

## MODELAGEM DINÂMICA DE UM REATOR DE HIDROTRATAMENTO

Eduardo Coselli Vasco de Toledo<sup>a</sup>, João Frederico da C.A. Meyer<sup>b</sup> e Rubens Maciel Filho<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

<sup>b</sup>Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

CP 6066 - CEP 13081-970 - Campinas, SP - Brazil. FAX +55-1937883910,

email: urso@lopca.feq.unicamp.br

**Resumo** – A hidrodessulfurização (HDS), hidrogenitrogenação (HDN), hidrodeoxigenação, hidrocrackeamento e hidrogenação de saturação de frações de petróleo foram estudadas neste trabalho. Um reator de hidrotreamento trickle bed empacotado operado de forma adiabática foi simulado numericamente visando reproduzir o comportamento de um específico sistema de reações. O modelo consiste de balanços de massa e energia, e variação das propriedades físicas e dos coeficientes de transferência de calor e massa. O modelo proposto foi capaz de prever as principais características do comportamento dinâmico do reator. Portanto, é possível utilizar o modelo para uma específica aplicação, especialmente para projeto, controle e otimização em tempo real.

Palavras-Chave: Hidrotreamento, Hidrodessulfurização; Reator Multifásico

**Abstract** – The hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), hydrodeoxygenation, hydrocracking and saturative hydrogenation of middle distillates has been studied in this work. An adiabatic diesel hydrotreating packed trickle bed reactor was simulated numerically in order to check up the dynamic behaviour of this specific reaction system. The model consists on mass and heat balance equations, and variations in the physical properties as well as of the heat and mass transfer coefficients. The proposed model was able to predict the main characteristics of the dynamic behaviour of the reactor. Therefore, it is possible to use the model for a specific application, especially to design, control and optimization on-line.

Keywords: Hydrotreating, Hydrodesulfurization, Multiphase Reactor

## 1. Introdução

O hidrotreatamento (HDT) de frações do petróleo é feito para remover compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais pesados, bem como para estabilizar as correntes por hidrogenação de compostos insaturados. Este processo tornou-se extremamente importante para atender a crescente demanda de combustíveis com baixo teor de impurezas, que vem sendo criada pelo desejo da sociedade em melhorar a qualidade do meio ambiente e obter produtos satisfatórios.

A indústria de refino realiza o hidrotreatamento de cargas basicamente por dois motivos: obter a especificação de produtos, através de diversas reações de hidrogenação, e para obter a proteção de catalisadores de diversos processos através do pré-tratamento da carga, o nitrogênio e o enxofre envenenam certos catalisadores.

O processo de Hidrorefino consiste na hidrogenação de frações de petróleo em presença de um catalisador. São basicamente duas as aplicações mais importantes desta etapa do refino, que se subdivide em processo de Hidroconversão e de Hidrotreatamento. O processo de Hidroconversão é usado no processamento de cargas pesadas para produção de frações mais leves do que a carga, com melhoria da qualidade da fração não convertida. A utilização do Hidrotreatamento é de fundamental importância na produção de óleos lubrificantes de alta qualidade e especificação de combustíveis como querosene de aviação e diesel, tendo em vista que surgem petróleos com mais altos teores de impurezas e cresce o grau de exigência do consumidor.

São várias as reações que podem ocorrer simultaneamente no processo de Hidrorefino, a saber: hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS), hidredesoxigenação (HDO), hidredesnitrogenação (HDN), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidredesmetalização (HDM) e hidrocrackeamento (HC). As condições operacionais e as características da carga, bem como o tipo de catalisador, são que determinam as reações mais importantes do sistema.

Grande parte das indústrias químicas brasileiras foram concebidas através do licenciamento de tecnologias. O processo de licenciamento tecnológico raramente se configura em um processo de domínio tecnológico. Embora este seja fundamental no entendimento, otimização, controle e projeto de processos. Portanto, a modelagem matemática e simulação de processos permite que algumas das etapas do processo de domínio tecnológico sejam realizadas de modo rápido e econômico. O resultado do trabalho de modelagem é um programa computacional que serve de base, quando validado adequadamente, para novos estudos e otimização, controle e projeto.

