

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE HIDROTRATAMENTO DE GASÓLEO EM LEITO FIXO

AUTORES:

Carine de Menezes Rebello, Marco Aurélio de Faria Borges, Samuel Luporini

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal da Bahia - UFBA

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE HIDROTRATAMENTO DE GASÓLEO EM LEITO FIXO

Abstract

A three-phase reactor model was proposed for describing the hydrodesulphurisation and hydrodenitrogenation reactions in a fixed bed reactor with tubular flow and piston flux, in which gas-liquid and solid-liquid interface mass-transfer were considered, under an isothermic operation. Langmuir-Hinshelwood model was used as basis for the kinetic rate calculations, resulting in an algebraic-differential equation system (DAEs). The model algorithm was run and the obtained results describe the gaseous H_2 , H_2S and NH_3 partial-pressure profile, as well as the solid interface concentration of organonitrogens, organosulfurs, H_2 , NH_3 and H_2S . The results are in accordance to data obtained in literature.

Introdução

A conscientização da sociedade a respeito das questões ambientais e da qualidade de vida vem pressionando os órgãos governamentais a regulamentarem políticas que diminuam os impactos gerados pela queima de combustíveis fósseis através da redução dos níveis máximos admissíveis de contaminantes nos produtos finais. Estas exigências são principalmente aplicadas ao óleo diesel por apresentar alto consumo no setor de transporte rodoviário e por ser considerado o maior contribuinte das emissões veiculares de óxidos de enxofre e particulados.

O Hidrotratamento Catalítico (HDT) surgiu como uma alternativa tecnológica para adequar os parques de refino brasileiro ao novo cenário de refino de petróleo com especificações mais restritas, uma vez que removem contaminantes (S, N, O, metais) das frações do petróleo por meio da adição de hidrogênio das frações do petróleo, na presença de um catalisador heterogêneo (PACHECO, 2008).

As restrições na especificação do diesel exigem condições mais severas de operação. Uma alternativa para o estudo e avaliação de condições ótimas do HDT é a utilização de técnicas e pacotes computacionais para a modelagem e simulação de processos, uma vez que estes admitem a flexibilidade da manipulação das variáveis em curto espaço de tempo, sem influenciar diretamente na operação, seja pela dificuldade técnica e/ou pelo preço da atividade de experimentação implicada.

O propósito do presente trabalho é modelar e simular um reator de HTG (hidrotratamento de gasóleo), a fim de estimar o perfil das concentrações dos produtos e dos reagentes ao longo do reator. Levando em consideração as transferências de massa entre as fases gás-líquido e líquido-sólido pertinente ao processo. A cinética de reação obedece ao modelo proposto por *Langmuir – Hinshelwood*.

Metodologia

A modelagem matemática para o reator de hidrotratamento descreve o comportamento de um reator de leito fixo trifásico com escoamento tubular e fluxo pistonado, obedecendo aos princípios da conservação de massa e energia. As taxas de transferências de massa entre as fases gás-líquido e líquido-sólido são descritas por um sistema DAE (*Differential Algebraic Equation*), com restrições algébricas não-lineares e equações diferenciais ordinárias de primeira ordem.

Foram realizadas as seguintes considerações:

- O reator opera em regime estacionário;

- A fase gás e líquida apresentam perfil de velocidade constante através de toda a secção transversal do tubo perpendicular ao eixo do tubo (regime *plug flow*);
- Sistema adiabático e isotérmico;
- Não há evaporação de líquido ou condensação de vapor ao longo do leito de catalisador;
- A taxa de reação é limitada pela transferência de massa intrapartícula;
- Admite-se que as partículas de catalisador são completamente molhadas no reator;
- Os balanços materiais para os hidrocarbonetos foram desconsiderados;
- Não há perda de carga ao longo do processo;
- Temperatura homogênea entre as três fases envolvidas no processo;
- Não existem diferenças de temperatura intraparticular (fase sólida isotérmica).

