

SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE REATORES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE RESÍDUO DE DESTILAÇÃO À VÁCUO DE ÓLEO MARLIM

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autora: Michelle Maria Detoni Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

> Campinas - São Paulo Março/2003

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRA SEÇÃO CIRCULANTI



B1BD. 296181

CM00186324-8

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

D483s	Detoni, Michelle Maria Simulação e otimização de reatores de hidrodessulfurização de resíduo de destilação à vácuo de óleo Marlim / Michelle Maria DetoniCampinas, SP: [s.n.], 2003.
	Orientador: Reginaldo Guirardello. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Otimização matemática. 2. Petróleo - Resíduos. 3. Engenharia – Estimativa de custo. 4. Reatores fluidizados. I. Guirardello, Reginaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Michelle Maria Detoni e aprovada em 14 de março de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

della

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello - Orientador

Dr. Rafael Menegassi de Almeida

Bigues

Profa. Dra. Maria Teresa Moreira Rodrigues

Esta versão corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida pela Engenheira Química Michelle Maria Detoni e aprovada pela comissão julgadora em 14 de março de 2003.

). < re-delle-

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Dedicatória:

Aos meus pais

Nelso e Selda.

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela minha vida, por ter me dado uma família maravilhosa, muita saúde e capacidade suficiente pra concretizar meus sonhos.

Aos meus pais Nelso e Selda, que nunca se pouparam para me ver bem e feliz, pelo amor, carinho, apoio, incentivo e compreensão.

Ao meu namorado Jorge pelo amor e paciência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Reginaldo Guirardello pela confiança depositada em mim, pela orientação, pela amizade e ajuda na busca de soluções para os problemas.

A minha irmã Alessandra que mesmo de longe sempre me incentivou.

Aos meus colegas do laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos, Edler, Irai e Montserrat, pelo convívio, pelas sugestões, críticas e informações.

A Juliana pela boa vontade e disponibilidade com que me ajudou a resolver problemas referentes ao *software* AIMMS.

Ao Dr Rafael Menegassi de Almeida pelo material e pelas informações prestadas.

Aos amigos que eu fiz em Campinas, pelas alegrias que passamos juntos e pela ajuda nos momentos dificeis.

"Aquilo que somos é uma dádiva de DEUS para conosco. Aquilo que nos tornamos é uma dádiva nossa para com DEUS."

Eleanor Powell

"Não sei o que o futuro me reserva, mas também não importa muito. Creio na vida, acredito em mim e, acima de tudo, acredito em DEUS. Nisto se baseia a minha luta e a minha vitória."

Dietrich Bonhosser

<u>RESUMO</u>

O processo de hidrotratamento é considerado estratégico para o aproveitamento de cargas residuais e de óleos pesados. Particularmente de grande interesse é a remoção do enxofre, devido à presença deste em maior quantidade nas cargas mais pesadas, às restrições ambientais cada vez mais severas e a melhoria na qualidade dos produtos finais. Este trabalho apresenta a simulação e otimização comparativa entre dois reatores de hidrodessulfurização (HDS), um de leito fixo e outro de leito fluidizado, que processam resíduo de destilação à vácuo de óleo Marlim.

O processo de hidrodessulfurização de óleos pesados é conduzido em condições severas de temperatura e pressão, na presença de excesso de hidrogênio e um catalisador. Inicialmente foram construídos os modelos determinísticos para os dois reatores, leito fixo e fluidizado, através de aproximações com modelos de reatores ideais, PFR e CSTR respectivamente. Foi utilizado um modelo cinético de primeira ordem devido à facilidade de manipulação matemática e o fato da correlação com dados experimentais ser suficientemente boa para este caso. O sistema operacional necessário para cada um deles foi esquematizado e dimensionado, baseando-se numa alimentação de 500 m³/dia para o reator de leito fluidizado e 545,45 m³/dia para o reator de leito fixo. A partir daí foram obtidas as funções custo para cada um dos sistemas, com base em correlações da literatura.