Dentro deste contexto, um reator “trickle bed” para o hidrotreatamento do diesel, operando de forma adiabática, foi simulado numericamente utilizando um modelo dinâmico visando avaliar o comportamento de um específico sistema reacional usando o modelo cinético apresentado em Tarhan (1983).

O modelo desenvolvido apresentou as principais características do comportamento dinâmico, como o regime estacionário do reator de hidrotreatamento.

## 2. Modelo do Reator de Hidrotreatamento

Para o desenvolvimento do modelo matemático determinístico foi necessário considerar os principais fenômenos que ocorrem no reator. O modelo consiste de equações de balanço de massa e energia, onde a formulação utiliza um sistema de reações de hidrogenação típicas de importantes processos industriais de hidrotreatamento.

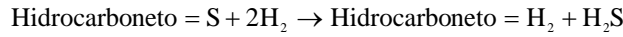
As equações do modelo foram geradas visando representar o comportamento dinâmico e estacionário do sistema para várias situações operacionais, e para estudos de otimização, controle e projeto. O objetivo do modelo foi fazer uma precisa reprodução do comportamento do reator, a qual não fosse limitada pelo tempo e esforço computacionais para a sua solução numérica de aplicações em tempo real, Tarhan (1983), Warma and Salmi (1996), Lange et al. (1999), Julcour et al. (1999), Salmi et al. (2000), Cotta et al. (2000), Vasco de Toledo et al. (2001) e Vasco de Toledo and Maciel Filho (2002).

As seguintes hipóteses foram adotadas durante o desenvolvimento do modelo do reator, Tarhan (1983), Cotta et al. (2000):

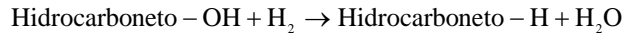
- as reações ocorrem na fase líquida em contato com a superfície do catalisador, isto significa que as reações ocorrem entre o hidrogênio dissolvido na fase líquida e os outros reagentes da alimentação do reator;
- variação das propriedades físicas, coeficientes de transferência de massa e calor ao longo do comprimento do reator;
- resistência à transferência de massa entre o fluido e a superfície do catalisador é negligenciada;
- o reator é cocorrente e fluxo descendente;
- o reator opera adiabaticamente;
- variação de pressão negligenciável;
- o volume de líquido no reator permanece constante.

Embora o principal propósito é projetar o reator para reduzir a presença de enxofre ao máximo na composição do diesel, deve-se considerar que todas as reações que ocorrem dentro do reator colaboram para o balanço energético e mássico. Por causa do número de reações individuais serem em número elevado, é comum agrupá-las dentro de grupos de reações. Pode-se escrever uma equação para cada grupo de reações: hidrodessulfurização, hidredesoxigenação, hidredesnitrogenação, hidrocrackeamento e hidrogenação de saturação. Portanto, as reações químicas agrupadas consideradas são:

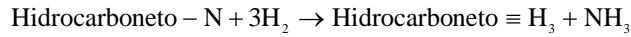
1-) Hidrocarbonetos contendo enxofre:



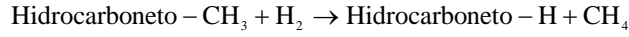
2-) Hidrocarbonetos oxigenados:



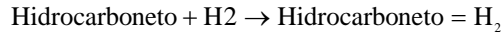
3-) Hidrocarbonetos nitrogenados:



4-) Hidrocraqueamento de hidrocarbonetos:



5-) Hidrocarbonetos insaturados com dupla ligação:



As seguintes expressões cinéticas foram utilizadas neste trabalho, Tarhan (1983):

$$R_1 = \eta_1 2.8 \times 10^4 \exp\left(\frac{-82060}{RT}\right) C_S \quad (01)$$

$$R_2 = \eta_2 1.0 \times 10^5 \exp\left(\frac{-50200}{RT}\right) C_O \quad (02)$$

$$R_3 = \eta_3 1.8 \times 10^3 \exp\left(\frac{-72060}{RT}\right) C_N \quad (03)$$

$$R_4 = \eta_4 2.5 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-243500}{RT}\right) C_{HY} \quad (04)$$

$$R_5 = \eta_5 1.0 \times 10^3 \exp\left(\frac{-46860}{RT}\right) C_{HC} \quad (05)$$

