

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SILVANA HOFF**

**DESENVOLVIMENTO DE MODIFICAÇÕES EM REATORES DE LEITO  
CATALÍTICO DE PLANTA INDUSTRIAL DE HIDROTRATAMENTO DE DIESEL**

**Porto Alegre, 2015.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SILVANA HOFF**

**DESENVOLVIMENTO DE MODIFICAÇÕES EM REATORES DE LEITO  
CATALÍTICO DE PLANTA INDUSTRIAL DE HIDROTRATAMENTO DE DIESEL**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michèle Oberson de Souza  
Orientadora

**Porto Alegre, 2015.**

## RESUMO

O Diesel é um combustível derivado do petróleo altamente consumido na atualidade no Brasil devido à logística rodoviária de transporte existente. Porém estão presentes em sua composição muitos compostos que, após a combustão no motor, transformam-se em moléculas danosas a saúde e ao meio ambiente contidas no efluente, como as sulfuradas, nitrogenadas e oxigenadas. Para controlar essas emissões foram estabelecidas legislações que limitam a quantidade permitida de tais compostos. A concentração de enxofre, por exemplo, não pode ultrapassar 10ppm na composição do chamado Diesel S-10. Para remover esses compostos indesejados, o combustível passa por um processo de hidrotreatamento, que consiste na hidrogenação catalítica para remoção dos contaminantes. Neste processo são usados reatores de leito fixo do tipo *Trickle-Bed* (ou leito-gotejante) melhorando o contato gás-líquido. Neste contexto, os dispersores de alta eficiência são importantes no projeto de um reator, pois aumentam a efetividade das reações melhorando o contato da carga líquida com o leito catalítico e com o gás hidrogênio permitindo que uma maior quantidade de catalisador efetivamente atuando. A troca de dispersores usuais por tecnologias mais eficientes permite que se consiga processar cargas mais pesadas e atingir altos graus de descontaminação e remoção de H<sub>2</sub>S. Assim, grandes empresas desenvolveram tecnologias com objetivo de melhorar a dispersão de líquidos e gases em reatores de leito fixo. Os investimentos destinados para esta modificação são altos e com poucos retornos financeiros, porém em função da rígida legislação se tornam necessários.

**Palavras-chave:** Diesel. Hidrotreatamento. Reatores catalíticos. Dispersores de alta eficiência.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de hidrotratamento catalítico	13
Figura 2 - Típico reator <i>Trickle-bed</i> para hidrotratamento	18
Figura 3 – Bandejas dispersoras de fluxo para reatores	20
Figura 4 - Comparação de dispersores com a tecnologia Shell HD-Tray	31
Figura 5 - Dispersores de alta eficiência VTL distribution Tray	32
Figura 6 - Comparativo da dispersão de fluxo no leito catalítico	34
Figura 7 - Comparativo da dispersão de temperatura no leito catalítico	35

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de derivados de petróleo	24
Tabela 2 – Produção de diesel hidrotratado nas refinarias	25

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>7</b>
<b>2. ESTADO DA ARTE</b>	<b>8</b>
2.1. OBTENÇÃO DE DIESEL POR REFINO DO PETRÓLEO	8
2.2. RESÍDUOS DE PETRÓLEO – COMPONENTE DO DIESEL	9
2.3. LEGISLAÇÃO PARA DIESEL S-10	10
2.4. HIDROTRATAMENTO	12
2.4.1. PROCESSO INDUSTRIAL	12
2.4.2. REAÇÕES QUÍMICAS	14
2.5. REATORES PARA HIDROTRATAMENTO	17
2.5.1. VELOCIDADE ESPACIAL (LHSV)	19
2.5.2. MOLHAMENTO INCOMPLETO DO CATALISADOR	19
2.6. CATALISADORES PARA HIDROTRATAMENTO	21
<b>3. ESTADO ATUAL</b>	<b>24</b>
<b>4. OBJETIVOS</b>	<b>27</b>
<b>5. PROPOSTA TECNOLÓGICA</b>	<b>28</b>
<b>6. METODOLOGIA</b>	<b>29</b>
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>30</b>
7.1. TECNOLOGIAS DISPONÍVEIS NO MERCADO	30
7.1.1. SHELL	30
7.1.2. HALDOR TOPSOE	32
7.1.3. EXXON MOBIL	33
7.1.4. AXENS	34
7.1.5. PETROBRAS	35
7.2. ANÁLISE DE CUSTOS	36
7.3. AVALIAÇÃO DA IMPLEMENTAÇÃO DE DISPERSORES	36
<b>8. CONCLUSÃO</b>	<b>38</b>
<b>9. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>39</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O diesel é um combustível fóssil derivado do petróleo que, por conter uma quantidade grande de compostos químicos poluentes, como as moléculas de óxido de enxofre, óxido de nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, necessita de tratamento específico para que possa ser utilizado sem causar danos à saúde e ao meio ambiente. As regularizações das emissões atmosféricas e da qualidade do combustível foram estabelecidas em leis regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), que controla a concentração dos contaminantes no produto final.

Para atender as especificações o diesel passa pelo processo chamado hidrotratamento, que tem por objetivo remover os contaminantes e estabilizar o combustível através de reações de hidrogenação catalítica. Para isso, são necessárias condições de engenharia e processo adequadas visando uma maior eficiência e um alto grau de purificação.

Neste ramo, pesquisas vêm sendo desenvolvidas para a fabricação tanto de catalisadores mais ativos, quanto de equipamentos mais eficientes que otimizem o processo e melhorem a qualidade do combustível.

As características do reator são muito importantes, pois elas podem influenciar a eficiência das reações de hidrotratamento. Pequenas modificações neste equipamento podem trazer muitos ganhos de eficiência no processo. Como por exemplo, a utilização de dispersores de alta eficiência, que garantem uma molhabilidade uniforme do leito catalítico e com isso altos graus de conversão das moléculas contaminantes.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1. OBTENÇÃO DE DIESEL POR REFINO DO PETRÓLEO

O petróleo, não pode ser usado diretamente como fonte energética, ele necessita passar por uma série de etapas de beneficiamentos consistindo no seu refino para a obtenção de seus derivados. O refino do petróleo engloba etapas físicas e químicas, sendo as primeiras correspondendo às etapas de separação dos hidrocarbonetos, originando as frações obtidas principalmente por destilação, que garantem o interesse comercial (MARIANO, 2001).

O diesel é o produto oleoso obtido em maior quantidade a partir do refino do petróleo. Sua composição é variável dependendo do mineral de origem. Em sua maior parte, é composto por hidrocarbonetos de cadeias carbônicas entre 9 e 28 átomos de carbono e com ponto de ebulição na faixa de 160 a 410°C. Em pequenas frações, é composto por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e outros compostos considerados impurezas, como, moléculas nitrogenadas, oxigenadas e sulfuradas. O teor inicial de enxofre do óleo diesel é, em média, 0,1 a 0,5% em peso do combustível (1000 a 5000 ppm), o que acaba ocasionando problemas ambientais, como ocorrência da chuva ácida. (CAMELO, 2012).

A composição química do óleo diesel é um fator determinante, que influencia diretamente no desempenho dos motores. Por possuir uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos; naftênicos; olefínicos e aromáticos, que apresentam diferentes propriedades físico-químicas, a proporção de cada uma delas no produto final, pode tornar um combustível muito diferente do outro. Para isso, se faz necessário, um controle e um monitoramento dos diversos hidrocarbonetos para obter um desempenho adequado e similar ao longo da produção do Diesel (GOMES *et al.*, 2014).

Para qualificar a qualidade do diesel, utiliza-se a medida do número de cetano, que é um índice diretamente relacionado com o desempenho do motor de ciclo diesel. A determinação do número de cetano consiste em medir a capacidade que uma mistura, composta de ar e combustível, tem de entrar em ignição espontânea (ou autoignição) quando submetida à compressão. Tal número deve ser alto o suficiente para permitir boa qualidade de ignição e operação do motor. Um número de cetano abaixo do previsto corresponde a condições de combustão incompleta do Diesel

ocasionando um aumento nas emissões de material particulado para a atmosfera (FERREIRA, 2008).

O número de cetano está diretamente relacionado com as estruturas e tamanhos das moléculas dos hidrocarbonetos presentes no diesel. Sendo que, segundo Ferreira:

“O número de cetano das parafinas aumenta com o tamanho da cadeia principal, mas diminui com o número e complexidade das ramificações. As olefinas apresentam números de cetano inferiores às parafinas correspondentes. As estruturas cíclicas têm números de cetano ainda menores. Os aromáticos têm comportamentos de auto-ignição bem medíocres, atenuados conforme as cadeias laterais aumentem (FERREIRA, 2008)”.

O diesel é um combustível versátil que pode ser utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressores (motores de ciclo diesel), como por exemplo, em automóveis, caminhões, ônibus, pequenas embarcações, locomotivas, navios e geradores elétricos. Em função da logística de carga e passageiros baseada no transporte rodoviário ser muito grande no Brasil, o óleo diesel possui uma elevada demanda e importância estratégica (GOMES *et al.*, 2014).

Há estudos que indicam uma perspectiva de crescimento da demanda dos combustíveis derivados de petróleo e afirmam que o óleo diesel continuará sendo o mais consumido no mundo. Estima-se que o consumo em 2035 será na faixa de 35 milhões de barris por dia (mb/d) (CARNEIRO, 2014).

## **2.2. RESÍDUOS DE PETRÓLEO – COMPONENTE DO DIESEL**

O crescimento acelerado do consumo brasileiro de diesel ao longo dos anos fez com que o aumento da produção deste derivado nas refinarias se tornasse necessário. Paralelamente, se tem uma grande disponibilidade de petróleos pesados que geram altos rendimentos em fração residual destinados à produção de óleo combustível, mas observa-se uma constante diminuição da demanda por óleo combustível (DETONI, 2003). Conseqüentemente, está se tornando necessária a incorporação das correntes da fração residual do petróleo ao volume de diesel, as de derivados instáveis (por se oxidarem facilmente) são as escolhidas para essa função.