Foi encontrado, através da simulação e otimização comparativa, que o tipo de reator mais adequado para o exemplo estudado é o de leito fixo, porque este apresenta uma eficiência maior. Também foi verificado que a temperatura e os gastos com energia são os fatores de maior influência na função custo.

Palavras chave: hidrodessulfurização, óleo pesado, resíduo de vácuo.

<u>ABSTRACT</u>

The hydrotreating process is considered strategical for the oil industry. In recent years, the availability of heavy crude oils and the need of its exploitation has increased. The removal of sulphur is particularly of great interest – due to its presence in great amounts in heavy oils – to reduce corrosiveness. Also, environmental restrictions are more severe, requiring the improvement in the final product quality. This work presents the simulation and comparative optimisation between two reactors for hydrodesulfurisation (HDS) of Marlim oil vacuum residue: a fixed bed and a fluidized bed.

The hydrodesulfurisation process is performed in severe operating conditions of temperature and pressure, in the presence of excess hydrogen and a catalyst. In this study initially, deterministic models for the two reactors, fixed and fluidized bed, were tested, regarding ideal models, the PFR and the CSTR, respectively. A first order kinetic model was used, due to the availability of an empirical correlation obtained with experimental data for this particular residue. The required operational system for each reactor was defined and designed, based on a 500 m³/day feed for the fluidized bed reactor and a 545.45 m³/day feed for the fixed bed reactor. The cost functions were obtained for the systems, from literature.

It was found, through the simulation and comparative optimisation, that the more suitable type of reactor for the case studied is the fixed bed, because of its bigger efficiency. Also, it was found that the temperature is the factor of bigger influence in the cost function.

Keywords: hydrodesulfurisation, heavy oils, vacuum residues.

SUMÁRIO

Resumo	xiii
Abstract	XV
Lista de figuras	xxiii
Lista de tabelas	xxvii
Nomenclatura	xxxi

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	1
1.2 Motivação	1
1.3 Apresentação da dissertação	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Petróleo	5
2.1.1 Origem	5
2.1.2 Importância	5
2.1.3 Composição	6
2.1.4 Craqueamento	6
2.1.5 Resíduos	7
2.1.6 Átomos indesejáveis – conseqüências	7
2.2 Cargas residuais e óleos pesados	7
2.2.1 Definição	7
2.2.2 Importância	8
2.2.3 Composição	9
2.3 Hidrotratamentos	

2.4 Hidrodessulfurização (HDS)	10
2.4.1 Definição	10
2.4.2 Importância	10
2.4.3 Formas de apresentação do enxofre	12
2.4.4 Reações de hidrodessulfurização	13
2.4.5 Cinética das reações de HDS	14
2.4.6 Catalisador	15
2.4.7 Desativação do catalisador	15
2.4.8 Formas de contato gás/líquido/sólido	17
2.4.8.1 Reator de leito fixo	17
2.4.8.2 Reator de lama	18
2.4.9 Processos comerciais	19
3. ESQUEMA DO PROCESSO	21
4. MODELAGEM	25
4.1 Hipóteses consideradas	25
4.2 Reator de leito fixo	26
4.3 Reator de leito fluidizado	31
5. CUSTOS	37
5.1 Obtenção da função custo	38
5.2 Constantes para estimativa de custo	40
5.2.1 Reator (vasos de processo)	40
5.2.2 Trocador de calor	42
5.2.3 Bombas (com energia)	45
5.2.4 Compressores (sem energia)	46
5.2.5 Energia para compressores	47
5.3 Estimativa de tamanho e/ou capacidade dos equipamentos	48