onde  $C_S$  é a concentração molar do hidrocarboneto contendo um átomo de enxofre,  $\text{kmol/m}^3$ ;  $C_O$  a concentração molar do hidrocarboneto contendo um átomo de oxigênio,  $\text{kmol/m}^3$ ;  $C_N$  a concentração molar do hidrocarboneto contendo um átomo de nitrogênio,  $\text{kmol/m}^3$ ;  $C_{HY}$  a concentração molar de hidrocarbonetos que sofrem hidrocraqueamento,  $\text{kmol/m}^3$ ;  $C_{HC}$  a concentração molar de hidrocarbonetos insaturados,  $\text{kmol/m}^3$ ; e  $\eta$  é o fator de efetividade das várias reações. As taxas de reações das equações (01)-(05) são todas expressas em  $\text{kmol}/(\text{s.m}^3)$ .

O valor numérico dos vários calores de reação são:

$$\Delta H_1 = -251.000 \text{ kJ/kmol, para hidrodessulfurização}$$

$$\Delta H_2 = -68.200 \text{ kJ/kmol, para hidrodeoxigenação}$$

$$\Delta H_3 = -64850 \text{ kJ/kmol, para hidrogenitrogenação}$$

$$\Delta H_4 = -41.000 \text{ kJ/kmol, para hidrocraqueamento}$$

$$\Delta H_5 = -125.520 \text{ kJ/kmol, para hidrosaturação} \quad (06)$$

Com as hipóteses mencionadas anteriormente as seguintes equações podem ser escritas para o modelo dinâmico do reator:

Balço de massa do reagente genérico A:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{D_e}{d_p^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \frac{u_L}{d_p} \frac{\partial C_A}{\partial z} - R_j \quad (07)$$

$$\left. \frac{D_e}{d_p} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=0} = u_L (C_A(z=0) - C_{Afo}) \quad (08)$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=L/d_p} = 0 \quad (09)$$

$$C_A(t=0) = C_{A \text{ estacionário}} \quad (10)$$

Balço de energia:

$$\left( \varepsilon_g \rho_g c_{pg} u_g + \varepsilon_l \rho_l c_{pl} u_l \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{(\varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_l \lambda_l)}{d_p^2} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{u_L}{d_p} \frac{dT}{dz} + \varepsilon_l \sum_{j=1}^5 (-\Delta H_j) R_j(C_A, T) \quad (11)$$

$$\left. \frac{(\varepsilon_g \lambda_g + \varepsilon_l \lambda_l)}{d_p} \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = (\varepsilon_g \rho_g c_{pg} u_g + \varepsilon_l \rho_l c_{pl} u_l) (T(z=0) - T_{fo}) \quad (12)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L/d_p} = 0 \quad (13)$$

$$T(t=0) = \text{Testacionário} \quad (14)$$

onde  $C_A$  a concentração do componente A,  $\text{kmol/m}^3$ ;  $c_p$ , capacidade calorífica,  $\text{kJ/kg.K}$ ;  $D_e$ , difusividade efetiva,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $d_p$ , diâmetro da partícula de catalisador,  $\text{m}$ ;  $R_j$ , taxa de hidrogenação da reação  $j$  ( $j=1$  to  $5$ ),  $\text{kmol/s.m}^3$ ;  $T$ , temperatura,  $\text{K}$ ;  $u$ , velocidade linear,  $\text{m/s}$ ;  $\Delta H_j$ , calor de reação da reação  $j$  ( $j=1$  to  $5$ ),  $\text{kJ/kmol}$ ;  $\lambda$ , condutividade térmica efetiva,  $\text{kJ/m.s.K}$ ;  $\rho$ , densidade,  $\text{kg/m}^3$ ;  $\varepsilon$ , holdup. Subscriptes: A, componente A; estacionário, refere-se ao perfil da variável no regime estacionário ao longo do comprimento axial do reator; g, fase gasosa; fo, alimentação; l, fase líquida; p, partícula.

Os coeficientes de transferência de calor e massa, e propriedades físicas foram considerados variantes. Estes parâmetros foram gerados por correlações da literatura, Ramachandran and Chaudhari (1983), Tarhan (1983) e Deckwer (1992).