Como exemplo, pode-se citar o emprego das correntes do processo de craqueamento catalítico (BONFÁ, 2011).

Porém, no caso do processo de craqueamento catalítico, mesmo quando a corrente é submetida a um rigoroso craqueamento para obter o aumento da quantidade de hidrocarbonetos comercializáveis, a corrente produzida possui um teor mais alto de compostos organo-nitrogenados, aromáticos ramificados (40-60% em massa) e naftenos aromáticos (20-30% em massa) do que as correntes de diesel de destilação (TAILLEUR, 2008). Adicionalmente essa corrente contém moléculas oxigenadas e nitrogenadas, átomos metálicos e altas quantidades de enxofre que acabam diminuindo a qualidade dos produtos, pois tais compostos geram propriedades indesejáveis como, corrosão, formação de precipitados, baixo poder de queima e alta poluição (DETONI, 2003).

Assim, as correntes pesadas oriundas do craqueamento catalítico ao serem adicionadas ao diesel, devem ser tratadas *via* processo de hidrotratamento para que possam se adequar quanto à estabilidade à oxidação, ao número de cetano e à especificação de enxofre (SILVA, 1995). Portanto o processo de hidrotratamento é considerado indispensável para o aproveitamento de cargas residuais e de óleos pesados, podendo assim, minimizar o problema pela alta demanda de diesel para combustível e agregar valor às frações mais pesadas do petróleo consideradas subprodutos de refino desvalorizadas no mercado.

### **2.3. LEGISLAÇÃO PARA DIESEL S-10**

As frações de petróleo utilizadas no diesel contêm inúmeras impurezas que acarretam uma baixa qualidade do combustível e, ao queimarem, liberam produtos altamente poluentes para o meio ambiente e nocivos à saúde humana.

As emissões de escape contêm óxido de enxofre, óxido de nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos não queimados. Os óxidos de nitrogênio são irritantes pulmonares, assim como o material particulado, que consiste basicamente em núcleos carbônicos (fuligem), contendo partículas prontamente respiráveis, podendo ocasionar problemas respiratórios (GOMES, 2014).

Na queima do combustível de veículos a diesel, o enxofre orgânico é convertido em SO<sub>x</sub>, que consiste principalmente de SO<sub>3</sub>. Este ao se dissolver no vapor de água

da atmosfera forma o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), causando a chuva ácida. A quantidade de emissões de  $\text{SO}_x$  é diretamente proporcional à quantidade de enxofre que contém o combustível (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Assim, o Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA, para reduzir e controlar a contaminação atmosférica criou, em 1986, os Programas de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores: PROCONVE (automóveis) e PROMOT (motocicletas) (DIETZ, 2014). Tais reduções foram regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), estabelecidas gradativas, expressivamente, impulsionando o desenvolvimento tecnológico dos motores e das especificações de combustíveis (GOMES, 2014).

Para os veículos movidos a diesel, a atenção prioritária recaiu sobre as emissões gasosas de óxidos de nitrogênio, material particulado, monóxido de carbono (CO), oriundo da combustão incompleta, hidrocarbonetos não queimados e, em especial a redução do teor de enxofre. De acordo com Plano de Abastecimento definido pela ANP para a redução gradativa do teor de enxofre do óleo diesel no país, estabeleceu que, a partir de janeiro de 2013, seriam comercializados diesel de 10 ppm (S-10) de enxofre para a frota de veículos pesados, acima de 3,5 toneladas e para veículos leves, até 3,5 toneladas. Neste mesmo ano, a coexistência do S-10 com os diesel contendo até 500 e 1800ppm de enxofre respectivamente S-500 S-1800 eram toleradas, sendo que a comercialização desse último foi descontinuada em janeiro de 2014 para uso automotivo (GOMES, 2014).

Outro ponto em destaque é o número mínimo de cetano, que passa a ser de 42 para o S-500, 46 para o S-50 e 48 no diesel S-10, um salto importante para a qualidade do produto (BONFÁ, 2011)

Os parâmetros internacionais apresentam como legislação dados que obrigam, em 2009, que todo o óleo diesel vendido na União Européia deve ter 10 ppm de enxofre. As especificações americanas permitiam o limite máximo de 15 ppm de enxofre desde 2006 (BONFÁ, 2011).

Contudo, os novos regulamentos ambientais que limitam o teor de enxofre no diesel a níveis muito baixos são benéficos do ponto de vista ambiental, porém atender tais especificações, representa um grande desafio econômico e operacional para a indústria de refino de petróleo (STANISLAUS *et al.*, 2010).

## 2.4. HIDROTRATAMENTO

O hidrotratamento é um processo que consiste, basicamente, no tratamento de uma corrente de hidrocarbonetos com hidrogênio na presença de um catalisador. Esse processo tem a finalidade de remover impurezas presentes no combustível, tais como compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio, e também promover a hidrogenação catalítica de moléculas insaturadas, garantindo assim a estabilidade do produto tratado, com o intuito de lhe conferir a especificação como combustível ou preparar essas correntes para outros processos de refino, melhorando o aproveitamento de cargas pesadas (DIETZ, 2014).

Os processos industriais de hidrotratamento podem se diferenciar nas condições de operação, no tipo de catalisador, na configuração do reator, na carga e na severidade como aumentos de temperatura e pressão reacionais (DIETZ, 2014). Sendo assim, o hidrotratamento se torna um processo amplamente usado para melhorar a qualidade de diversos produtos, tais como, gás natural, gasolina, diesel, querosene de aviação, querosene e óleos combustíveis (CORREA, 2011).

### 2.4.1. PROCESSO INDUSTRIAL

O processo industrial básico de hidrotratamento, será brevemente descrito, a seguir Figura 1 (CORREA, 2011; REFAP, 2009).

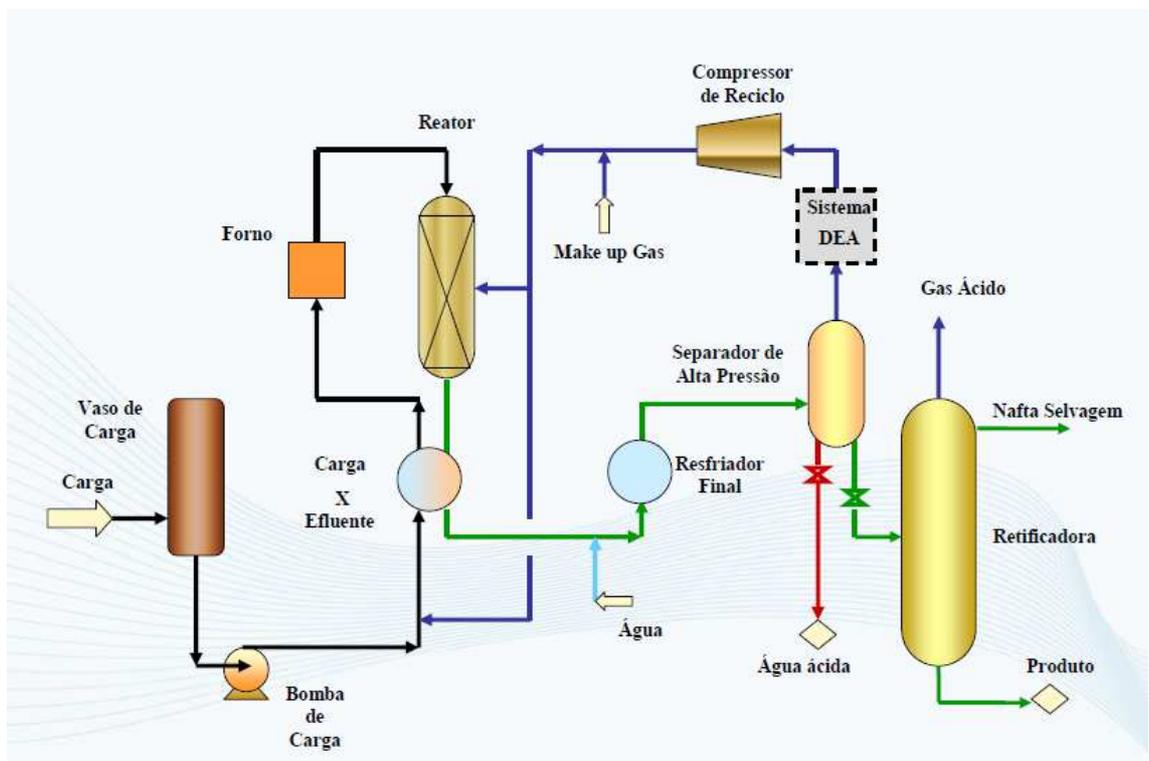
A carga inicial do processo (inclui diesel de destilação e resíduos pesados previamente misturados) é bombeada até a pressão necessária e a ela, é adicionado um fluxo de gás hidrogênio, composto de hidrogênio puro e de reciclo do processo. Essa mistura gás-líquido é pré-aquecida passando por permutadores, através da troca de calor com correntes mais quentes do processo. A mistura pré-aquecida flui através de um forno onde recebe o restante do calor necessário para atingir a temperatura reacional adequada para então entrar no reator e passar através de um leito fixo de catalisador, onde as reações de hidrotratamento ocorrem.

Saindo do reator, os produtos quentes da reação são parcialmente refrigerados ao passarem através de permutadores e a mistura resultante de líquido e gás vai para um vaso separador, onde são separados o gás rico em hidrogênio, a água ácida formada no processo e o combustível hidrotratado. O gás é enviado para um tratamento a base de amina com objetivo de remover o H<sub>2</sub>S e posteriormente é reencaminhado para o processo compondo o gás de reciclo.

