



XXI Congresso Brasileiro  
de Engenharia Química

Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o  
Ensino de Engenharia Química  
Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro

## Modelagem, simulação e estimação dos parâmetros cinéticos de um processo de hidrotratamento em uma planta piloto

L. R. NOVAES<sup>1</sup>, V. M. M. SALIM<sup>1</sup> e A. R. SECCHI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química  
E-mail para contato: leandro\_novaesbr@hotmail.com

**RESUMO** – *O aumento da demanda energética aliado à forte preocupação com as questões ambientais e legislações mais rigorosas em relação a emissões de óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) pressionam as refinarias de petróleo em relação à especificação dos combustíveis. O hidrotratamento (HDT) de diversas correntes do petróleo para a remoção de contaminantes, como organossulfurados e nitrogenados, é um dos mais importantes processos catalíticos na indústria de refino do petróleo. O objetivo deste trabalho foi a modelagem, simulação e estimação dos parâmetros cinéticos no processo de HDT em uma planta piloto. Utilizou-se a técnica de planejamento de experimentos para relacionar as variáveis operacionais relevantes no processo de HDT, tais como a temperatura e vazão de carga, com os parâmetros cinéticos do modelo matemático proposto. Os resultados da estimação de parâmetros mostraram que o modelo proposto foi capaz de reproduzir as diversas condições de operação da planta piloto.*

### 1. INTRODUÇÃO

Desenvolvido para a remoção de impurezas de qualquer fração do petróleo, o hidroprocessamento catalítico, ou hidrotratamento (HDT), tornou-se um dos processos fundamentais da indústria de refino de petróleo do ponto de vista técnico, econômico e ambiental. Assim, os processos de HDT têm a capacidade de aumentar o rendimento dos destilados e reduzir o nível de impurezas, como o enxofre, nitrogênio, metais e asfaltenos (Ancheyta *et al.*, 2002). O sistema catalítico é geralmente composto por catalisadores específicos para os processos em questão, como a hidrodessulfurização (HDS), hidredesnitrogenação (HDN), hidrogenação de aromáticos (HDA) e hidredesmetalização (HDM).

Korsten e Hoffman (1996) apresentaram uma modelagem matemática de um processo de HDS para gasóleo de vácuo em reatores de leito fixo. Os balanços de massa foram baseados na teoria de dois filmes para contabilizar efeitos de transporte entre as fases, além de conter correlações para estimar os coeficientes de transferência de massa, solubilidade dos gases e propriedades do óleo. Os resultados obtidos com as considerações impostas tiveram um bom ajuste aos dados experimentais de uma unidade piloto. O trabalho proposto por Mederos *et al.* (2012) incluíram as reações de hidredesaromatização e a modelagem dinâmica em uma unidade piloto. Os autores

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro  
de Engenharia Química

Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o  
Ensino de Engenharia Química  
Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro

concluíram que maiores pressões parciais de  $H_2$  favoreceram a conversão de enxofre, porque a solubilidade do hidrogênio na fase líquida aumentou, atingindo mais facilmente à superfície catalítica. Jarullah *et al.* (2010) utilizaram a técnica de planejamento de experimentos para a estimação dos parâmetros cinéticos em um processo de HDS. Através da variação de pressão, temperatura e velocidade espacial horária líquida ( $LHSV$ ), foi possível estimar a ordem de reação, energia de ativação e fator pré-exponencial. Usando técnicas de regressão não linear, o desvio entre os dados experimentais e os teóricos para os parâmetros estimados foi pequeno.

Um dos grandes desafios na modelagem e simulação dos processos de HDT é a estimação dos parâmetros cinéticos de forma acurada. O modelo cinético proposto deve permitir a predição das concentrações dos compostos no produto em diferentes condições de processo. Isto não é uma tarefa simples, visto que existem diversos compostos presentes na carga que reagem simultaneamente no leito. Uma das alternativas é trabalhar com os compostos agrupados de acordo com o heteroátomo presente na estrutura, como é o caso do enxofre e do nitrogênio. Deste modo, este trabalho tem por objetivo principal utilizar a técnica de planejamento de experimentos para relacionar variáveis operacionais com os parâmetros cinéticos do modelo. Para tal estudo, utilizou-se uma planta piloto de hidrotreamento em condições operacionais considerando as reações de HDS e HDN. Para estimação de parâmetros foi utilizado o algoritmo COMPLEX do EMSO, que é um método direto de busca chamado de poliedros flexíveis (Nelder e Mead, 1965).

