



# **Modelagem e Simulação de um Reator de Hidrodessulfurização de Diesel**

**Arthur da Costa André**

**Rafael de Carvalho Gomes**

**Shilton Thompson Cruz Negrís**

**Projeto Final de Curso**

**Orientadora**

**Silvia Maria Zanini Sebrão, D.Sc.**

**Julho de 2012**

# MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIESEL

*Arthur da Costa André*

*Rafael de Carvalho Gomes*

*Shilton Thompson Cruz Negrís*

Projeto final de curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

---

Erika Christina Ashton N. Chrisman, D.Sc.

---

Raquel Massad Cavalcante, M.Sc.

Orientado por:

---

Silvia Maria Zanini Sebrão, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2012

André, Arthur da Costa; Gomes, Rafael de Carvalho; Negris, Shilton Thompson Cruz

Modelagem e simulação de um reator de hidrodessulfurização de Diesel / Arthur da Costa André, Rafael de Carvalho Gomes, Shilton Thompson Cruz Negris. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

x ; 76 p.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.  
Orientador: Silvia Maria Zanini Sebrão

1. Hidrodessulfurização. 2. Diesel. 3. Dibenzotiofeno. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Silvia Maria Zanini Sebrão I. Modelagem e simulação de um reator de hidrodessulfurização de Diesel

*“Estar decidido, acima de qualquer coisa, é o segredo do êxito.”*

*Henry Ford*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos a Deus por ter concretizado esse sonho.

Às nossas famílias e amigos por todo amor, confiança, apoio e paciência nesta caminhada.

À nossa orientadora Silvia Maria Zanini Sebrão pela dedicação, atenção e apoio durante esta jornada.

À Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela sólida formação.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

## **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIESEL**

Arthur da Costa André

Rafael de Carvalho Gomes

Shilton Thompson Cruz Negris

Julho, 2012

Orientadora: Silvia Maria Zanini Sebrão

No presente trabalho, uma unidade de hidrotreatamento de diesel atmosférico foi implementado no simulador de processos *Unisim Design*, para estudar as cinéticas das reações de hidrodessulfurização que ocorrem no reator e os subsequentes processos de separação existentes na unidade. No desenvolvimento do trabalho, um modelo cinético rigoroso desenvolvido por Vanrysselberghe e Froment em 1996 foi adotado para descrever as reações de hidrodessulfurização. Este modelo é baseado em equações de taxa de Langmuir-Hinshelwood para a decomposição do dibenzotiofeno através de duas rotas paralelas, a hidrogenólise e a hidrogenação. O principal objetivo foi a obtenção de um diesel com concentração de enxofre abaixo de 50 ppm se enquadrando nos parâmetros informados na nova Lei Brasileira de Regulação de Combustíveis. Este objetivo foi alcançado utilizando parâmetros operacionais provenientes do estudo de sensibilidade feito a partir da variação dos parâmetros operacionais principais, sendo eles a temperatura de reação, a pressão total do sistema, a velocidade espacial da carga através do leito catalítico e a razão entre hidrogênio e óleo.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
I.1. O FUTURO DO DIESEL .....	1
I.2. MOTIVAÇÃO .....	3
I.3. OBJETIVO .....	4
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
II.1. PETRÓLEO E DERIVADOS .....	5
II.2. IMPUREZAS DO PETRÓLEO .....	6
II.2.1. <i>Compostos Sulfurados</i> .....	6
II.2.2. <i>Compostos Nitrogenados</i> .....	6
II.2.3. <i>Compostos Oxigenados</i> .....	7
II.2.4. <i>Compostos Organometálicos</i> .....	7
II.3. PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO.....	7
II.3.1. <i>Curvas de Destilação</i> .....	8
II.3.2. <i>Curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro)</i> .....	9
II.3.3. <i>Frações ou Cortes do Petróleo</i> .....	10
II.3.4. <i>Grau API</i> .....	10
II.4. DIESEL .....	11
II.4.1. <i>Definição</i> .....	11
II.4.2. <i>Densidade ou Massa Específica</i> .....	11
II.4.3. <i>Ponto de Fulgor</i> .....	12
II.4.4. <i>Curva de Destilação</i> .....	12
II.4.5. <i>Viscosidade</i> .....	12
II.4.6. <i>Ponto de Entupimento</i> .....	13
II.4.7. <i>Número ou Índice de Cetano</i> .....	14
II.4.8. <i>Teor de Enxofre</i> .....	14
II.4.9. <i>Blending e Pool de Diesel</i> .....	15
II.4.10. <i>A Qualidade do Diesel e suas Emissões</i> .....	15
II.4.11. <i>O Futuro do Diesel no Brasil</i> .....	17
II.5. HIDROTRATAMENTO .....	19
II.5.1. <i>Impurezas</i> .....	20
II.5.2. <i>Processos de Hidrotratamento</i> .....	21
II.5.3. <i>Reações</i> .....	23
II.5.4. <i>Hidrodessulfurização (HDS)</i> .....	23
II.5.5. <i>Hidrogenitrogenação (HDN)</i> .....	26
II.5.6. <i>Hidrogenação (HDA)</i> .....	27
II.5.7. <i>Termodinâmica</i> .....	27
II.5.8. <i>Catalisadores</i> .....	28
II.5.9. <i>Cinética das Reações de HDS</i> .....	30

II.6.	PARÂMETROS OPERACIONAIS.....	33
II.6.1.	<i>Velocidade Espacial</i> .....	33
II.6.2.	<i>Razão H<sub>2</sub>/Óleo</i> .....	34
<b>CAPÍTULO III - MODELAGEM DO PROCESSO.....</b>		<b>35</b>
III.1.	<i>SOFTWARE UTILIZADO – UNISIM DESIGN HONEYWELL</i> .....	35
III.2.	PACOTE TERMODINÂMICO .....	36
III.3.	CARACTERIZAÇÃO DA CARGA .....	37
III.4.	FLUXOGRAMA DO PROCESSO .....	40
III.4.1.	<i>Misturador</i> .....	42
III.4.2.	<i>Reator</i> .....	42
IV.4.2.1	<i>Modelo Cinético</i> .....	42
IV.4.2.2	<i>Catalisadores</i> .....	47
IV.4.2.3	<i>Dados do Reator</i> .....	48
III.4.3.	<i>Separador Bisfásico</i> .....	49
III.4.4.	<i>Separador Trifásico</i> .....	50
III.4.5.	<i>Coluna de Destilação</i> .....	51
<b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>		<b>52</b>
IV.1.	ANÁLISE PARAMÉTRICA .....	53
IV.1.1.	<i>Sensibilidade em relação à Temperatura e Pressão</i> .....	53
IV.1.2.	<i>Sensibilidade em relação à LHSV e à Razão H<sub>2</sub>/Óleo</i> .....	55
IV.1.3.	<i>Sensibilidade em relação à LHSV e à Temperatura</i> .....	56
IV.2.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA .....	58
IV.3.	INFLUÊNCIA DA PRESSÃO .....	60
IV.4.	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL (LHSV) .....	62
IV.5.	INFLUÊNCIA DA RAZÃO HIDROGÊNIO/ÓLEO .....	64
IV.6.	CONVERSÃO DE DBT EM PRODUTOS E SUBPRODUTOS .....	65
<b>CAPÍTULO V - CONCLUSÃO .....</b>		<b>67</b>
<b>CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>68</b>
<b>CAPÍTULO VII - ANEXO .....</b>		<b>72</b>
VII.1.	CARACTERÍSTICAS DA CARGA – ÓLEO HIPOTÉTICO “ <i>TINASUAPU</i> ” .....	72



## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA III.1. ESPECIFICAÇÕES DO ÓLEO DIESEL. ....	16
TABELA III.2. CARACTERÍSTICAS DA FRAÇÃO À 250°C .....	20
TABELA III.3. DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS DE S EM FRAÇÕES DO PETRÓLEO DE UMA DESTILAÇÃO DO ÓLEO CRU COM 1,2% DE S.....	21
TABELA III.4. CONSTANTES DE EQUILÍBRIO E ENTALPIAS PADRÃO PARA VÁRIAS REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO .....	28
TABELA IV.1. COMPOSIÇÃO VOLUMÉTRICA E TEMPERATURA DE EBULIÇÃO MÉDIA DAS FRAÇÕES .....	37
TABELA IV.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA CARGA .....	38
TABELA IV.3. PARÂMETROS DE TAXAS E ADSORÇÃO PARA DBT UTILIZADAS NA MODELAGEM DO HDS PARA A LCO .....	46
TABELA IV.4. DADOS DO CATALISADOR.....	47
TABELA IV.5. DADOS DO REATOR.....	49
TABELA V.1. CONDIÇÕES OPERACIONAIS TÍPICAS PARA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DESTILADOS E RESÍDUOS...	52
TABELA V.2. FAIXA DE VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZADOS NO TRABALHO .....	52
TABELA V.3. MELHORES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO.....	58

# ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA II.1. EVOLUÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE NO DIESEL NO MUNDO .....	1
FIGURA III.1. EXEMPLO DE UMA CURVA DE DESTILAÇÃO .....	8
FIGURA III.2. CURVA PEV PARA O PETRÓLEO BRASILEIRO .....	9
FIGURA III.3. LAYOUT DE UMA TÍPICA REFINARIA DE ALTA CONVERSÃO .....	22
FIGURA III.4. ANÉIS TIOFÊNICOS .....	24
FIGURA III.5. MECANISMOS DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DIRETA .....	25
FIGURA III.6. MECANISMOS DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO INDIRETA.....	25
FIGURA III.7. HIDRODENITROGENAÇÃO DA QUINOLINA .....	26
FIGURA III.8. VALORES DAS CONSTANTES CINÉTICAS DE PRIMEIRA ORDEM PARA REAÇÕES DE HDS DE DIFERENTES COMPONENTES SULFURADOS DAS FRAÇÕES DE DIESEL.....	31
FIGURA IV.1. INTERFACE GRÁFICA DO <i>SOFTWARE UNISIM DESIGN</i> .....	35
FIGURA IV.2. MENSAGEM DE ERRO – COMPONENTE NÃO RECOMENDADO PARA O PACOTE TERMODINÂMICO.	36
FIGURA IV.3. INSERÇÃO DE DADOS DA CURVA PEV NO SIMULADOR .....	38
FIGURA IV.4. INSERÇÃO DE DADOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO .....	39
FIGURA IV.5. CURVA PEV E ASTM GERADA PELO SOFTWARE .....	39
FIGURA IV.6. DIAGRAMA DE BLOCOS DA UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO.....	40
FIGURA IV.7. FLUXOGRAMA DO PROCESSO SIMULADO NO UNISIM DESIGN .....	41
FIGURA IV.8. FLUXOGRAMA DA ETAPA DE MISTURA .....	42
FIGURA IV.9. ROTAS DAS REAÇÕES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO DIBENZOTIOFENO EM BIFENIL (BPH), CICLOHEXILBENZENO (CHB) E BICICLOHEXANO (BCH).....	44
FIGURA IV.10. INSERÇÃO DOS DADOS DO CATALISADOR NO SOFTWARE.....	48
FIGURA IV.11. FLUXOGRAMA DA ETAPA DO SEPARADOR BISFÁSICO .....	50
FIGURA IV.12. FLUXOGRAMA DA ETAPA DO SEPARADOR TRIFÁSICO .....	50
FIGURA IV.13. FLUXOGRAMA DA ETAPA DA COLUNA DE DESTILAÇÃO .....	51
FIGURA V.1. SENSIBILIDADE EM RELAÇÃO À TEMPERATURA E PRESSÃO .....	54

FIGURA V.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS DA SENSIBILIDADE EM RELAÇÃO À TEMPERATURA E À PRESSÃO .....	54
FIGURA V.3. SENSIBILIDADE EM RELAÇÃO A LHSV E À RAZÃO H <sub>2</sub> /ÓLEO .....	55
FIGURA V.4. ANÁLISE DOS RESULTADOS DA SENSIBILIDADE EM RELAÇÃO A LHSV E À RAZÃO H <sub>2</sub> /ÓLEO .....	56
FIGURA V.5. ANÁLISE DOS RESULTADOS DE SENSIBILIDADE EM RELAÇÃO A TEMPERATURA E À LHSV .....	57
FIGURA V.6. CONJUNTO DE PONTOS COM TEOR DE ENXOFRE ABAIXO DE 50 PPM.....	58
FIGURA V.7. VARIAÇÃO DA CONVERSÃO (%) E DA CONCENTRAÇÃO (PPM) DE ENXOFRE COM A TEMPERATURA (°C).....	59
FIGURA V.8. ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.....	60
FIGURA V.9. VARIAÇÃO DA CONVERSÃO (%) E DA CONCENTRAÇÃO (PPM) DE ENXOFRE COM A PRESSÃO (BAR).....	61
FIGURA V.10. ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA PRESSÃO .....	62
FIGURA V.11. VARIAÇÃO DA CONVERSÃO (%) E DA CONCENTRAÇÃO (PPM) DE ENXOFRE COM LHSV (H <sup>-1</sup> ).....	63
FIGURA V.12. ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA LHSV .....	64
FIGURA V.13. VARIAÇÃO DA CONVERSÃO (%) E DA CONCENTRAÇÃO (PPM) DE ENXOFRE COM A RAZÃO HIDROGÊNIO-ÓLEO .....	65
FIGURA V.16. CONVERSÃO DE DBT EM PRODUTOS E SUBPRODUTOS.....	66



# CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

## I.1. O Futuro do Diesel

O petróleo é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, que apresentam contaminações variadas de enxofre, nitrogênio e metais. Durante algumas décadas, as refinarias de petróleo procuram implementar projetos que consigam se adequar às novas regulamentações que visam melhorar a qualidade do seu produto final, diminuindo os níveis de contaminantes. No Brasil, a adequação dos combustíveis a padrões internacionais de qualidade, com base em características especificadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) e de acordo o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve), está cada vez mais vital. A não implementação desses projetos significa a necessidade de abastecimento por meio de importações.

Sobre as mudanças nas especificações, a principal é a redução do teor de enxofre (S) no diesel. Nos países desenvolvidos, os teores de S encontrados no diesel possuem níveis muito baixos. No Japão, por exemplo, o teor máximo de S no diesel é de 10 ppm (partes por milhão), enquanto nos EUA, desde 2006 os níveis de S são limitados à 15 ppm, 70% a menos da concentração máxima desde 1996 na Europa que é de 50 ppm, como observado na Figura I.1.

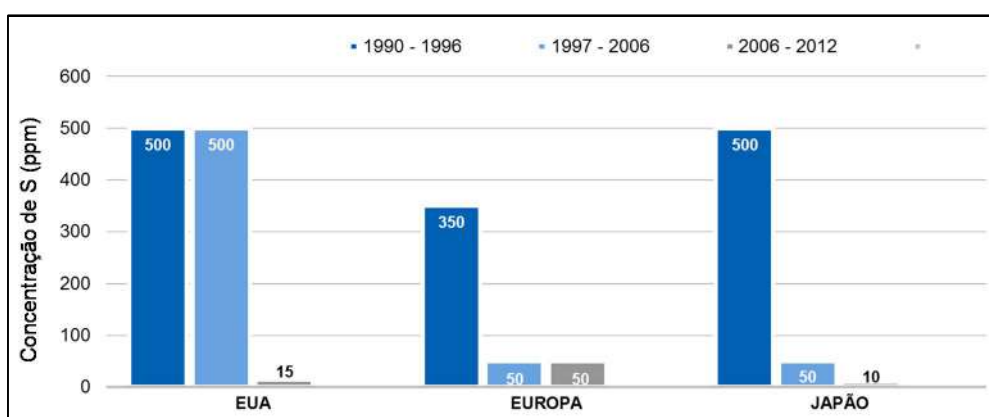


Figura I.1. Evolução do teor de enxofre no diesel no mundo

Fonte: [www.epa.gov](http://www.epa.gov)

No Brasil, até 1994, o diesel possuía 13.000 ppm de S, valor desproporcional comparado aos citados anteriormente. Atualmente, de acordo com a Resolução ANP N° 42 de 26/10/2010, os tipos de óleo diesel comercializados no território nacional são diferenciados basicamente pelos teores máximos de enxofre: S50 (50 ppm de enxofre), S500 (500 ppm de enxofre) e S1800 (1800 ppm de enxofre).

Neste sentido os avanços e o cumprimento à determinação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), a Petrobrás informou que investirá R\$ 16 bilhões em 2012 na modernização do parque de refino, sendo destes R\$ 8 bilhões exclusivamente em processos de hidrotreatamento, aumentando desta forma a capacidade de produção do diesel S50. A meta é diminuir a concentração para 10 ppm, com prazo para o produto entrar no mercado até o começo de 2013, quando os veículos pesados, como caminhões e ônibus, começarão obrigatoriamente a sair de fábrica com motores preparados para este novo combustível.

Para se remover ou alterar a concentração de impurezas nas correntes ou frações de petróleo de forma a se obter um produto comercializável e dentro das normas estabelecidas, é usualmente necessário um tratamento químico do produto. Processos de tratamento têm por finalidade principal eliminar os compostos de enxofre e nitrogênio que conferem às frações propriedades indesejáveis, tais como, corrosividade, acidez, odor desagradável, formação de compostos poluentes e alteração de cor. As quantidades e os tipos de impurezas presentes nos produtos são extremamente variados, diferindo conforme o tipo de petróleo processado que gerou as frações. À medida que os cortes vão ficando mais pesados, a quantidade de impurezas cresce proporcionalmente, o que dificulta a remoção. Esses processos de tratamento podem ser classificados em duas categorias: Processos Convencionais e Hidroprocessamento.

Dentre os processos convencionais são principalmente encontrados os tratamentos MEA/DEA, Cáustico e Merox. O tratamento MEA/DEA é um processo específico para remoção do H<sub>2</sub>S de frações gasosas do petróleo, ou seja, do gás natural, do gás combustível e do gás liquefeito. Remove também o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que eventualmente possa estar presente na corrente gasosa. O tratamento cáustico consiste numa lavagem da fração de petróleo por uma solução aquosa de NaOH (soda cáustica) ou de KOH (potassa cáustica). O objetivo deste tratamento é a eliminação de compostos ácidos de enxofre, tais como o H<sub>2</sub>S e

mercaptanas de baixas massas molares. Em função das limitações do tratamento cáustico, este é utilizado somente para frações muito leves, tais como o gás combustível, o GLP e Nafta. O tratamento Merox por sua vez, consiste numa lavagem cáustica semelhante à anteriormente citada, mas que tem como vantagem a regeneração da soda cáustica consumida no processo, reduzindo substancialmente o custo operacional. Este tratamento é considerado um processo de adoçamento (reduz a corrosividade), cujo objetivo principal é melhorar a qualidade do querosene de aviação pela transformação de compostos corrosivos (mercaptanas) em compostos não corrosivos (dissulfetos). (WAUQUIER, J.P. PetroleumRefining ,1995)

O Hidroprocessamento consiste na eliminação de contaminantes de cortes diversos de petróleo através de reações de hidrogenação na presença de um catalisador. A Petrobrás informou através de nota em seu site que estão previstas elevações de 56% na capacidade de hidrotratamento no Brasil, usando já o processo mais moderno utilizado nas novas refinarias de petróleo, contendo mais de 1300 unidades em mais de 700 refinarias no mundo. Uma refinaria típica de petróleo utiliza no mínimo três unidades de hidrotratamento – uma para o nafta, uma ou duas para gasóleo leve e uma ou duas unidades para o gasóleo pesado ou gasóleo a vácuo. (Balanço Social e Ambiental – Petrobrás)

## **I.2. Motivação**

No decorrer dos anos uma crescente preocupação com relação ao meio ambiente vem ganhando grande espaço dentro das tecnologias de tratamento no setor de combustíveis em todo o mundo. Isto não é diferente no Brasil, sendo demonstrada pela busca da melhoria na qualidade do óleo diesel produzido nos parques de refino brasileiros.

As recentes restrições sancionadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), demonstradas na resolução ANP Nº 65 de 9/12/2011, que prevê que a partir dos anos de 2013/2014 o óleo diesel com concentração de enxofre acima ou igual a 50 ppm será, integralmente, substituído pelo óleo diesel S10, com concentração de enxofre de 10 ppm, tentando equiparar o diesel brasileiro aos já produzidos nos Estados Unidos e União Europeia.

Diante desse cenário e do crescente processamento de óleos pesados que possuam em sua composição uma maior carga de impurezas, especialmente de enxofre, aumenta-se a

necessidade por processos de hidrotreatamento (HDT) nas unidades de refino. Essas unidades são responsáveis pela remoção de contaminantes como enxofre e nitrogênio, além de aumentar a qualidade dos combustíveis, como o diesel.

No entanto, apesar do aumento da importância desta tecnologia ainda existem poucos trabalhos relacionados à modelagem destas unidades exclusivamente por simuladores de processos, sendo a modelagem dos reatores encontrada principalmente em linguagem de programação. Devido a este fato, observou-se a necessidade em implantar a construção de toda unidade de hidrotreatamento numa mesma plataforma, ou seja, no simulador de processos.

Os simuladores de processos são *softwares* que permitem a geração de cenários, a partir dos quais se pode orientar o processo de tomada de decisão, proceder a análises e avaliações de sistemas e propor soluções para a melhoria da performance dos processos. Sendo que, todos estes procedimentos podem ter como objetivo a melhoria dos parâmetros técnicos e econômicos.

### **I.3. Objetivo**

O presente trabalho tem como objetivo a modelagem e simulação de uma unidade de hidrodessulfurização de diesel proveniente da destilação atmosférica (*straight-run*), com o fluxograma do processo implementado no *software* de simulação *Unisim Design*, usando parâmetros referente aos processos encontrados na literatura (VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996).



## **CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **II.1. Petróleo e Derivados**

“O petróleo pode ser definido de forma simplificada como uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cor variando entre negro e castanho-claro.” (SZKLO e ULLER, 2008)

Segundo a Sociedade Americana para Testes de Materiais (ASTM), o petróleo cru é “uma mistura que ocorre naturalmente, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos, derivados de enxofre, nitrogênio e oxigênio que é removido da terra em estado líquido, ou é capaz de ser removido como tal”.

Os óleos extraídos nos diversos reservatórios espalhados pelo globo possuem características diferentes, onde algumas podem ser citadas como, a cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, etc.

Todos os petróleos são constituídos basicamente dos mesmos hidrocarbonetos, em suas diferentes composições. Estes hidrocarbonetos são divididos nas seguintes categorias: Parafínicos, Naftênicos e Aromáticos. A quantidade relativa de cada grupo de hidrocarbonetos varia de petróleo para petróleo, assim influenciando em suas propriedades físico-químicas.

Dependendo de sua composição com relação aos compostos hidrocarbonetos, o petróleo apresentará um maior potencial para produção de determinado derivado, sendo este um ponto de grande importância no momento de compor a carga de entrada de uma refinaria.

## **II.2. Impurezas do Petróleo**

### **II.2.1. Compostos Sulfurados**

O enxofre é um dos contaminantes mais abundantes no petróleo, ocorrendo sob a forma de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, ácido sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar.

Os compostos de enxofre são prejudiciais, pois aumentam a estabilidade das emulsões, provocam corrosão, contaminam catalisadores no processo do refino e contribuem com cor e cheiro de produtos finais, além de gerarem SO<sub>x</sub> quando presentes nos produtos finais, como combustíveis, afetando a sua qualidade ambiental.

Os petróleos podem receber classificações quanto ao seu teor de enxofre, sendo considerados petróleos azedos aqueles com teor acima de 2,5%, e petróleos doces os que têm teor abaixo de 0,5%, a faixa intermediária recebe classificações de semidoces ou semi-ácidos. (SZKLO e ULLER, 2008)

### **II.2.2. Compostos Nitrogenados**

Os compostos nitrogenados estão presentes nos petróleos na sua maioria sob a forma de compostos orgânicos, mas também podendo apresentar amoníaco em pequena escala.