Balanços de massa

Os balanços de massa das Equações 01, 02, 03 e 04 baseiam-se na modelagem proposta por Korsten e Hoffmann (1996). Para os componentes na fase gasosa os balanços são descritos pela Equação 01, onde, R é a constante universal dos gases em $\text{Pa}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$, u_g é a velocidade superficial do gás em cm/s , P_i^G é a pressão parcial do componente em Pa , T é a temperatura em K , k_i^L é o coeficiente de transferência de massa entre as fases gasosa e líquida em cm/s , a_L é a área específica de transferência de massa gás-líquido em cm^2 , h_i representa a constante de Henry para cada componente em $\text{Pa}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}$ e C_i^L é a concentração do componente na fase líquida em mol/cm^3 .

Fase Gasosa:

$$\frac{dP_i^G}{dz} = -\frac{RT}{u_g} k_i^L a_L \left(\frac{P_i^G}{h_i} - C_i^L \right) \quad (01)$$

Os balanços de massa referentes a fase líquida são representados pelas Equações 02 e 03, onde u_l é a velocidade superficial do líquido em cm/s , k_i^G é o coeficiente de transferência de massa entre as fases líquido-gás em cm^2 , C_i^S concentração do componente na fase líquida em mol/cm^3 e a_s é a área específica de transferência de massa líquido-sólido em cm^2 .

Fase Líquida:

$$\frac{dC_i^L}{dz} = \frac{1}{u_l} \left[k_i^L a_L \left(\frac{P_i^G}{h_i} - C_i^L \right) - k_i^S a_s (C_i^L - C_i^S) \right] \quad (02)$$

Onde i : H_2 , H_2S e NH_3 .

O balanço de massa na fase líquida para os componentes organossulfurados e organonitrogenados, Equação 03, não considera o termo referente à transferência de massa entre a fase líquida e gasosa por se tratarem de componentes não voláteis.

$$\frac{dC_j^L}{dz} = -\frac{1}{u_l} k_j^S a_s (C_j^L - C_j^S) \quad (03)$$

Onde j : organossulfurados e organonitrogenados.

Fase Sólida:

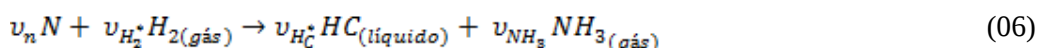
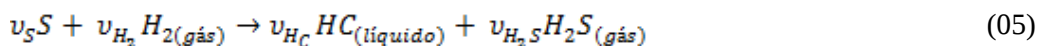
$$k_i^S a_s (C_i^L - C_i^S) = -\rho_B \eta_j \xi r_j \quad (04)$$

Sendo $i = \text{H}_2$, H_2S , NH_3 , organossulfurados e organonitrogenados, enquanto $j = \text{HDS}$ e HDN .

Modelo cinético reacional

A modelagem propõe a reação de hidrodessulfurização (HDS) e hidrogenitrogenação dos compostos sulfurados e nitrogenados, respectivamente.

Devido à complexidade e do número de compostos sulfurados presentes na alimentação, as reações foram agrupadas em um único *lump*. A reação genérica para as reações do enxofre e nitrogênio são descritas pela Equação 05 e 06.



Onde $v_S = 1$, $v_{H_2} = 2$, $v_{HC} = 1$, $v_{H_2S} = 1$, $v_N = 1$, $v_{H_2^*} = 3$, $v_{HC^*} = 1$, $v_{NH_3} = 1$ são os coeficientes estequiométricos dos compostos orgânicos sulfurados (S), hidrogênio (H_2), hidrocarbonetos livres de enxofre (HC), sulfeto de hidrogênio (H_2S), orgânicos nitrogenados (N), hidrogênio (H_2^*), hidrocarbonetos livres de nitrogênio (HC^*) e amônia (NH_3), respectivamente.