## 2. EXPERIMENTAL

Os experimentos descritos neste trabalho foram realizados em uma unidade piloto de leito fixo, conforme mostrado na Figura 1, destinada ao estudo do hidrotreamento de correntes leves, como nafta e querosene, e destilados médios, como o diesel. O reator, com 0,531m de diâmetro e 27cm de comprimento, foi operado de modo isotérmico com um controle de temperatura com três zonas de aquecimento através de uma fornalha elétrica. A carga e o hidrogênio foram injetados no reator em sentido ascendente. Na saída do reator a mistura foi encaminhada para um vaso de separação gás/líquido de alta pressão. O produto líquido foi recuperado no fundo do vaso e enviado para um separador de baixa pressão, onde foi borbulhado  $N_2$  para remoção de possíveis contaminantes dissolvidos, como  $H_2S$  e  $NH_3$  residuais.

Os testes catalíticos foram realizados usando 7,5g de um catalisador comercial de HDT,  $NiMo/Al_2O_3$ , com a seguinte composição:  $MoO_3$ ,  $NiO$ ,  $P_2O_5$  e  $SiO_2$ . Os produtos hidrotreadados foram caracterizados em termos de teor de enxofre (ASTM D-5334) e teor de nitrogênio (ASTM D-4629). A carga utilizada foi um destilado médio, o diesel, obtido a partir da destilação atmosférica do óleo cru. As propriedades da carga encontram-se na Tabela 1.

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



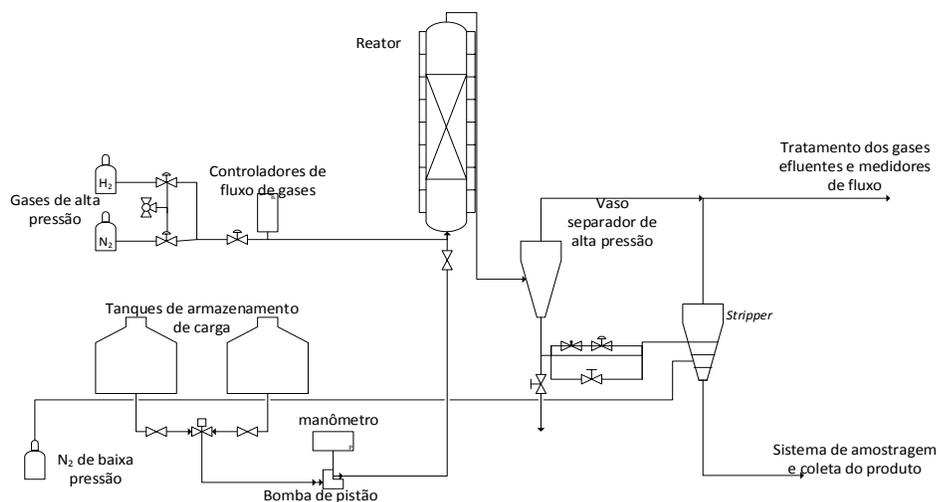


Figura 1 - Esquema típico da unidade utilizada nos experimentos.

Tabela 1 - Propriedades do óleo

Carga	$d_{20/4}^{\circ\text{C}} (\text{g}/\text{cm}^3) = 0,8901$ ; $^{\circ}\text{API} = 26,6$ . Teor de S (mg/kg) = 4053; teor de N (mg/kg) = 1214.
Percentual de compostos aromáticos (% m/m)	Saturados = 64,2; monoaromáticos = 14,2; diaromáticos = 16,4; triaromáticos = 4,4; poliaromáticos = 0,9.

## 2.1. Testes catalíticos

Cada teste catalítico realizado foi dividido em duas etapas: (i) ativação e estabilização do catalisador; (ii) caracterização do produto hidrotratado. A etapa de ativação do catalisador foi realizada através da sulfetação da fase óxido catalítica. Esta etapa ocorreu em fase líquida, usando um destilado hidrotratado junto com um agente sulfetante ( $\text{CS}_2$ ). Em seguida realizou-se a estabilização do catalisador, que tem o objetivo de minimizar a perda de atividade catalítica pela rápida deposição de coque nos sítios ativos. Para minimizar esta desativação inicial, utilizou-se nesta etapa uma carga mais leve, com uma menor fração de compostos aromáticos, organossulfurados e nitrogenados. As caracterizações do produto foram realizadas após 56 horas de teste. Este tempo foi necessário tanto para estabilizar o sistema como trabalhar em regime estacionário. As condições experimentais utilizadas encontram-se na Tabela 2, ressaltando-se que são condições mais brandas com o objetivo de evitar perdas significativas de atividade devido à desativação catalítica.