 $\mathbf{x}\mathbf{i}\mathbf{x}$

6. OTIMIZAÇÃO	51
6.1 Resolução de problemas não lineares	56
6.2 Software	57
6.2.1 <i>Solver</i>	58
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
7.1 Estudo de caso 1	62
7.2 Estudo de caso 2	65
7.3 Estudo de caso 3	68
7.4 Estudo de caso 4	72
7.5 Estudo de caso 5	77
7.6 Estudo de caso 6	80
7.7 Estudo de caso 7	84
7.8 Discussão e considerações finais	85
7.9 Dificuldades encontradas	86
8. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
8.1 Conclusão	89
8.2 Sugestões para trabalhos futuros	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Esquema de uma refinaria (SPEIGHT, 1999)	12
Figura 2.2 -	Diagrama esquemático de reatores de leito fixo trifásicos	
	(RAMACHANDRAN, 1983)	18
Figura 2.3 -	Diagrama esquemático de reatores de leito de lama trifásicos	
	(RAMACHANDRAN, 1983)	19
Figura 3.1 -	Esquema representativo do processo de hidrodessulfurização	0.1
	(SPEIGH1, 1981)	21
Figura 3.2 -	Sistema utilizado para o reator de leito fixo	22
Figura 3.3 -	Sistema utilizado para o reator de leito fluidizado	22
Figura 4.1 -	Esquema de um reator tubular para balanço diferencial	26
Figura 4.2 -	Etapas de transferência de massa e de reação para catalisador	
	extrudado	27
Figura 5.1 -	Esquema da bomba	49
Figura 7.1 -	Resultados para o reator de leito fixo sob às condições apresentadas na	
	tab 7.1	63
Figura 7.2 -	Resultados para o reator de leito fluidizado sob às condições	<i>(</i>)
	apresentadas na tab 7.1	63
Figura 7.3 –	Resultados obtidos para o reator de leito fixo variando o tempo de	71
		/ 1
Figura 7.4 -	Resultados obtidos para o reator de leito fluidizado variando o tempo	71
	de residencia do oleo	/1

Figura 7.5 -	Resultados obtidos para o sistema com reator de leito fluidizado	
	considerando os holdups do catalisador, do óleo e do hidrogênio como	
	sendo 0,4, 0,55 e 0,005, respectivamente	75
Figura 7.6 -	Holdup do catalisador versus custo total do sistema para o reator de	
	leito fluidizado	77
Figura 7.7 -	Diâmetro do reator versus custo total para o sistema com reator de leito	
	fixo	83
Figura 7.8 -	Diâmetro do reator versus custo total para o sistema com reator de leito	
	fluidizado	83
Figura 7.9 -	Influência da temperatura na função custo para o reator de leito fixo	84
Figura 7.10 -	Influência da temperatura na função custo para o reator de leito	
	fluidizado	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 -	Coeficientes para estimativa de custo para reatores (vasos de processo)	41
Tabela 5.2 -	Coeficientes para a equação (5.5) para reatores	41
Tabela 5.3 -	Fator de material para reatores	42
Tabela 5.4 -	Coeficientes para estimativa de custo para trocadores de calor	43
Tabela 5.5 -	Fator de material para trocadores de calor	44
Tabela 5.6 -	Coeficientes para estimativa de custo para bombas (com energia)	45
Tabela 5.7 -	Fator de material para bombas (com energia)	46
Tabela 5.8 -	Coeficientes para estimativa de custo para compressores (sem energia)	46
Tabela 5.9 -	F _{BM} para compressores (sem energia)	47
Tabela 5.10 -	Coeficientes para estimativa de custo de energia para compressores	47
Tabela 6.1 -	Parâmetros	53
Tabela 6.2 -	Variáveis	55
Tabela 7.1 -	Condições de entrada dos sistemas para o estudo de caso 1	62
Tabela 7.2 -	Resultados para concentração final de enxofre imposta como menor ou igual a 0,5 % p e a temperatura entre 299,15 e 800,15 K	64
Tabela 7.3 -	Condições de entrada dos sistemas para o estudo de caso 2	66
Tabela 7.4 -	Resultados para concentração final de enxofre imposta como menor ou igual a 0,5 % p, o limite inferior igual à 623,15 K e o limite superior igual à 850,15 K para ambos os reatores	67
Tabela 7.5 -	Condições de entrada dos sistemas para o estudo de caso 3	68