A cinética da dessulfurização e desnitrificação baseia-se no modelo de *Langmuir – Hinshelwood*, sendo considerada irreversível (Equações 07).

$$r_j = K_j \frac{(C_{S_{ul}}^S)^{n_j} (C_{H_2}^S)^{m_j}}{(1 + K_i C_i^S)^2} \quad (07)$$

Onde $j = \text{HDS e HDN}$, $i = H_2S \text{ e } NH_3$

Os valores de adotados para n_{HDS} , m_{HDS} , n_{HDN} e m_{HDN} foram 0,993, 0,490, 1 e 1, respectivamente.

A constante pré-exponencial cinética e a constante de equilíbrio de adsorção foram determinadas segundo a equação de *Arrhenius*, como descritas nas Equações 08 e 09.

$$K_i = K_i e^{\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right)} \quad (08)$$

$$K_i = k_i e^{\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right)} \quad (09)$$

Onde $j = \text{HDS e HDN}$, $i = H_2S \text{ e } NH_3$

Os parâmetros cinéticos utilizados para a modelagem no reator foram retirados de Chacón *et al.* (2012) e são apresentados na Tabela 01.

Tabela 01 – Parâmetros cinéticos ajustados

Parâmetros cinéticos	Valor
$E_{a_{HDS}}$ (kJ/mol)	90,18
$E_{a_{HDN}}$ (kJ/mol)	80,68
K_{HDS} ((cm ³ /gcat.s)(cm ³ /mol) ^{0,5})	4,421 x 10 ⁶
K_{HDN} ((cm ³ /gcat.s)(cm ³ /mol) ^{0,5})	3,078 x 10 ⁶
k_{H_2S} (cm ³ /mol)	3,80 x 10 ⁴
k_{NH_3} (cm ³ /mol)	2,55 x 10 ⁻⁵
K_{H_2S} (kJ/mol)	2,53
K_{NH_3} (kJ/mol)	111

Fonte: CHACÓN *et al.* (2012)

Os parâmetros e correlações utilizadas no modelo são as mesmas apresentadas em Korsten e Hoffmann (1996) e são resumidos na Tabela 02.

Tabela 02 – Parâmetros e correlações do modelo

Parâmetros	Correlações
	$\rho_L = \rho_o + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T$
Massa específica do óleo	$\Delta\rho_p = [0.167 + 16.181 \times 10^{-0.0425\rho_o}] \cdot \left[\frac{P}{1000}\right] - 0.01 \times$ $[0.299 + 263 \times 10^{-0.0603\rho_o}] \cdot \left[\frac{P}{1000}\right]^2$ $\Delta\rho_T = [0.0133 + 152.4(\rho_o + \Delta\rho_p)^{-2.45}] \cdot [T(^{\circ}R) - 520] -$ $[8.1 \times 10^{-6} - 0.0622 \times 10^{-0.764(\rho_o + \Delta\rho_T)}] \cdot (T(^{\circ}R) - 520)^2$
Coefficiente de Henry	$h_{H_2} = \frac{V_i}{\lambda_i \rho_L}$
Solubilidade do hidrogênio	$\lambda_{H_2} = 3,283 \times 10^{-4} + 3,411 \times 10^{-5}T - 1,432 \times 10^{-8}T^2 + 2,746 \times 10^{-3}\rho - 7,068$ $\times 10^{-5}T\rho + 4,702 \times 10^{-8}T^2\rho - 3,015 \times 10^{-3}\rho^2 + 4,427 \times 10^{-5}T\rho^2$ $- 2,795 \times 10^{-8}T^2\rho^2$
Solubilidade do H ₂ S	$\lambda_{H_2S} = \frac{-7,796 + 7,082 \times 10^{-2}T - 5,021 \times 10^{-5}T^2 - 8,837 \times 10^{-9}T^3}{1 - 3,008 \times 10^{-2}T - 3,602 \times 10^{-3}T^2 + 2,075 \times 10^{-5}T^3}$
Solubilidade do NH ₃	$\gamma_{NH_3} = \frac{1}{8.552 \times 10^{-2} + 2.233 \times 10^{-6}T^{2.79}}$
Coefficiente de transferência de massa gás-líquido	$\frac{\kappa_L^L a_L}{D_i^L} = 7 \left(\frac{G_L}{\mu_L}\right)^{0.4} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L}\right)^{0.5}$
Viscosidade dinâmica do líquido	$\mu_L = 3.141 \times 10^{10} (T(^{\circ}R) - 460)^{-2.444} [\log_{10}(API)]^a$ $a = 10.313 [\log_{10}(T(^{\circ}R) - 460)] - 36.447$
Difusividade	$D_i^L = 8.93 \times 10^{-8} \frac{v_L^{0.267} T(K)}{v_i^{0.423} \mu_L}$
Volume Molar	$v_L = 0.285(v_C^L)^{1.048}$
Coefficiente de transferência de massa líquido-sólido	$v_C^m = (7.5214 \times 10^{-3} (T_{meABP})^{0.2896} (d_{15.6})^{-0.7666})$ $\frac{\kappa_i^s}{D_i^L a_s} = 1.8 \left(\frac{G_L}{a_s \mu_L}\right)^{0.5} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L}\right)^{\frac{1}{3}}$
Área superficial	$a_s = \frac{6}{d_p} (1 - \epsilon)$