Eles aumentam a capacidade do óleo em reter água na forma de emulsão e tornam os produtos do refino instáveis, por formarem gomas e alterarem a sua coloração. São prejudiciais aos catalisadores dos processos de refino por envenená-los, e estão tendenciosamente mais presentes nas frações pesadas do petróleo.

### **II.2.3. Compostos Oxigenados**

Presentes sob a forma de ácidos carboxílicos, ácidos naftênicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas, benzofuranos; afetam a acidez, o odor e a corrosividade das frações em que estão presentes.

Possuem relação direta com o teor de acidez do óleo medido pelo índice IAT (Índice de Acidez Total) onde os óleos ácidos se caracterizam pelo teor de ácidos naftênicos e orgânicos leves ( $IAT \geq 0,5$  mg de KOH/ g Óleo), sendo os ácidos naftênicos particularmente importantes devido ao efeito corrosivo causado por eles, implicando em um investimento maior em metalurgia pelas refinarias.

### **II.2.4. Compostos Organometálicos**

Estes se apresentam na forma de sais orgânicos dissolvidos na água em emulsão com o petróleo, e como compostos complexos concentrados nas frações mais pesadas do petróleo.

Os metais são responsáveis pela contaminação de catalisadores, e alguns deles como o vanádio podem atacar tubulações, causando corrosões catastróficas, ou até mesmo servirem de catalisadores para formação de outras substâncias contaminantes.

## **II.3. Parâmetros de Caracterização do Petróleo**

A qualificação do petróleo depende de sua constituição e composição química, as quais determinam os rendimentos e tipos de seus derivados e suas características de escoamento e estocagem, uma vez que o petróleo é constituído por hidrocarbonetos de composição diversa, cada qual com propriedades diferentes.

O conhecimento destas características requer análises químicas, algumas demoradas e caras, que tornariam a caracterização impraticável se fossem feitas de forma completa. Como alternativa, podem ser obtidas informações parciais sobre a natureza química preponderante no petróleo por meio de análises físicas e físico-químicas mais baratas e mais rápidas,

considerando que o comportamento global do petróleo é reflexo da sua composição e constituição.

### II.3.1. Curvas de Destilação

A curva de Destilação ASTM é levantada a partir dos vapores formados em decorrência do aquecimento do balão de destilação que são continuamente removidos do aparelho e condensados sem razão de refluxos externos para a coluna. Registra-se então esse volume condensado de destilado e a temperatura, como podemos observar na Figura II.1.

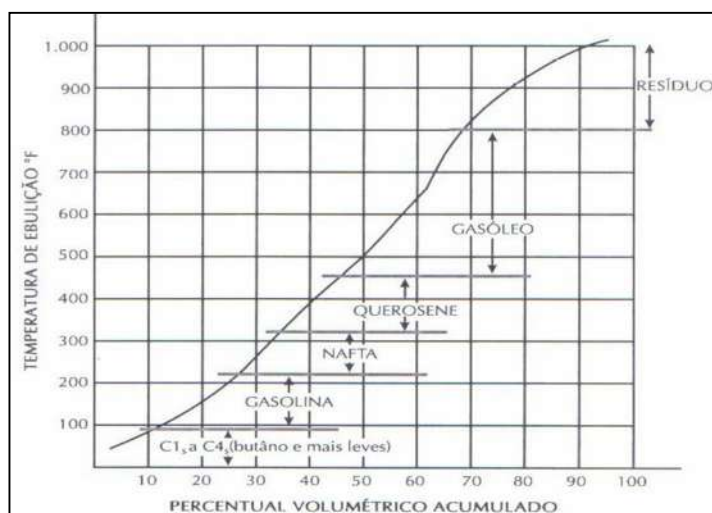


Figura II.1. Exemplo de uma curva de destilação

Fonte: SZKLO, 2005

“Cada petróleo tem uma curva típica de destilação. Normalmente, quanto maior for o seu teor de carbono, maior será a sua temperatura de ebulição. Significa também que petróleos mais pesados são constituídos por hidrocarbonetos mais pesados. A diferença de volatilidade entre os compostos que constituem o petróleo é a base fundamental para a sua separação.” (SZKLO e ULLER, 2008)

### II.3.2. Curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro)

“Esta curva de destilação é levantada em uma coluna especial, com um grande número de estágios ideais de equilíbrio e trabalhando com uma razão de refluxo elevada. Tem como objetivo se aproximar da condição que cada ponto da curva represente o ponto de ebulição de seus componentes na pressão da destilação. É necessário para isto, operar com um volume razoável de amostra (por exemplo, cem litros), além de recolher no destilado frações reduzidas de volume, para se diminuir a faixa de temperatura.” (SZKLO, 2005)

A Figura II.2 mostra uma curva PEV para um petróleo brasileiro, sendo mostrada em porcentagem de massa e volume.

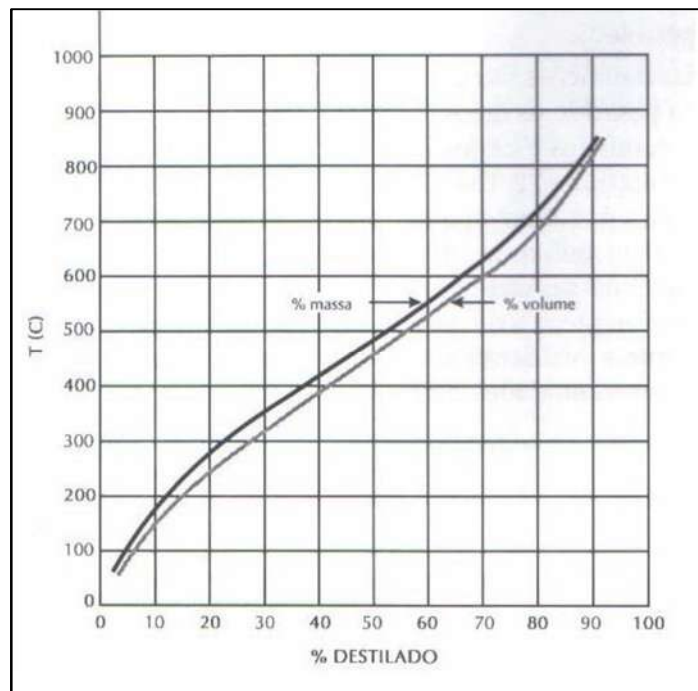


Figura II.2. Curva PEV para o petróleo brasileiro

Fonte: SZKLO, 2005

Nessas curvas, as temperaturas medidas correspondem ao equilíbrio líquido-vapor, no momento da condensação. Usualmente, para construção da curva PEV, aquece-se a amostra a 10 mmHg (0,013 atm) até 300-350°C, medindo-se as temperaturas e recolhendo as frações.

“Os dados obtidos permitem o traçado da curva PEV de cada petróleo, sendo as frações obtidas recolhidas separadamente, pesadas e submetidas à determinação da densidade.” (SZKLO e ULLER, 2008)

### II.3.3. Frações ou Cortes do Petróleo

As frações ou cortes representam na curva de destilação os grupos de hidrocarbonetos cujo ponto de ebulição se encontra dentro da faixa de temperatura especificada. Se for realizada a destilação de dois petróleos diferentes na mesma refinaria, não mudará as temperaturas de corte, mas sim a concentração de produto em cada faixa.

### II.3.4. Grau API

O Grau API é uma escala hidrométrica idealizada pelo *American Petroleum Institute-API*, juntamente com a *National Bureau of Standards* e utilizada para medir a densidade relativa do petróleo. Quanto maior for a densidade do petróleo, menor será seu grau API, ou mais pesado será o petróleo. É obtido pela fórmula abaixo:

$$API = \frac{141,5}{d_{60}} - 131,5$$

Onde:  $d_{60}$  é a densidade relativa à 60°F, em relação a densidade da água a 60°F.

A classificação do *American Petroleum Institute-API*, que classifica os óleos de acordo com a sua densidade volumétrica ou com seu grau API é feita da seguinte forma: (*API Petroleum Refining*, 1997)

- Petróleos leves: densidade inferior a 870kg/m<sup>3</sup> ou API superior a 31,1.
- Petróleos médios: densidade entre 920 kg/m<sup>3</sup>a 870kg/m<sup>3</sup> ou API entre 22,3 a 31,1.
- Petróleos pesados: densidade entre 1000 kg/m<sup>3</sup> a 920kg/m<sup>3</sup> ou API entre 10 a 22,3.
- Petróleos extrapesados: densidade superior a 1000kg/m<sup>3</sup> ou API inferior a 10.

## **II.4. Diesel**

“Ao desenvolver o motor de combustão interna com queima a pressão constante, em 1897, Rudolf Diesel, o célebre inventor francês, considerou inicialmente dois combustíveis: carvão pulverizado e óleo de amendoim. No curso de suas pesquisas, acabou por adotar uma fração de destilados de petróleo, que atualmente recebe seu nome.” (ANP, 2002)

Atualmente, os motores a diesel são largamente utilizados no transporte, em manufaturas, na geração de energia elétrica, na construção e na agricultura. Tal sucesso de utilização está diretamente relacionado à sua eficiência, economia e confiabilidade.

“Graças ao processo de combustão mais eficiente e a sua densidade energética superior, os motores diesel são capazes de percorrer maiores distâncias por galão de combustível do que motores a gasolina. Como resultado, os motores a diesel normalmente emitem menos dióxido de carbono.” (SZKLO e ULLER, 2008)

### **II.4.1. Definição**

“O diesel é uma mistura com centenas de compostos químicos, com números de carbono variando entre 10 e 22, dentre estes componentes estão presentes as classes dos parafínicos, naftênicos e aromáticos. A qualidade do diesel estará ligada a proporção destas diferentes classes de hidrocarbonetos presentes na mistura que compõem o *blend*.” (SZKLO e ULLER, 2008)

### **II.4.2. Densidade ou Massa Específica**

A massa específica é associada com o poder calorífico do combustível no motor diesel (volumétrico), ou seja, causa um aumento da energia introduzida em cada ciclo, fazendo aumentar a potência do motor. Porém, um aumento de fumaça no escapamento está relacionado ao aumento da massa específica. Na prática, então, a especificação da densidade corresponde a um compromisso entre potência e emissões.

### **II.4.3. Ponto de Fulgor**

“O ponto de fulgor é a temperatura mínima na qual o vapor emanante do óleo sofrerá ignição momentânea ou explosão na presença de uma chama.” (MORO, 2000)

É uma propriedade relacionada somente ao manuseio seguro do combustível. Ela não exerce influência direta sobre o desempenho da combustão.

Para determinação desta temperatura, o produto é aquecido progressivamente em um recipiente munido de um termômetro e de uma chaminé, sobre a qual é disposta uma chama. Uma deflagração é observada à temperatura do ponto de fulgor, que pode ter uma diferença de 1°C a 2°C entre ensaios repetidos.

### **II.4.4. Curva de Destilação**

A necessidade de se realizar a injeção a altas pressões e a atomização em finas gotículas impõem características de volatilidade muito precisas ao diesel, desta maneira a curva de destilação, juntamente com o ponto de fulgor, formam um conjunto de características importantes para mostrar a volatilidade do combustível.

A curva é formada pelas temperaturas e os respectivos percentuais recuperados de amostra, estando relacionados ao comportamento do motor, mas principalmente às emissões de poluentes pelos veículos automotores.

As especificações brasileiras atuais preveem valores mínimos e máximos para o  $T_{50}$  e valores máximos para o  $T_{85}$  e  $T_{90}$ . A notação subscrita corresponde ao percentual recuperado em determinada temperatura, sendo o  $T_0$  chamado ponto inicial de ebulição ou PIE e o  $T_{100}$  ponto final de ebulição, ou PFE.

### **II.4.5. Viscosidade**

A viscosidade é uma propriedade que deve estar precisamente dentro dos seus limites especificados. Isto é importante, pois um combustível viscoso demais favorece a queda de



pressão na bomba e bicos injetores, o que acarreta em uma diminuição da pressão de injeção e conseqüentemente uma menor atomização do combustível, prejudicando o processo de combustão. Inversamente, uma viscosidade insuficiente pode causar agarramento da bomba de injeção.

Por muito tempo a especificação de viscosidade do diesel era determinada apenas a temperatura de 20°C, porém esta temperatura foi mudada para 40°C por representar uma melhor forma as condições de operação da bomba de injeção.

#### **II.4.6. Ponto de Entupimento**

O diesel deve passar através de um filtro com uma malha muito fina antes de entrar na bomba de injeção, cuja operação pode ser comprometida por contaminantes e partículas suspensas no líquido. Quando certos hidrocarbonetos parafínicos no diesel cristalizam a baixas temperaturas e prendem-se ao filtro de combustível podem imobilizar o veículo. Estas considerações justificam a adoção de especificações restritas para o comportamento do diesel em situações de frio.

O ponto de entupimento, num processo gradual de resfriamento do combustível, significa a temperatura onde os cristais formados pela deposição de parafinas têm tamanho suficiente para entupir um filtro padrão.

O ponto de entupimento está relacionado ao ponto de névoa, que é a temperatura onde se observam os primeiros cristais formados. O ponto de névoa é sempre uma temperatura maior que o ponto de entupimento do mesmo produto.

O ponto de névoa depende do tipo de petróleo processado e aumenta com o grau de parafinicidade do mesmo. O ponto de entupimento pode ser reduzido com adição de aditivos chamados de depressantes, moléculas que com formato alongado e com “cílios” que atrapalham a deposição das parafinas em camadas organizadas, retardam o crescimento do cristal.

#### **II.4.7. Número ou Índice de Cetano**

Para motores a diesel, o combustível deve ter uma estrutura química que favorece a sua autoignição. Esta qualidade é expressa pelo número de cetanas.

O comportamento do diesel é comparado a dois hidrocarbonetos puros que servem como referência primária para medição por comparação de cetanagem dos combustíveis. Ao n-cetano ou hexadecano é dado o número 100, e ao 1-metil-naftaleno ou  $\alpha$ -metil-naftaleno é dado o número 0, de acordo com o seu desempenho em motores diesel.

O combustível diesel deve possuir um índice compreendido entre 30 e 60 cetanos. Abaixo de 30 cetanos, o combustível apresenta problemas de inflamabilidade, não permitindo um bom arranque a frio e gerando grande formação de fumaça. Acima de 60 cetanos, a fácil inflamação do combustível favorece a detonação do motor e conseqüentemente uma perda de potência e fadiga exagerada dos componentes mecânicos do motor.

Os índices de cetano mais favoráveis aos combustíveis atuais estão compreendidos entre 45 e 50 cetanas.

#### **II.4.8. Teor de Enxofre**

O enxofre é um contaminante presente em todos os derivados de petróleo em geral. Seu teor nos derivados é controlado para evitar formação de produtos corrosivos na combustão que acarretariam em desgastes e deposições dos componentes do motor e, principalmente, para reduzir os compostos poluentes gerados durante a queima do combustível, como dióxido e trióxido de enxofre e material particulado.

Os compostos de enxofre presentes no diesel, por outro lado, agregam um benefício ao combustível, aumentando a sua lubricidade. Os processos usados na redução do teor de enxofre do óleo diesel acarretam, portanto, na queda de sua lubricidade, sendo necessário o uso de aditivos para manter esta propriedade em nível adequado.

#### **II.4.9. *Blending e Pool de Diesel***

A especificação final dos derivados de petróleo produzidos em uma refinaria está baseada, na maioria das vezes, nas unidades de tratamento de componentes intermediários e no *blending* dos mesmos para elaboração dos produtos finais.

O hidrotreatamento na produção do diesel é responsável pela dessulfurização e hidrogenação das frações constituintes, o que reduz os teores de enxofre em sua composição e aumenta o percentual de cetanas, fazendo com que produtos intermediários como o gasóleo atinjam a especificação necessária ao *pool* de diesel.

A operação de *blending*, que significa basicamente mistura, é mais complexa, pois tenta atender restrições técnicas e econômicas. Dentre estas restrições, destacam-se principalmente, as especificações de qualidade e de custos fixos e variáveis.

“As especificações de qualidade dos combustíveis normalmente são atribuídas conforme as regulamentações de cada mercado consumidor, que tendem a uma convergência nos principais mercados consumidores como o Norte Americano e Europeu. Sendo assim, as especificações principais do diesel que os consumidores buscam e que podem ser resolvidos pelo *blending* são a limitação do teor de enxofre, aumento do índice de cetanas, redução da fumaça e emissão de particulados e redução do teor de aromáticos.” (SZKLO e ULLER, 2008)

#### **II.4.10. A Qualidade do Diesel e suas Emissões**

Segundo a resolução ANP nº 65 de 09/12/2011, compete a ANP regulamentar as especificações dos óleos diesel de uso rodoviário, considerando a necessidade de atendimento ao Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve), e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes que comercializam o produto em todo o território nacional.

Desta forma a ANP determinou um regulamento técnico que se aplica ao óleo diesel A e B, de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional e estabeleceu suas

especificações que são os limites ou recomendações com respeito às propriedades mais relevantes do combustível. Além de definir as normas a serem empregadas para determinação das características dos produtos, como é mostrado na Tabela II.1.

Tabela II.1. Especificações do Óleo Diesel.

Característica	Unidade	Limite				
		Tipo A e B				
		S10	S50	S500	S1800	
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas				
Enxofre total máx.	mg/Kg	10	50	500	1800	
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	820 a 850		820 a 865	820 a 880	
Ponto de fulgor min.	°C	38				
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0			
Ponto de Entupimento de filtro a frio, máx.	°C	12				
Número de Cetano, min.	-	48	46	42		
Destilação						
10% vol., recuperados	°C	180,0 (min)	Anotar			
50% vol., recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0			
85% vol., recuperados		-	360	370		
90% vol., recuperados		-	360,0 (min)	Anotar		
95% vol., recuperados		370	-			

Fonte: ANP, 2011

De todas as características que são controladas pelas especificações da ANP, aquelas que estão mais relevantemente ligadas às emissões geradas pela queima do combustível são o teor de enxofre, o número de cetanas e a densidade.

O teor de enxofre do diesel afeta tanto as emissões de compostos de enxofre, como também a de materiais particulados, pois o enxofre se converte em aerossol sulfato no exausto do motor. No caso dos filtros de particulados, usados no controle de emissões dos motores a

diesel, os óxidos de enxofre competem com os sítios catalíticos de conversão de NO em NO<sub>2</sub> e quando o enxofre é oxidado pode entupir o dispositivo. A redução do teor de enxofre do diesel significa poder aplicar no motor tecnologias de controle de particulados de maneira eficiente.

No caso do teor de cetanas, o seu aumento melhora a combustão reduzindo desta forma as emissões de NO<sub>x</sub> e de material particulado.

A densidade do combustível está relacionada à quantidade de energia química por volume de combustível, desta forma a redução da densidade do diesel tende a diminuir as emissões de NO<sub>x</sub>.

#### **II.4.11. O Futuro do Diesel no Brasil**

Em 2012, está prevista para entrar em vigor a fase P7 do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve) para veículos pesados. A Confederação Nacional de Transporte (CNT) considera que este fato terá impactos significativos no setor, uma vez que novos elementos farão parte do dia a dia do transporte rodoviário.

Nos países desenvolvidos, os teores de enxofre encontrados no diesel possuem níveis muito baixos. No Japão, o teor máximo é de 10 ppm de enxofre. Em países europeus, desde 1996 já havia diesel comercializado com aproximadamente 50 ppm de enxofre. E, em 2005, todo o diesel comercializado na União Europeia (UE) passou a ter concentração máxima de enxofre de 50 ppm de enxofre. Nos EUA, tais valores de concentração já haviam sido atingidos em 1993. Atualmente, os padrões americanos são da ordem de 15 ppm de enxofre.

No Brasil, até 1994, o diesel possuía 13.000 ppm de enxofre. A partir de 1994, passaram a existir no país duas qualidades distintas de óleo diesel previstas em lei: o diesel interior e o diesel metropolitano (comercializado num raio de até 40 Km dos grandes centros).

Atualmente, o diesel comercializado no interior possui 1800 ppm de enxofre (S1800) e o diesel metropolitano, em geral, possui no máximo 500 ppm de enxofre (S500). Desde 2009, em algumas cidades e/ou regiões metropolitanas, existe a oferta do diesel com 50 ppm de

enxofre (S50) disponível à população ou, em alguns casos, apenas às frotas cativas de ônibus urbanos.

A Resolução N° 403/2008 publicada pelo Conama estabeleceu novos limites máximos de emissão de poluentes a serem cumpridos a partir de janeiro de 2012 para os motores do ciclo diesel de veículos pesados novos, nacionais e importados. Criando assim, a fase P7 que, em termos de emissão, corresponde à fase europeia Euro 5.

Sendo assim, o cronograma de implantação do diesel mais limpo no Brasil ficou assim: (*Fonte: A fase P7 do Proconve e o impacto no setor de transporte. – Brasília: CNT :Sest/Senat, 2011*)

#### **1º de Janeiro de 2009**

- Diesel interior passará de 2.000 ppm de S para 1800 ppm de enxofre.
- Diesel S50 para frotas cativas de ônibus urbanos de São Paulo e Rio de Janeiro.

#### **1º de Maio de 2009**

- Diesel S50 para regiões metropolitanas de Belém, Fortaleza e Recife.

#### **1º de Agosto de 2009**

- Diesel S50 para frotas cativas de ônibus urbanos de Curitiba.

#### **1º de Janeiro de 2010**

- Diesel S50 para frotas cativas de ônibus urbanos de Porto Alegre, Belo Horizonte e Salvador e da Região metropolitana de São Paulo.
- Substituição de 11% do diesel interior S1800 pelo diesel interior S500.

#### **1º de Janeiro de 2011**

- Diesel S50 para frotas cativas de ônibus urbanos das regiões metropolitanas da Baixada Santista, Campinas, São José dos Campos e Rio de Janeiro.
- Substituição de 19% do diesel interior S1800 pelo diesel interior S500.

### **1º de Janeiro de 2012**

- Diesel S50 para os veículos novos da fase P-7.
- Substituição de 45% do diesel interior S1800 pelo diesel interior S500.

### **1º de Janeiro de 2013**

- Diesel S10 para os veículos novos da fase P-7.
- Substituição de 59% do diesel interior S1800 pelo diesel interior S500.

### **1º de Janeiro de 2014**

- Diesel *offroad* S1800 (diesel ferroviário, agropecuário, industrial e geração de energia).
- Substituição de 100% do diesel interior S1800 pelo diesel interior S500.

## **II.5. Hidrotratamento**

O hidrotratamento é um grupo de processos que vem sendo usado na remoção de impurezas do petróleo e seus derivados há mais de 40 anos.

Impurezas como compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados, organometálicos que podem prejudicar ou até mesmo desativar catalisadores em unidades FCC, Reforma Catalítica entre outros. Além disso, também podem estar presentes nos produtos finais de refino gerando prejuízos ao meio ambiente.

O hidrotratamento além de promover a remoção de impurezas pode também aumentar a qualidade das frações pesadas do petróleo, graças à conversão de olefinas em parafinas, e o craqueamento de compostos de maior peso molecular em moléculas mais leves. Elevando desta forma, a qualidade dos combustíveis.

A severidade do hidrotratamento poderá determinar a capacidade de conversão do processo. Isto acontece, pois ao remover às impurezas, que são heteroátomos na maioria das

vezes, as reações fracionam as moléculas levando produtos intermediários a faixas definidas como produtos finais, como acontece aos gasóleos que se adéquam as faixas do diesel.