Tabela 7.6	- Resultados da variação do tempo de residência para o reator de leito fixo	69
Tabela 7.7	- Resultados da variação do tempo de residência para o reator de leito fluidizado	70
Tabela 7.8	- Condições de entrada dos sistemas para o estudo de caso 4	73
Tabela 7.9	- Resultados obtidos com o holdup do catalisador fixado para o reator de leito fluidizado	74
Tabela 7.1	 0 - Resultados obtidos para o sistema com reator de leito fluidizado variando o <i>holdup</i> do catalisador 	76
Tabela 7.1	1 - Condições de entrada dos sistemas para o estudo de caso 5	78
Tabela 7.3	2 - Tabela comparativa entre os resultados obtidos com limite inferior de temperatura igual à 623,15 K e 573,15 K	79
Tabela 7.	3 - Condições de entrada dos sistemas para o estudo de caso 6	80
Tabela 7.	4 - Valores encontrados variando o diâmetro do reator para o leito fixo	81
Tabela 7.	5 - Valores encontrados variando o diâmetro do reator para o leito fluidizado	82

NOMENCLATURA

ac	Área superficial externa específica do catalisador, m ² /kg
Ac	Área transversal do reator, m ²
A _m	Atividade catalítica
A_{m0}	Atividade catalítica inicial
A_{T}	Área de troca térmica, m ²
A _{sup}	Área superficial de todas as partículas de catalisador, m ²
С	Concentração, kg/m ³
Cm	Concentração de metal
C _{m,max}	Concentração de metal máxima
C _{BM}	Custo total, custo direto + custo indireto, adimensional
CP	Custo de compra, adimensional
Ср	Capacidade calorífica à pressão constante, J/K.kg
Cv	Capacidade calorífica à volume constante, J/K.kg
C _{1, 2, 3}	Constantes para estimativa de custo, aimensional
D	Coeficiente de difusão do enxofre na fase líquida, m ² /s
d _P	Diâmentro da partícula de catalisador, m
dpe	Diâmetro equivalente das partículas de catalisador, m
el	Energia dissipada por unidade de volume do reator de leito fixo
f _{gl}	Fator de fricção para fluxos líquido-gás em reator de leito fixo, adimensional
F _{BM}	Fator do custo total do equipamento (CBM), adimensional
F _m	Fator de material, adimensional
F _P	Fator de pressão, adimensional
g	Aceleração da gravidade, m/s ²
gc	Fator de conversão na lei do movimento de Newton, 32,17 ft.lbm/s ² .lbf
K _{1, 2, 3}	Constantes para estimativa de custo, adimensional
k _t	Coeficiente de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, m/s
\mathbf{k}_{R}	Constante da taxa de reação segundo ALMEIDA (2000), 1/min
Lo	Altura inicial do reator de leito fluidizado, m
L _{ng}	Altura do reator considerando somente sólido-líquido (não gás), m
L	Altura, m
ṁ	Vazão mássica, kg/s

Р	Pressão, bar
Q	Vazão volumétrica, m ³ /s
q	Fluxo de calor, J/s
Re	Número de Reynolds, adimensional
r _R	Constante da taxa de reação desenvolvida por ALMEIDA (2000)
ST	Tensão superficial, N/m
Т	Temperatura, K
t	Tempo, s
t [*]	Adimensional de tempo
T _R	Temperatura de referência, K
U	Coeficiente global de troca térmica, J/K.s.m ²
u	Velocidade, m/s
v	Volume, m ³
$\mathbf{V}_{\mathtt{R}}$	Volume reacional, m ³
W _{cat}	Massa de catalisador/massa de óleo
Z	Adimensional de comprimento/altura