Fonte: KORSTEN E HOFFMANN (1996)

O sistema de equações diferenciais ordinarias foi resolvido utilizando o ODE15s no MATLAB® em paralelo ao sistema algébrico não linear que foi solucionado utilizando o método numérico de *Gauss-Newton*.

Resultados e Discussões

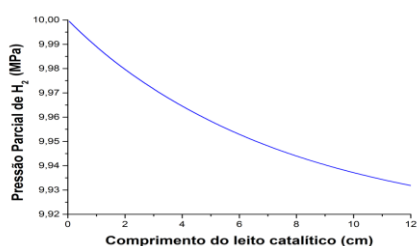
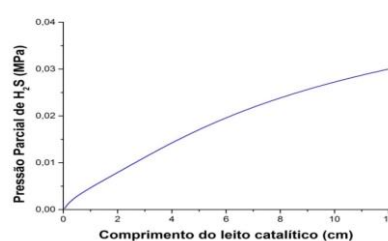
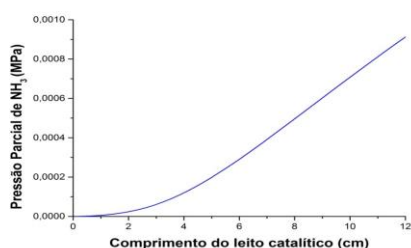
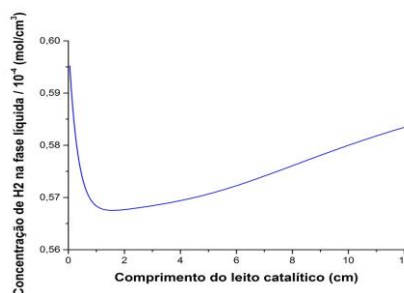
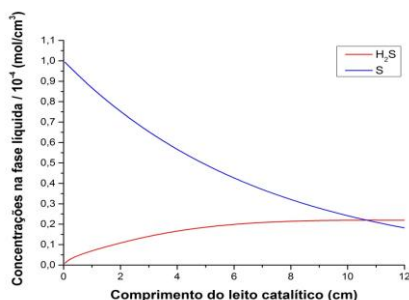
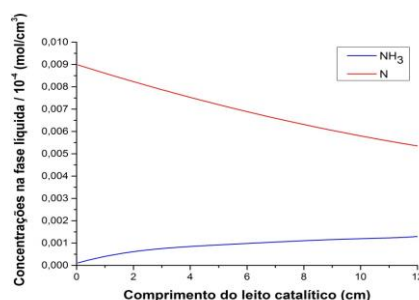
Simulou-se o modelo matemático e validou-se comparando com dados apresentados na literatura. A Tabela 03 apresenta as especificações do óleo, reator e catalisador utilizados na modelagem.