### II.5.1. Impurezas

O óleo cru contém impurezas como o enxofre, nitrogênio e metais. A concentração dessas impurezas varia de acordo com o tipo de óleo utilizado, como podemos verificar na Tabela II.2:

Tabela II.2. Características da fração à 250°C

Óleo Cru	Origem	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Asfalteno (%)	O (% peso)	N (% peso)	S (% peso)	Ni (ppm)	V (ppm)
Batiraman	Turquia	1180	22.1	0.53	0.49	7.04	99	153
Boscan	Venezuela	595	14.1	0.79	0.74	5.46	125	1220
Lacq. Sup.	França	81.7	13.2	0.57	0.42	4.94	19	29
Chauvin Source	Canadá	28	6.0	0.48	0.66	2.80	35	67
Bellshill Lake	Canadá	7.9	2.2	0.34	< 0.3	1.97	11	18
Emeraude	Congo	113	1.7	1.10	0.65	0.57	64	9
Anguille	Gabão	14.1	1.2	0.92	0.26	0.82	115	14
Duri	Sumatra	51	0.7	0.65	0.47	< 0.10	39	1.5
Pematang	Sumatra	10.2	0.1	0.51	0.26	< 0.10	15	0.6
Edjeleh	Argélia	5.3	0.1	0.73	0.34	< 0.10	1.5	2.3
Hassi Messaoud	Argélia	2.32	0.1	1.93	0.38	< 0.10	< 0.2	< 0.2

Fonte: WAUQUIER, J.P. *Petroleum Refining*, 1995

O enxofre é o heteroátomo mais encontrado no óleo cru, apresentando concentrações que variam de 0,1 a 8 % (p/p), dependendo da qualidade e do Grau API do óleo e também da fração do destilado como demonstrado na Tabela II.3. O enxofre pode se apresentar na forma inorgânica como: enxofre elementar, sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), sulfeto de carbonila (COS) e em moléculas orgânicas como as apresentadas abaixo:

- Sulfetos, onde o enxofre está posicionado na parte da cadeia saturada ou em cadeias cíclicas de carbono, contendo 4 ou 5 átomos de carbono.
- Bissulfetos, cuja fórmula geral é R – S – S – R', normalmente presente em frações leves.



- Tióis ou Mercaptanas,  $C_nH_{2n+1}SH$  encontrados em frações leves, onde a ligação entre o hidrogênio e o enxofre possui características ácidas.
- Tiofenos e seus derivados, estão normalmente presentes em frações com o ponto de ebulição superior à  $250^\circ C$ .

Tabela II.3. Distribuição dos compostos de S em frações do petróleo de uma destilação do óleo cru com 1,2% de S

Frações do Petróleo	Faixa da Destilação( $^\circ C$ )	S (% peso)	Compostos de S (% peso total S)			
			Mercaptanas	Sulfetos	Tiofenos	Benzotiofenos e Sulfetos pesados
Nafta	70 - 180	0,02	50	50	Traços	-
Querosene	160 - 240	0,2	25	25	35	15
Diesel	230 - 350	0,9	15	15	35	35
Gasóleo de vácuo	350 - 550	1,8	5	5	30	55
Resíduo de vácuo	550	2,9	Traços	Traços	10	90

Fonte: WAUQUIER, J.P. *Petroleum Refining*, 1995

## II.5.2. Processos de Hidrotratamento

Existem duas categorias principais para os processos de hidrotratamento de acordo com o seu objetivo:

- Atender as especificações para produto final
- Preparação da corrente de alimentação para um processo dentro da refinaria

A Figura II.3 apresenta como os processos de hidrotratamento das correntes de destilados são incorporadas ao refino. As principais unidades de hidrotratamento são projetadas para melhorar a qualidade do produto final reduzindo impurezas e insaturados.

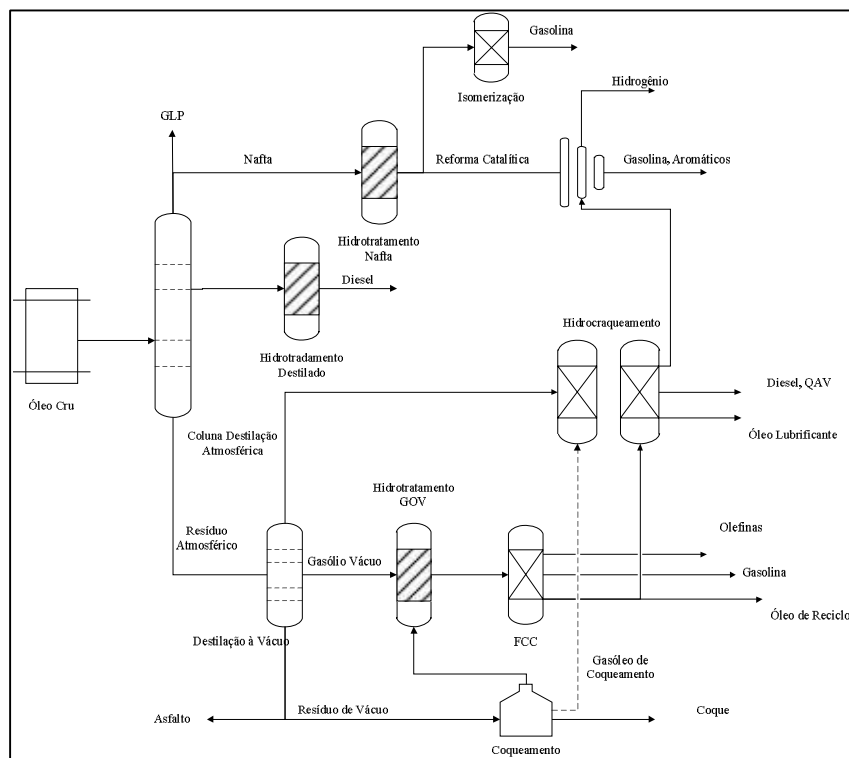


Figura II.3. Layout de uma típica refinaria de alta conversão

*Adaptado: Practical Advances in Petroleum Processing Vol 1, 2006*

Abaixo seguem as principais finalidades a que se destina o hidrotreatamento de algumas frações:

- **Hidrotreatamento do Querosene**
  - Reduz as mercaptanas, o teor de enxofre e aromáticos;
  - Melhora o *smoke point*;
- **Hidrotreatamento do Gasóleo**
  - Reduz teores de enxofre, nitrogênio, aromáticos e olefinas;
  - Melhora o número de cetanas e a estabilidade térmica;

- **Hidrotratamento do óleo lubrificante**
  - Reduz o teor de enxofre e o Resíduo de Carbono Conradson (CCR);
  - Melhora a cor e a estabilidade de oxidação;

### **II.5.3. Reações**

As reações que ocorrerem durante o hidrotratamento catalítico podem ser classificadas em dois tipos principais: hidrogenólise e hidrogenação. Na hidrogenólise a ligação simples entre carbono e heteroátomo sofre uma quebra pelo hidrogênio. Na hidrogenação, o hidrogênio é adicionado à molécula sem clivar ligações.

As principais reações de que ocorrem durante o hidrotratamento são:

- Hidrodessulfurização (HDS);
- Hidrodenitrogenação (HDN);
- Hidrodeoxigenação (HDO);
- Hidrodesmetalização (HDM);
- Hidrogenação (HDA);

### **II.5.4. Hidrodessulfurização (HDS)**

A hidrodessulfurização pode ser considerada como um dos tratamentos mais importante do petróleo quando se busca a melhoria da qualidade dos seus produtos finais, principalmente quanto à emissão de poluentes para a atmosfera e na diminuição da capacidade corrosiva dos produtos do refino.

Nas unidades de hidrotratamento, a hidrodessulfurização faz parte de um processo que inclui também as operações de hidrocraqueamento e hidrogenação de saturados. Combinadas, estas reações garantem a remoção do enxofre na forma de  $H_2S$ . O processo de

hidrodessulfurização remove os átomos de enxofre dos óleos crus ou de suas frações através da adição de hidrogênio molecular a altas pressões parciais, ocorrendo assim, a ruptura das ligações C – S.

A redução dos teores de enxofre está diretamente associada à redução de emissões veiculares de SO<sub>x</sub>. Essa redução é a parte vital do processamento dos combustíveis que tenta transformar o óleo cru em produtos finais de alta qualidade. A não remoção deste poluente pode acarretar os seguintes problemas: (SILVA, 2007)

- Corrosão de partes dos motores movidos à combustão interna;
- Diminuição da resistência dos óleos lubrificantes contra oxidação, devido aos sulfetos e dissulfetos;
- Chuva ácida, devido aos SO<sub>x</sub> gerados a partir da queima do combustível.

As reações de hidrodessulfurização para remoção do enxofre podem ser representadas, de forma simples, como  $R-S-R' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$ , onde R indica uma cadeia de hidrocarbonetos. Estas reações são exotérmicas e essencialmente irreversíveis sob as condições utilizadas pela indústria.

Considerando-se as frações de petróleo de interesse, os compostos sulfurados presentes em maior quantidade possuem como estrutura base o anel tiofênico, conforme exemplificados na Figura II.4:

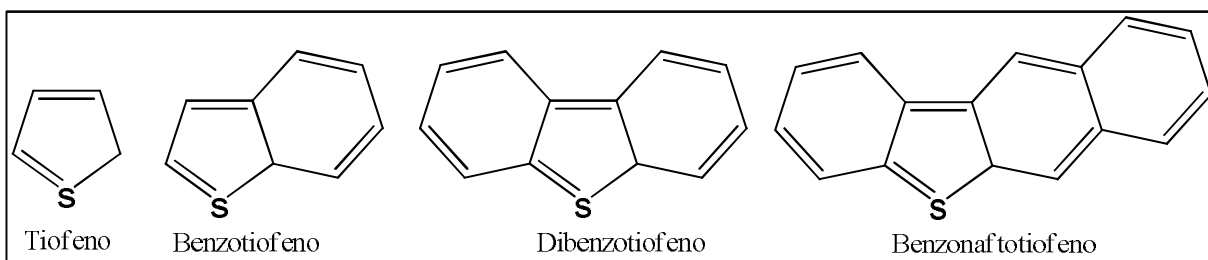


Figura II.4. Anéis Tiofênicos

Adaptado: *Practical Advances in Petroleum Processing Vol 1, 2006*

As reações podem seguir por duas vias principais: "Direta", que é relativamente simples (Figura II.5) e a "Indireta", que requerre ações preliminares tais como a saturação dos aromáticos ou desalquilação do anel (Figura II.6).

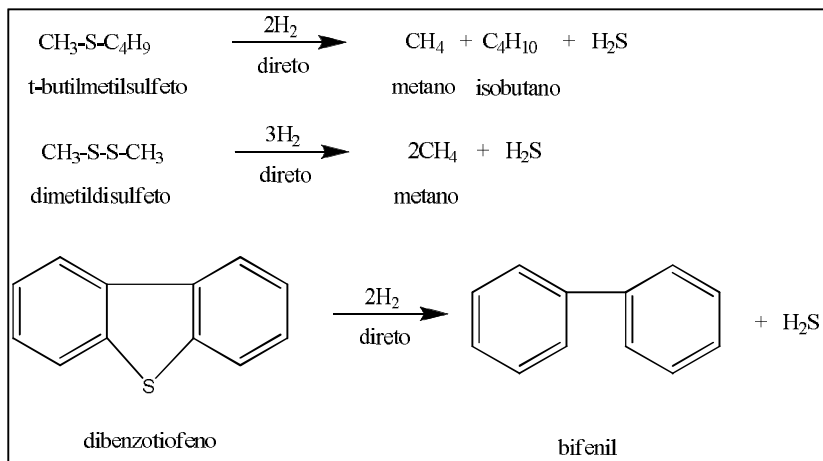


Figura II.5. Mecanismos de hidrodessulfurização Direta

*Adaptado: Practical Advances in Petroleum Processing Vol 1, 2006*

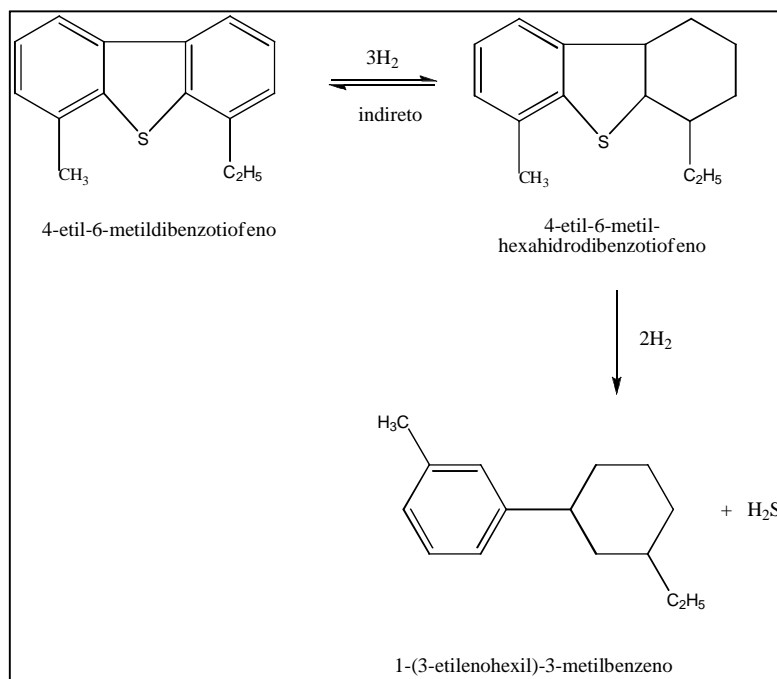


Figura II.6. Mecanismos de hidrodessulfurização Indireta

*Adaptado: Practical Advances in Petroleum Processing Vol 1, 2006*

### II.5.5. Hidrodenitrogenação (HDN)

O nitrogênio no petróleo é encontrado em forma de compostos aromáticos. Estes precisam ser saturados e abertos antes que o nitrogênio seja retirado. A Figura II.7 descreve tal mecanismo. A via mais rápida requer sete moléculas de hidrogênio por átomo de nitrogênio, enquanto a mais lenta utiliza quatro moléculas de hidrogênio.

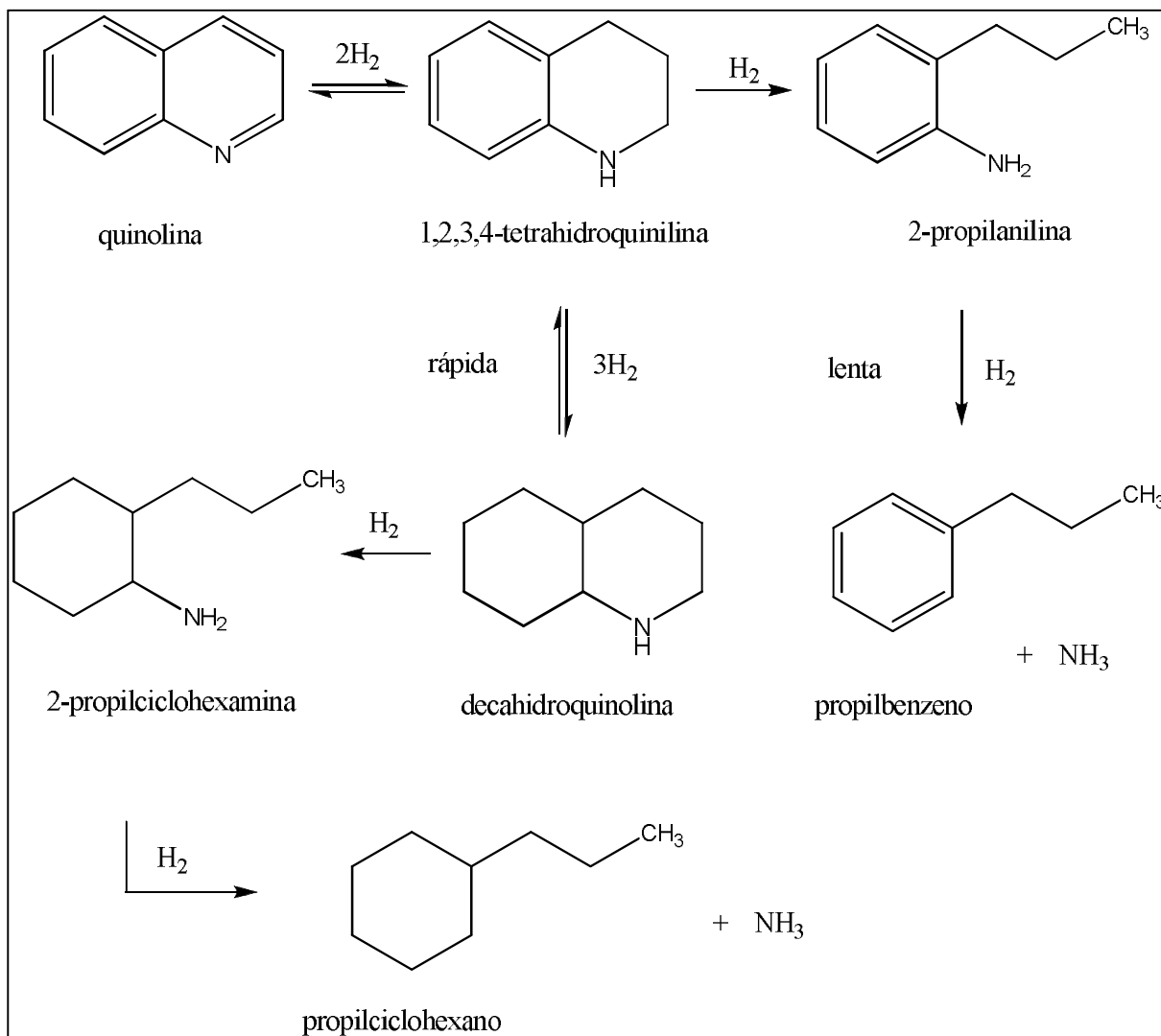


Figura II.7. Hidrodenitrogenação da quinolina

Adaptado: *Practical Advances in Petroleum Processing Vol 1, 2006*

### **II.5.6. Hidrogenação (HDA)**

As principais reações de hidrogenação que ocorrem são: saturação de olefinas, saturação de aromáticos e hidrocraqueamento.

A saturação de olefinas converte os componentes orgânicos para os seus homólogos saturados, enquanto que a saturação de aromáticos converte os componentes aromáticos presentes no petróleo em naftênicos.

“As reações de hidrogenação de compostos aromáticos polinucleados ocorrem ao longo de vários estágios, com os anéis externos sendo primeiramente hidrogenados. A reatividade dos anéis é reduzida, à medida que os anéis intermediários são hidrogenados em sequência.” (TOPSØE *et al.*, 1996)

O hidrocraqueamento é uma reação de hidrogenação, mas também pode ser considerada uma reação de hidrogenólise, uma vez que, as ligações carbono-carbono são quebradas. Durante o hidrotreatamento de destilados leves e médios esta reação ocorre em pouca quantidade, entretanto no processamento de frações pesadas pode ocorrer em maior frequência.

### **II.5.7. Termodinâmica**

Existem diferenças fundamentais na remoção das variadas impurezas, em grande parte devido às diferenças estruturais das moléculas. A HDS e a saturação de olefinas são as reações mais rápidas a ocorrerem, e a HDN e HDA são as mais lentas e difíceis. A maioria das reações é irreversível com exceção da HDA, que tem o equilíbrio limitado pelas altas temperaturas, uma vez que, nestas condições a reação reversa de desidrogenação do naftaleno é favorecida.

Todas as reações de hidrotreatamento são exotérmicas, causando um aumento da temperatura do reator à medida que a alimentação atravessa o leito catalítico. O calor das reações varia significativamente entre as diferentes reações e de um componente para o outro, como pode ser visto abaixo na Tabela II.4.

Tabela II.4. Constantes de Equilíbrio e Entalpias padrão para várias reações de hidrotratamento

Reação	log10Keq na temperatura (°C):					ΔH°
	25	110	200	300	400	
<b>Hidrodesulfurização</b>						
$C_3H_7-SH + H_2 \leftrightarrow C_3H_8 + H_2S$	10,57	8,57	6,92	5,87	5,15	-57
Tiofeno + 3H <sub>2</sub> ↔ nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H <sub>2</sub> S	30,84	21,68	14,13	9,33	6,04	-262
Benzotiofeno + H <sub>2</sub> ↔ etilbenzeno + H <sub>2</sub> S	29,68	22,56	16,65	12,85	10,20	-203
Dibenzotiofeno + 2H <sub>2</sub> ↔ bifenil + H <sub>2</sub> S	24,70	19,52	15,23	12,50	10,61	-148
<b>Hidrogenitrogenação</b>						
Carbazol + 2H <sub>2</sub> ↔ bifenil + NH <sub>3</sub>	-	-	-	6,80	5,10	-126
Piridina + 5H <sub>2</sub> ↔ n-pentano + NH <sub>3</sub>	-	-	-	8,90	4,40	362
Quinolina + 4H <sub>2</sub> ↔ propilbenzeno + NH <sub>3</sub>	-	-	-	7,00	3,30	-272
<b>Hidrogenação de aromáticos</b>						
Naftaleno + 2H <sub>2</sub> ↔ tetralina	-	-	1,26	-1,13	-2,80	-140
Tetralina + 3H <sub>2</sub> ↔ <i>trans</i> -decalina	-	-	0,74	-2,95	-5,56	-193
Ciclohexilbenzeno + 3H <sub>2</sub> ↔ ciclohexilhexano	-	-	2,47	-1,86	-4,91	-295
Fenantreno + 4H <sub>2</sub> ↔ octahidrofenantreno	-	-	1,16	-3,64	-7,12	-251

Fonte: Ali, S. A., 2007

A partir destes dados concluímos que, os valores das constantes de equilíbrio (Keq) da HDS e HDN são positivos para uma ampla faixa de temperaturas indicando que estas reações são essencialmente irreversíveis e podem se completar se houver hidrogênio presente em proporções estequiométricas. E, de modo geral, com o aumento da temperatura os valores de Keq diminuem, indo de acordo com a exotermicidade das reações.

### II.5.8. Catalisadores

A maioria dos catalisadores para hidrotratamento comercialmente usados são suportados em  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), algumas vezes com pequenas quantidades de sílica (SiO<sub>2</sub>) ou fósforo (P). A preparação do suporte é uma etapa muito importante durante a manufatura do catalisador para alcançar um material com alta área superficial e uma estrutura porosa adequada. Esta grande área superficial é requerida para dispersar os metais ativos e promotores uniformemente. Os metais tipicamente usados são o molibdênio (Mo) e sulfetos de tungstênio (WS<sub>2</sub>), modificados por um promotor, podendo ser sulfetos de cobalto (CoS) ou níquel (NiS). A principal função do promotor é aumentar a atividade do sulfeto de metal ativo



substancialmente. A quantidade de cada componente presente no catalisador comercial depende da aplicação desejada. Em geral, as especificações da alimentação e da qualidade do produto desejado determinarão qual catalisador será usado. (ANCHEYTA, 2011)

Os catalisadores de CoMo e NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são os preferidos, por várias razões: eles são baratos, altamente seletivos, tem fácil regeneração e são resistentes a envenenamentos. Embora sejam mais efetivos para HDN e HDA, catalisadores de NiW são raramente usados em aplicações comerciais, pois são muito mais caros que catalisadores de NiMo. Catalisadores de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são recomendados para HDS, e de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou NiCoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para HDN. Catalisadores de NiMo possuem uma atividade hidrogenante maior que catalisadores CoMo e conseqüentemente são mais suscetíveis a saturação de anéis aromáticos, apesar de ambos removerem o enxofre e nitrogênio.