Como o óleo hidrotratado ainda carrega hidrocarbonetos leves e  $H_2S$  produzido nos reatores ele é encaminhado para uma retificação com vapor, onde estes compostos são eliminados. Em seguida o produto passa por uma unidade de secagem, ocorrendo a remoção de água e posteriormente vai para um tanque de armazenamento como produto final.

Os gases residuais resultantes do processo como, hidrogênio, metano, etano e propano são usados como gás combustível das refinarias. Já o  $H_2S$ , sulfeto de hidrogênio, removido é enviado para unidade de tratamento e conversão, sendo transformado em enxofre elementar ou a ácido sulfúrico.

Figura 1: Processo de hidrotratamento catalítico (ZOTIN, 2011).



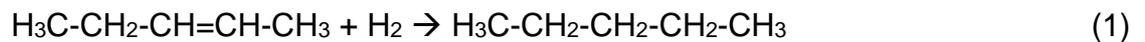
Os sistemas de processo de hidrotratamento tomam-se mais elaborados à medida que aumentam as condições de temperatura e pressão do tratamento, dependendo das características da carga utilizada. A remoção de maiores teores de enxofre e nitrogênio, assim como as reações de hidrogenação de olefinas e aromáticos, por serem exotérmicas, liberam alta quantidade de calor e passam a exigir um controle reacional maior, além de provocar possível aumento de pressão na seção reacional (SILVA, 1995).

## 2.4.2. REAÇÕES QUÍMICAS

As seguintes etapas reacionais ocorrem no reator catalítico durante o processo de hidrotreatamento, dependendo das impurezas presentes:

### ***Saturação de Olefinas***

Nessa etapa os compostos orgânicos que contém ligações duplas são convertidos para seus compostos saturados. Entre o conjunto de reações possíveis de acontecer durante o hidrotreatamento, a saturação de olefinas é a reação que ocorre mais facilmente, pois é uma reação muito exotérmica. Quando o teor de olefinas é alto, como no caso de diesel oriundo do processamento do coque, deve-se ter cuidado para limitar o aumento de temperatura do reator que pode favorecer reações secundárias que levam à produção de coque que se deposita sobre o catalisador desativando-o (REFAP, 2009).



### ***Dessulfurização***

A dessulfurização também chamada hidrodessulfurização (HDS), é a reação na qual os compostos orgânicos sulfurados são convertidos em sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Os compostos orgânicos sulfurados podem ser classificados em seis classes: mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos. As reações típicas para cada composto de enxofre são mostradas a seguir (DITEZ, 2014).

Mercaptanas:



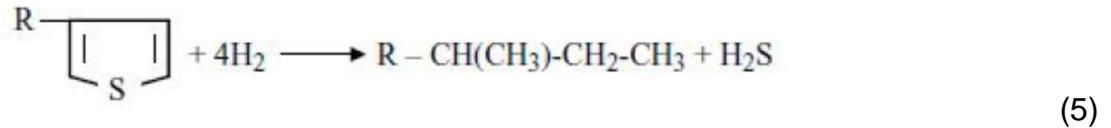
Sulfetos:



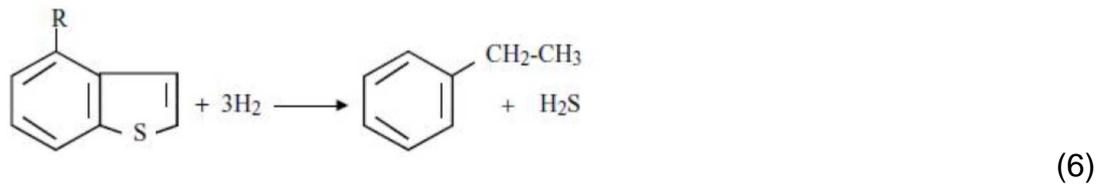
Dissulfetos:



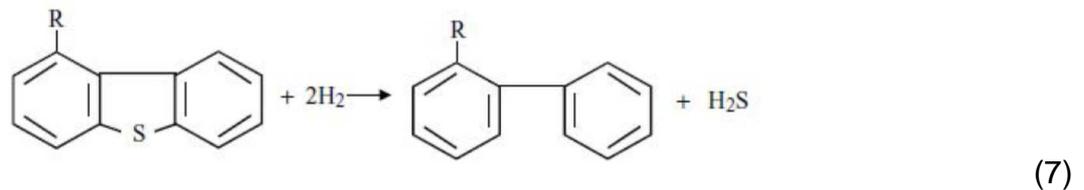
Tiofenos:



Benzotiofenos:



Dibenzotiofenos (DBT):



Os compostos sulfurados podem ser ordenados pela sua facilidade de remoção da seguinte maneira:

Mercaptanas > Sulfetos > Dissulfetos > Tiofenos > Benzotiofenos > Dibenzotiofenos

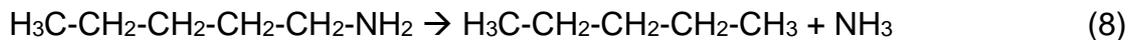
A facilidade relativa de remover enxofre de uma fração particular de hidrocarbonetos depende fortemente dos tipos de compostos presentes na carga. Em correntes de diesel de destilação, grande parte do enxofre está presente sob a forma de mercaptanas e sulfetos, de fácil remoção. Nas frações mais pesadas como de

gasóleo de coque, a maior parte do enxofre presente está na forma de benzotiofeno e dibenzotiofeno (DBT), na qual a remoção do enxofre é mais difícil. Assim, como as espécies de enxofre mais difíceis de tratar são encontradas nas frações mais pesadas do óleo, significa que produtos pesados são mais difíceis de tratar que produtos leves (DIETZ, 2014).

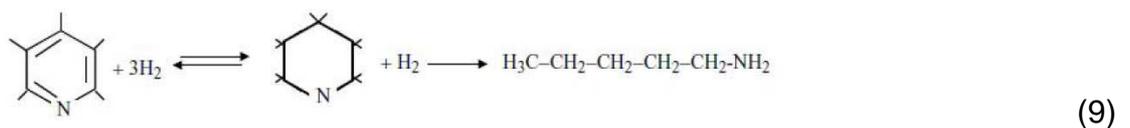
Para a produção de combustível com baixo teor de enxofre (<10 ppm), mais de 99% dos compostos de enxofre, incluindo os vestígios DBTs, presentes na matéria-prima devem ser removido durante o hidrotreatamento catalítico (STANISLAUS et al, 2010).

### **Desnitrogenação**

A reação de desnitrogenação também chamada de hidrodessnitrogenação (HDN), é a reação na qual os compostos orgânicos nitrogenados são convertidos em amônia.



A reação de desnitrogenação ocorre simultaneamente com a de dessulfurização e é, uma reação exotérmica essencialmente influenciada pela pressão. As reações de desnitrogenação são mais lentas que as de dessulfurização, necessitando de um tempo de residência maior no reator, levando assim à produtos nitrogenados saturados como exemplificado na reação abaixo (REFAP, 2009).



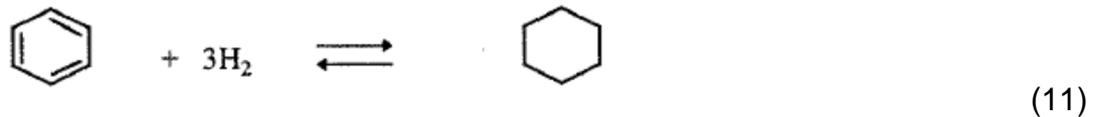
### **Desoxigenação**

Essa reação permite a remoção de oxigênio, dos compostos orgânicos oxigenados que é assim acompanhada da produção de água.



### Saturação de Aromáticos

A etapa de saturação de aromáticos, também denominada hidrodessaromatização, é a reação na qual alguns compostos aromáticos são convertidos em naftenos.



As reações de saturação de anéis aromáticos são mais lentas do que as demais reações de hidrogenação. Por isso é necessário um tempo de residência elevado dessas moléculas, o que demanda um reator maior, com maior volume de catalisador. Tais reações, principalmente de compostos poliaromáticos, são as que mais consomem hidrogênio e são desejáveis no processo por proporcionarem um incremento no número de cetano no produto (REFAP, 2009).

