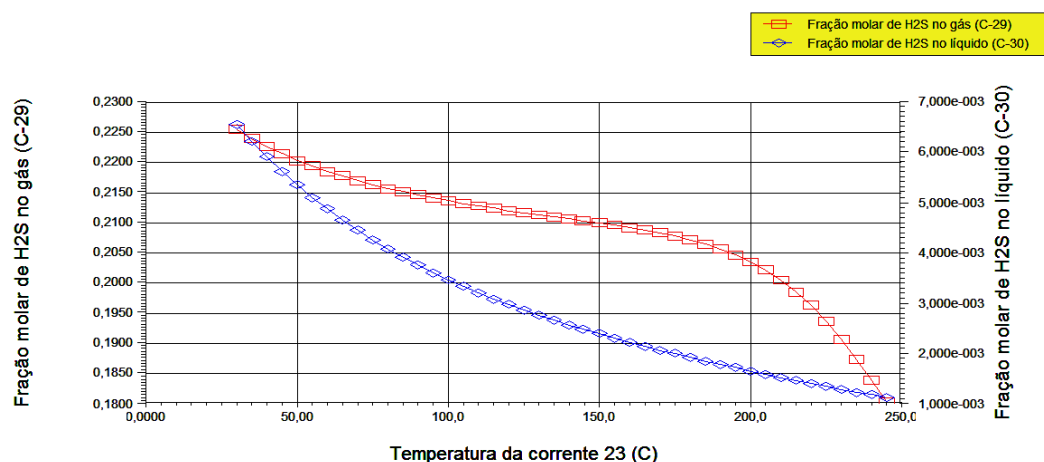


Figura 5 - Influência da temperatura de resfriamento sobre a fração de H_2S nas fases líquida e gasosa no *Flash* 104.

Conclusões

Na seção de reatores, os parâmetros que mais influenciaram na conversão de tiolano e de indol nas reações foram a temperatura dos leitos e a fração volumétrica do catalisador. Além disso, tem-se que quanto maior a fração de catalisador, maior é o processamento dos contaminantes, reduzindo assim o tempo necessário para o final das reações.

Na absorvedora de amina o aumento da temperatura acarretou o aumento da quantidade de butano no gás doce por vaporização, reduzindo assim a fração do gás hidrogênio nesta fase, e deslocou o equilíbrio químico de absorção para os reagentes, reduzindo a quantidade de H₂S absorvido. Por outro lado, o abaixamento da pressão decaiu a fração molar de H₂S no gás ácido e na amina rica, pois outros compostos, como a água e a amônia, também sofreram exaustão para a fase gasosa. No *Flash* 104, observou-se que a fração de H₂S aumentou na fase gás com a redução da temperatura, já que seu ponto de orvalho é menor que o dos demais componentes; no entanto, traços de H₂S foram condensados, aumentando a quantidade de H₂S destinado à seção de *Stripping*.

Agradecimentos

Ao PRH ANP/Petrobras, especialmente ao PRH-28, LAC/UFPE e à CAPES.

Referências Bibliográficas

- BARBOSA, L. C. Captura de CO₂ e H₂S com soluções aquosas de alcaonlamnias via destilação reativa. Tese de doutorado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010;
- GANGULY, S. K. Kinetics of Hydrodesulphurization of Diesel: Mass Transfer Aspects. World Academy of Science, Engineering and Technology, v. 3, pp. 289-293, 2009;
- KRAUSE, B. B. Simulação da desativação de catalisadores NiMo/Al₂O₃ em uma unidade industrial de hidrotratamento. Dissertação de mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011;
- 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, v. 88, pp.905-911, 2007;
- NANAKI, E. A.; KORONEOS, C. J. Comparative LCA of the use of biodiesel, diesel and gasoline for transportation. Journal of Cleaner Production, v. 20, pp. 14-19, 2012.
- SHOKRI, S.; ZARRINPASHNE S. A mathematical model for calculation of effectiveness factor in catalyst pellets of hydrotreating process. Petroleum & Coal, v. 48, pp. 27-33, 2006;
- TARHAN, M. O. Catalytic Reactor Design. New York: McGraw-Hill, Inc, 1983;
- TOLEDO, E. C. V.; MEYER, J. F. C. A.; MACIEL FILHO, R. Modelagem dinâmica de um reator de hidrotratamento. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, UNIFACS, Anais, Salvador, BA, 2005;
- TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORONI, R. Matriz Energética Brasileira: Uma Prospectiva. Novos Estudos CEBRAP, v. 79, pp 47-69, 2007.
- TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. Hydrotreating Catalysis, in: Anderson, J.R. and Boudart, M. (Eds.), Catalysis - Science and Technology, v. 11. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, pp.1-269, 1996;