Tabela 2 - Condições operacionais

Pressão (bar)	Temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ )	LHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	Vazão de $\text{H}_2$ (NL)
90	330	0,5	1,0
	350	1,0	10,5
	370	1,5	20,0

## 2.2. Planejamento de experimentos

Como foi mencionado, utilizou-se a técnica de planejamento de experimentos para relacionar as variáveis operacionais com o modelo cinético proposto. As variáveis que foram escolhidas têm influência nas cinéticas das reações de HDT. Assim, foi possível, através dos resultados obtidos, avaliar a atuação das variáveis operacionais nos parâmetros estimados, que são: os fatores pré-exponenciais e as energias de ativação para as reações de HDS e HDN, seguindo a lei de Arrhenius.

O planejamento experimental teve três variáveis, em dois níveis, acrescido de três réplicas na condição central para uma avaliação inicial dos erros experimentais, dando um total de 11 testes, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 3 - Planejamento de experimentos

Níveis	-1	1	0
Temperatura (°C)	330	370	350
LHSV (h <sup>-1</sup> )	0,5	1,5	1,0
Vazão de H <sub>2</sub>	1,0	20,0	10,5

## 3. MODELO MATEMÁTICO

A modelagem fenomenológica do processo de HDT é complexa e, por este motivo, muitos trabalhos optam por simplificar o modelo. Pode-se citar escoamento ideal, ausência do efeito de desativação e agrupamento do modelo cinético, como os principais exemplos.

As hipóteses fundamentais consideradas na formulação do modelo foram: i) escoamento pistonado com dispersão axial, estacionário; ii) o reator opera isotermicamente e isobaricamente; iii) tanto a vaporização da carga como a condensação de vapores no leito catalítico foi desconsiderada; iv) as reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador; v) as partículas de catalisador estão completamente recobertas pela fase líquida. Todas as unidades das variáveis estão no sistema internacional.

### 3.1. Balanço de massa na fase gasosa

O balanço de massa dos componentes gasosos (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>) é descrito pela Equação 1, na qual a coordenada axial tem como origem a base do leito catalítico.

$$u^G \left( \frac{dp_i^G}{dz} \right) = \text{Dif}_i^L \left( \frac{d^2 p_i^G}{dz^2} \right) - K_i^L a^L R T \left( \frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) \quad (1)$$

Observa-se que o primeiro termo refere-se ao fluxo advectivo, o segundo ao termo de dispersão axial no leito e o terceiro à transferência de massa da fase gás para a fase líquida.

### 3.2. Balanço de massa na fase líquida

Os balanços de massa na fase líquida incluem os gases dissolvidos ( $H_2$ ,  $H_2S$  e  $NH_3$ ), os compostos sulfurados e os compostos nitrogenados na carga (S e N respectivamente). Os componentes gasosos dissolvidos na fase líquida são transportados para a superfície do catalisador e a transferência de massa é descrita pelo último termo da Equação 2.

$$u^L \left( \frac{dC_i^L}{dz} \right) = \text{Dif}_i^L \left( \frac{d^2 C_i^L}{dz^2} \right) + K_i^L a^L \left( \frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) - k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) \quad (2)$$

Por outro lado, o balanço de massa para os compostos não voláteis (S e N) é descrito pela Equação 3.

$$u^L \left( \frac{dC_j^L}{dz} \right) = \text{Dif}_j^L \left( \frac{d^2 C_j^L}{dz^2} \right) - k_j^S a^S (C_j^L - C_j^S) \quad (3)$$

### 3.3. Balanço de massa na fase sólida

Os componentes são transportados entre a fase líquida e a superfície do catalisador, sendo consumidos ou produzidos através das reações químicas. Para todos os componentes (gasosos e não voláteis), a Equação 4 descreve o consumo e a produção de cada um, em que  $i=H_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ , S, N e  $j=HDS$  e  $HDN$ .

$$k_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) = \pm \xi \rho_B \eta \sum_{j=1}^{N_{\text{reações}}} r_j (C_i^S, T) \quad (4)$$