Tabela 03 – Especificações do óleo, do reator e catalisador modelados

Parâmetros	Dimensão
Diâmetro interno do reator	1 cm
Comprimento do leito catalítico	12 cm
Densidade do leito catalítico	0,53 g/cm ³
Massa de catalisador	5 g
Composição de organossulfurados	4% (m/m)
Composição dos organonitrogenados	0,33% (m/m)
Densidade do gasóleo a 15,6°C	0,99 g/cm ³
Massa molecular do gasóleo	319,38 g/mol
Volume crítico do H₂	66,9 L/mol
Volume crítico do H₂S	97,9 L/mol
Volume crítico do NH₃	75,7 L/mol
Temperatura média de bolha da mistura	407 °C

Fonte: CHACÓN *et al.* (2012)

Os resultados gerados nas Figuras 02 a 07 foram correspondentes a uma temperatura de 350 °C, 10 MPa, LHSV = 1h⁻¹ e $\phi = 600$ NL H₂/kg de alimentação e descrevem os perfis de pressão parcial do H₂, H₂S e NH₃ ao longo do reator. O decrescimento da curva apresentado na Figura 02 e as observações no aumento da pressão parcial de H₂S e NH₃ nas Figuras 03 e 04 evidenciam o consumo de reagente e a ocorrência de reação.

Figura 02 – Pressão Parcial de H₂ ao longo do reatorFigura 03 – Pressão Parcial de H₂S ao longo do reatorFigura 04 – Pressão Parcial de NH₃ ao longo do reatorFigura 05 – Concentração de H₂ na fase líquidaFigura 06 – Concentração de H₂S e organossulfurados em fase líquidaFigura 07 - Concentração de NH₃ e organonitrogenados a fase líquida

Na Figura 05, a curva característica da concentração de hidrogênio na fase líquida teoricamente deveria apresentar um comportamento decrescente contínuo ao longo do reator uma vez que este é consumido. Inicialmente a taxa de transferência de massa do hidrogênio é menor que a taxa de reação e a concentração tende a diminuir. Entretanto, à medida que a reação avança verificou-se uma inflexão no comportamento da curva, a partir do ponto 1,25 cm existe predomínio da taxa de transferência em relação à taxa de reação e a concentração de hidrogênio volta crescer. A vazão em excesso de hidrogênio injetado no reator permite que este seja consumido e que permaneça disponível no sistema a fim das reações de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação. O excesso de hidrogênio é interessante para o processo uma vez que dilui o H_2S e NH_3 que possui papel inibidor como consequência da afinidade destes produtos com os sítios ativos.

A remoção dos contaminantes (enxofre e nitrogênio) foi observada nas Figuras 06 e 07. A conversão da reação foi de 84% para o HDS e de 44% para o HDN nas condições de operação simuladas e corroboram com os dados experimentais e os perfis de concentração apresentados em Chacón *et al*, 2012. A conversão de HDN é influenciada com condições de operação mais severas que para o HDS.

Conclusões

A modelagem e simulação do modelo fenomenológico para o reator trifásico para o hidrotratamento de gasóleo apresentou uma boa representatividade em relação aos dados expressos pela planta piloto em Chacón *et al*, 2012. Os perfis de pressão e concentração traçados dos reagentes e produtos das reações de HDS e HDN evidenciam a ocorrência de reação ao longo do reator e, portanto comprovam a representatividade da modelagem proposta para prever o comportamento de um reator de HTG.

Vale ressaltar que a utilização da constante de Henry para descrever os perfis da fase gás apresentou determinadas restrições à medida que relações H_2 /óleo foram maiores. A utilização dos conceitos de fugacidade nos balanços de massa pode tornar o modelo ainda mais representativo.