Letras Gregas

3	Holdup, adimensional
ε _B	Porosidade do leito, adimensional
α	Constante, adimensional
ρ	Densidade, kg/m ³
μ	Viscosidade, kg/m.s
η_{S}	Fração mássica de enxofre, % em peso
τ	Tempo de residência, s
δ_{gl}	Gradiente de pressão friccional por unidade de altura da coluna, bar/m
ω	Eficiência, adimensional
φ	Fator de efetividade

<u>Subscritos</u>

cat	Refere-se ao catalisador
H ₂	Refere-se ao gás hidrogênio
in	Refere-se a entrada

mfRefere-se a condição de mínima fluidizaçãongRefere-se a condição de no-gas, somente líquido-sólidoóleoRefere-se ao resíduo de vácuo do óleo MarlimoutRefere-se a saídasupRefere-se à superfície do catalisador

Sobrescritos

f	Refere-se	ao	final	

- i Refere-se ao início
- s Refere-se ao enxofre

Abreviaturas

Al	Alumínio
CS	Aço carbono
Cu	Cobre
HDM	Hidrodesmetalização
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
Ni	Níquel
SS	Aço inoxidável
Ti	Titânio

1. INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia para simular e otimizar um reator de hidrotratamento, mais especificamente hidrodessulfurização, dada uma determinada carga a ser processada, de tal forma a encontrar as condições mais adequadas de operação e o melhor tipo de reator.

1.2 Motivação

Os processos de hidrocraqueamento e hidrotratamento (remoção de heteroátomos) são considerados estratégicos para o aproveitamento de cargas residuais e de óleos pesados. Em anos recentes, têm-se tornado maior a disponibilidade de crus pesados e a necessidade de seu aproveitamento, como o óleo de Marlim da bacia de Campos-RJ. Estes processos operam em condições severas de temperatura e pressão, na presença de excesso de hidrogênio e um catalisador.

Particularmente de grande interesse é a remoção do enxofre, devido à presença deste em maior quantidade nas cargas mais pesadas, às restrições ambientais cada vez mais severas e a melhoria na qualidade dos produtos finais, reduzindo principalmente a corrosibilidade e emissões de SO_2 na combustão (chuva ácida).

Neste trabalho estuda-se a remoção apenas de enxofre, embora outras reações possam estar acontecendo paralelamente. Além disso, essa remoção está sendo feita sobre a carga (óleo pesado ou RV) e não sobre um produto (como gasolina).

Existem basicamente duas classes de reatores para contato entre as cargas (RV, H_2 e catalisador): os de leito fixo e os de leito fluidizado (expandido ou de arraste).

1

1. Introdução

Os reatores de leito fixo operam em condições mais brandas de temperatura e pressão que os reatores de leito fluidizado, devido à formação de coque que pode desativar o catalisador ou até mesmo causar a parada do reator.

A determinação das condições ótimas de operação (temperatura, pressão, vazões, etc), bem como o tipo de reator mais adequado, é fundamental para a operação econômica e viável do processo de hidrotratamento.

1.3 Apresentação da dissertação

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, a qual esta dividida em quatro itens:

- Petróleo, traz brevemente as informações mais importantes sobre o petróleo e seu processamento;

- Cargas residuais e óleos pesados, apresenta informações básicas sobre estas importantes frações do petróleo nos dias atuais;

- Hidrotratamentos, pequena apresentação dos processos existentes;

- Hidrodessulfurização, apresenta as informações mais importantes sobre este processo (importância, reações, reatores, processos comercias, etc);

O capítulo 3 traz o sistema operacional necessário para o processo de hidrodessulfurização encontrado na literatura, o que é utilizado neste trabalho e porque foi assim esquematizado.

O capítulo 4 apresenta a modelagem matemática para os reatores de leito fixo e fluidizado, com discussão das hipóteses consideradas.

O capítulo 5 mostra de forma breve os tipos de estimativa de custo e como foi construída a função objetivo (função custo).

O capítulo 6 traz informações sobre otimização e como esta foi realizada neste trabalho. Apresenta ainda o software e o solver utilizados, bem como suas características.