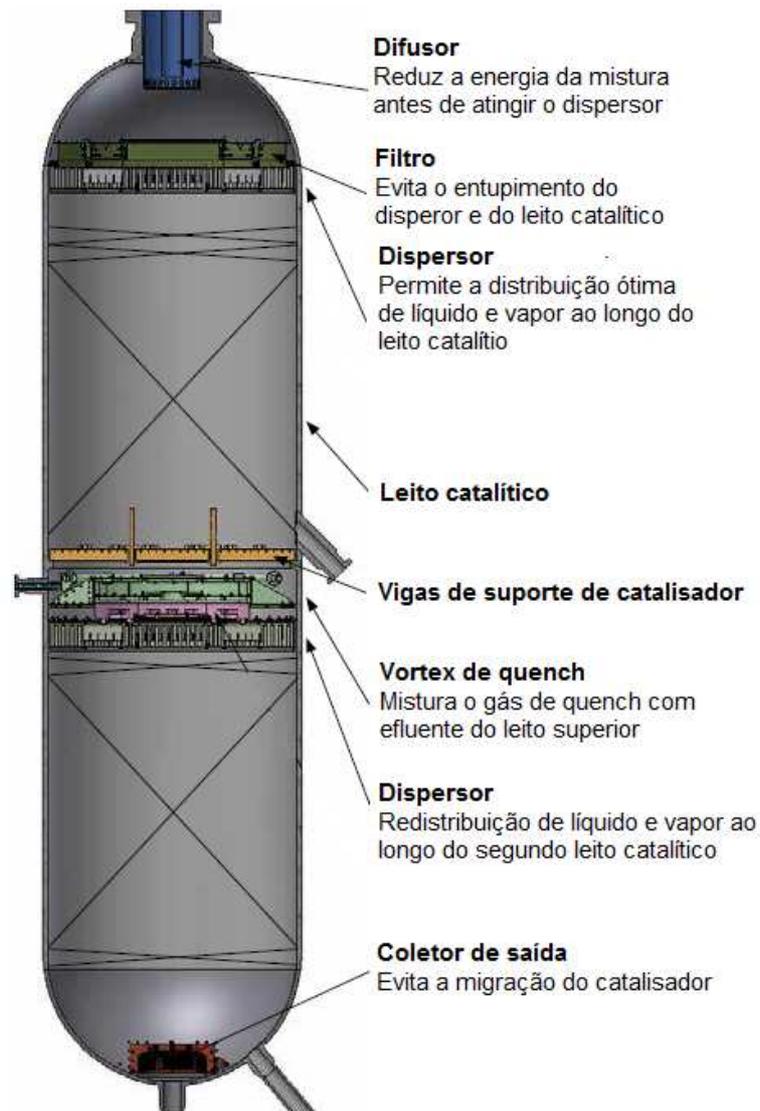
## 2.5. REATORES PARA HIDROTRATAMENTO

Grande parte dos licenciadores que detêm tecnologias de processo para hidrotratamento de resíduo, utilizam reatores de leito fixo (ALMEIDA, 2000). Dentro deles, os reatores *Trickle-bed* são largamente utilizados na indústria petrolífera, petroquímica, e no tratamento de resíduos. *Trickle-bed*, como mostrado na figura 2, consistem em reatores multifásicos de leitos catalíticos empacotados fixos operados com uma fase gás contínua e uma fase líquida. Geralmente tais correntes de líquido e gás são concorrentes e de fluxo descendente, permitindo a distribuição uniforme de líquido sobre o leito catalítico. Esse tipo de reator é adaptado ao tratamento de correntes mais pesadas não necessitando a sua vaporização completa pelo uso de altas temperaturas o que poderia acarretar a ocorrência de reações paralelas indesejáveis (DIETZ, 2014).

Reatores tipo *Trickle-bed* podem ser operados numa variedade de regimes de fluxo, que são, fluxo *spray* (gotas líquidas e fluxo de gás contínuo), fluxo *trickle* (fase gás contínua e escoamento de líquido unidirecional), fluxo pulso (passagem intermitente de gás e líquido) e fluxo bolha descendente (líquido contínuo e fluxo de gás disperso) (DIETZ, 2014).

As principais vantagens destes reatores são que, há baixa perda de catalisador, em geral são de simples construção, necessitam menor investimento e menores custos operacionais, tem a possibilidade de variar a taxa de líquido de acordo com o grau de molhamento do catalisador e tem menor queda de pressão ao longo do leito catalítico. Porém também tem desvantagens como, menor eficácia do catalisador quando se usa um catalisador de grande tamanho de partícula, má distribuição do produto no leito reacional, presença de caminhos preferenciais e incompleto umedecimento externo do catalisador (DIETZ, 2014). Adicionalmente esses reatores apresentam dificuldades de transferência de calor, pois a taxa de liberação de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme e a maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator (MORAIS, 2004).

Figura 2: Típico reator *Trickle-bed* para hidrotreatamento. Adaptado de TOPSOE, 2010.



### 2.5.1. VELOCIDADE ESPACIAL (LHSV)

A velocidade espacial é definida pela razão entre a vazão volumétrica da alimentação e o volume de catalisador ocupado pelo leito.

$$\text{LHSV} = (\text{vazão de carga líquida}) / (\text{volume de catalisador ocupado pelo leito})$$

A LHSV é utilizada para definir a quantidade de catalisador necessário para obter um desempenho especificado. No caso do hidrotratamento a redução da velocidade espacial facilita as reações. Em uma unidade de hidrotratamento em que, o volume de catalisador é fixo, a variação da velocidade espacial só pode ser feita modificando-se a vazão de carga. Caso sejam feitas modificações no equipamento o aumento de catalisador no leito pode ser considerado (REFAP, 2009).

Ao diminuir a LHSV, geralmente se tem um aumento no grau de dessulfurização, conseqüentemente, uma redução no teor de enxofre no produto. Isso ocorre devido a um aumento no tempo de contato entre o líquido e o catalisador. Como foi comentado anteriormente, o uso de um reator *Trickle-bed* permite trabalhar em temperatura menor em comparação a um reator sólido (leito catalítico) / Gás (corrente). No caso do hidrotratamento, como a remoção dos compostos DBTs é favorecida cinética e termodinamicamente nas condições de baixa LHSV e baixa temperatura, um reator *Trickle-bed* é particularmente adaptado e permite diminuir a LHSV (pelo aumento do volume do catalisador) e ser operado a temperaturas muito mais baixas que aquelas usadas em reator leito fixo convencional, pois não há necessidade de vaporizar a carga (STANISLAUS *et al*, 2010).

### 2.5.2. MOLHAMENTO INCOMPLETO DO CATALISADOR

Quando o molhamento do catalisador é incompleto, tanto internamente como externamente, há uma distribuição não uniforme de concentração de reagentes na superfície e dentro do mesmo. Segundo Silva (1995), “a distribuição insatisfatória de líquido e a evaporação devido aos fenômenos térmicos são os principais causadores da formação de regiões secas em torno da partícula”.

O desempenho de reatores de leito *Trickle-bed* é significativamente influenciado pela distribuição de líquidos. Uma distribuição pobre pode levar a formação de grandes bolsos de gás, resultando em ineficiência na transferência de massa dos reagentes para a superfície do catalisador. Para reações exotérmicas, as

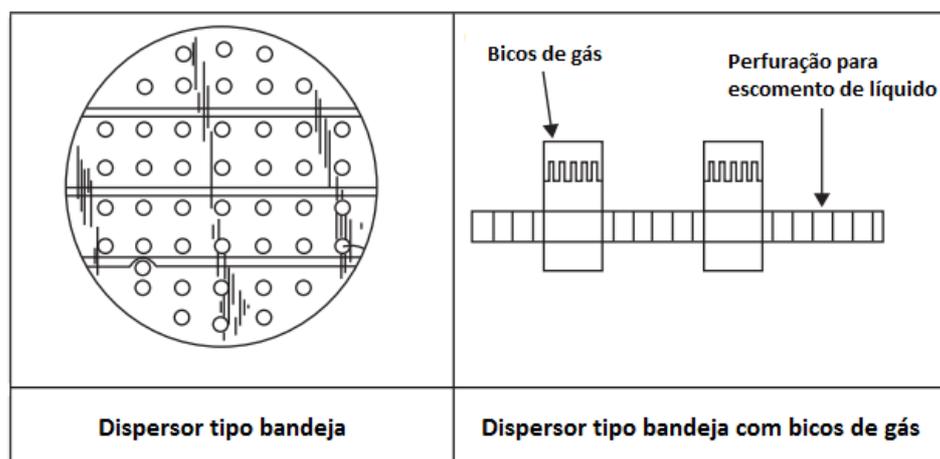
reações causam regiões de pontos quentes locais que conduzem à desativação do catalisador e a subutilização da capacidade do reator (RANADE *et al.*, 2011).

Portanto a distribuição do fluxo de alimentação de líquido no reator desempenha um papel importante na eficiência das unidades de hidrotreatamento, principalmente quando se deseja reduzir o teor de enxofre dos produtos para baixas concentrações, já que pequenas variações na distribuição de líquido pode provocar uma perda significativa de atividade. A utilização máxima do catalisador só pode ser atingida se os reagentes de gases e líquidos são uniformemente distribuídos antes de serem introduzidos no topo de cada leito catalítico. A seleção e design inadequados das peças internas de um reator podem ocasionar problemas significativos na perda desnecessária de volume do reator e também ter um catalisador trabalhando abaixo de sua eficiência máxima no leito (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Para melhorar o molhamento de um catalisador dois parâmetros podem influenciar: o distribuidor de líquido situado na entrada do reator e a porosidade do catalisador. É importante notar que os poros das partículas de catalisador facilitam a distribuição do líquido, mas, se um distribuidor adequado não é utilizado na configuração do reator, uma porção significativa do leito catalítico, perto da entrada de líquido pode permanecer seco por não ser atingido.

Bandeja e bandeja com bicos de gás são os distribuidores mais comumente usados em reatores de tipo *Trickle-bed*, como mostrado na figura 3. Para altas taxas de fluxo de gás, geralmente são usadas bandejas com bicos de gás com objetivo de reduzir a queda de pressão no leito catalítico (RANADE *et al.*, 2011).

Figura 3: Bandejas dispersoras de fluxo para reatores. Adaptado de RANADE *et al.*, 2011.



O uso de bandeja com bicos de gás em reatores de hidroprocessamento que possuem grandes diâmetros e submetidos à vazões líquidas baixas corresponde a maiores dificuldades em alcançar a distribuição de líquido uniformemente. Nesses casos, distribuidores de carga especialmente planejados, de alta eficiência, são necessários para atingir uma distribuição uniforme de líquido (RANADE *et al.*, 2011).

## 2.6. CATALISADORES PARA HIDROTRATAMENTO

Os catalisadores são essenciais na purificação de diferentes correntes de petróleo, e em particular no processo de hidrotreatamento de diesel para produzir combustíveis limpos (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Para ser considerado um bom catalisador, ele deve ter as seguintes características otimizadas:

- Atividade, que é a capacidade do catalisador em promover a reação de conversão dos reagentes nos produtos.
- Seletividade, que é a capacidade do catalisador de favorecer a conversão dos reagentes em um determinado produto.
- Estabilidade, que é a capacidade do catalisador em manter sua atividade e seletividade ao longo do tempo.
- Resistência mecânica que é a resistência à compressão, choque ou atrito que podem ocorrer durante o carregamento do catalisador no reator, durante o processo ou de sua reciclagem após uma eventual etapa de regeneração (SILVA, 1995).