### 3.4. Condições de contorno

Para a resolução das equações diferenciais, é necessário definir as condições de contorno para as fases gasosa, líquida e sólida, conforme mostrado nas Equações de 5 até 12:

\*em  $z=0$ :

$$u^G p_{H_2}(0) - \text{Dif}_{H_2}^L \left. \frac{dp_{H_2}}{dz} \right|_{z=0} = u^G P_{\text{alim}} \quad (5)$$

$$p_i = 0; \text{ em que } i = H_2S \text{ e } NH_3 \quad (6)$$

$$C_i = 0; \text{ em que } i = H_2S \text{ e } NH_3 \quad (7)$$

$$u^L C_{H_2}(0) - \text{Dif}_{H_2}^L \left. \frac{dC_{H_2}}{dz} \right|_{z=0} = u^L C_{H_2} \text{ alim} \quad (8)$$

$$u^L C_S(0) - \text{Dif}_S^L \left. \frac{dC_S}{dz} \right|_{z=0} = u^L C_S \text{ alim} \quad (9)$$

$$u^L C_N(0) - \text{Dif}_N^L \left. \frac{dC_N}{dz} \right|_{z=0} = u^L C_N \text{ alim} \quad (10)$$

\*em  $z=L$ :

$$\left. \frac{dp_i}{dz} \right|_{z=L} = 0 ; \text{ em que } i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S e NH}_3 \quad (11)$$

$$\left. \frac{dC_i}{dz} \right|_{z=L} = 0 ; \text{ em que } i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S, NH}_3, \text{S e N} \quad (12)$$

### 3.5. Cinética de reação

A abordagem utilizada neste trabalho foi agrupar os compostos de acordo com sua espécie. Dividiu-se em dois grupos: os compostos que contêm os átomos de enxofre (sulfurados) e os compostos que contêm os átomos de nitrogênio (nitrogenados). Para a cinética de reação de HDS adotou-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood, que é a mais utilizada nos trabalhos encontrados e citados na introdução, Equação 13. Já para a reação de HDN, utilizou-se o modelo de lei da potência (*power law*), Equação 14. Ressalta-se que as ordens de reação adotadas foram obtidas na literatura (Jarullah *et al.*, 2010; Mederos *et al.*, 2012; Chacón *et al.*, 2012).

$$r_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS}} \frac{(C_{\text{S}}^{\text{S}})^1 (C_{\text{H}_2}^{\text{S}})^{0,45}}{(1 + K_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{S}})^2} \quad (13)$$

$$r_{\text{HDN}} = k_{\text{HDN}} C_{\text{N}}^{\text{S}} \quad (14)$$

### 3.6. Propriedades físicas e parâmetros do modelo

Para a determinação dos parâmetros físico-químicos, como a solubilidade, viscosidade, difusividade, etc., foi necessário o uso de diversas equações que estão disponíveis na literatura (Korsten e Hoffman, 1996; Jarullah *et al.*, 2010; Mederos *et al.*, 2012). Ressalta-se ainda que foram usados os sobrescritos G, L e S para identificar as fases gasosa, líquida e sólida, respectivamente .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A estratégia adotada para a resolução do sistema de equações diferenciais do leito catalítico foi a aplicação do método de aproximações polinomiais. Ao substituir a aproximação proposta das variáveis dependentes nas equações diferenciais obtêm-se as funções chamadas de resíduos, que é tanto menor quanto melhor for a aproximação. A técnica utilizada obriga que o vetor resíduo seja anulado em determinados pontos, chamada de técnica da colocação. Para aplicação deste método utilizou-se o *plugin* OCFEM do programa computacional EMSO (SOARES e SECCHI, 2003), o qual calcula as raízes do polinômio escolhido.

Os parâmetros cinéticos para as reações de HDS e HDN foram determinados a partir dos dados experimentais obtidos na planta piloto. Para facilitar a busca pelo mínimo global, as estimativas iniciais dos parâmetros foram retiradas dos artigos citados anteriormente. Os resultados obtidos, juntamente dos intervalos de confiança e os índices de significância (*p level*), são apresentados na Tabela 4. Quanto às informações estatísticas, o intervalo de confiança mostra a faixa de erro em que cada parâmetro se encontra e a significância representa a qualidade estatística destes parâmetros. Os

valores próximos a um mostram a boa qualidade do modelo proposto.