Uma vez que as composições químicas e físicas do petróleo e de suas frações são consideravelmente dependentes da sua origem, não há um catalisador universal para o hidrotratamento de todos os tipos de alimentação para alcançar os objetivos desejados em termos de remoção de impurezas e conversão. Deste modo, as propriedades dos catalisadores para hidrotratamentos de destilados leves e médios são diferentes daqueles usados para hidrotratar óleos pesados. Para o hidrotratamento de destilados leves a composição química da superfície do catalisador e sua área superficial específica são os parâmetros mais importantes, já que a deposição de metais e coque não é crucial. No caso de correntes pesadas, a porosidade é determinante para uma atividade e vida adequadas do catalisador. Em ambos os casos todo o suporte é crucial. Para o hidrotratamento de óleos pesados, a acidez e porosidade do suporte tem que ser cuidadosamente projetados para atingir um ótimo desempenho do catalisador. A acidez deve ser rigorosamente neutralizada para atingir um hidrocraqueamento em uma faixa desejada, mas não muito para produzir extenso coqueamento. A acidez do suporte é promovida principalmente pela sílica, zeólita, e/ou fósforo. No caso da porosidade, com relação ao hidrotratamento de destilados leves e médios, um tamanho mínimo de poro é requerido para superar a maioria das restrições difusionais. De qualquer modo, para o hidrotratamento de óleos pesados, o tamanho dos poros precisa ser projetado adequadamente para lidar com moléculas complexas e grandes contidas nestas correntes. A capacidade de ajustar o tamanho dos poros para concentrar em um determinado diâmetro de partícula tem

um grande impacto na atividade do hidrotreatamento, quer seja no início da operação, no meio ou fim dela. (ANCHEYTA, 2011)

### **II.5.9. Cinética das Reações de HDS**

Apesar do catalisador não ser um reagente propriamente dito, a sua composição influencia na velocidade da reação, entrando na expressão cinética. Portanto, as expressões do modelo cinético estão diretamente relacionadas com o tipo e propriedades do catalisador usado na reação.

A maioria dos estudos cinéticos reportados na literatura das várias reações de hidrotreatamento tem sido conduzida usando componentes puros ou então misturas multicomponentes destes. (GIRGISSAND GATES, 1991)

Os dados disponíveis sobre modelos cinéticos destes compostos são geralmente representados por equações de taxa de pseudo-primeira-ordem ou por equações de taxa de Langmuir – Hinshelwood. Entretanto, a complexidade das reações individuais ocorrendo em uma mistura extremamente complexa e a interferência dos produtos com aqueles seus componentes da mistura é imprevisível.

Para a hidrodessulfurização, as diferenças estruturais entre as várias moléculas que contém enxofre tornam impraticável que se tenha uma expressão de taxa simples aplicável a todas as reações. Cada composto de enxofre possui a sua própria cinética de hidrogenólise, que é geralmente complexa.

A natureza complexa das frações do óleo que contém compostos de enxofre exibindo reatividades muito diferentes bem como a presença de outros compostos, como nitrogênio, aromáticos, e assim por diante, reagindo ao mesmo tempo e competindo pelos mesmos sítios ativos e também causando inibição por gerarem os mesmos produtos, como o H<sub>2</sub>S, tem limitado os estudos para modelos experimentais entre os de fácil dessulfurização (ex. tiofeno), e os de difícil dessulfurização (ex. 4,6 – dimetildibenzotiofeno). (ANCHEYTA, 2011)

Estas são as principais razões pelas quais poucos trabalhos são relatados usando petróleo como alimentação para experimentos em condições industriais, já que na maioria dos

casos não é simples extrair efeitos individuais nos experimentos e determinar as causas para estes efeitos. No entanto, quando uma nova formulação de catalisador está pronta para aplicação comercial, experimentos com alimentações reais são essenciais. Essenciais não somente para exploração das aplicações comerciais dos novos catalisadores, mas também para o projeto de processo e estudos de otimização, que são importantes passos para o desenvolvimento de novas tecnologias. Para isso, os dados cinéticos obtidos a partir de experimentos com cargas reais são de grande interesse, uma vez que são empregados na modelagem do reator, simulação e otimização.

Quando uma alimentação real e seus produtos hidrotratados são caracterizados detalhadamente, como no caso de componentes sulfurados durante a hidrodessulfurização do gásóleo atmosférico e outros destilados leves do petróleo, resultados experimentais obtidos por cromatografia gasosa com um detector de quimiluminescência de enxofre indicam que uma cinética simples de primeira ordem em relação ao heteroátomo é o mecanismo predominante pelo qual este é removido do material orgânico. No entanto, as várias moléculas possuem diferentes reatividades, como é ilustrado na Figura II.6 para os vários componentes sulfurados inclusos nas frações de diesel. (ANCHEYTA, 2011)

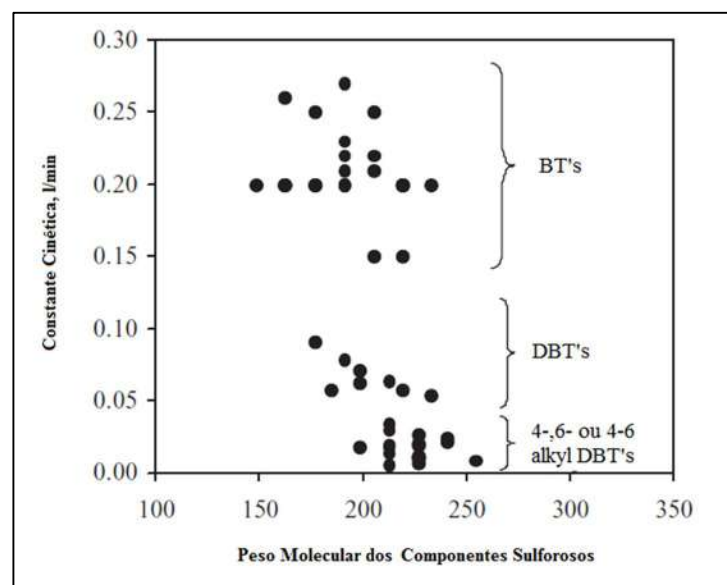
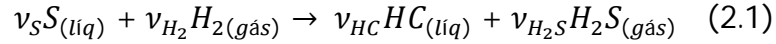


Figura II.8. Valores das constantes cinéticas de primeira ordem para reações de HDS de diferentes componentes sulfurados das frações de diesel.

Adaptado: Modeling and Simulation of catalytic reaction for petroleum refining, 2011

“Uma forma de representar a reação de HDS é a equação estequiométrica generalizada, que reúne as reações de hidrodessulfurização de todos os compostos de enxofre em uma única expressão.” (ANCHEYTA, 2011)



Onde  $v_S$ ,  $v_{H_2}$ ,  $v_{HC}$  e  $v_{H_2S}$  são os coeficientes estequiométricos dos componentes orgânicos sulfurosos, hidrogênio, hidrocarbonetos (HC) livres de enxofre e sulfeto de hidrogênio, respectivamente.

O modelo mais simples que se pode usar para representar a cinética da HDS é aquela que não leva em conta o efeito inibidor do  $H_2S$ : (COTTA *et al.*, 2000)

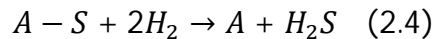
$$r_{HDS} = k_{HDS} C_S^{ns} p_{H_2}^m \quad (2.2)$$

Apesar da existência de inúmeros modelos para a reação de hidrodessulfurização, a mais frequentemente usada é a expressão cinética que segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_S^{ns} C_{H_2}^m}{(1 + K_{ads}^{H_2S} C_{H_2S})^2} \quad (2.3)$$

O expoente dois no denominador da equação representa o número de sítios de adsorção para sulfeto de hidrogênio.

Quando a hidrodessulfurização foi estudada juntamente com a hidrodearomatização, a seguinte reação foi proposta, que assume a irreversibilidade sob condições normais de hidrotratamento: (CHOWDHURY *et al.*, 2002)



Onde A representa compostos aromáticos. Para as reações de HDS a seguinte equação de taxa de Langmuir-Hinshelwood foi considerada:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_{A-S}^{ns} C_{H_2}^m}{1 + K_{ads}^{H_2S} C_{H_2S}} \quad (2.5)$$

A ordem da reação para o enxofre e o hidrogênio, “ns” e “m”, respectivamente, são relatados entre 1,5 e 2,5 para enxofre, dependendo do tipo de carga para tratamento, assim como a quantidade e o tipo de componentes de enxofre. E entre 0,5 e 1,0 para hidrogênio. (CHOWDHURY *et al.*, 2002)

Além do sulfeto de hidrogênio, a hidrodessulfurização pode também apresentar outros compostos inibidores, de modo que o termo de adsorção competitiva pode ser expresso pela soma de termos como na equação a seguir:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_S^{ns} C_{H_2}^m}{\left(1 + \sum_{l=1}^N K_{ads}^l C_l\right)^2} \quad (2.6)$$

## II.6. Parâmetros Operacionais

### II.6.1. Velocidade Espacial

A velocidade espacial é uma variável do processo geralmente usada para relacionar a quantidade de catalisador carregada dentro do reator com a corrente de alimentação. A velocidade espacial pode ser apresentada como base volumétrica (LHSV) ou peso (WHSV). O LHSV e o WHSV são calculados a partir das seguintes fórmulas:

$$LHSV = \frac{\text{Vazão volumétrica total alimentada ao reator}}{\text{Volume total do catalisador}} [=] h^{-1} \quad (2.7)$$

$$WHSV = \frac{\text{Vazão mássica total alimentada ao reator}}{\text{Volume total do catalisador}} [=] h^{-1} \quad (2.8)$$

O LHSV e o WHSV são relacionados da seguinte fórmula:

$$WHSV = \frac{\rho_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{catalisador}}} * LHSV \quad (2.9)$$

Quando o LHSV é usado como parâmetro do processo, o  $\rho$  do catalisador não é importante, entretanto, no caso do WHSV, este se torna relevante, já que pode variar

dependendo de como o catalisador é carregado no reator. Como exemplo, em um carregamento mais denso, o catalisador é carregado no mesmo volume de reator e o valor do WHSV será diferente, entretanto o valor do LHSV será o mesmo em ambos os casos. No processo de hidrotratamento, a velocidade espacial é usada como LHSV e é inversamente proporcional ao tempo de residência.

## II.6.2. Razão H<sub>2</sub>/Óleo

A razão H<sub>2</sub>/Óleo pode ser determinada pela seguinte equação:

$$H_2/\text{Óleo} = \frac{\text{Total de Hidrogênio}}{\text{Total de Óleo}} [=] \frac{m^3 \text{ std}}{m^3 \text{ std}} \quad (2.10)$$

O uso em grande excesso de hidrogênio, ou seja, uma elevada razão H<sub>2</sub>/Óleo, garante uma conversão e remoção de impurezas adequada, devido a um contato físico mais eficiente entre o hidrogênio, o hidrocarboneto e o catalisador.

Outra unidade frequentemente usada para descrever a razão em questão é m<sup>3</sup> / bbl (barril de óleo), obtida pela multiplicação da razão H<sub>2</sub>/Óleo (em m<sup>3</sup> std/bbl) por um fator de correção (0,028317). A razão molar H<sub>2</sub>/Óleo também pode ser calculada através da razão volumétrica dada pela seguinte equação:

$$H_2/\text{Óleo} (\text{molar}) = 1,78093 * 10^{-7} * \left( \frac{H_2}{\text{Óleo}} \frac{m^3 \text{ std}}{\text{bbl}} \right) * \frac{MM_{\text{Óleo}}}{MM_{H_2}} * \frac{\rho_{H_2}}{\rho_{\text{Óleo}}} \quad (2.11)$$

Onde MM<sub>Óleo</sub> e MM<sub>H<sub>2</sub></sub> são os pesos moleculares do óleo a ser tratado e do hidrogênio, respectivamente, e ρ<sub>Óleo</sub> e ρ<sub>H<sub>2</sub></sub> são as densidades do óleo e do hidrogênio, respectivamente . (ANCHYETA; 2011)

## CAPÍTULO III - MODELAGEM DO PROCESSO

### III.1. Software utilizado – *Unisim Design Honeywell*

O *Unisim Design* (Figura III.1) é um *software* de simulação de plantas químicas. Ele inclui ferramentas para a estimativa das propriedades físicas e de equilíbrio da fase líquida e vapor e simulação de muitos tipos de equipamentos da engenharia química. É um simulador que funciona segundo uma estrutura modular, isto é, considera a instalação como um conjunto dos seus componentes conectados um ao outro e ao ambiente por fluxos de massa e energia. A estrutura modular permite ao analista desenvolver cálculos energéticos e termo econômicos, seja de instalações convencionais ou sistemas avançados. Este *software* pode simular os processos em seu estado estacionário ou dinâmico.

Quanto a caracterização de cargas complexas como o petróleo e seus derivados, o *software* apresenta ferramentas que poderão gerar componentes hipotéticos e suas respectivas propriedades através da entrada de dados de volume de evaporado por temperatura e características físico-químicas. Abaixo é mostrada a interface gráfica do *software Unisim Design da Honeywell*.



Figura III.1. Interface Gráfica do *Software Unisim Design*

### III.2. Pacote Termodinâmico

Foram testados quatro pacotes termodinâmicos para simulação: Peng-Robinson, SRK (Soave-Redlich-Kwong), PRSV (Peng-Robinson-Stryjek-Vera) e Antoine. Os dois primeiros apresentaram problemas quanto ao componente dibenzotiofeno, que poderiam invalidar os resultados das simulações, como é observado na Figura III.2. Nos modelos PRSV e Antoine este problema não foi detectado.

“O modelo de Antoine é aplicável a sistemas de baixa pressão que se comportam idealmente, não sendo recomendado para previsões de equilíbrio líquido-vapor para sistemas que operam a elevadas pressões ou com quantidades significativas de hidrocarbonetos leves, que são exatamente as condições que ocorrem na simulação desenvolvida, sendo assim optou-se por utilizar o modelo PRSV.” (*Unisim Design – Simulation Basis Reference Guide*)

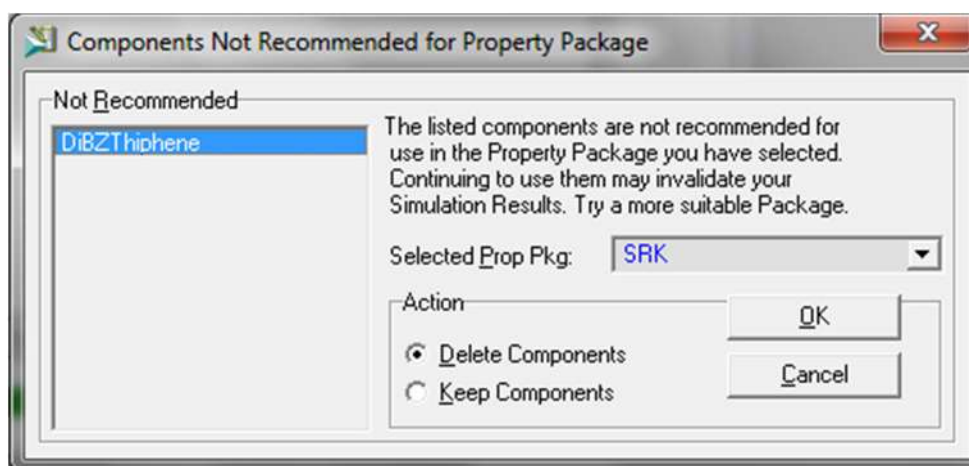


Figura III.2. Mensagem de Erro – Componente não recomendado para o pacote termodinâmico

O modelo PRSV é uma modificação do modelo da equação de estado de Peng-Robinson (PR) que estende a aplicação do método original para sistemas moderadamente não-ideais. Essa equação de estado é usada para coincidir com as curvas de pressões de vapor de componentes puros e misturas com mais precisão do que o método de PR, especialmente a baixas pressões de vapor. É também estendida com sucesso para tratar sistemas não ideais



dando resultados tão satisfatórios como os obtidos usando as funções de excesso de energia de Gibbs como o Wilson, NRTL ou equações UNIQUAC.

O PRSV pode ser estendido para lidar com os sistemas não ideais, com maior precisão do que os outros modelos que utilizam coeficientes de atividades tradicionais. A principal desvantagem do modelo PRSV é que ele requer um aumento do tempo computacional.

As equações do modelo de estado realizam cálculos rigorosos quando se tratam de *flashes* trifásicos para sistemas aquosos contendo água, metanol ou glicóis, bem como sistemas que contêm outros hidrocarbonetos ou não-hidrocarbonetos na segunda fase líquida. Esta vantagem se apresentou propícia ao trabalho, já que os resultados obtidos no separador trifásico a baixa temperatura e alta pressão foram mais satisfatórios, uma vez que a fase aquosa produzida pelo separador não apresentava traços de hidrocarbonetos ao utilizar este pacote termodinâmico.

### III.3. Caracterização da Carga

Os dados de caracterização foram obtidos a partir de um petróleo hipotético “*Tiñasuapu*” (ANEXO 1), apresentando as características descritas nas Tabela III.1 e Tabela III.2 para o corte entre 240-400°C.

Tabela III.1. Composição volumétrica e temperatura de ebulição média das frações

Curva TBP			
Temperatura (°C)	Volume (%)	Temperatura (°C)	Volume (%)
240	30.3	330	45.7
250	32.1	340	47.3
260	33.8	350	48.9
270	35.6	360	50.5
280	37.3	370	52.0
290	39.0	380	53.6
300	40.7	390	55.1
310	42.4	400	56.7
320	44.1	-	-

Tabela III.2. Propriedades físico-químicas da carga

Densidade	API	30.0
Densidade à 15°C	Kg/L	0.8748
Enxofre	% w/w	0.46
Viscosidade	à 37.8°C (100°F)	cSt
	à 50.0°C (122°F)	cSt
Ponto de névem	°C	5
Ponto de fulgor	°C	3
IAT	mgKOH/g	0.12
Índice de Cetano	-	45.0

A caracterização do diesel atmosférico foi feita no próprio *software Unisim Design* utilizando a ferramenta *Oil Manager* que é alimentada com dados como: composição de leves, dados de temperatura de ebulição por volume de líquido (curva PEV ou curvas ASTM) (observado na Figura III.3), viscosidade, densidade e peso molecular em cada temperatura de ebulição (observado na Figura III.4). Quanto maior o número de dados, mais preciso são os resultados.

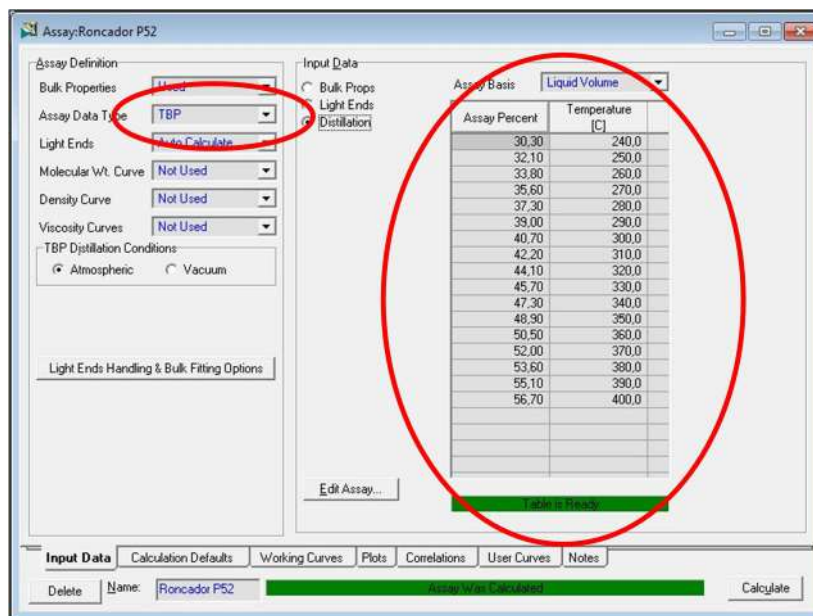


Figura III.3. Inserção de dados da curva PEV no simulador

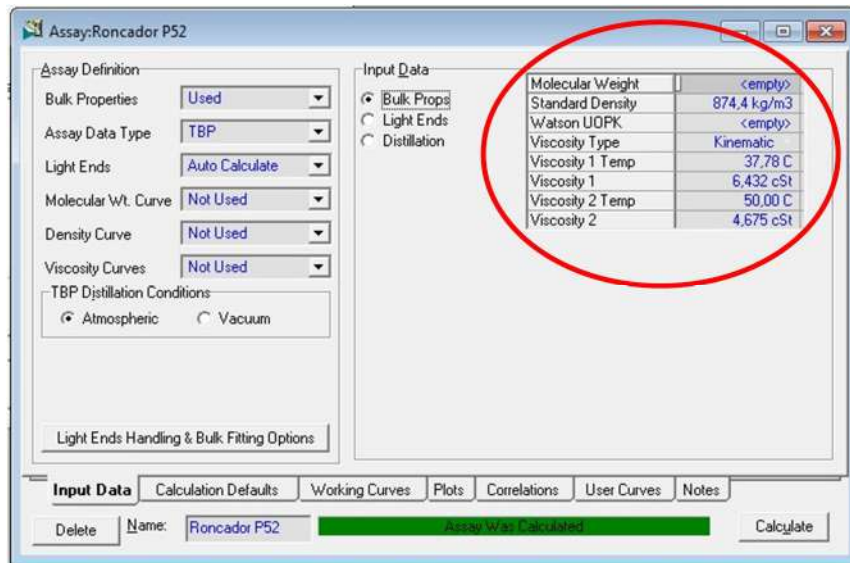


Figura III.4. Inserção de dados das propriedades físico-químicas do óleo

A partir dos dados inseridos no *software*, este é capaz de simular a fração de diesel gerando componentes hipotéticos com suas respectivas propriedades, apresentando como um dos seus resultados a curva PEV demonstrada pela Figura III.5.

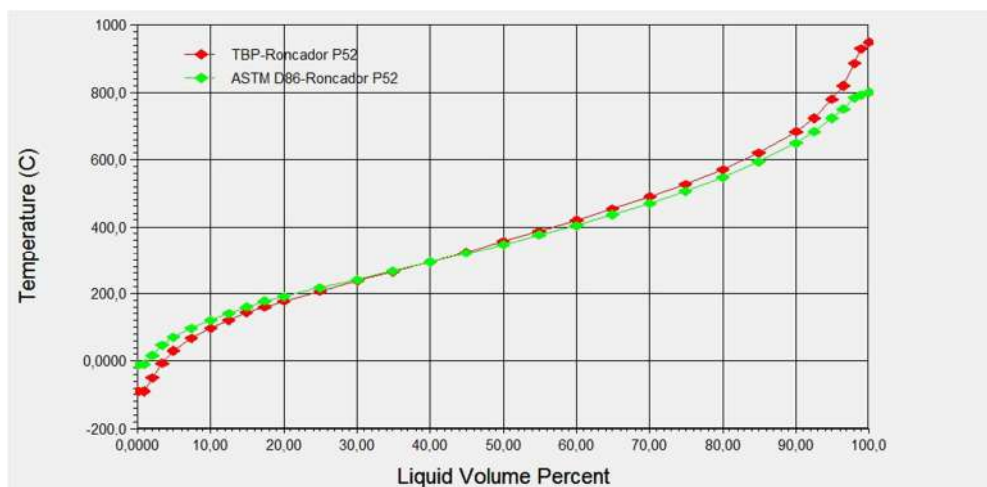


Figura III.5. Curva PEV e ASTM gerada pelo *software*

### III.4. Fluxograma do Processo

A Figura III.6, ilustrada abaixo, mostra o diagrama de blocos simplificado e a Figura III.7, o PFD (*Process Flow Diagram*) da unidade de hidrodesulfurização de diesel simulada.