Durante o processo de hidrotreatamento, o desempenho destas características é avaliado da seguinte maneira, segundo DIETZ:

- Atividade inicial do catalisador: medida na condição de partida, ou seja, determinação da temperatura requerida pelo reator para alcançar a qualidade do produto desejada.
- Estabilidade do catalisador medida sob condições intermediárias e final de operação: determinação da taxa de aumento de temperatura que é requerida para se manter a qualidade do produto.
- Qualidade do produto controlada durante a completa operação do catalisador: corresponde à avaliação da capacidade

do catalisador em produzir produtos com a especificação desejada (DIETZ, 2014).

Os catalisadores tipicamente empregados em processo de hidrotratamento são à base de óxidos ou sulfetos de metais de transição, tais como Níquel, Cobalto, Molibdênio, Tungstênio e Ferro. A maior parte são suportados em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

O suporte tem o papel de fornecer uma área específica elevada onde os componentes ativos catalíticos estão dispersos sob a forma de pequenas partículas. O suporte também provê resistência mecânica e estabilidade térmica impedindo a sinterização (crescimento das partículas da fase ativa por aglomeração devido à elevação da temperatura) (SILVA, 1995). Um suporte, para ser empregado em hidrotratamento, não deve ter características ácidas fortes, para que não ocorram reações de craqueamento, o que é indesejável (CORREA, 2011), característica da alumina que é amplamente usada.

Os catalisadores mais utilizados são os de níquel-molibdênio (NiMo) e cobalto-molibdênio (CoMo), porém catalisadores de NiMo possuem atividade de hidrogenação mais elevada que catalisadores CoMo, sendo mais adequados para a saturação de anéis aromáticos, embora os dois catalisadores consigam remover ambos, enxofre e nitrogênio (DIETZ, 2014).

Ao longo do processo de hidrotratamento, utilizando como carga correntes pesadas do petróleo, o catalisador sofre constante desativação. Tal desativação é dependente da natureza da taxa de alimentação, do tipo de reator empregado e das condições de reação. A desativação catalítica é principalmente causada pelas deposições de coque, que é formado por condensação térmica, desidrogenação catalítica e reações de polimerização. Adicionalmente a deposição de metais, retidos nos sítios catalíticos também são responsáveis pela desativação dos catalisadores (DIETZ, 2014).

Para manter a qualidade do produto final e ao mesmo tempo compensar a desativação do catalisador que ocorre durante o processo, a temperatura de reação deve ser aumentada continuamente. Porém, expor o leito catalítico a altas temperaturas causa ainda mais desativação por sinterização do suporte do catalisador (DIETZ, 2014).

Nos últimos anos tem se feito muitas pesquisas sobre novos catalisadores para hidrotratamento, pois verificou-se que os convencionais CoMo e NiMo apesar de

serem amplamente usados, não tem atividade suficiente para retirar o enxofre da alimentação de diesel para obter baixos níveis em condições normais de tratamento. Esses catalisadores exigem condições de operação severas, tais como alta temperatura, velocidade espacial de hidrogênio baixa e alta pressão parcial desse gás para evitar excessivas desidrogenação. Variáveis que acabam conduzindo a rápida desativação do catalisador (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Assim, tanto novos compostos catalíticos, quanto suportes mais eficientes estão sendo testados e desenvolvidos para que se possam atingir níveis muito baixos de concentração de enxofre nos combustíveis e em especial o diesel (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Certamente a troca de catalisadores, por catalisadores mais ativos, resultariam em uma maior conversão de moléculas contendo enxofre e a obtenção de Diesel S-10, porém maiores estudos seriam necessários para estabelecer o catalisador mais adequado, não sendo este o foco desta pesquisa. Uma consequência positiva ao se utilizar as novas tecnologias de dispersores de alta eficiência é que estes, aumentam o volume útil interno do reator, podendo ser incorporado mais catalisador no que faz com que as reações sejam mais efetivas.

### 3. ESTADO ATUAL

Segundo dados da ANP, em 2013, a produção brasileira de derivados de petróleo foi de 127,3 milhões de m<sup>3</sup>, com um 5,9% superior à de 2012. Desse volume, 123,9 milhões de m<sup>3</sup>, 97,3% do total, foram produzidos em refinarias, sendo o restante dividido entre centrais petroquímicas e outros produtores (ANP, 2014).

A produção de óleo diesel foi a que mais cresceu, pouco mais de 4 milhões de m<sup>3</sup>, representando um aumento de 8,9%, em relação ao ano anterior e totalizando a produção em aproximadamente 49 milhões de m<sup>3</sup>, Tabela 1 (ANP, 2014)

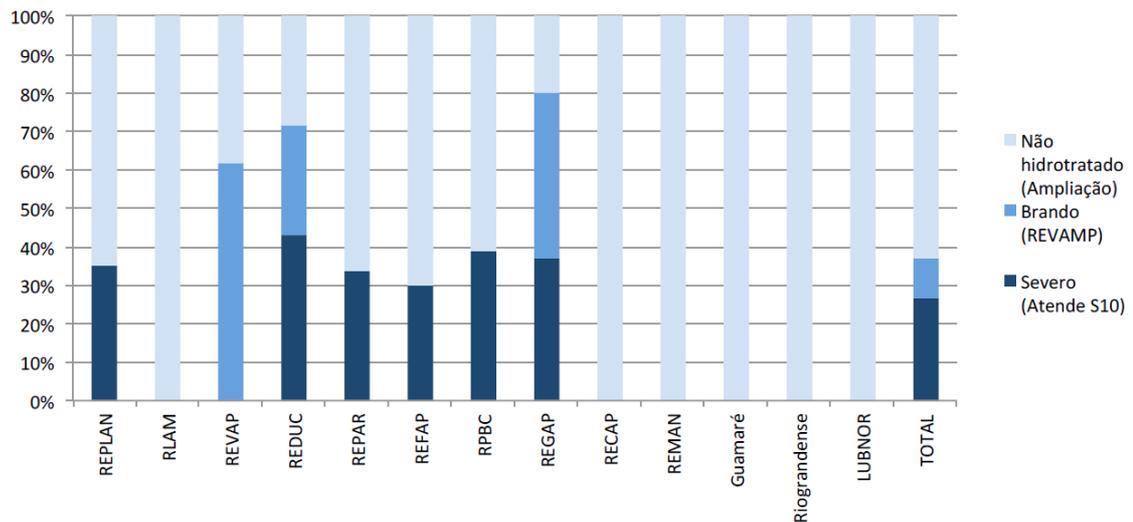
Tabela 1: Produção de derivados de petróleo. Adaptado de ANP, 2014.

DERIVADOS DE PETRÓLEO	PRODUÇÃO (M <sup>3</sup> )										13/12 %
	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	
<b>TOTAL</b>	<b>103.262.231</b>	<b>104.484.699</b>	<b>106.357.391</b>	<b>108.536.780</b>	<b>108.185.966</b>	<b>109.796.334</b>	<b>110.450.810</b>	<b>114.421.921</b>	<b>120.203.986</b>	<b>127.299.882</b>	<b>5,90</b>
Gasolina A	18.582.826	19.980.836	21.330.106	21.598.969	21.041.901	20.874.989	23.067.253	24.886.352	27.061.075	29.720.707	9,83
Óleo diesel <sup>1</sup>	38.510.683	38.746.959	39.115.648	39.581.215	41.134.038	42.898.667	41.429.263	43.388.313	45.504.004	49.539.186	8,87

Mesmo com alta produção, o volume de derivados de petróleo importado pelo Brasil em 2013 superou o do ano anterior, totalizando 30,6 milhões de m<sup>3</sup>. Gerando um custo em torno de US\$ 19,6 bilhões (ANP, 2014). O óleo diesel está dentre os combustíveis em maior volume, representando 33,6% da importação total. Tal volume de importação gerou um dispêndio de US\$ 8,2 bilhões (ANP, 2014).

Em 2014, uma perda de rendimento surgiu na produção de diesel brasileiro, com a eliminação do S-1800 do mercado e a introdução cada vez maior de diesel S-10 no lugar do próprio S-500. Para atingir estas especificações, não há como incorporar volumes consideráveis de diesel não hidrotratado ao volume final, o que passa a gerar uma grande necessidade de ampliação da capacidade de hidrotratamento (BONFÁ, 2011).

Tabela 2: Produção de diesel hidrotratado nas refinarias (Bonfá, 2011).



A tabela 2, representa a severidade das unidades de hidrotreamento das refinarias da Petrobras, e em geral, observa-se uma baixa capacidade de hidrotreamento.

O grande volume de diesel não hidrotratado, indica que a composição final do combustível é obtida através da mistura de correntes hidrotratadas com corrente de destilação direta, porém esta gera combustíveis com grandes quantidades de enxofre, como óleo diesel com concentração de 1800ppm.

Observa-se também a presença de unidades brandas, que por serem mais antigas e terem engenharias defasadas não possuem alto poder de remoção de enxofre. As unidades classificadas como severas são capazes de atender a especificação S-10, enquanto as brandas necessitariam de modificações estruturais para que possam atender as demandas de produção (BONFÁ, 2011).

Segundo a revista Petro e Química, para atender as legislações ambientais de diesel S-10, a Petrobras investiu na construção de 26 unidades de conversão e hidrotreamento em suas refinarias nos últimos anos e ampliou a produção de diesel para 850 mil barris diários. Ainda assim, precisou importar em média 174 mil barris de diesel por dia para atender à demanda interna, que no ano passado foi de 1 milhão de barris de diesel por dia (Petro e química, 2014).