Tabela 4 - Valores do parâmetros cinéticos estimados

Parâmetro	Valor	Intervalo de confiança	Significância
$k_{0,HDS}$	$1,24 \cdot 10^{10}$	$\pm 1,41 \cdot 10^{10}$	0,92
$E_{a,HDS}$	131,44	$\pm 5,85$	1
$k_{0,HDN}$	$7,28 \cdot 10^{11}$	$\pm 8,83 \cdot 10^{11}$	0,91
$E_{a,HDN}$	177,81	$\pm 6,22$	1

$$*k_{0,HDS} = [((\text{cm}^3/\text{g.s})(\text{cm}^3/\text{mol})^{0,45})]; k_{0,HDN} = [((\text{cm}^3/\text{g.s})(\text{cm}^3/\text{mol}))]; E_a = [\text{kJ/mol}].$$

A Tabela 5 apresenta uma comparação entre as conversões experimentais e as simuladas em todas as condições operacionais utilizadas. Observa-se que os resultados do modelo foram bem próximos aos experimentais, mostrando o bom ajuste do modelo com o processo de HDT. Os desvios relativos para ambas as reações também foram determinados, atingindo o valor de 5% para a reação de HDS e 8% para a de HDN. Estes desvios foram baixos, considerando a complexidade tanto do modelo proposto como dos experimentos realizados na planta piloto. Nota-se também as pequenas variações nas conversões quando somente a vazão de hidrogênio foi alterada, isto significa que este parâmetro teve pouca influência nas respostas de saída. Contudo, se os experimentos em que somente a vazão de  $H_2$  foi alterada fossem descartados, a quantidade de experimentos restantes seriam suficientes para obter-se uma boa estimativa, visto que o número de parâmetros a serem determinados não pode ser superior ao total de experimentos (graus de liberdade). Além disso, o possível motivo para a baixa dependência das variáveis de saída com a vazão de  $H_2$  foi porque em unidades piloto, as vazões da carga são extremamente baixas. Assim, mesmo na menor vazão utilizada (1 NL/h), trabalhou-se com excesso de hidrogênio no meio de reação.

Tabela 5 - Resultados experimentais x resultados simulados

Condições experimentais			Experimental Conversão (%)		Simulado Conversão (%)	
LHSV ( $h^{-1}$ )	T ( $^{\circ}C$ )	Vazão $H_2$ (NL)	HDN	HDS	HDN	HDS
1,5	370	20,0	82,29	74,78	82,04	74,84
1,5	370	1,0	82,62	71,45	82,04	70,99
0,5	370	20,0	99,11	99,58	99,42	99,69
0,5	370	1,0	99,00	98,82	99,42	99,05
0,5	330	20	43,82	70,96	44,54	71,16
0,5	330	1,0	44,81	67,38	44,54	67,74
1,5	330	1,0	18,53	35,46	17,62	35,22
1,5	330	20,0	17,22	36,29	17,62	37,29
1,0	350	10,5	59,64	69,95	59,91	69,03

A partir dos resultados obtidos na estimativação, é possível simular diversas condições operacionais que não foram utilizadas nos testes na planta piloto, obtendo assim relevantes informações sobre o processo de HDT. A Figura 2 apresenta os perfis simulados de enxofre e nitrogênio no produto e também os gases  $H_2$ ,  $NH_3$ , e  $H_2S$  dissolvidos na fase líquida. Esses gráficos são típicos do processo de HDT e mostram como a modelagem e simulação permite obter informações importantes sobre o

comportamento do leito catalítico, como, por exemplo, as especificações finais do produto.