### 3. Solução Numérica do Modelo

O modelo forma um sistema acoplado de equações parciais diferenciais (EDP), o qual é um problema de valor de contorno. Uma possível solução é converter o sistema de equações parciais num sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO) utilizando o método das diferenças finitas para discretização do modelo do reator de hidrotreatamento. O sistema de equações diferenciais ordinárias foi integrado no tempo utilizando o método de Runge-Kutta Verner de sexta ordem para obter o comportamento dinâmico.

Para obter o comportamento estacionário o sistema foi linearizado pelo método da quase-linearização, e o sistema de equações algébricas lineares obtido foi resolvido pela aplicação iterativa do método de Thomas até atingir a precisão desejada para a convergência numérica do sistema.

### 4. Resultados

Neste trabalho o objetivo principal foi representar adequadamente o comportamento estacionário e, principalmente, o dinâmico do reator de hidrotreatamento. O desenvolvimento de um modelo representativo do processo permite estudos de projeto, controle e otimização em tempo real. Dentro deste contexto, o modelo desenvolvido permitiu reproduzir as principais características do comportamento do reator, possibilitando a sua aplicação na elaboração de uma estratégia de controle eficiente e segura, como estudos de otimização e projeto do reator.

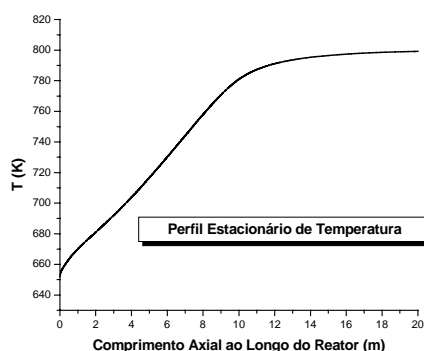


Figura 1. Perfil estacionário de temperatura.

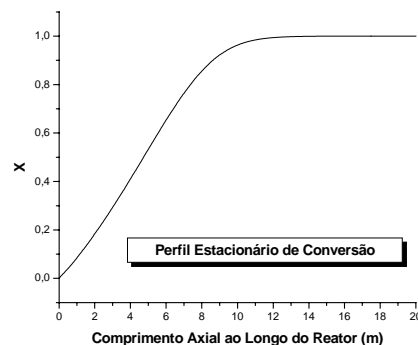


Figura 2. Perfil estacionário de conversão.

Com relação aos resultados obtidos, nas Figuras 1 e 2 são apresentados os perfis de temperatura e conversão de enxofre para o regime estacionário do reator. Pode-se observar, Figura 2, que a conversão atinge valores altos, o que permite atender as exigências ambientais especificadas atualmente. Na Figura 1, observa-se o perfil estacionário de temperatura do reator, onde uma grande variação de temperatura pode ser observada ao longo do comprimento axial do reator, o que pode ser um fator restritivo operacionalmente. Portanto, o efeito térmico do reator é uma questão que requer extremo cuidado para operar o reator de forma eficiente e segura. Para superar esta limitação, introduzem-se alimentações de hidrogênio (quench) ao longo do comprimento do reator afim de não permitir que a temperatura ultrapasse um certo valor estipulado. Mais detalhes sobre a utilização de quench, consultar Vasco de Toledo e Maciel Filho (2005).

Com relação ao comportamento dinâmico do reator, as Figuras 3, 4 e 5 mostram o perfil de temperatura na entrada, no meio e na saída do reator frente a perturbações degrau na temperatura de alimentação dos reagentes,  $T_{fo}$ ,

onde, pode-se observar a diferença de sensibilidade, linearidade e demora na resposta destes três pontos axiais do reator. Situação semelhante observa-se para os perfis de conversão de enxofre, Figuras 6, 7 e 8 para a mesma perturbação.

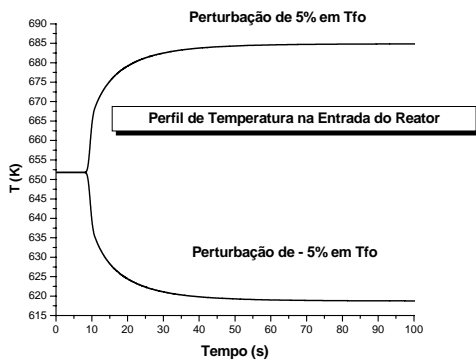


Figura 3. Perfil dinâmico de temperatura na entrada do reator.