Para alcançar essas especificações mais rigorosas, as refinarias tiveram que aumentar a severidade nas condições de operação das plantas de hidrotreamento. Com essas novas condições, o comportamento dos reatores de HDT é alterado, o consumo de hidrogênio aumenta, aumenta a variação de temperatura do reator, etc

(DIETZ, 2014). As refinarias em todo o mundo estão investindo na produção de destilados médios a partir dos produtos pesados. Assim surgem novas unidades de conversão e hidrocraqueamento, onde a alta capacidade de hidrotratamento é necessária para produzir baixo teor de enxofre (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Tendo em vista este cenário, a Petrobras, vem desenvolvendo atividades para aumentar a taxa de conversão de resíduo e reduzir custos operacionais, adequando processos existentes aos petróleos brasileiros que tem altas quantidades de compostos pesados. Necessitando, portanto, de processos de conversão de resíduo cujos maiores rendimentos sejam dentro das especificações do diesel (ALMEIDA, 2000).

Segundo dados da Petrobras, até 2020 serão investidos em torno de US\$ 70 bilhões no processo de refino, petroquímica e logística, sendo que deste valor, 23,9% serão destinados a atendimento ao mercado interno que atende projetos de modernização, conversão e hidrodessulfurização (PETROBRAS, 2011).

Assim, os projetos de modernização das unidades de hidrotratamento são muito importantes para produção de diesel dentro das especificações. Para isso, algumas opções importantes podem ser consideradas para o projeto, tais como: o uso de catalisadores altamente ativos, o aumento de severidade operacional (aumento da temperatura, aumento da pressão de hidrogénio, diminuição LHSV), aumento no volume de catalisador e a melhora na distribuição da carga, na alimentação do reator usando dispersores de alta eficiência (STANISLAUS *et al.*, 2010).

A selecção de uma ou mais opções apropriadas é específica para cada refinaria, dependendo da sua configuração de hidrotratamento existente, dos parâmetros de design e da qualidade da matéria prima a ser tratada, considerando ainda o custo-benefício de cada material, para se fazer a melhor escolha (STANISLAUS *et al.*, 2010).

#### **4. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho foi sugerir e avaliar a viabilidade de algumas modificações em uma unidade de hidrotreatamento buscando adequar a produção de diesel para concentração de 10ppm de enxofre.

A principal modificação proposta foi: a substituição dos dispersores de carga dos reatores por dispersores de alta eficiência, que por consequência acarretariam mudanças no volume interno de catalisador.

## 5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

As refinarias de petróleo brasileiras necessitam de mudanças para adequação dos combustíveis conforme as novas legislações ambientais. Plantas para processo de hidrorrefino já existentes podem melhorar a qualidade de seus produtos com algumas modificações de processo ou estruturais.

A proposta tecnológica deste trabalho é fazer uma melhoria em reatores utilizados em processo de hidrotreamento de diesel: modificação dos internos dos reatores, substituindo o dispersor de carga por um dispersor de alta eficiência.

A implantação de dispersores de alta eficiência é parte importante para adequar o processo, pois melhorar a distribuição de carga na alimentação no reator faz com que se tenha a utilização máxima do catalisador, pela distribuição uniforme dos reagentes de gases e líquidos antes de serem introduzidos no topo do leito catalítico. Além de ocuparem um espaço menor no volume interno dos reatores, gerando um leito catalítico maior, esse dispositivo aumenta o poder de tratamento do combustível (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Assim, visando suprir a alta necessidade de diesel que se tem hoje no mercado brasileiro, tornar possível o hidrotreamento de frações maiores e mais pesadas de petróleo, e ainda atender todas legislações com objetivos de preservar a saúde e o meio ambiente, são adequações no processo que se tornam necessárias.

## 6. METODOLOGIA

Para desenvolver este trabalho a metodologia utilizada foi usar uma base de pesquisa em estudos já realizados sobre o assunto e efetuar o levantamento de tecnologias atuais disponíveis no mercado para novos dispersores de alta eficiência usados em reatores do tipo *Trickle-bed* para unidades operacionais de hidrotreamento de diesel. As tecnologias disponíveis foram avaliadas pela eficiência e pelas melhorias oferecidas nos sistemas quando há implantação.

A avaliação de custos foi realizada referenciando à modificação dos dispersores dos reatores da unidade de hidrotreamento da Refinaria de Paulínia (REPLAN), no ano de 2013.

## **7. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A seguir serão descritas alguns exemplos das tecnologias disponíveis no mercado para especificar os dispersores de alta eficiência de diversas empresas do ramo. Porém a análise de custos foi desenvolvida baseada somente em projeto realizado pela Petrobrás, em função da acessibilidade de dados. Foram feitos contatos com todas as demais empresas, solicitando dados específicos de investimentos necessários para fabricação e implantação dos dispersores de alta eficiência, mas não houve retorno o que dificultou completar e aprimorar a análise.

### **7.1. TECNOLOGIAS DISPONÍVEIS NO MERCADO**

As pesquisas na área da tecnologia para o desenvolvimento de distribuidores de alta eficiência usado em reatores vêm ganhando mercado. Com as especificações do diesel cada vez mais rígidas e matérias primas mais difíceis de processar, as perdas de eficiência por mau desempenho do reator não podem ser toleradas. Em muitos casos, as tecnologias mais antigas já não são capazes de atender as condições de níveis muito baixos de enxofre.

Assim, tais empresas citadas a seguir desenvolveram tecnologias diferenciadas para sanar os problemas de baixa dispersão e ineficiência no tratamento.

#### **7.1.1. SHELL**

A antiga Shell Global, hoje Raízen, detém uma tecnologia de dispersores de alta eficiência chamada “HD-Tray” que proporcionam uma dispersão uniforme de líquido e gás e a distribuição da temperatura ao longo de todo leito catalítico.

A tecnologia pode ser aplicada tanto em unidades novas, quanto na substituição de dispersores com desempenho inferior em modificações de plantas já existentes.

Os dispersores “HD-Tray” da Shell ocupam menos espaço interno do reator, permitindo que o volume seja maximizado, aumentando o espaço disponível no reator para o leito catalítico. Além de otimizar a utilização do catalisador, tornando as reações exotérmicas de hidroprocessamento mais eficientes.

Os dados de desempenho citados pela empresa são que, há baixa queda de pressão, aumento de 30 a 50% na atividade pela melhor utilização e volume extra do

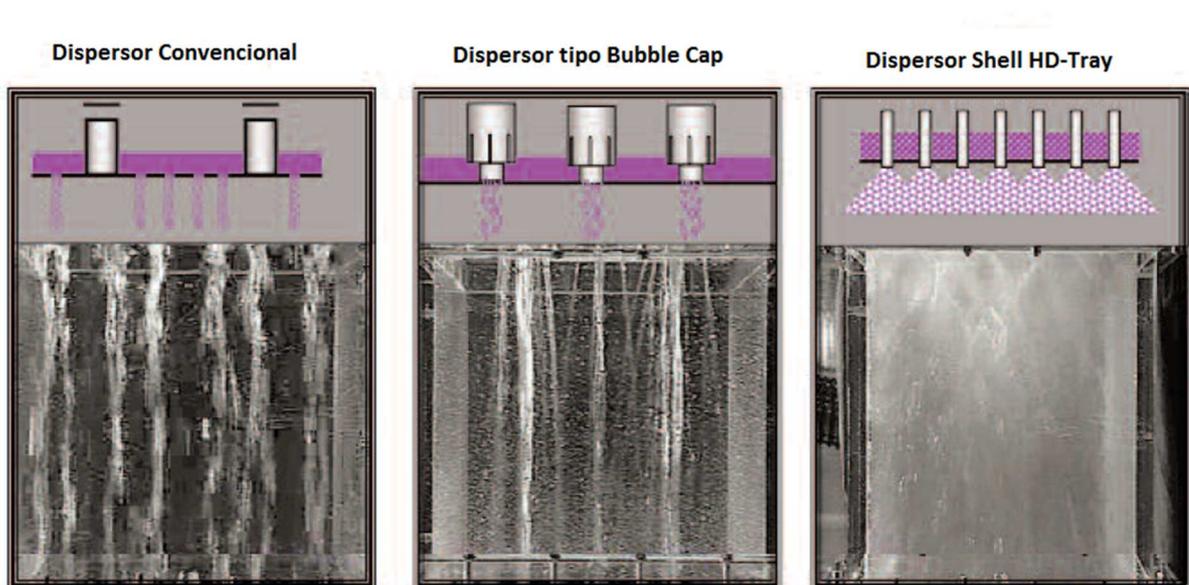
catalisador no reator. Essa tecnologia apresenta alta eficiência, pois os líquidos e gases dispersos tendem a atingir quase 100% do leito catalítico. Os dispersores são projetados para resistir a inclinações e incrustações.

Os dispersores de alta eficiência asseguram o aumento no tempo de utilização do catalisador, pois permitem que, as temperaturas da carga na entrada dos reatores sejam inferiores, diminuindo a desativação do catalisador e aumentando o ciclo de utilização dos mesmos em até 200%.

O projeto prevê bandejas de alta dispersão para distribuição líquido-vapor altamente uniforme e de excelente distribuição térmica, filtro para evitar a entrada de contaminantes no leito catalítico, internos para o processo de uniformização da mistura, grelhas de suporte de catalisador e cestas de fundo compactos para ajudar a maximizar o volume de catalisador nas partes baixas do reator.

Conforme mostra a figura 4, a tecnologia prevê bandejas com bicos personalizados, que usam o impulso do fluxo de gás para dispersar o líquido como uma névoa. Isso diferencia a tecnologia Shell Global Solutions, porque os bicos têm a função de molhar completamente e uniformemente a superfície do catalisador fazendo uso eficiente da parte superior do leito catalítico (SHELL, 2011).

Figura 4: Comparação de dispersores com a tecnologia Shell HD-Tray. Adaptado SHELL website.