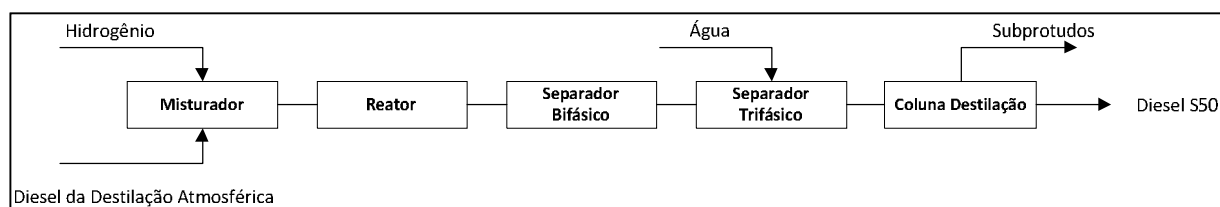


Figura III.6. Diagrama de Blocos da Unidade de Hidrodesulfurização

O diagrama de blocos simplifica o processo em cinco etapas principais:

- **Misturador**
- **Reator**
- **Separador Bifásico**
- **Separador Trifásico**
- **Coluna de Destilação**

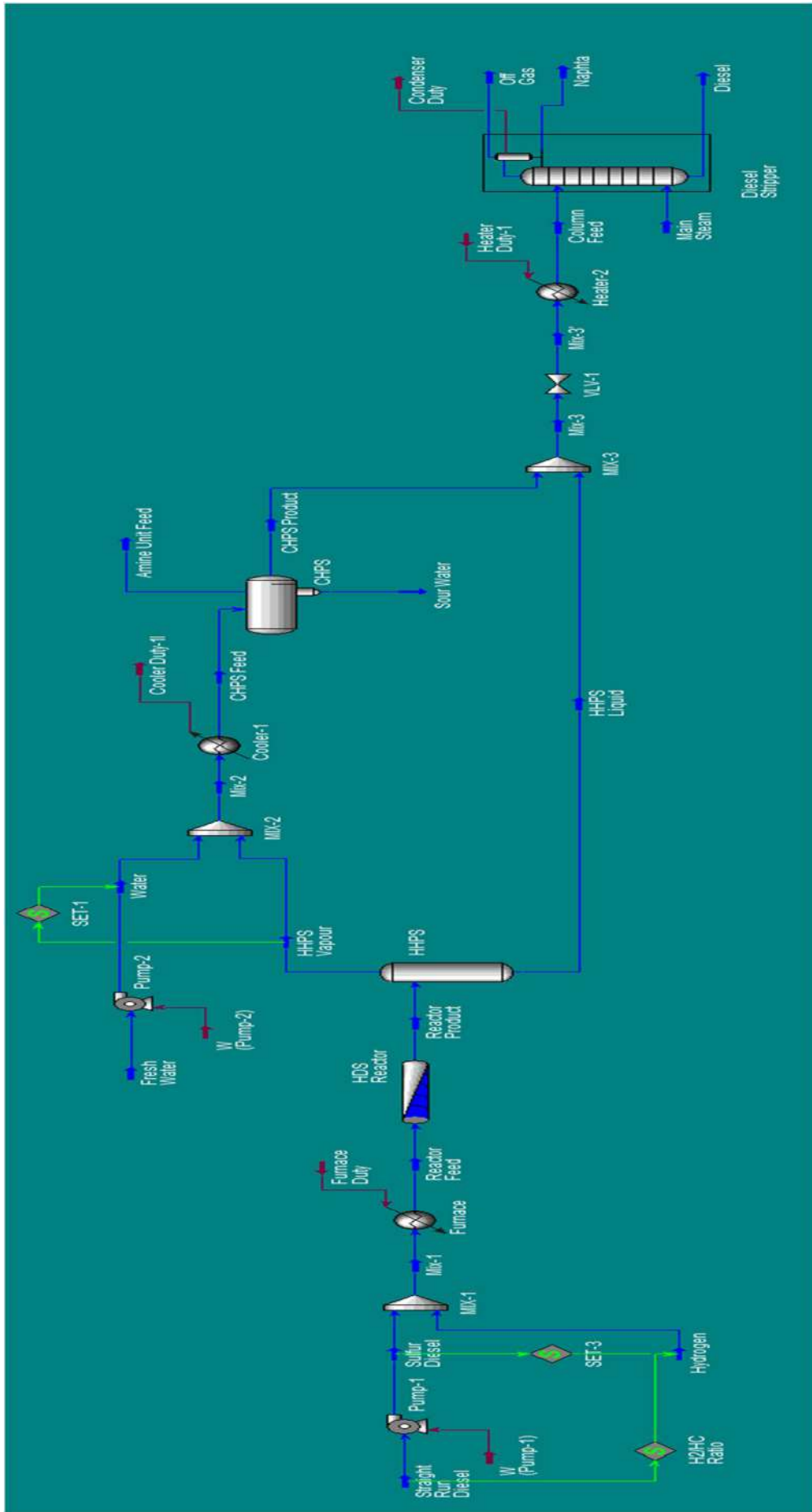


Figura III.7. Fluxograma do Processo Simulado no Unisim Design

### III.4.1. Misturador

A corrente de diesel vinda da coluna de destilação atmosférica é pressurizada e misturada a uma corrente de hidrogênio composta pela mistura de hidrogênio de *make-up*, hidrogênio puro, vindo da unidade de reforma a vapor, e hidrogênio recuperado proveniente da unidade de tratamento por aminas. Esta mistura é denominada alimentação do reator a qual é aquecida à temperatura de operação do reator e alimentada ao mesmo como podemos observar na Figura III.8.

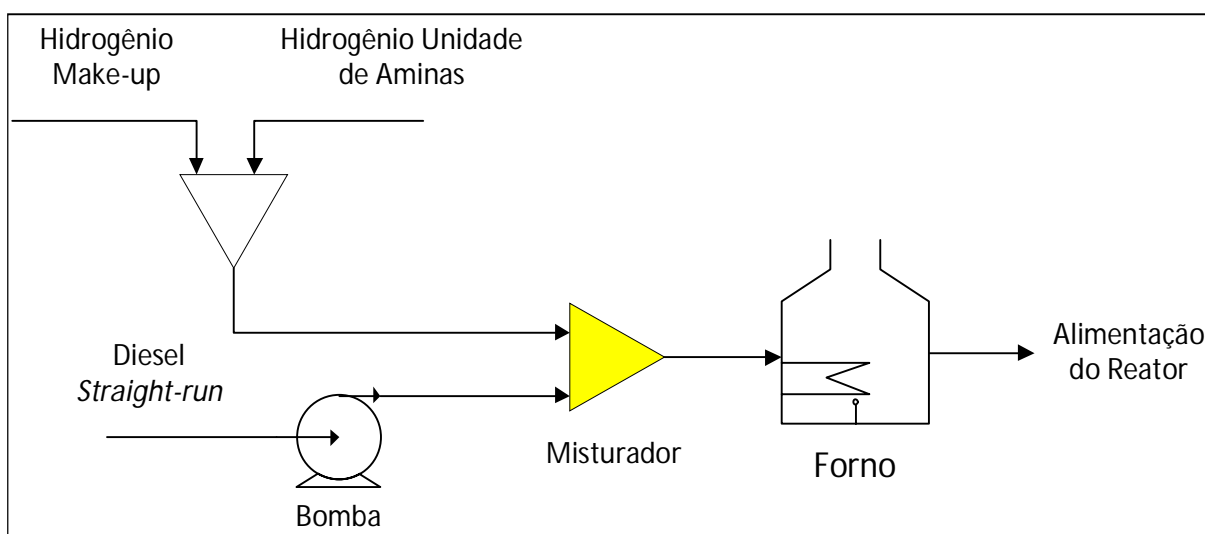


Figura III.8. Fluxograma da etapa de mistura

### III.4.2. Reator

Para o melhor entendimento da modelagem do reator, dividimos este estágio então em duas etapas: cinética, catalisador e dados do reator.

#### IV.4.2.1 Modelo Cinético

Sulfetos, dissulfetos, mercaptanas, derivados alquilados de tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno, são os principais tipos de compostos de enxofre que ocorrem nas frações de diesel. Apesar desse grande número, a maioria deles pode ser facilmente dessulfurizada nas típicas condições operacionais de hidrotratamento. O desafio para a dessulfurização profunda

consiste na remoção dos compostos refratários, principalmente os dibenzotiofenos. Esses compostos são caracterizados pela baixa reatividade, principalmente pela configuração estérica que dificulta as reações de hidrodessulfurização. Nesse contexto, muitos estudos utilizando catalisadores comerciais de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e condições operacionais tipicamente encontradas na indústria, foram feitos para entender o comportamento desses compostos refratários.

Por apresentar estas características de difícil dessulfurização, decidiu-se por utilizar neste trabalho o dibenzotiofeno para representar a todos os componentes sulfurosos presentes no diesel a ser tratado. Desta forma, haveria a garantia de que sob as condições operacionais para a degradação do dibenzotiofeno, todos os outros componentes que contenham enxofre, porém que sejam mais reativos seriam também dessulfurizados.

Na busca por modelos cinéticos que descrevessem a hidrodessulfurização do dibenzotiofeno (DBT), poucos trabalhos contendo uma descrição detalhada dos dados cinéticos das reações e das características físicas do catalisador utilizado foram encontrados. O único trabalho que apresentava de forma clara os dados cinéticos, desenvolvidos experimentalmente, foi a tese de Vanrysselberghe e Froment de 1996, onde estes pesquisadores estudaram a hidrodessulfurização do DBT em catalisadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A Figura III.9 apresenta as rotas de reação para decomposição de DBT. Neste esquema o DBT, como outros componentes sulfúricos são convertidos através de duas rotas paralelas. A primeira elimina diretamente o átomo de enxofre pela hidrogenólise, que é a cisão da ligação entre o carbono e o enxofre. A segunda começa com a hidrogenação cujos produtos sofrem cisão da ligação carbono – enxofre. As etapas de hidrogenólise e hidrogenação ocorrem em diferentes sítios reacionais do catalisador:  $\sigma$  para a primeira e  $\tau$  para segunda. (VAN PARYS e FROMENT, 1986 e FROMENT 2004)

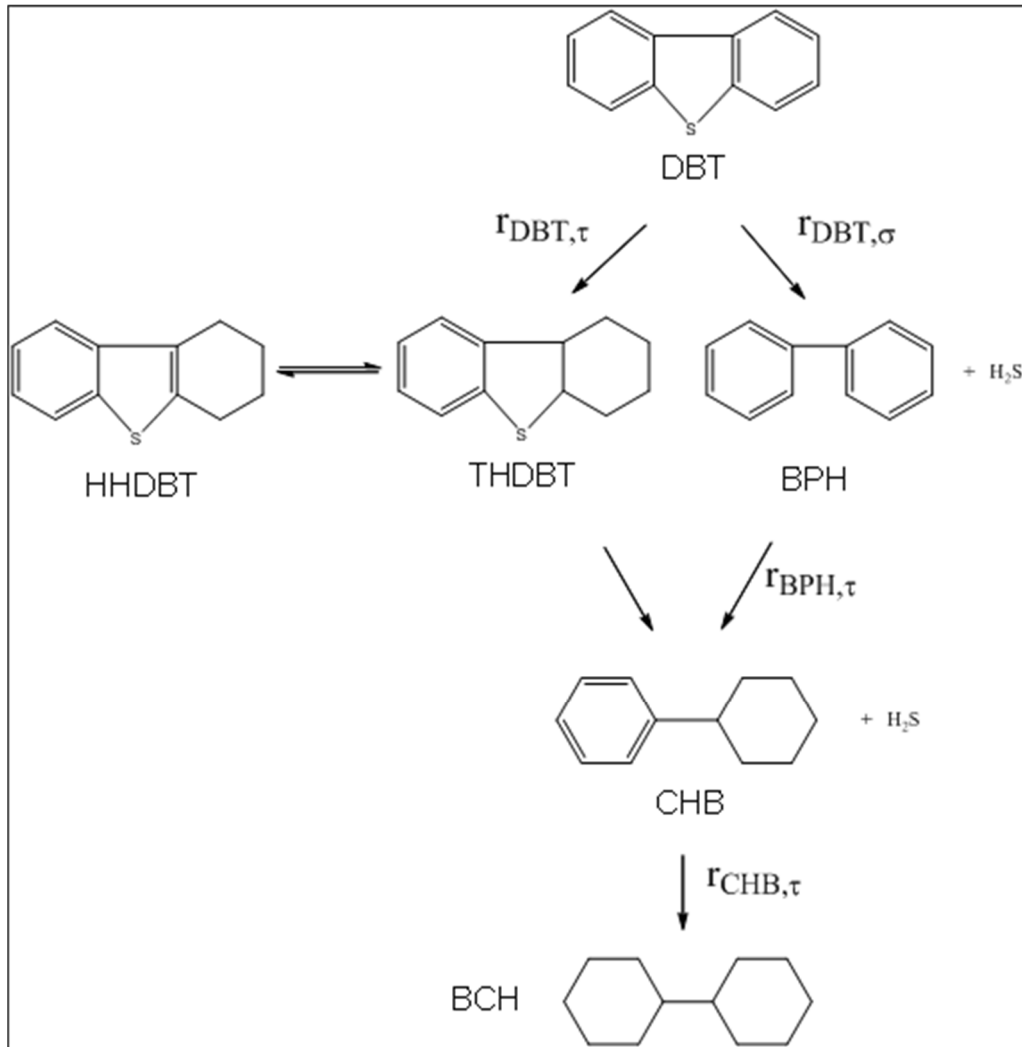


Figura III.9. Rotas das reações de Hidrodessulfurização do Dibenzotiofeno em Bifenil (BPH), Ciclohexilbenzeno (CHB) e Biciclohexano (BCH).

*Adaptado: VANRYSELBERGHE et. al, 1996*

As taxas de formação de bifenil, ciclohexilbenzeno e biciclohexano, derivadas da reação do DBT observadas na Figura III.4, são definidas como:

$$R_{BPH} = r_{DBT,\sigma} - r_{BPH,\tau} \quad (3.1)$$

$$R_{CHB} = r_{DBT,\tau} + r_{BPH,\tau} - r_{CHB,\tau} \quad (3.2)$$

$$R_{BCH} = r_{CHB,\tau} \quad (3.3)$$



A taxa de consumo total de DBT, representada pela soma do consumo geral de DBT por hidrogenólise e hidrogenação é dada por:

$$R_{DBT} = r_{DBT,\sigma} + r_{DBT,\tau} \quad (3.4)$$

As equações das taxas de conversão do dibenzotiofeno (DBT) em bifenil (BPH), o qual é posteriormente convertido em biciclohexilbenzeno, podem ser descritas como:

$$r_{DBT,\sigma} = \rho_{cat} \left[ \frac{k_{DBT,\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BPH,\sigma} C_{BPH} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S})^3} \right] \quad (3.5)$$

$$r_{DBT,\tau} = \rho_{cat} \left[ \frac{k_{DBT,\tau} K_{DBT,\tau} K_{H,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH})^3} \right] \quad (3.6)$$

$$r_{BPH,\tau} = \rho_{cat} \left[ \frac{k_{BPH,\tau} K_{BPH,\tau} K_{H,\tau} C_{BPH} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH})^3} \right] \quad (3.7)$$

$$r_{CHB,\tau} = \rho_{cat} \left[ \frac{k_{CHB,\tau} K_{CHB,\tau} K_{H,\tau} C_{CHB} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH})^3} \right] \quad (3.8)$$

Na Tabela III.3 são mostrados as expressões de Vanrysselberghe e Froment de 1996 para os parâmetros das equações 3.5 a 3.8 como função da temperatura.

Tabela III.3. Parâmetros de taxas e adsorção para DBT utilizadas na modelagem do HDS para a LCO

Componente	k (Kmol/Kg <sub>cat</sub> h)	K (m <sup>3</sup> /Kmol)
DBT,σ	$2,44336 \times 10^{10} \exp\left[\frac{-122770}{R_{gás}T}\right]$	$7,56868 \times 10^1$
H,σ	-	$3,36312 \times 10^{-11} \exp\left[\frac{1132320}{R_{gás}T}\right]$
BPH,σ	-	$3,84984 \times 10^{-4} \exp\left[\frac{48214}{R_{gás}T}\right]$
H <sub>2</sub> S,σ	-	$1,47118 \times 10^{-8} \exp\left[\frac{105670}{R_{gás}T}\right]$
DBT,τ	$2,86757 \times 10^{16} \exp\left[\frac{-186190}{R_{gás}T}\right]$	$2,50395 \times 10^{-7} \exp\left[\frac{76840}{R_{gás}T}\right]$
H, τ	-	$1,40255 \times 10^{-15} \exp\left[\frac{142693}{R_{gás}T}\right]$
BPH, τ	$3,41120 \times 10^{23} \exp\left[\frac{-255714}{R_{gás}T}\right]$	$4,96685 \times 10^{-4} \exp\left[\frac{37899}{R_{gás}T}\right]$
CHB, τ	$2,50235 \times 10^2$	$1,353255 \times 10^{-3}$

Fonte: VANRYSELBERG e FROMENT, 1996

Sendo de acordo com o mecanismo de reação de Langmuir-Hinshelwood os k's as constantes de taxa, e os K's as constantes de adsorção / dessorção das reações catalíticas heterogêneas.

#### IV.4.2.2 Catalisadores

Os dados do catalisador usados foram baseados nas informações descritas no trabalho de Vanrysselberghe e Froment (1996). A utilização desses dados é importante, pois as cinéticas desenvolvidas são vinculadas a este catalisador especificamente.

As propriedades do catalisador utilizados no experimento que foram aplicadas ao presente trabalho como dados de entrada, são demonstrados na Tabela III.4.

Tabela III.4. Dados do Catalisador

Componente	Unidade	Catalisador AKZO Ketjenfine 742
MoO <sub>3</sub>	% p/p	5-30
CoO	% p/p	1-10
SiO <sub>2</sub>	% p/p	0-6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% p/p	0-10
Área Superficial	m <sup>2</sup> /g	264
Porosidade	cm <sup>3</sup> /g	0,52
Densidade do catalisador	kg/m <sup>3</sup>	1420
Diâmetro de partícula	m	0,0013
Densidade do leito	kg/m <sup>3</sup>	710
Suporte	-	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

*Fonte: VANRYSSELBERG e FROMENT, 1996*

Abaixo é demonstrado na Figura III.10 como os dados da Tabela III.4 foram inseridos no *software*.

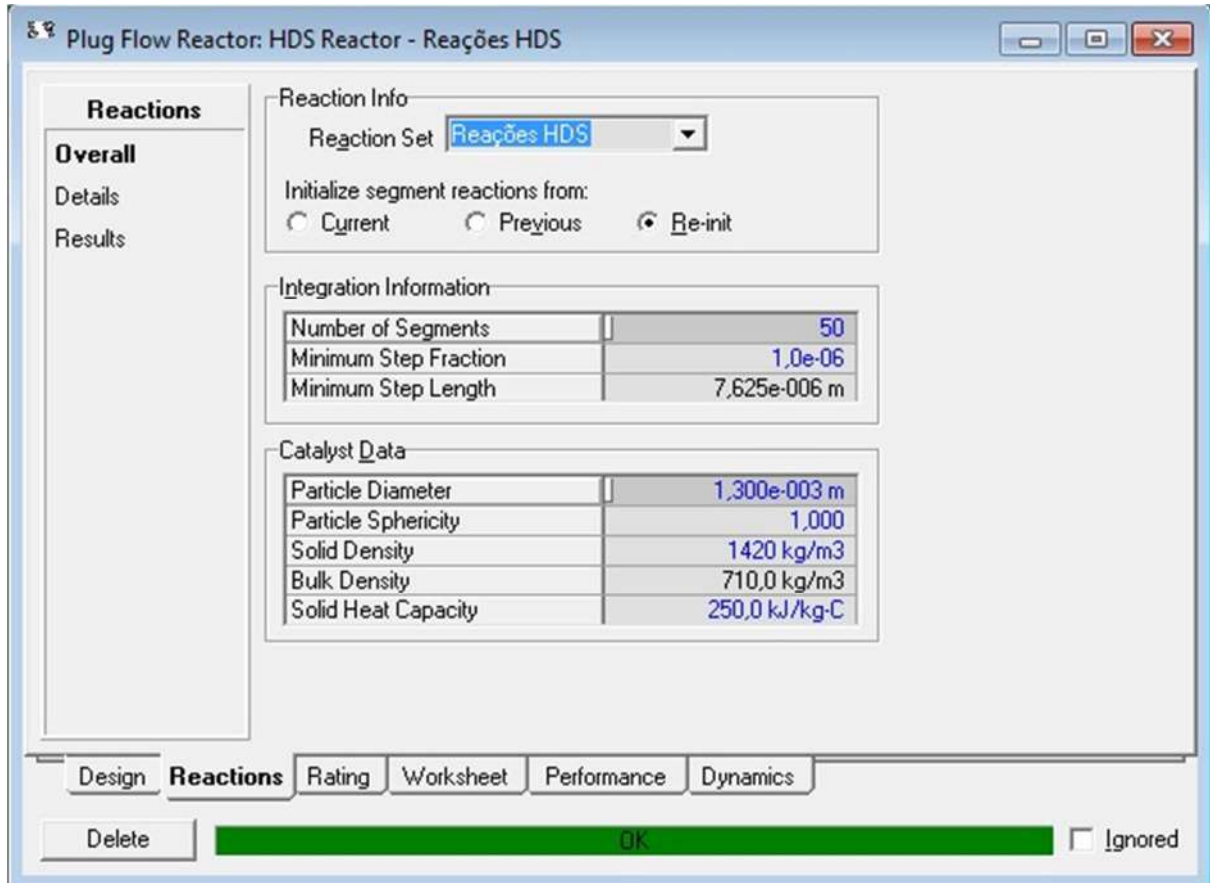


Figura III.10. Inserção dos dados do catalisador no software

#### IV.4.2.3 Dados do Reator

Os principais reatores utilizados para o hidrotreamento são:

- Reatores de Leito Fixo
- Reatores de Leito Fluidizado
- Reatores de Leito em Lama

Os reatores de leito fixo são os mais comuns no processo de hidrotreamento, são fáceis e simples de operar, por isso foi o reator utilizado na modelagem deste trabalho. O reator em Leito em Lama apesar de ser a melhor alternativa comparado ao Leito Fixo, apresenta uma distribuição do tempo de residência próxima à um CSTR, o que torna difícil a obtenção de altos graus de conversão final a não ser que a temperatura seja aumentada de forma crítica. Por fim, a operação nos reatores de leito fluidizado é diferente dos demais. Os

catalisadores novos entram no topo do reator, e os catalisadores desativados deixam o reator pelo fundo enquanto a corrente de hidrocarbonetos entram tanto em contra-corrente, quanto em co-corrente no reator. Esse sistema é mais utilizado para tratamento de frações pesadas do óleo, contendo grande quantidade de metais.

Com isso, para simulação do nosso processo decidiu-se utilizar um reator PFR (*Plug Flow Reactor*) já que se assemelha a um reator de leito fixo. A idealidade dos reatores PFR permite uma descrição matemática simples, confiável e de fácil tratamento dos dados experimentais. Suas características estão descritas na Tabela III.5.

Tabela III.5. Dados do Reator

Reator	PFR	
Diâmetro	m	2.82
Comprimento	m	7.625
Porosidade do leito	-	0,5
Queda de Pressão	psi	10

Fonte: VANRYSELBERG e FROMENT, 1996

### III.4.3. Separador Bisfásico

Os produtos advindos do reator são separados através de dois processos, o primeiro processo a alta pressão e alta temperatura é um *flash* onde a corrente produto vaporizada será a carga do segundo separador, e a corrente líquida será enviada para a torre de *stripper*.