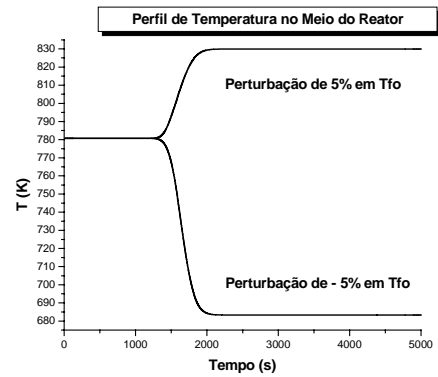


Figura 4. Perfil dinâmico de temperatura no meio do reator.

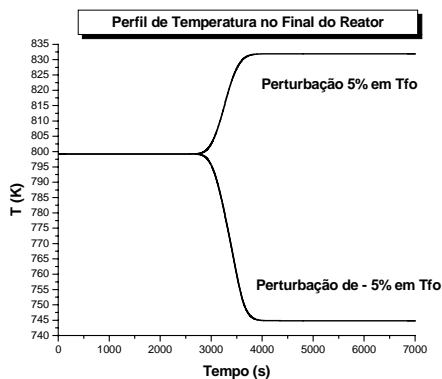


Figura 5. Perfil dinâmico de temperatura na saída do reator.

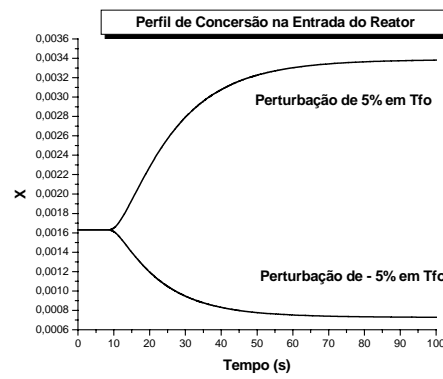


Figura 6. Perfil dinâmico da conversão na entrada do reator.

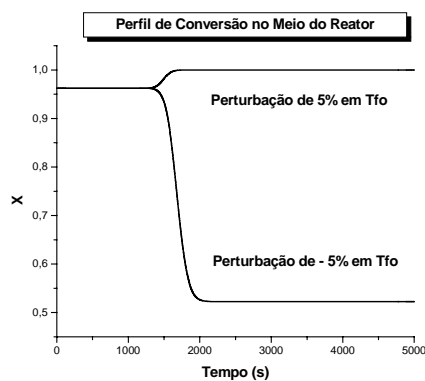


Figura 7. Perfil dinâmico da conversão no meio do reator.

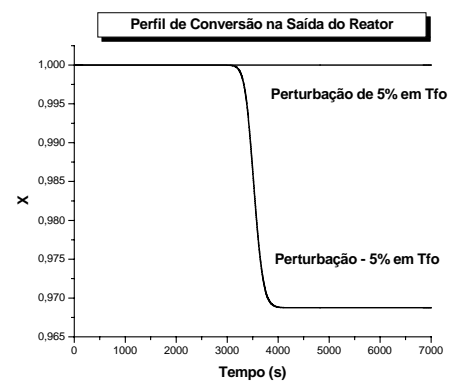


Figura 8. Perfil dinâmico da conversão na saída do reator.

A fim de exemplificar uma outra possível perturbação, nas Figuras 9 e 10 são apresentados os perfis de temperatura no meio e na saída do reator frente a perturbações degrau na relação de óleo e hidrogênio da alimentação, onde, pode-se também observar as mesmas características dinâmicas apresentadas anteriormente.

Analisando o comportamento dinâmico do reator fica evidente a dificuldade na elaboração de uma estratégia de controle eficiente e segura, sendo de fundamental importância saber selecionar a posição axial do reator que possibilite medidas de temperatura e/ou conversão num menor intervalo de tempo e com a maior intensidade possível. Além de escolher dentre os parâmetros operacionais do reator como variável manipulada numa estratégia de controle aquele que permita a mais significativa e rápida influência no comportamento em malha fechada do reator, possibilitando com isso um comportamento adequado do processo frente a perturbações nos parâmetros operacionais (controle regulatório) e nas mudanças das condições de regime estacionário (controle supervisão) do reator.