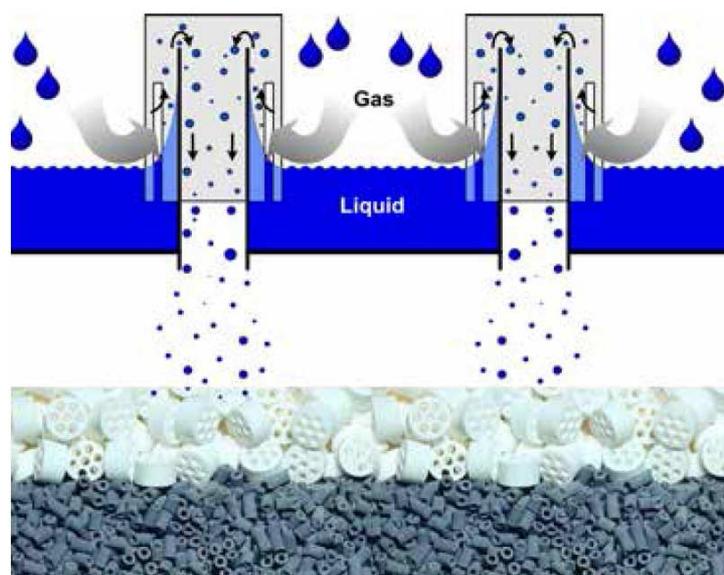
### 7.1.2. HALDOR TOPSOE

A empresa Haldor Topsoe detém a tecnologia chamada “VLT distribution Tray”. Segundo eles, os dispersores de alta eficiência distribuem o vapor e o líquido uniformemente através de toda a área da secção transversal do leito catalítico. Estas bandejas operam com mecanismo em que o vapor flui através de uma ranhura vertical e cria um diferencial de pressão, transportando o líquido e o vapor para cima através do tubo ascendente e para baixo através do tubo interior até atingir o catalisador do leito.

O estreito espaçamento dos bicos de fluxo é uma condição essencial para uma dispersão ótima do líquido e do vapor, permitindo a colocação dos VLTs muito próxima da parede interna do reator, resultando na utilização máxima do catalisador.

O VLT é uma bandeja auto ajustável que pode operar em diferentes condições de operação sem sofrer impacto no seu desempenho. O nível do líquido é automaticamente ajustado para que o gás o puxe através do tubo ascendente. Quando as condições de operação são alteradas, como diminuindo a taxa de alimentação, o nível de líquido da bandeja vai expor mais da ranhura vertical para a saída de vapor, fazendo com que a velocidade deste diminua, puxando menos quantidade de óleo para cima. Assim, o nível de líquido na bandeja de distribuição vai aumentar até que o equilíbrio é novamente estabelecido, Figura 5.

Figura 5: Dispersores de alta eficiência VTL distribution Tray (TOPSOE, 2010).



Os dispersores têm como característica importante ser autossustentado, não necessitando de vigas para suporte, permitindo o aumento da carga de catalisador no

volume do reator e, assim, garantindo maior eficiência reacional. Esta característica também torna o nivelamento da camada no topo do leito catalítico mais fácil, por não haver impeditivos físicos. Por ter uma quantidade menor de peças, esse conjunto de equipamento têm tempos de instalação mais rápidos.

O projeto inclui também, um sistema de bicos de autolimpeza, que pelo seu design diferenciado, têm a capacidade para reter o material que causa incrustações sem prejudicar a área necessária para que o fluxo seja mantido, nem afetar a distribuição de líquido e vapor.

Os dispersores da Haldor Topsoe são de fácil instalação, manutenção e desmontagem. Eles podem ser instalados em reatores de processos antigos, permitindo que seus internos sejam instalados usando estruturas de apoio já existentes.

Com sua tecnologia a empresa garante: excelente desempenho em diferentes variáveis de processo, bicos de autolimpeza que exigem menos manutenção e, assim melhoram o desempenho, instalação fácil e rápida para economizar tempo e mão de obra durante a parada de manutenção, altura de leito catalítico maximizado, gerando mais espaço para o catalisador no reator e melhoria na segurança do processo pela redução de pontos de alta temperatura.

Para reatores de hidrotratamento separados em dois leitos catalíticos, se faz necessária a instalação de um misturador entre os leitos catalíticos para garantir um bom contato entre o fluido resfriador e o efluente do leito catalítico, beneficiando a transferência de massa e a uniformidade do calor (TOPSOE, 2010).

### **7.1.3. EXXON MOBIL**

Considerado como tecnologia de ponta, os dispersores de alta eficiência da empresa Exxon Mobil, são chamados “Spider Vortex” e são recomendados para confiabilidade e desempenho de reatores de hidrotratamento. Os dispersores têm como finalidade atingir maiores níveis de conversão pela melhor distribuição dos reagentes com temperaturas mais uniformes no leito catalítico.

A empresa garante como resultados: operações mais estáveis, maior atividade do catalisador com melhores rendimentos líquidos, menor consumo de hidrogênio, melhor qualidade do produto final e ciclos mais longos para utilização dos catalisadores. Uma tecnologia que deve ser considerada, visto que as reações de

hidrotratamento são de difícil controle em função das altas temperaturas no leito catalítico (MOBIL, 2004).

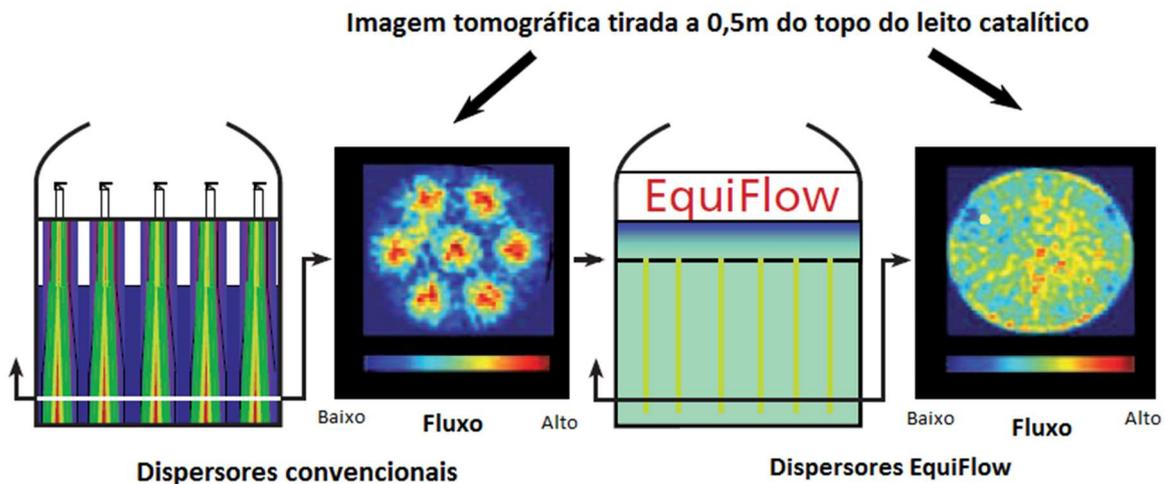
#### 7.1.4. AXENS

A tecnologia de dispersores de alta eficiência da empresa Axens se chama “EquiFlow”. Desenvolvida para reatores de leito fixo, essa tecnologia assegura uma distribuição de fluxo de gás e líquido uniforme no leito catalítico. A proposta visa facilitar a utilização eficaz de todo catalisador disponível no inventário e minimizar as diferenças de temperatura.

EquiFlow fornece uma mistura ideal dos efluentes. Estes dispositivos são particularmente úteis quando o produto quente é misturado ao hidrogênio mais frio, pois os dispersores fornecem a carga com temperatura uniforme antes de entrar em contato com o leito catalítico.

A engenharia compacta do EquiFlow gera um fluxo de alto desempenho e permite que maior carga de catalisador seja utilizada nos reatores, obtendo como resultados expressivos ganhos de atividade e melhorias para hidrodessulfurização.

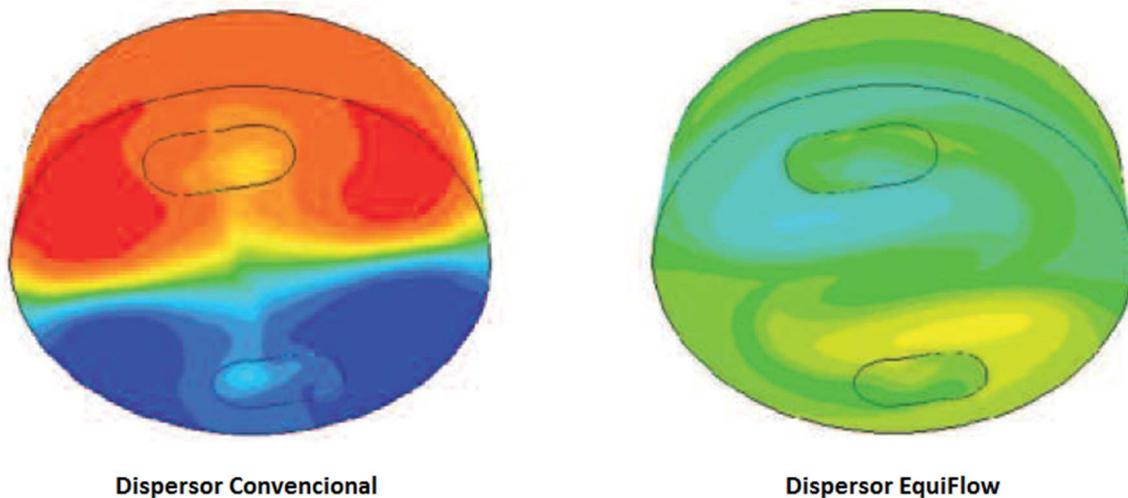
Figura 6: Comparativo da dispersão de fluxo no leito catalítico. Adaptado de Axens, 2011.