Na Figura III.11 observamos o separador bifásico onde o seu produto vaporizado contém H<sub>2</sub> não reagido, H<sub>2</sub>S formado e hidrocarbonetos leves, enquanto o produto líquido contém hidrocarbonetos pesados.

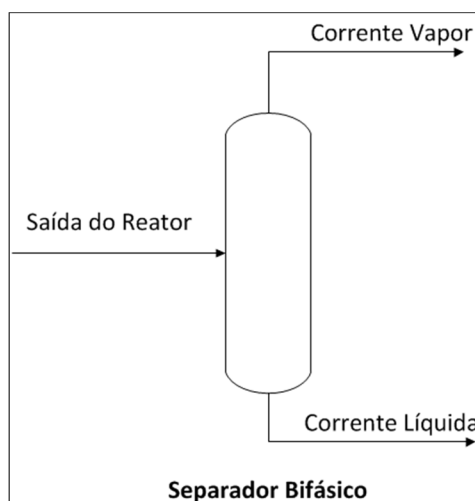


Figura III.11. Fluxograma da etapa do Separador Bifásico

#### III.4.4. Separador Trifásico

O segundo processo de separação é um separador trifásico que opera a alta pressão e baixas temperaturas, sendo a sua corrente de alimentação misturada a uma corrente de água pressurizada. O produto de fundo do separador trifásico é composto basicamente por água acidificada pelo sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) gerado pelas reações de hidrodessulfurização no reator. O produto vaporizado é composto pelo  $H_2$  não reagido e também  $H_2S$ , sendo este hidrogênio recuperado e tratado nas unidades de tratamento por aminas e reciclado ao processo. O produto leve será misturado ao produto líquido do primeiro separador (separador quente) e alimentado à coluna de *stripper* para purificação do diesel. A esquematização dessa etapa pode ser observada na *Figura III.12.*

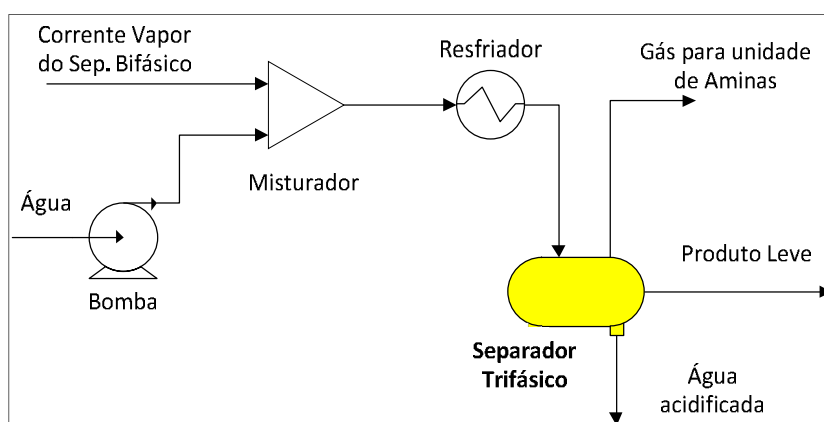


Figura III.12. Fluxograma da etapa do Separador Trifásico

### III.4.5. Coluna de Destilação

Nesta etapa, o produto leve será misturado ao produto líquido do primeiro separador (separador quente), despressurizado por uma válvula e aquecido por um aquecedor até 395°C e posteriormente alimentado à coluna de destilação para purificação do diesel. A coluna de destilação é composta por um condensador parcial operando a 140 KPa e a uma temperatura de 72,92°C e utiliza vapor de arraste para a separação. No condensador parcial são obtidos dois produtos, produto vaporizado (gás de refinaria) e produto líquido (Nafta). O fundo opera a uma pressão de 230 KPa e a temperatura de 260,5°C, onde seu produto de fundo será o Diesel hidrodessulfurizado. A esquematização dessa etapa pode ser observada na Figura III.13

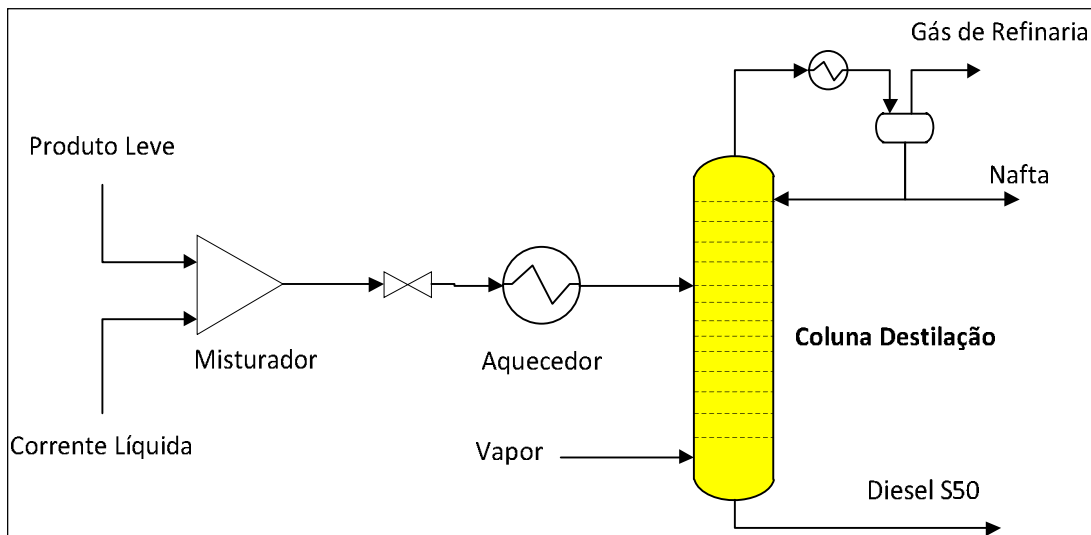


Figura III.13. Fluxograma da etapa da Coluna de Destilação

## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a operação de hidrotratamento em diferentes escalas, existem quatro variáveis principais do processo que acarretam um grande impacto na conversão das reações e concentração final de enxofre no produto também como na atividade e estabilidade do catalisador, são elas: temperatura de reação; pressão total; velocidade espacial (LHSV) e razão H<sub>2</sub>/HC (óleo).

As típicas condições de operação para o hidrotratamento das principais frações do petróleo podem ser vistas na Tabela IV.1.

Frações do Petróleo	Ponto de Corte (°C)	Velocidade Espacial (h <sup>-1</sup> )	Pressão de H <sub>2</sub> (bar)	Temperatura de Reação (°C)	H <sub>2</sub> /Óleo (m <sup>3</sup> std/m <sup>3</sup> std)	Consumo de H <sub>2</sub> (% p/p)
Naphta	70 - 180	4 - 10	5 - 10	260 - 300	100	0.05 - 0.1
Querosene	160 - 240	2 - 4	15 - 30	300 - 340	150	0.1 - 0.2
Diesel	230 - 350	1 - 3	15 - 40	320 - 350	150 - 300	0.3 - 0.5
Gasólio de Vácuo	350 - 550	1 - 2	40 - 70	360 - 380	300 - 500	0.4 - 0.7
Resíduo Atmosférico	350 <sup>+</sup>	0.3 - 0.5	100 - 130	360 - 380	1000	1.0 - 1.5
Resíduo de Vácuo	550 <sup>+</sup>	0.15 - 0.3	120 - 160	360 - 380	1000	1.5 - 2.0

Tabela IV.1. Condições operacionais típicas para hidrodessulfurização de destilados e resíduos

*Fonte: WAUQUIER, J.P. Petroleum Refining, 1995*

A partir dos dados da literatura utilizamos como parâmetros a Temperatura, Pressão total, LHSV e a Razão H<sub>2</sub>/Óleo. A Tabela IV.2 em questão apresenta a faixa na qual estes parâmetros foram variados.

Tabela IV.2. Faixa de variação dos parâmetros utilizados no trabalho

Parâmetros	Unidade	Valores
Temperatura	°C	350 - 420
Pressão	bar	50 - 100
LHSV	h <sup>-1</sup>	0,5 - 2,5
H <sub>2</sub> /Óleo	m <sup>3</sup> std/m <sup>3</sup> std	150 - 310



## **IV.1. Análise Paramétrica**

Após a finalização da implementação da unidade de hidrodessulfurização no *software* de simulação, os primeiros estudos desenvolvidos foram as análises das sensibilidades paramétricas.

Nestas análises se fixaram dois parâmetros operacionais, enquanto que outros dois foram variados para um primeiro entendimento da influência destes nos resultados finais que seriam: a conversão global da reação de hidrodessulfurização e a concentração de enxofre no produto final.

Na construção dos gráficos que virão a seguir, cada ponto gerado por simulação acarretou em um tempo computacional elevado devido à complexibilidade do modelo termodinâmico utilizado.

Além dos elevados gastos computacionais outra dificuldade encontrada foi a conversão dos resultados pelo simulador para o último estágio de separação do processo, ou seja, a coluna de destilação. Para cada novo conjunto de parâmetros, era necessário que alterássemos os dados de especificação da coluna, tais como taxa de produção de destilados, fração de componentes nos produtos de topo e de fundo, etc. Sendo assim, permitindo a redução dos graus de liberdade à zero da coluna, possibilitando que os cálculos do programa convergissem para um resultado.

### **IV.1.1. Sensibilidade em relação à Temperatura e Pressão**

Na primeira análise paramétrica foi fixado os parâmetros de LHSV em  $1 \text{ h}^{-1}$  e Razão de  $\text{H}_2/\text{Óleo}$  em  $150 \text{ m}^3 \text{ std}/\text{m}^3 \text{ std}$  (valores arbitrários dentro da faixa estipulada), variando então a Temperatura e a Pressão. Os resultados obtidos foram apresentados na Figura IV.1, onde os eixos horizontais apresentam a variação da temperatura indo de  $340 - 420^\circ\text{C}$  e a pressão de  $50 - 100 \text{ bar}$ . No eixo vertical é representada a conversão da reação de hidrodessulfurização e em cores, temos a representação do teor de enxofre no diesel obtida para cada conjunto de parâmetros.

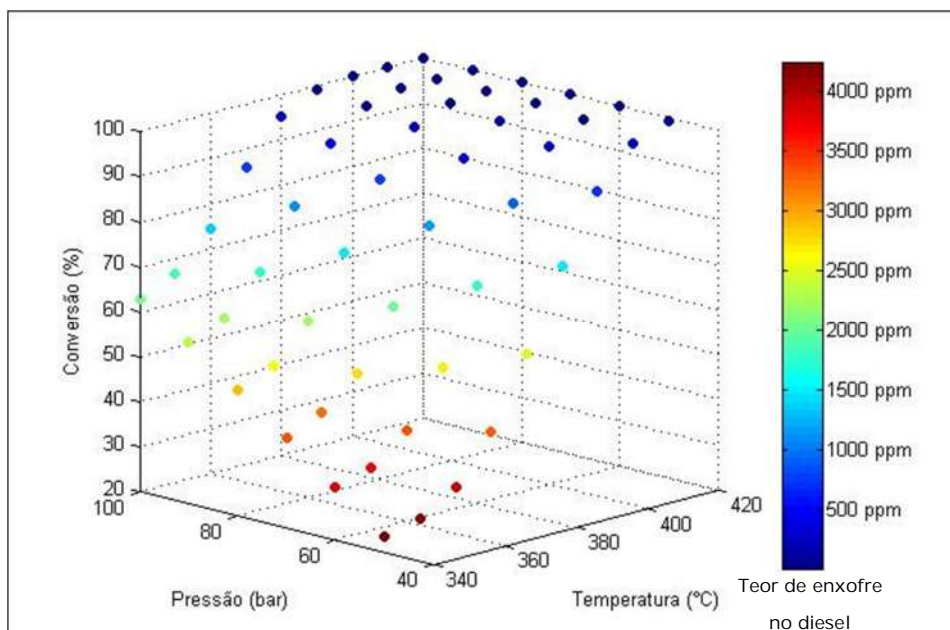


Figura IV.1. Sensibilidade em relação à Temperatura e Pressão

Tomando o primeiro ponto obtido como 340°C e 50 bar, é possível perceber na Figura IV.2 que mantendo a temperatura fixa e variando a pressão a máxima conversão obtida no processo é de 60% ao atingir a pressão de 100 bar (seta da cor vermelha). Por outro lado, mantendo a pressão constante e variando a temperatura, conseguimos atingir conversões de até 100% ao chegarmos a uma temperatura de 420°C (seta da cor preta).

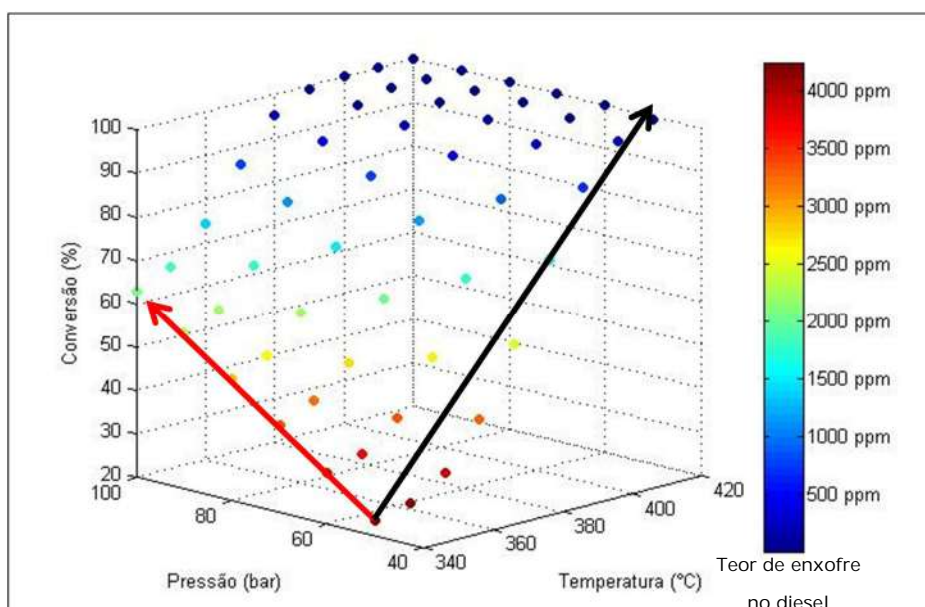


Figura IV.2. Análise dos resultados da sensibilidade em relação à Temperatura e à Pressão

Esta análise demonstra a preponderância da influência da temperatura sob a pressão quanto à conversão global da reação e na obtenção de um diesel mais limpo.

#### IV.1.2. Sensibilidade em relação à LHSV e à Razão H<sub>2</sub>/Óleo

Nesta segunda análise paramétrica foram fixados os parâmetros de Temperatura em 400°C e Pressão em 90 bar (valores arbitrários dentro da faixa estipulada), variando então a LHSV e a Razão H<sub>2</sub>/Óleo. Os resultados obtidos foram apresentados na Figura IV.3, onde os eixos horizontais apresentam a variação da temperatura indo de 340 – 420°C e a pressão de 50 – 100 bar. No eixo vertical é representada a conversão da reação de hidrodesulfurização e em cores, temos a representação do teor de enxofre no diesel obtida para cada conjunto de parâmetros.

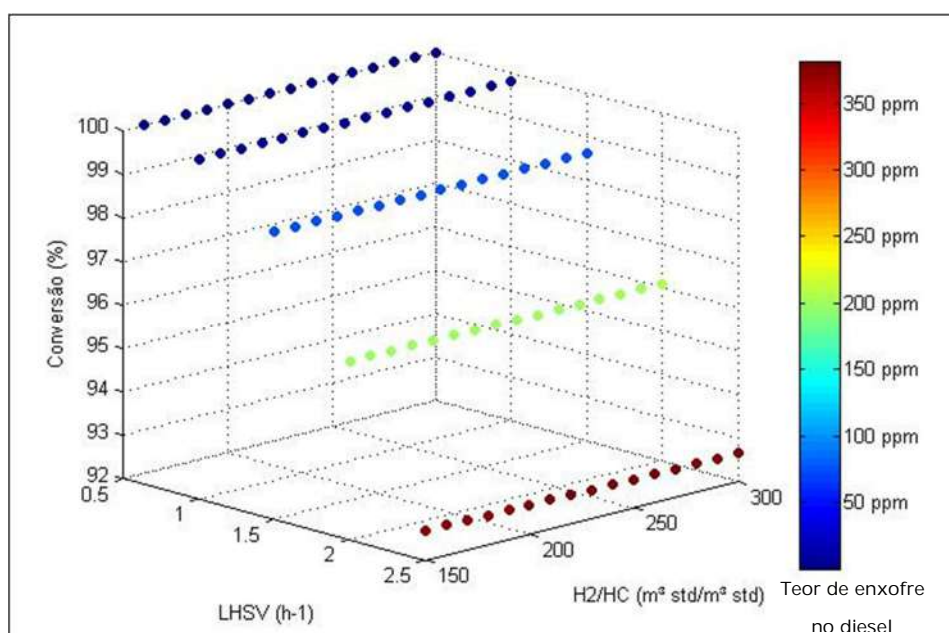


Figura IV.3. Sensibilidade em relação à LHSV e à Razão H<sub>2</sub>/Óleo

Tomando o primeiro ponto obtido como 2,5 h<sup>-1</sup> e 150 m<sup>3</sup> std/m<sup>3</sup> std, é possível perceber na Figura IV.4 que mantendo a LHSV fixa e variando a Razão H<sub>2</sub>/Óleo, é imperceptível o aumento da conversão global da reação (seta da cor vermelha). Por outro lado, mantendo a Razão H<sub>2</sub>/Óleo constante e variando a LHSV, observamos que é possível atingir conversões de até 100% ao diminuirmos o seu valor até 0,5 h<sup>-1</sup> (seta da cor preta).

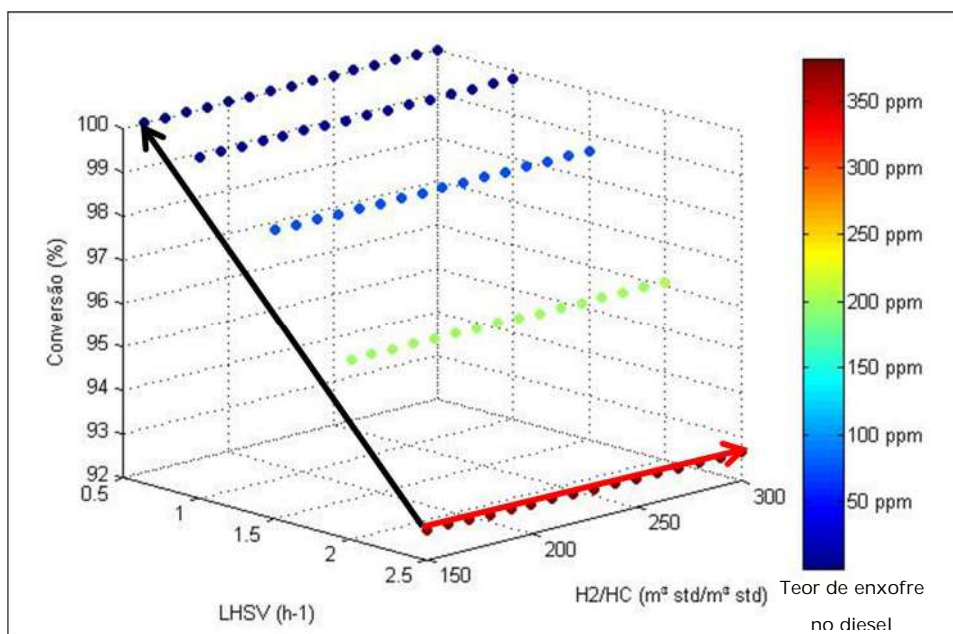


Figura IV.4. Análise dos resultados da sensibilidade em relação à LHSV e à Razão H<sub>2</sub>/Óleo

Esta análise demonstra como a Razão H<sub>2</sub>/Óleo não é representativa em relação aos resultados finais de conversão global da reação e na obtenção de um diesel mais limpo, que em contrapartida é visível durante a variação da LHSV, sendo que a variação deste parâmetro é inversamente proporcional à conversão obtida.

### IV.1.3. Sensibilidade em relação à LHSV e à Temperatura

Com base nas análises anteriores foi demonstrado que os parâmetros que mais influenciaram na taxa de conversão da reação de hidrodessulfurização foram a temperatura e a LHSV. Por esta razão um último gráfico foi construído (Figura IV.5) mantendo a pressão fixa em 70 bar e a Razão H<sub>2</sub>/Óleo em 150 m<sup>3</sup> std/ m<sup>3</sup> std, variando desta forma a temperatura pela LHSV, para um estudo mais aprofundado das suas influências em conjunto sobre os resultados do processo.

Neste caso a pressão foi fixada no valor determinado acima por ser uma pressão mediana e capaz de gerar bons resultados dependendo dos outros parâmetros. Já, a Razão H<sub>2</sub>/Óleo foi fixada em seu menor valor, pois como já visto nos gráficos anteriores, a sua influência sobre os resultados finais é irrisória.

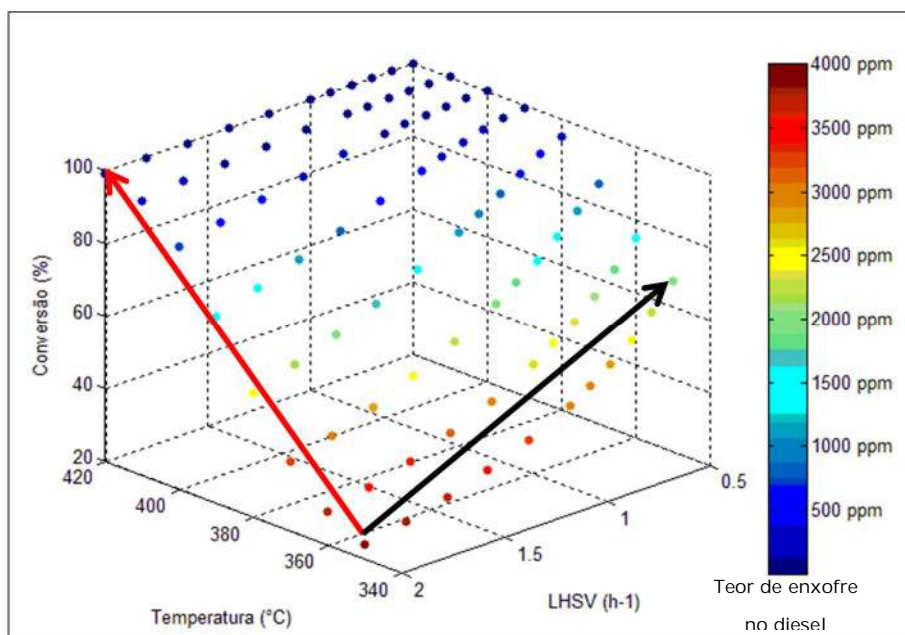


Figura IV.5. Análise dos resultados de sensibilidade em relação à Temperatura e à LHSV

Na Figura IV.5 é perceptível que a temperatura, ainda assim, tem maior influência sobre as taxas das reações ocorrentes dentro do reator de hidrodessulfurização do que a LHSV. Sendo este fato facilmente visível quando no ponto a partir do ponto de 350°C e 2 h<sup>-1</sup>, mantendo-se a temperatura fixa e diminuindo a LHSV (seta da cor preta), obtemos conversões menores do que a resultante para valores fixos de LHSV e variações de temperatura (seta da cor vermelha).

A partir do estudo do gráfico de variação de temperatura x LHSV obtemos um conjunto de pontos que resultaram em produtos finais com teor de enxofre abaixo de 50 ppm, como é mostrado na Figura IV.6.