No capítulo 7 se encontram os resultados obtidos nas simulações e a discussão sobre eles.

1. Introdução

O capítulo 8 finaliza a dissertação com as conclusões do trabalho realizado e a sugestão para trabalhos futuros.

1. Introdução

4

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos dois primeiros itens deste capítulo são apresentadas as informações mais importantes referentes ao petróleo, cargas residuais e óleos pesados, com o objetivo de mostrar a importância econômica e ambiental dos processos de hidrotratamento, que são apresentados no terceiro item. O item 2.4 traz de forma concisa as informações para compreender o processo de hidrodessulfurização e que foram necessárias para realização deste trabalho.

2.1 Petróleo

<u>2.1.1 Origem</u>. O petróleo é derivado de plantas aquáticas e animais que viveram e morreram a centenas de milhares de anos atrás. Seus restos mortais misturados com lama e a areia em depósitos mergulhados foram geologicamente transformados em rocha sedimentária. Gradualmente a matéria orgânica se decompôs e eventualmente formou petróleo (ou um precursor), o qual migrou da fonte original para rochas mais porosas e permeáveis, tais como o arenito, onde se tornou finalmente aprisionado. Tais acumulações presas de petróleo são chamadas reservatórios. Uma série dos reservatórios dentro de uma estrutura de rocha comum ou uma série de reservatórios em separado, mas com as formações vizinhas, recebem geralmente a denominação de campo petrolífero. Os campos são encontrados frequentemente em um único ambiente geológico conhecido como bacia sedimentária ou província (SPEIGHT, 1999).

<u>2.1.2 Importância.</u> Excetuando-se a produção de alimentos e a confecção de vestuário, nenhuma indústria é mais importante para a civilização atual que a indústria do petróleo. Esta indústria fornece matérias primas para a fabricação de plásticos, fertilizantes, borrachas, desinfetantes dentre muitos outros, além da maioria dos combustíveis hoje utilizados (reconhecida fonte poderosa de energia).

<u>2.1.3 Composição.</u> O petróleo é uma mistura complexa formada por centenas de diferentes substâncias químicas, do metano ao asfalto, que podem ser agrupadas segundo suas propriedades como:

- hidrocarbonetos;
- organometálicos;
- nitrogenados;
- oxigenados;
- compostos sulfurados.

onde todos eles se fazem presentes em formas que variam de pequenas moléculas até moléculas de peso molecular além de 5000 u.m.a. A maior percentagem em peso dos constituintes do petróleo é dos hidrocarbonetos, pois experiências comprovam a existência média de 83 a 87% de carbono e 11 a 15% de hidrogênio.

<u>2.1.4 Craqueamento.</u> As centenas de substâncias químicas presentes no petróleo são, há muito tempo, divididas em produtos comercializáveis obtidos pelo fracionamento nas operações de refinação, onde são segregados segundo suas faixas de ebulição. Em geral, moléculas dentro de uma razoável faixa de peso molecular e com relações de C/H próximas às de hidrocarbonetos são comercialmente mais valiosas que moléculas demasiadamente grande e que contém heteroátomos.

Por este motivo é necessário quebrar as grandes moléculas do petróleo produzindo moléculas de maior valor comercial. Esta quebra se chama craqueamento, que pode ser:

- térmico, onde as ligações químicas são quebradas pela exposição da espécie a um ambiente de alta temperatura (400 a 600°C);

- catalítico, onde a quebra acontece com o auxílio de catalisadores.

O craqueamento aumenta o valor comercial do petróleo devido ao aumento da proporção de determinados hidrocarbonetos como gasolina, querosene, gases combustíveis dentre outros.

2.1.5 Resíduos. No processo de refino, o petróleo passa por dois processos de destilação, um à pressão atmosférica e outro à vácuo, dos quais resultam os seguintes resíduos:

RAT (resíduo de destilação atmosférica) com ponto de ebulição acima de 343
 °C;

- RV (resíduo da destilação à vácuo) com ponto de ebulição acima de 538 °C.