As imagens representam a eficiência dos distribuidores EquiFlow. A Figura 6 indica os pontos amarelos como fluxo ideal, azuis como alto fluxo e vermelhos como baixo fluxo. E a figura 7 representa o diferencial de temperatura, em que as cores

verdes e amarelas é equivalente a temperatura de mistura ideal, quando comparado aos dispersores normais (AXENS, 2011).

Figura 7: Comparativo da dispersão de temperatura no leito catalítico. Adaptado de Axens, 2011.



#### 7.1.5. PETROBRAS

A Petrobras além de deter a maior parte da exploração e refino do petróleo no Brasil, também possui pesquisa nas áreas de desenvolvimentos tecnológicos, buscando melhorias para seus processos.

A empresa detém tecnologia própria de dispersores de alta eficiência, desenvolvida no seu Centro de Pesquisas (CENPS) e a fabricação é Brasileira. A utilização dos novos distribuidores, em processo de hidrorrefino, garante uma melhora no fluxo de produto pelo leito catalítico, distribuindo o escoamento de diesel e hidrogênio dentro do reator, possibilitando assim um aproveitamento maior do catalisador. Os dispersores permitem que o carregamento do catalisador dentro do reator seja mais denso, proporcionando aumento da eficiência global de remoção de enxofre (PETROBRAS, 2013).

## **7.2. ANÁLISE DE CUSTOS**

A análise dos custos foi realizada utilizando como base os dados da substituição dos distribuidores de alta eficiência nos reatores do processo de hidrorrefino na Refinaria de Paulínia (REPLAN), localizada em Paulínia, estado de São Paulo, no ano de 2013.

A REPLAN é a maior refinaria do sistema Petrobras, com capacidade de processamento de petróleo em torno de 66 mil m<sup>3</sup>/dia, o equivalente a 415 mil barris de petróleo, representando 20% de todo o refino Brasileiro.

Em geral, as modificações em plantas petroquímicas são realizadas durante as chamadas “paradas de manutenção”, que são programadas visando atender a NR-13 (norma do Ministério do Trabalho que estabelece, entre outras coisas, o período máximo de campanha para cada equipamento), feitas periodicamente, minimizando assim os custos de se manter uma unidade produtiva parada.

A substituição dos dispersores de alta eficiência nos reatores da REPLAN foi realizada durante a parada programada da unidade de hidrorrefino que tinha como objetivo principal, fazer as inspeções de NR-13. Dessa forma a modificação efetuada durante essa parada, promoveu melhorias no processo que permitiram ampliar a carga de 5.700 m<sup>3</sup>/dia para 6 mil m<sup>3</sup>/dia (cerca de 5% a mais) (PETROBRAS, 2013).

O custo total da parada de manutenção realizada na REPLAN foi de R\$ 40 milhões, incluindo contratação da mão de obra, que teve a participação de 950 trabalhadores contratados e 155 empregados próprios, compra de peças, manutenção de equipamentos e demais itens necessários.

O valor investido exclusivamente na compra dos dispersores de alta eficiência foi de aproximadamente R\$ 2,143 milhões, o que representam apenas 5,13% dos gastos totais investidos na parada de manutenção. Considerando que no mesmo ano, 2013, foram gastos em nível nacional US\$ 8,2 bilhões para importação de diesel, o custo dos dispersores se torna um investimento pequeno.

## **7.3. AVALIAÇÃO DA IMPLEMENTAÇÃO DE DISPERSORES**

Pela análise das novas tecnologias é possível verificar que a instalação de dispersores de alta eficiência é um projeto de modificação importante para os reatores de processo de hidrorrefino. Pois estes, além de melhorar a distribuição da carga inicial, evitando o molhamento incompleto do catalisador e melhorando a eficiência

das reações necessária para a purificação do Diesel, também permitem que o volume interno do reator seja melhor ocupado pelo leito catalítico e utilizado com uma quantidade maior de catalisador no leito. O uso desse tipo de dispersores diminui a LHSV, o que permite atingir em maior grau a hidrodessulfurização e as demais reações de hidrotreatamento, tão importantes para qualidade do Diesel.

É perceptível que os investimentos para esta nova tecnologia são relativamente baixos perto dos gastos da realização de toda uma parada de manutenção, ou comparados aos altos gastos oriundos das importações do Diesel S-10, que hoje são feitas pela inadequação do combustível produzido nas refinarias Brasileiras.

Tais investimentos são necessários, quando se busca cumprir as legislações ambientais, exigindo que apenas combustíveis de baixo teor de contaminantes possam ser usados.

Assim, as unidades de hidrorrefino necessitam de modificações para aumentarem a produção e a qualidade do Diesel, podendo suprir o mercado interno e diminuir as importações.

## 8. CONCLUSÃO

Com o estudo realizado pôde-se compreender melhor o processo de obtenção do Diesel em relação ao seu refino e seu consumo assim como suas características para que o Diesel seja um combustível que respeita as normas de comercialização. Foi enfatizada a importância do processo de hidrotreamento do Diesel para que ele se torne o menos prejudicial possível para a saúde e o meio ambiente. Tal processo demanda condições adequadas. Mostrou-se que pequenas variações na engenharia dos equipamentos podem influenciar diretamente na qualidade do produto final.

Foi exposto que devido à alta demanda de Diesel, uma parte dele corresponde ao processamento de cargas mais pesadas e mais ricas em compostos contendo enxofre e/ou nitrogenados. O processamento desses compostos implica modificações de condições clássicas de hidrotreamento para que a qualidade do Diesel continue adequada.

Avaliando diretamente uma pequena parte do processo, o reator que é de tipo Trickle-Bed, verificou-se que os pequenos detalhes se fazem importantes. Assim mostrou-se que a substituição de dispersores simples (atualmente usados) por dispersores de alta eficiência (de tipo VTL ou *distribution Tray*) podem tornar o sistema muito mais eficiente por todas as vantagens apresentadas.

Finalmente, baseando-se num caso particular, a análise de custos foi importante para verificar quanto é investido em projetos e modificações industriais e que, nem sempre as escolhas são feitas pela melhor tecnologia ou eficiência e sim pelo melhor custo benefício apresentado.

## 9. BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, R. M. **Cinética das reações de hidroconversão de resíduo de vácuo do petróleo marlim**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. 2014. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 01 maio 2015.

AXENS, IFP Group Technologies. **Axens Hydrocracking. Excellence from innovation and experience**. 2011. Disponível em: <<http://www.axens.net>>. Acesso em 01 maio 2015.

BONFÁ, M. H. P. **Diesel S-10: impacto sobre o rendimento do parque de refino brasileiro em 2020 e propostas mitigadoras**. 2011. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

BOSCO, F. O desafio do diesel S-10. **Petro & Química**, v. 327, 2010, p. 1-4. Disponível em: <[http://www.petroequimica.com.br/edicoes/ed\\_327/327.html](http://www.petroequimica.com.br/edicoes/ed_327/327.html)>. Acesso em 01 maio 2015.

CAMELO, M. C. S. **Contribuição no desenvolvimento de observadores de estado para o processo de hidrotreamento de óleo diesel (aplicação em controle em inferencial)**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

CARNEIRO, E. F. **Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para dessulfurização do óleo diesel**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

CORREA, B. M. **Estudo sobre Hidrotratamento do refino do petróleo.** Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

COSTA, P. R. **Refino, transporte e comercialização (RTC) e petroquímica.** Arquivo corporativo Petrobras, 2011.

CRITERION Catalysts & Technologies. **Catalyst & Reactor Internals.** 2009. Disponível em: < <http://www.criterioncatalysts.com>>. Acesso em 01 maio 2015.

DETONI, M. M. **Simulação e otimização de reatores de Hidrodessulfurização de resíduo de Destilação à vácuo de óleo marlim.** 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

DIETZ, A. C. **Modelagem e simulação de reatores de Hidrotratamento (HDT) de correntes de diesel.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FERREIRA, A. C. **Modelos de Otimização na Produção de Óleo Diesel: Uma Aplicação industrial.** 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual De Campinas, Campinas, 2008.

GOMES, H. O.; MELO, T. C. C.; MASSA, C. V. C.; GIONGO, A. **Ultra low sulfur diesel fuel performance.** XXII Simpósio de engenharia mecânica. Blucher Engineering Proceedings, número 2, volume 1, agosto de 2014.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo.** 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MORAIS, E. R. Modelagem e simulação de reatores catalíticos de leito fixo: avaliação de diferentes configurações para o fluido refrigerante. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MORTON, D. **Technology evolution for liquid distribution**. Hydrocarbon Engineerin, Haldor Topsoe Inc., USA, 2010. Disponível em: < <http://www.topsoe.com/>>. Acesso em 01 maio 2015.

PETROBRAS. **Notícias REPLAN. Notícias de quem faz a Petrobras**. Ano 23, nº 280, p. 4-5, abril de 2013. Disponível em: < <http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em 01 maio 2015.

RANADE, V.; CHAUDHARI, R.; GUNJAL, P. R. **Trickle Bed Reactors**. Reactor Engineering & Applications. Ed. Elsevier, 2011. Cap. 5, p. 171-210.

REFAP, **HDT - Manual de operação da unidade de hidrotratamento de Diesel**. Arquivo corporativo Petrobras, 2009.

SILVA, R. M. C. F. **Cinética e modelagem do reator de HDT**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, v. 153, 2010, p. 1–68. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/cattod>>. Acesso em 01 maio 2015.

TAILLEUR, R. G.; Diesel upgrading into a low emissions fuel. **Fuel Processing Technology**, v.87, jan.2006, p. 759–767. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/fuproc>>. Acesso em 01 maio 2015.

TOPSOE, H. **Reactor internals – a hidden potential for process optimization**. Haldor Topsoe Inc., USA, 2010. Disponível em: < <http://www.topsoe.com/>>. Acesso em 01 maio 2015.