Nomenclatura

Letras Latinas

a	Parâmetro do modelo de YAMAMOTO <i>et al</i> . (1988)	
API	Grau API	
D_i^L	Difusividade molecular do componente i na fase líquida	$[cm^2/s]$
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador	$[cm]$
G_L	Velocidade mássica superficial da fase líquida	$[g/cm^2.s]$
k_i^s	Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido do componente i	$[cm/s]$
K_{HDS}	Constante pré-exponencial para a reação HDS	$[(cm^3.g^{-1}.s^{-1})^{m_{HDS}}.(cm^3.mol^{-1})^{m_{HDS}}]$
K_{HDN}	Constante pré-exponencial para a reação HDN	$[(cm^3.g^{-1}.s^{-1})^{m_{HDN}}.(cm^3.mol^{-1})^{m_{HDN}}]$
K_{H_2S}	Constante de equilíbrio de adsorção do H_2S no catalisador	$[cm^3/mol]$
K_{NH_3}	Constante de equilíbrio de adsorção do NH_3 no catalisador	$[cm^3/mol]$
T	Temperatura	$[K],[^{\circ}C],[^{\circ}R]$
T_{MeABP}	Temperatura média de bolha da mistura	$[^{\circ}R]$
V_i	Volume molar do componente i nas CNTP	$[cm^3/mol]$

Letras Gregas

$\Delta\rho_T$	<i>Influência da temperatura na variação da densidade</i>	
$\Delta\rho_p$	<i>Influência da pressão na variação da densidade</i>	
λ_i	<i>Solubilidade do componente i</i>	<i>[NI/g.MPa]</i>
η_{HDS}	<i>Efetividade Catalítica da reação de HDS</i>	
η_{HDN}	<i>Efetividade Catalítica da reação de HDN</i>	
ρ_B	<i>Densidade bulk do catalisador</i>	<i>[g/cm³]</i>
ρ_L	<i>Densidade do óleo diesel nas condições de operação</i>	<i>[g/cm³]</i>
ρ_0	<i>Densidade do óleo diesel nas CNTP</i>	<i>[g/cm³]</i>
$\rho_{15,6}$	<i>Densidade do óleo diesel a 15,6°C</i>	<i>[g/cm³]</i>
ν_i	<i>Coefficiente estequiométrico do componente i</i>	
ν_L	<i>Volume molar do solvente líquido</i>	<i>[cm³/mol]</i>
ν_c^m	<i>Volume específico crítico</i>	<i>[ft³/lb]</i>
ξ	<i>Fator de diluição</i>	
μ_L	<i>Viscosidade dinâmica</i>	<i>[mPa S]</i>
ϵ	<i>Porosidade do leito catalítico</i>	

Agradecimentos

Agradecimentos ao apoio financeiro da FAPESB, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFBA (PPEQ) e ao grande apoio de Samuel Luporini e Marco Borges.

Referências Bibliográficas

CAMELO, Cristiano dos Santos. *Contribuição no desenvolvimento de observadores de estado para o processo de hidrotratamento de óleo diesel (aplicação em controle inferencial)*. 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, 2012.

CHACÓN, R; CANALE, A; BOUZA, A; SÁNCHEZ, Y. Modeling Of A Three-Phase Reactor For Bitumen-Derived Gas Oil Hydrotreating. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 29, No. 01, pp. 135 – 146, Brasil, 2012

PACHECO, Marcelo Edral. *Desenvolvimento de metodologia para desativação acelerada de catalisadores de hidrotratamento em plantas piloto*. 2008. 349 f. Tese (doutorado). Curso de Engenharia Química. UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

KORSTEN, H.; HOFFMANN, U. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. *AIChE J.*, v.42, n.5, p. 1350-1360, 1996.

YAMAMOTO, Y.; KUMATA, F.; MASSOTH, F. E. Hydrotreating Catalyst Deactivation by Coke from SCR-II Oil.. *Fuel Processing Technology*, v. 19, pp. 253-263, 1988.