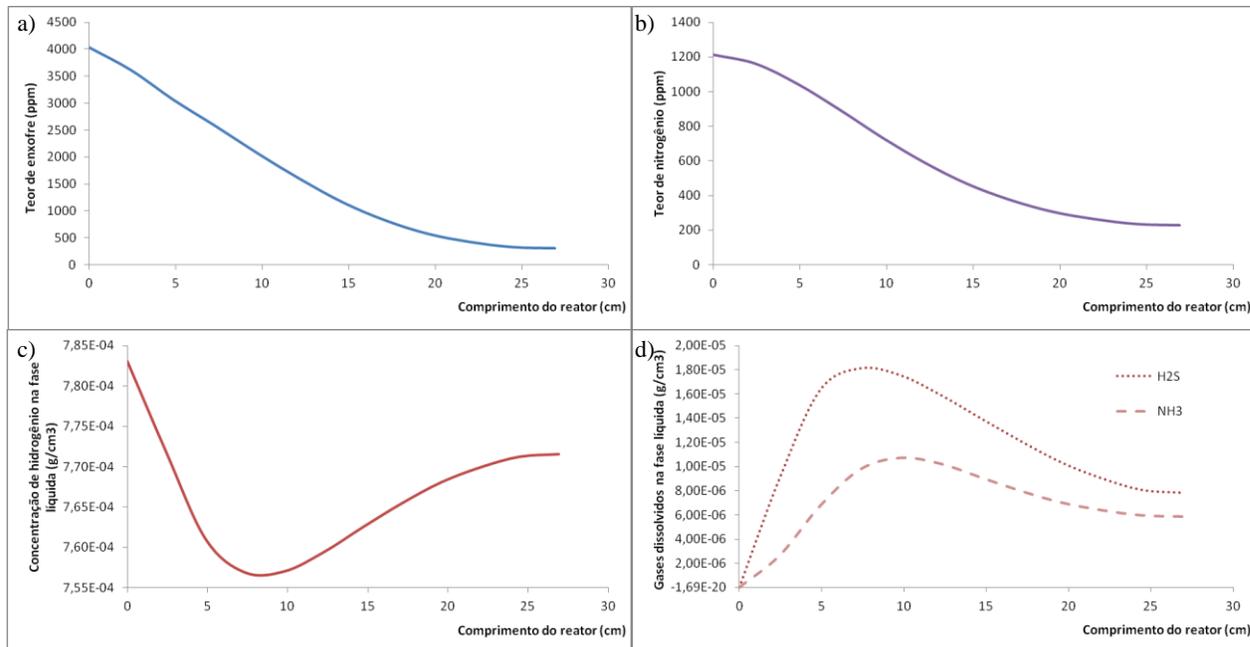


Figura 2 - Perfis dos teores/concentrações na fase líquida: a) enxofre, b) nitrogênio, c) H<sub>2</sub>, d) H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>.

## 4. CONCLUSÕES

Um reator de leito fixo para o hidrotratamento do óleo diesel foi modelado, simulado e validado com sucesso. Efeitos de difusão e resistências à transferência de massa entre as fases foi incorporado ao modelo. Correlações para a determinação das solubilidades dos gases no fluido e difusividades dos compostos foram utilizadas.

O método de resolução por aproximação polinomial, no *software* EMSO, apresentou bons resultados ao se comparar os resultados do modelo com simulações disponíveis na literatura. Além disso, o ajuste dos parâmetros cinéticos a partir dos dados experimentais obtidos na planta piloto teve desvios relativos abaixo de 10%, mostrando que o modelo proposto foi capaz de reproduzir as diversas condições de operação da planta piloto.

O planejamento de experimentos desenvolvido foi realizado com sucesso. Contudo, para a inclusão das ordens de reação na estimação dos parâmetros seria necessário um maior número de experimentos. Isto porque as mudanças propostas nas vazões de H<sub>2</sub> não geraram mudanças significativas nas variáveis de saída, ou seja, nos teores de enxofre e nitrogênio no produto hidrotratado. Uma proposta seria incluir, no planejamento de experimentos, variações na pressão de H<sub>2</sub>, visto que este parâmetro interfere diretamente na solubilidade deste gás na fase líquida e, conseqüentemente, sua adsorção na superfície catalítica.



XXI Congresso Brasileiro  
de Engenharia Química

Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o  
Ensino de Engenharia Química  
Fortaleza/CE  
25 a 29 de setembro

## 6. REFERÊNCIAS

ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J. Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixed-bed reactor system. *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 351, p. 148–158, 2008.

CHACÓN R.; CANALE A.; BOUZA A.; SÁNCHEZ Y. Modeling of a three-phase reactor for bitumen-derived gas oil hydrotreating. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 29, n. 1, p. 135-146, 2012.

JARULLAH, A.T.; MUJTABA, I.M.; WOOD, A.S. Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of crude oil. *Chem. Eng. Sci.*, v. 66, p. 859–871, 2010.

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

MEDEROS, F.S.; ANCHEYTA, J.; ELIZALDE, I. Dynamic modeling and simulation of hydrotreating of gas oil obtained from heavy crude oil. *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 425-426, p. 13-27, 2012.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization, *The Computer Journal*, v. 7, n. 4, p. 308-313, 1965.

SOARES, R.P.; SECCHI, A.R., EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimization, *Computer Aided Chemical Engineering*, v.14, p. 947-952, 2003.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