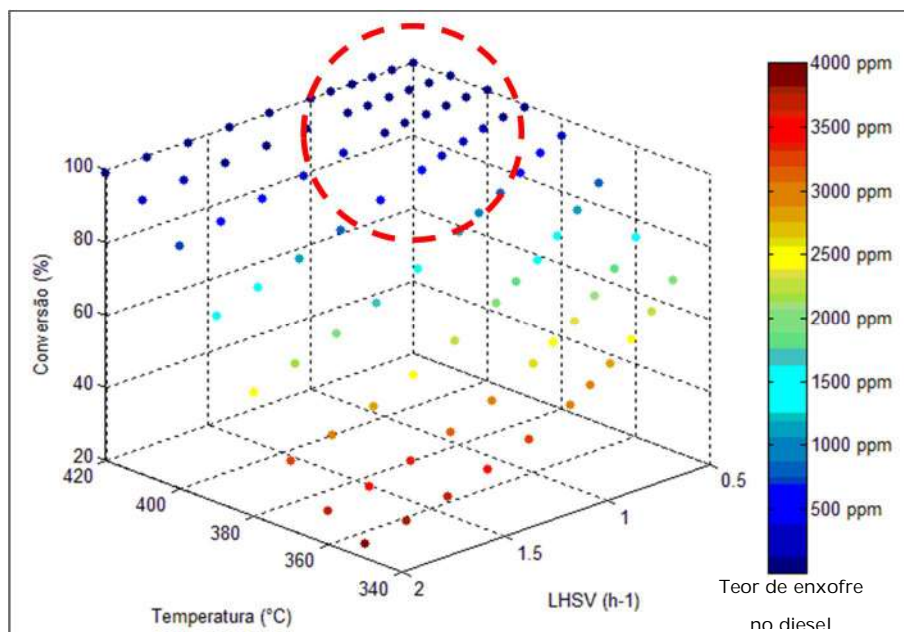


Figura IV.6. Conjunto de pontos com teor de enxofre abaixo de 50 ppm

Deste conjunto de pontos, um em específico foi escolhido para os próximos estudos das influências individuais de cada parâmetro no processo. Este ponto é mostrado na Tabela IV.3.

Tabela IV.3. Melhores condições de operação

Parâmetros	Unidade	Valores
Temperatura	°C	395
Pressão	bar	70
LHSV	h <sup>-1</sup>	0,67
H2/Óleo	m <sup>3</sup> std/m <sup>3</sup> std	150

## IV.2. Influência da Temperatura

A temperatura do reator normalmente determina os tipos de componentes presentes no petróleo que podem ser removidos, e também estabelecem a vida útil do catalisador. Aumentando a temperatura, aumenta-se a velocidade de reação e conseqüentemente a remoção das impurezas. Entretanto, existem limites para as temperaturas máximas permitidas. Dependendo da carga, o craqueamento térmico dos seus hidrocarbonetos constituintes pode se tornar mais proeminente, podendo levar a formação de quantidades consideráveis de

hidrocarbonetos de baixo peso molecular e também a uma prematura desativação do catalisador.

O craqueamento térmico também produz olefinas, que quando hidrogenadas liberam calor, aumentando as temperaturas dentro do reator, estimulando ainda mais o craqueamento. Deste modo, essas condições dentro do reator provocam temperaturas maiores do que o limite seguro para as paredes do reator.

O efeito da temperatura dentro do reator de hidrodessulfurização foi estudado para temperaturas na faixa de 350 – 420 °C e os resultados são demonstrados na Figura IV.7.

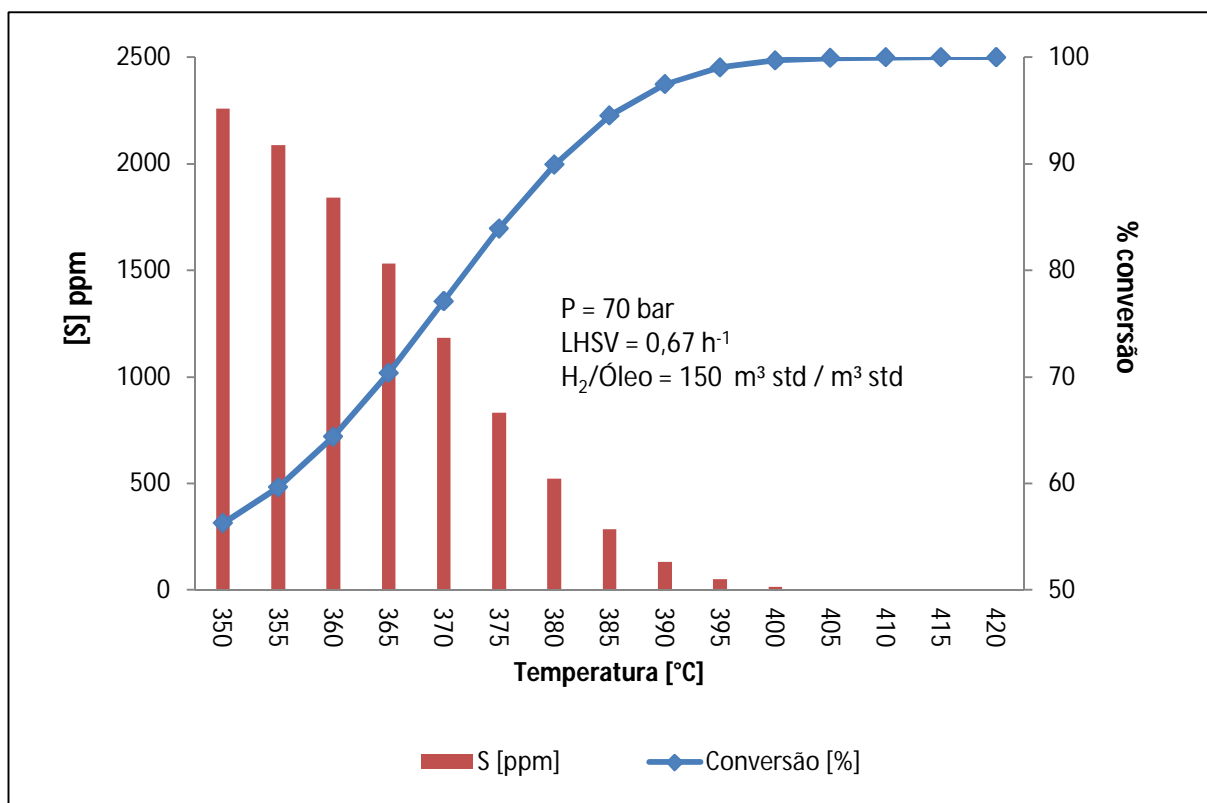


Figura IV.7. Variação da Conversão (%) e da Concentração (ppm) de Enxofre com a Temperatura (°C)

Como podemos observar na Figura IV.8, mantendo os outros parâmetros constantes, o aumento da temperatura representada no eixo horizontal faz com que haja uma queda no conteúdo de enxofre final, variando de 2200 ppm para valores de temperaturas mais baixas como 350°C, chegando até valores desejados de 50 ppm à temperaturas de 395°C.

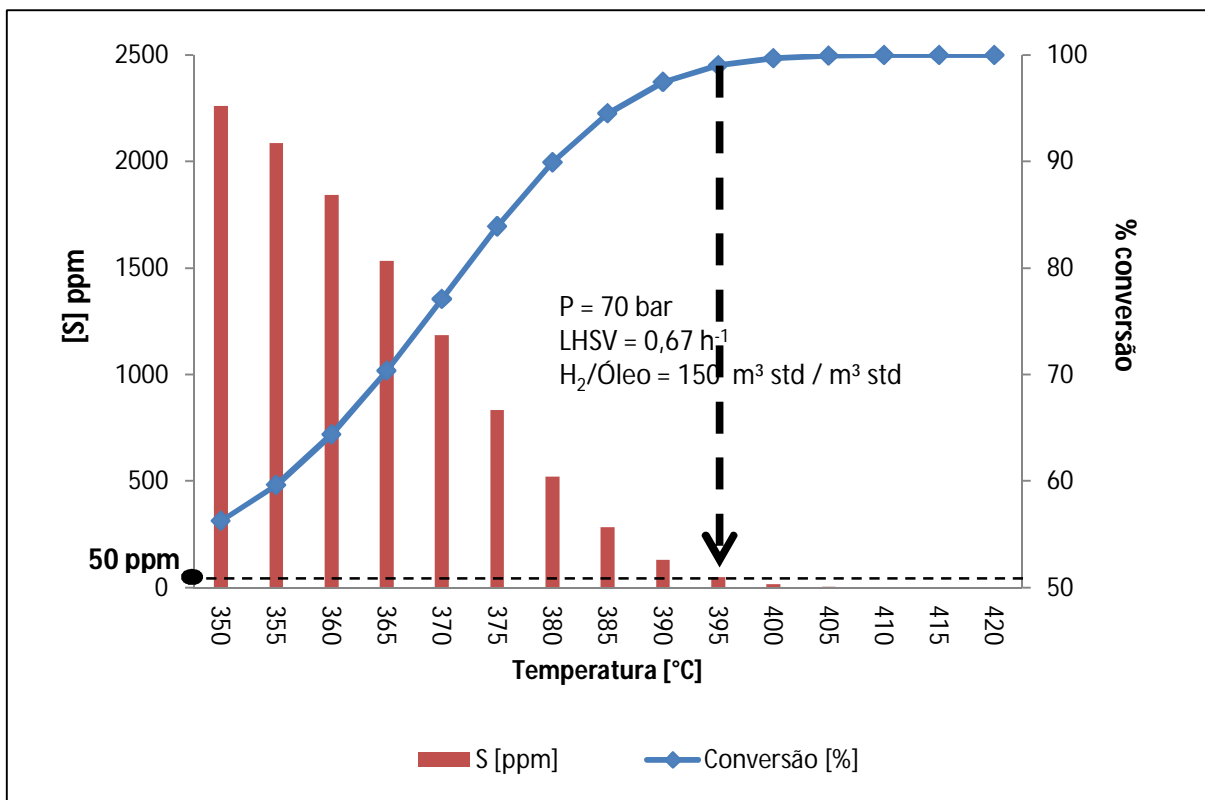


Figura IV.8. Análise da variação da Temperatura

Esse gráfico mostra também que o aumento da temperatura, aumenta a conversão final do processo, representado pelo gráfico de linha azul até um certo limite, onde a partir de 395°C (seta pontilhada preta), não há necessidade de continuar aumentando esse parâmetro, podendo causar condições extremas na reação levando até ao coqueamento do produto.

### IV.3. Influência da Pressão

O desempenho de qualquer reator de hidrotreatamento é limitado pela pressão parcial de hidrogênio na entrada do reator, sendo esta pressão diretamente proporcional com a pressão total do sistema de acordo com a Lei de Dalton. Quanto maior a pressão parcial de hidrogênio, melhor será o desempenho do reator de hidrotreatamento. O efeito do aumento da pressão total é o aumento da conversão das reações de hidrodessulfurização e o aumento da remoção de enxofre como mostrado na Figura IV.9.



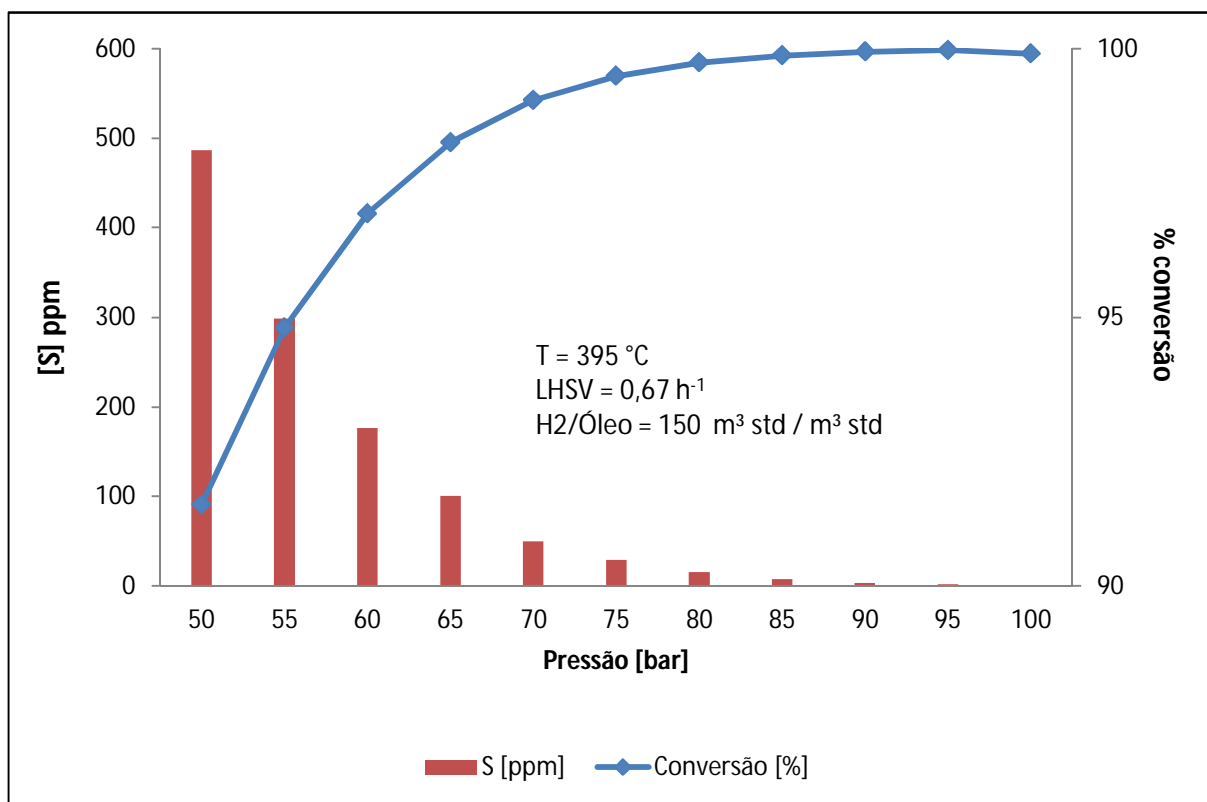


Figura IV.9. Variação da Conversão (%) e da Concentração (ppm) de Enxofre com a Pressão (bar)

Em altas pressões parciais de hidrogênio, ou seja, alta pressão total, a remoção de impurezas se torna mais fácil, entretanto os custos de operação e de construção dos reatores se tornam mais caro e o consumo de hidrogênio também aumenta, tornando-se um fator significativo no custo final do refino, não sendo assim necessário aumentar a pressão para valores acima de 70 bar, onde já obtemos um diesel com 50 ppm de enxofre, como mostrado na Figura IV.10.

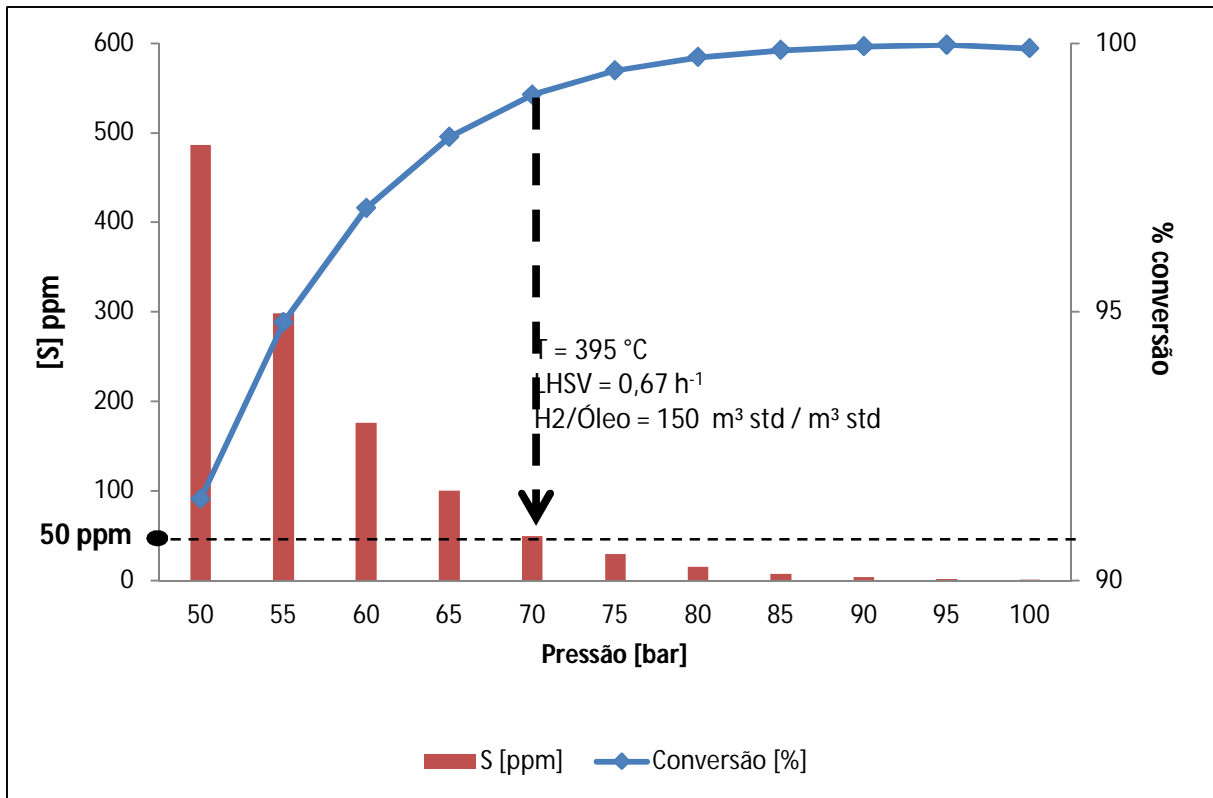


Figura IV.10. Análise da variação da Pressão

Neste gráfico, também pode ser observado, através da linha azul que a conversão final do produto já chega a valores próximos de 100% quando a pressão de 70 bar é utilizada, sendo desnecessário continuar aumentando o valor desse parâmetro, causando um custo final excessivo como explicado acima.

#### IV.4. Influência da velocidade espacial (LHSV)

A velocidade espacial é inversamente proporcional ao tempo de residência e a sua influência pode ser observada na Figura IV.11, onde no eixo vertical à esquerda temos a variação da concentração de enxofre, representada pelo gráfico de barras vermelho, e no eixo vertical direito a variação da taxa de conversão, representada pelo gráfico de linhas azul. No eixo horizontal, temos a variação da variável em questão, indo de  $0,5 - 2\text{ h}^{-1}$ .

Observou-se que com o aumento da LHSV a taxa de conversão diminui, e a concentração final de enxofre no diesel aumenta, passando de 50 ppm para valores acima de  $0,7 \text{ h}^{-1}$ . Este fato pode ser explicado pelo tempo de contato do diesel com o catalisador dentro do reator de hidrodesulfurização.

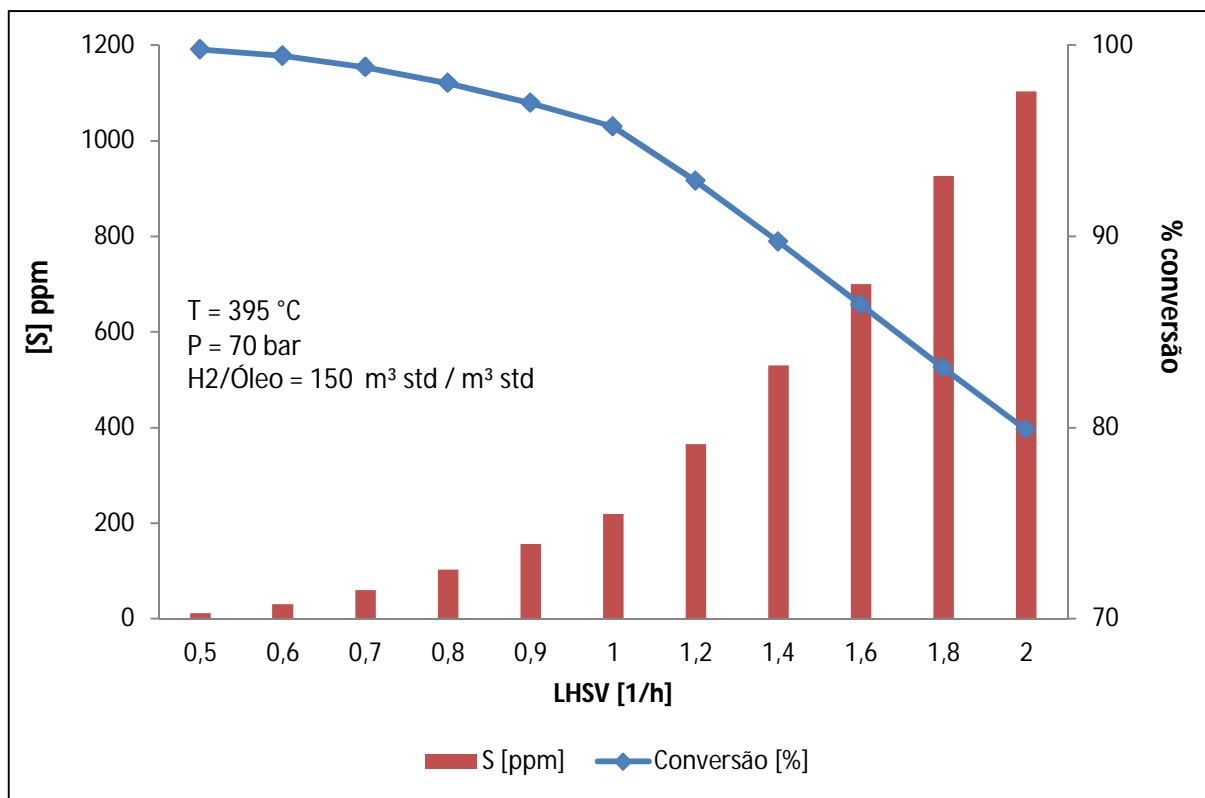


Figura IV.11. Variação da Conversão (%) e da Concentração (ppm) de Enxofre com LHSV ( $\text{h}^{-1}$ )

As operações a altos valores de velocidades espaciais requerem altas temperaturas no reator para manter a mesma remoção das impurezas, resultando assim no aumento na taxa de desativação do catalisador, que deste modo, reduz a sua vida útil. Podemos observar então na Figura IV.12 que para LHSV igual à  $2 \text{ h}^{-1}$  temos uma conversão baixa de aproximadamente 80%. Para aumentar essa conversão para valores acima de 99%, ou seja, obtendo um produto final com teor de enxofre abaixo de 50 ppm, temos que aumentar a temperatura. Neste caso, aumentaríamos  $25^\circ\text{C}$  para obter a conversão desejada.