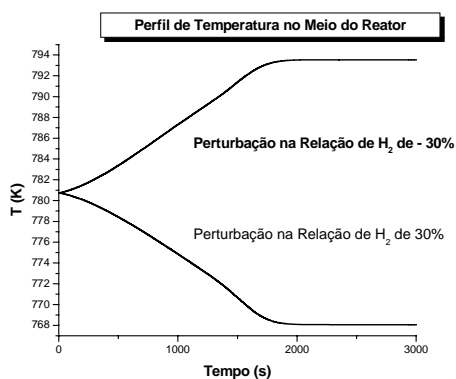


Figura 9. Perfil dinâmico da temperatura no meio do reator.

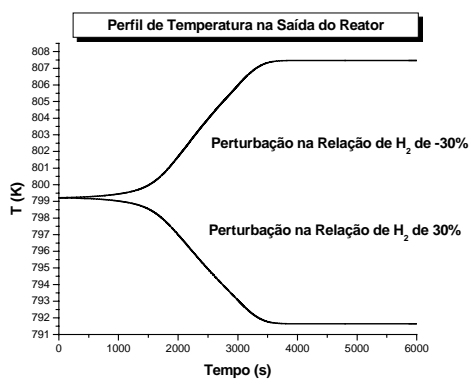


Figura 10. Perfil dinâmico da temperatura na saída do reator.

## 5. Conclusões

O modelo desenvolvido mostrou-se capaz de prever adequadamente o comportamento do reator, o que permite a utilização do mesmo para estudos de projeto, e controle e otimização em tempo real. Com relação aos resultados obtidos, pode-se observar que a conversão de enxofre atinge valores altos, possibilitando a remoção do mesmo e dos outros compostos indesejáveis do diesel, possibilitando a obtenção de produto dentro das especificações ambientais exigidas pela legislação atual.

Finalmente, o comportamento dinâmico do reator mostrou ser altamente não linear, com variação de sensibilidade e existência de tempo morto ao longo do comprimento axial do reator frente a perturbações nos seus parâmetros operacionais. O sistema exige um estudo detalhado do seu comportamento dinâmico afim de elaborar uma estratégia de controle eficiente e segura, além de atender as exigências ambientais.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq - pelo suporte financeiro.

## 7. Referências

- DECKWER, W. D. *Bubble Column Reactors*, John Wiley and Sons, New York, 1992.
- COTTA, R. M., WOLF-MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R. A Cape of HDT industrial reactor for middle distillates. *Comp. Chem. Eng.*, 24, 1731, 2000.
- JULCOUR, C., STÜBER, F., LE LANN J. M., WILHELM, A. M., DELMAS, H. 1999. Dynamics of a Three-Phase Upflow Fixed-Bed Catalytic Reactor. *Chemical Engineering Science*, 54, 2391-2400.
- LANGE, R., GUTSCHE, R., HANIKA, J. Forced Periodic of a Trickle-Bed Reactor. *Chemical Engineering Science*, 54, 2569-2573, 1999.
- RAMACHANDRAN, P. A., CHAUDHARI, R. V. *Three-Phase Catalytic Reactors*, Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1983.
- SALMI, T., WÄRNA, J., TOPPINEN, S., RÖNNHOLM, M., MIKKOLA, J. -P. Dynamic Modelling of Catalytic Three-Phase Reactors for Hydrogenation and Oxidation Processes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 17, No. 04-07, 1023-1034, 2000.
- TARHAN, M. O. *Catalytic Reactor Design*, New York: McGraw-Hill, Inc, 1983.
- VASCO DE TOLEDO, E. C., SANTANA, P. L., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R. Dynamic Modelling of a Three-Phase Catalytic Slurry Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 6055, 2001.
- VASCO DE TOLEDO, E. C., MACIEL FILHO, R. Development of a Dynamic Model for a Three-Phase Catalytic Slurry Reactor with Change of Phase of the Reacting Medium and the Cooling Fluid. In: *17<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Reaction Engineering, ISCRE 17*, August 25 -28, Hong Kong, China, 2002.
- VASCO DE TOLEDO, E. C., MACIEL FILHO, R. Modelling of the Catalytic Hydrotreating of Middle Distillates in Trickle Bed Reactor, *7<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering*, Glasgow, Scotland, July 10 -14, 2005.
- WARNA, J., SALMI, T. Dynamic Modeling of Catalytic Three Phase Reactors. *Computers Chem. Engng.*, 20, 1, 39-47, 1996.