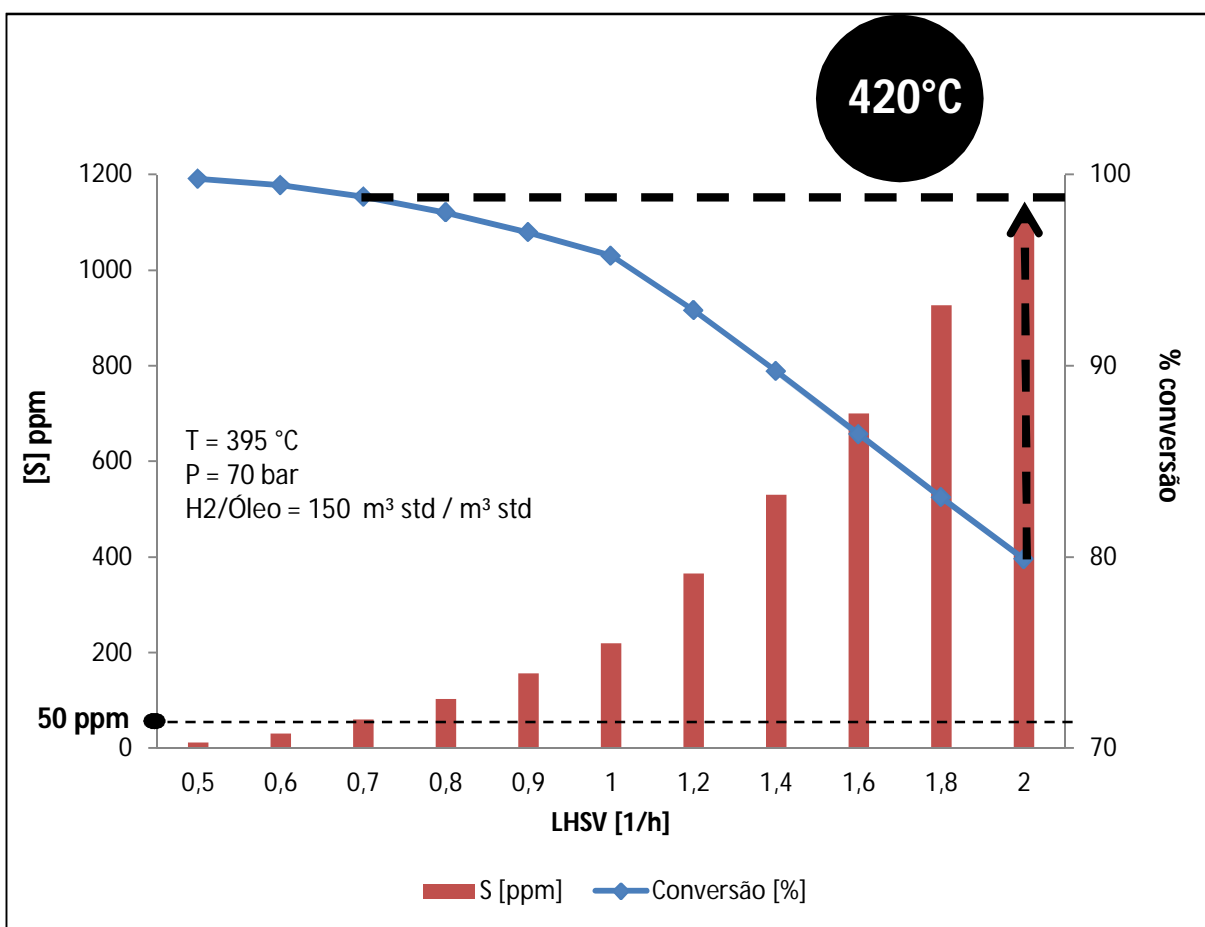


Figura IV.12. Análise da variação da LHSV

#### IV.5. Influência da Razão Hidrogênio/Óleo

O uso em grande excesso de hidrogênio, ou seja, uma elevada razão H<sub>2</sub>/Óleo garante uma boa conversão e remoção de impurezas, devido a um contato físico mais eficiente entre o hidrogênio, o hidrocarboneto e o catalisador. Isto também acarreta em uma menor deposição de carbono, que reduz a taxa de desativação do catalisador, aumentando a sua vida útil.

A deposição de carbono é, na verdade, a maior razão para se trabalhar em atmosferas com altas concentrações de hidrogênio, caso contrário, a desativação do catalisador seria mais rápida devido ao coqueamento. Entretanto não há necessidade de um aumento dessa razão

para valores acima de 150 m<sup>3</sup>std/m<sup>3</sup>std, pois como foi observado na Figura IV.13, a conversão se manteve constante, não apresentando nenhum outro benefício.

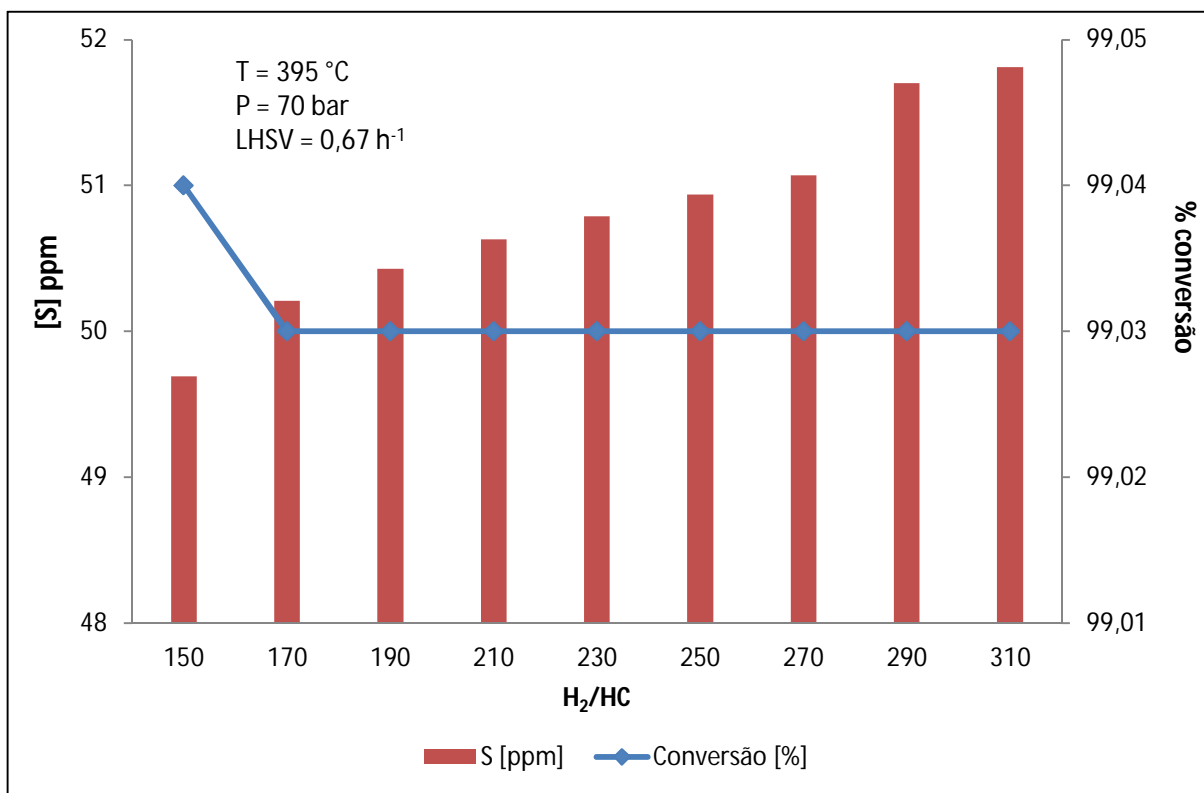


Figura IV.13. Variação da Conversão (%) e da Concentração (ppm) de Enxofre com a razão Hidrogênio-Óleo

#### IV.6. Conversão de DBT em produtos e subprodutos

Na Figura IV.14 é demonstrado a conversão do Dibenzotiofeno (DBT) em seus subprodutos Bifenil (BPH), Ciclohexil-benzeno (CHB), Bíciclohexano (BCH) e Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S), em termos de fração mássica por comprimento do reator.

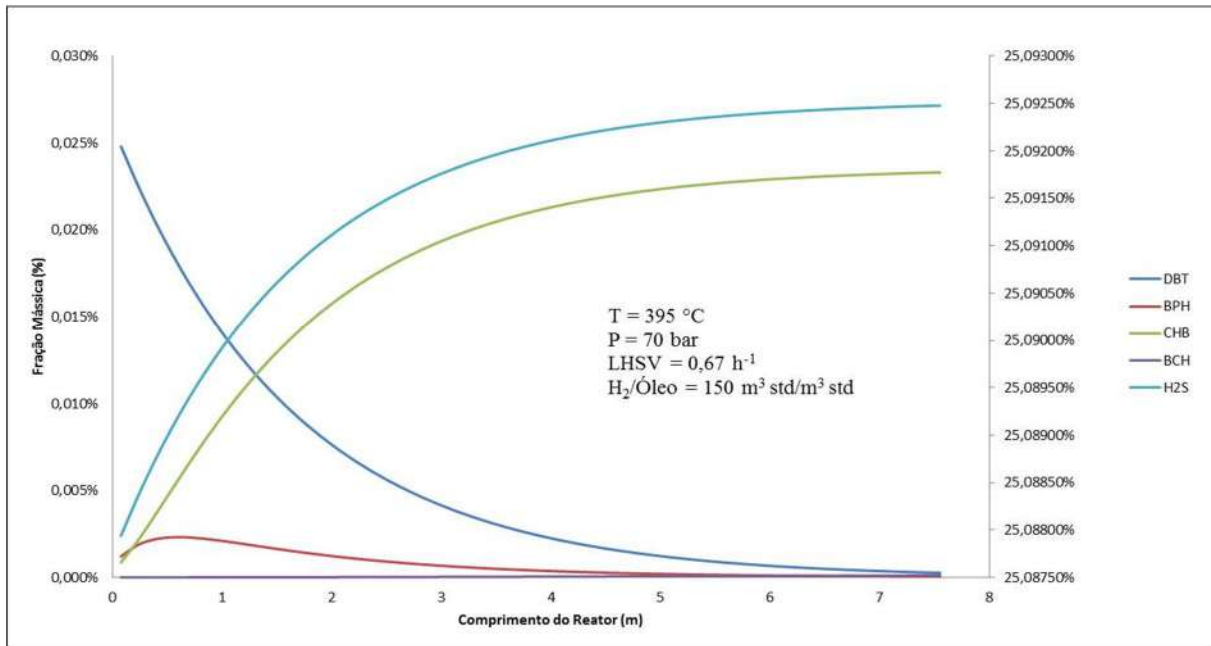


Figura IV.14. Conversão de DBT em produtos e subprodutos

Neste gráfico é visto que o produto intermediário bifenil apresenta um pico de formação bastante inferior quando comparado ao outro produto intermediário ciclohexilbenzeno. Como o ciclohexilbenzeno pode ser formado a partir da degradação do dibenzotiofeno ou pela degradação do bifenil através do sítio  $\tau$  do catalisador, percebemos que a sua importância é maior do que a do sítio  $\sigma$  do catalisador para as cinéticas das reações. Esta informação também é relevante, pois visualizamos que a reação de degradação do dibenzotiofeno ocorre principalmente através da rota indireta, composta pela hidrogenação do composto.

Ao final dos processos de separação obtém-se um diesel com as especificações de teor de enxofre abaixo de 50 ppm, ou seja, seguindo a nova orientação da Resolução ANP N° 65.

## CAPÍTULO V - CONCLUSÃO

Com o estudo de sensibilidade paramétrica desenvolvida foi possível visualizar a influência destes na conversão do dibenzotiofeno em seus produtos e na concentração de enxofre no produto final. Os parâmetros que apresentaram mais influência no processo foram a temperatura e o LHSV, sendo a temperatura diretamente proporcional à conversão e o LHSV inversamente.

Observando também a *Figura IV.14* conclui-se que a degradação do dibenzotiofeno ocorre principalmente através da rota indireta, que acontece no sítio  $\tau$  do catalisador. Esta rota é composta pela hidrogenação do dibenzotiofeno gerando o produto intermediário ciclohexilbenzeno.

A temperatura de 395°C, pressão de 70 bar, LHSV de 0,67 h<sup>-1</sup> e razão H<sub>2</sub>/Óleo de 150 m<sup>3</sup>std/m<sup>3</sup>std e utilizando catalisadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram as especificações para a obtenção de um diesel com as características desejadas. Com essas condições obtivemos uma conversão de 99,04 % e uma concentração final de enxofre no diesel de 49,72 ppm.

## CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI,S.A. Thermodynamics of hydroprocessing reactions. **Hydroprocessing of Heavy Oil and Residua**, chapter 4,Ancheyta , J. , Speight , J. G. (eds.). CRC Press, Taylor &Francis , New York, 2007

ANCHYETA, J. **Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining**. John Wiley& Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - BRASIL. Biodiesel: Novas Perspectivas de Sustentabilidade, Agência Nacional do Petróleo, **Conjuntura e Informação**, n. 19, agosto a outubro, 2002.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – BRASIL. **Definição da forma correta de identificar, para o consumidor, os combustíveis comuns e aditivados**. Resolução ANP Nº 42, DE 26.10.2010 – DOU 27.10.2010.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – BRASIL. **Regulamenta as especificações dos óleos diesel de uso rodoviário**- Regulamento Técnico ANP nº 08/2011 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Resolução ANP Nº 65, DE 9.12.2011 – DOU 12.12.2011.

BEYCHOK, M. **Hydrodesulfurization**, Chemical Engineering, 2011. Disponível em: <<http://www.eoearth.org/article/Hydrodesulfurization?topic=74180>>  
Acesso em: 18 mai. 2012.

CHEMICAL ENGINEERING. **API Petroleum Refining**. 7 edição, USA, 1997.

COWDHURY, R. ; PEDERNERA, E.; REIMERT, R. **Trickle - bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel** . *AICHE J.* 48 (1): 126 – 135, 2002



CNT, SEST/SENAT. **A fase P7 do Proconve e o impacto no setor de transporte.** – 2.ed. – Brasília, 2012.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Dispõe sobre a nova fase de exigência do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores– PROCONVE para veículos pesados novos (Fase P-7) e dá outras providências,** Brasil, Resolução N° 403, DE 11 DE NOVEMBRO DE 2008.

COTTA, R. M.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. **A cape of HDT industrial reactor for middle distillates.** Computer Chemical Engineering.24 (2 – 7): 1731 – 1735, 2000

DIAZ, R. R.; MANN, R. S.; SAMBI, I. S. **Hydro treatment of Athabasca Bitumen Derived Gas Oil over Ni-Mo and Co-Mo Catalysts.** Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1354-1358, 1993

ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY, Disponível em:  
<<http://www.epa.gov>> Acesso em: 15 jun. 2012.

FROMENT, G. F. **Modeling in the Development of Hydrotreatment Processes.** International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions, ISAHOF, Oaxaca, Mexico, 2004.

SCHUIT, G. C. A. **Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization.** University of Delowore, Newark, Delowore, 1971.

GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. **Reviews: reactivities, reaction networks, and kinetics in high - pressure catalytic hydroprocessing** .Ind. Eng. Chem. Res. 30 : 2021 – 2058, 1991

HSU, C. S.; ROBINSON, P. R. (2006). **Practical Advances in Petroleum Processing,** Volume 1, Editora Springer, 2006

KUMAR, V. R.; BALARAMAN, K. S.; RAO, V. S. R.; ANANTH, M. S. **Performance Study of Certain Commercial Catalysts in Hydrodesulphurization of Diesel Oils.** Petrol. Sci. and Tech., 19, 1029-1038, 2001.

MORO, L.F.L. **Técnicas de Otimização Mista Inteira para o Planejamento e Programação de Produção em Refinarias de Petróleo.** Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

PAVEL, A. D. **Dessulfurização de frações derivadas do petróleo por processo de adsorção,** Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, Agosto de 2003.

PETROBRAS. **Balanco Social e Ambiental,** 2010. Disponível em:  
<<http://www.petrobras.com.br>> Acesso em: 25 março. 2012.

SILVA, R.M.C.F. **Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocrackeamento de Frações de Petróleo,** Tese de Doutorado, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

SZKLO, A. S. **Fundamentos do refino do petróleo.** 1ª Ed. Rio de Janeiro- Interciência, 2005.

SZKLO, A. ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino de Petróleo.** 2ª Ed. Rio de Janeiro- Interciência, 2008.

TOPSOE, H.; CLAUSEN, B.S.; MASSOTH, F.E. **Hydrotreating Catalysis., Science and Technology,** v. 11, Anderson, J.R., Boudart, M. (eds.), Springer-Verlag-Berlin-Heidelberg, New York, 1996.

UNISIM DESIGN. **Simulation Basis Reference Guide,** Honeywell.

VAN PARYS, I. A.; FROMENT, G. F. **Kinetics of Hydrodesulfurization on a CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. 1. Kinetics of the Hydrogenolysis of Thiophene.** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. 25, 431, 1986.

VANRYSELBERGHE, V.; FROMENT, G. F. **Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Reaction Network and Kinetics.** Ind. Eng. Chem. Res. 35, 3311, 1996.

WAUQUIER, J.P. **Petroleum Refining Crude Oil Petroleum Products Process Flowsheets.** Paris- Editions Technip, 1995.

## CAPÍTULO VII - ANEXO

### VII.1. Características da carga – Óleo hipotético “*Tiñasuapu*”

#### Crude Oil Characteristics

GRAVITY	API	28.3
SPECIFIC GRAVITY AT 15/4°C	Kg/L	0.8843
VISCOSITY		
At 20.0°C (68°F)	cSt	28.69
At 50.0°C (122°F)	cSt	9.950
SULPHUR	%w/w	0.58
POUR POINT	°C	-26
ASH	%w/w	(*)
WATER AND SEDIMENTS	%vol.	< 1.0
SALT CONTENT	% m/m	< 0.064 <sup>(1)</sup>
TOTAL ACID NUMBER	mg KOH/g	0.09
WAX CONTENT	%w/w	2.29
ASPHALTENES	%w/w	1.6
VANADIUM	ppm	16
NICKEL	ppm	9
NITROGEN	%w/w	0.30

Obs.: <sup>(1)</sup> equivalent to < 570 mg NaCl/L.

#### Light hydrocarbons Analysis

Methane	%vol.	0.01
Ethane	%vol.	0.19
Propane	%vol.	1.00
iso-Butane	%vol.	0.36
n-Butane	%vol.	0.65
iso-Pentane	%vol.	0.07
n-Pentane	%vol.	0.04
Total C1 to C5	%vol.	2.32

#### Yields

DISTILLATE BETWEEN C5 AT 150°C	%vol.	12.3
DISTILLATE BETWEEN 150 AT 240°C	%vol.	15.7
DISTILLATE BETWEEN 240 AT 400°C	%vol.	26.4
VACUUM GASOIL 400-550°C	%vol.	23.3
RESIDUE ABOVE 550°C	%vol.	20.0

## Distillates Data

TBP CUT POINT	°C	C5-150	150-240	240-400	400-550
YIELD ON CRUDE	% w/w	10.1	14.3	26.3	24.9
YIELD ON CRUDE	% vol.	12.3	15.7	26.4	23.3
GRAVITY	API	64.2	44.4	30.0	19.2
GRAVITY AT 15°C	Kg/L	0.7220	0.8035	0.8748	0.9376
SULPHUR	% w/w	0.005	0.10	0.46	0.66
MERCAPTAN SULPHUR	mg/kg	-	5	-	-
VISCOSITY					
AT 37.8°C (100°F)	cSt	-	1.214	6.432	-
AT 50.0°C (122°F)	cSt	-	1.037	4.675	-
AT 60.0°C (140°F)	cSt	-	-	-	75.67
AT 98.9°C (210°F)	cSt	-	-	-	15.98
CLOUD POINT	°C	-	-	5	-
POUR POINT	°C	-	-	3	39
TOTAL ACID NUMBER	mgKOH/g	0.06	0.11	0.12	0.08
SMOKE POINT	mm	-	22.6	-	-
FREEZING POINT	°C	-	-48.5	-	-
ANILINE POINT	°C	50.50	57.45	67.25	81.65
CETANE INDEX	-	-	-	45.0	-
RAMSBOTTOM CARBON RESIDUE	% w/w	-	-	-	< 0.50
PARAFFINS	% vol.	60.45	-	-	-
NAPHTHENES	% vol.	34.09	-	-	-
AROMATICS	% vol.	5.46	-	-	-
NICKEL	ppm	-	-	-	0.3
VANADIUM	ppm	-	-	-	< 1
NITROGEN	ppm	0.1	3.2	870	3300

## Distillates Data From Range 240-400°C

TBP CUT POINT	°C	240-300	300-350	350-400
YIELD ON CRUDE	% w/w	10.2	8.1	8.0
YIELD ON CRUDE	% vol.	10.4	8.2	7.8
GRAVITY	API	35.0	29.9	23.9
GRAVITY AT 15°C	Kg/L	0.8484	0.8757	0.9093
SULPHUR	% w/w	0.32	0.51	0.60
VISCOSITY				
AT 37.8°C (100°F)	cSt	3.028	6.858	25.51
AT 50.0°C (122°F)	cSt	2.381	4.977	15.60
CLOUD POINT	°C	-16	-1	19
POUR POINT	°C	-18	-3	18
TOTAL ACID NUMBER	mgKOH/g	0.09	0.16	0.10
ANILINE POINT	°C	62.95	68.35	71.70
CETANE INDEX	-	47.6	47.1	39.3
NITROGEN	ppm	105	640	2060

## Residues Data

TBP CUT POINT	°C	400+	450+	500+	550+
YIELD FROM CRUDE	% w/w	48.0	39.9	31.7	23.1
YIELD FROM CRUDE	% vol.	43.3	35.7	27.9	20.0
GRAVITY	API	13.5	12.0	10.1	7.4
GRAVITY AT 15°C	Kg/L	0.9746	0.9851	0.9983	1.0177
SULPHUR	% w/w	0.76	0.79	0.83	0.87
VISCOSITY					
AT 82.2°C (180°F)	CSt	271.1	690.8	-	-
AT 100.0°C (212°F)	CSt	109.8	241.5	782.1	5963
AT 135.0°C (275°F)		-	-	127.9	556.2
MICRO CARBON RESIDUE	% w/w	10.8	13.0	16.4	22.5
ASPHALTHENES	% w/w	5.3	6.3	8.0	10.9
VANADIUM	ppm	34	41	51	70
NICKEL	ppm	19	23	29	39
NITROGEN	% w/w	0.61	0.69	0.79	0.91

## True Boiling Point Data to 550°C

CUT POINT	°C	At C5	50	60	70	80	90	100	110	120
CUMULATIVE YIELD	% vol.	2.32	2.8	3.4	4.2	5.2	6.4	7.6	8.9	10.2
	% w/w	1.39	1.7	2.2	2.8	3.6	4.5	5.5	6.6	7.7
CUT POINT	°C	130	140	150	160	170	180	190	200	210
CUMULATIVE YIELD	% vol.	11.6	13.1	14.6	16.2	17.9	19.5	21.3	23.1	24.8
	% w/w	8.9	10.2	11.5	12.9	14.3	15.8	17.4	19.0	20.7
CUT POINT	°C	220	230	240	250	260	270	280	290	300
CUMULATIVE YIELD	% vol.	26.7	28.5	30.3	32.1	33.8	35.6	37.3	39.0	40.7
	% w/w	22.4	24.1	25.8	27.5	29.2	30.9	32.6	34.2	35.9
CUT POINT	°C	310	320	330	340	350	360	370	380	390
CUMULATIVE YIELD	% vol.	42.4	44.1	45.7	47.3	48.9	50.5	52.0	53.6	55.1
	% w/w	37.5	39.1	40.7	42.4	44.0	45.6	47.2	48.8	50.4
CUT POINT	°C	400	410	420	430	440	450	460	470	480
CUMULATIVE YIELD	% vol.	56.7	58.2	59.7	61.3	62.8	64.3	65.8	67.4	68.9
	% w/w	52.0	53.6	55.2	56.8	58.5	60.1	61.7	63.3	64.9
CUT POINT	°C	490	500	510	520	530	540	550	-	-
CUMULATIVE YIELD	% vol.	70.5	72.1	73.7	75.3	77.0	78.5	80.0	-	-
	% w/w	66.6	68.3	70.1	71.8	73.6	75.3	76.9	-	-

Reference: Sample crude oil of September 2003  
Report date: Aug-21-2008