O RV, resíduo mais pesado onde se concentram os contaminantes do petróleo, é a principal carga das unidades de hidroconversão.

<u>2.1.6 Átomos indesejáveis – conseqüências.</u> Mesmo submetido a um rigoroso craqueamento e ter sua proporção de hidrocarbonetos comercializáveis aumentada, a presença de átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e átomos metálicos diminui a qualidade dos produtos do petróleo, pois conferem às moléculas que os contém propriedades não desejáveis como:

- corrosibilidade;
- formação de precipitados;
- baixo poder de queima.

2.2 Cargas residuais e óleos pesados

<u>2.2.1 Definição</u>. Segundo o API (American Petroleum Institute) o termo óleo pesado refere-se a petróleo com °API inferior a 20 e com maior quantidade de enxofre do que os óleos leves. Não há restrições quanto aos teores dos demais heteroátomos (metais, enxofre, nitrogênio), de forma que dependendo do campo petrolífero, o óleo pesado possui diferente composição. De um modo geral o petróleo árabe pesado possui elevados teores de enxofre e metais, enquanto que o petróleo brasileiro da bacia de Campos possui pouco enxofre e alto teor de nitrogênio. As diferenças na composição dos óleos devem ser consideradas no desenvolvimento do processo uma vez que geram propriedades diferenciadas e que podem vir a interferir nas reações (CARBONELL, 1996).

Na indústria do petróleo a medida de densidade mais comum é o °API, definido da seguinte forma:

$$^{\circ}API = \underline{141,5} - 131,5$$
 (2.1)
 $d \ 60/60 \ ^{\circ}F$

Registra-se como curiosidade que a escala ° API foi criada para substituir a de °Bé (Baumé) para compensar um erro de fabricação dos primeiros densímetros produzidos e graduados em ° Bé, definido como:

$$^{\circ}B\acute{e} = 140$$
 - 130 (2.2)
d 60/60 $^{\circ}F$

<u>2.2.2 Importância.</u> O petróleo tornou-se indispensável para a civilização desde a sua descoberta em quantidades comerciais em 1859, na Pensilvânia, Estados Unidos. Devido às inúmeras aplicações, notadamente como fonte de energia, o consumo de petróleo cresceu vertiginosamente no século XX, alcançando o auge em 1973. Nesta oportunidade, tendo como origem o conflito no Oriente Médio, o preço do petróleo rapidamente quadruplicou, provocando grande choque na economia mundial (ALMEIDA, 2000).

A partir daí, tornou-se forte a necessidade de um maior aproveitamento no refino do petróleo: a exploração de crus pesados, adequação dos processos de refino existentes e a criação de novos processos (ALMEIDA, 2000).

No Brasil a estrutura de consumo de energia se alterou mais profundamente a partir de 1979, motivada pela segunda grande alta no preço do petróleo decorrente do início da guerra entre Irã e Iraque. Através do aumento da produção interna de petróleo, decorrente da entrada em produção dos poços da bacia de Campos, da substituição do petróleo por energias renováveis (álcool e outros combustíveis de origem vegetal) e hidrelétricas, obteve-se um equilíbrio na balança de pagamentos, a qual estava bastante pressionada pela conta do petróleo. Como resultado desta política, o perfil da estrutura de

consumo no Brasil sofreu profunda alteração, aumentando-se o consumo de GLP e destilados médios (diesel) em detrimento do leves (gasolina) e dos pesados (óleo combustível) (ALMEIDA, 2000).

A produção e reservas internas de petróleo e gás advindas principalmente da bacia de Campos e em águas profundas, iniciadas entre os anos de 1981 e 1987, mais que triplicaram, resultando em cerca de 70% do consumo nacional. O ritmo das descobertas a partir da segunda metade dos anos 80 destacaram o Brasil no cenário mundial (ALMEIDA, 2000).

A disponibilidade de óleos pesados, com grande rendimento em fração residual (principalmente resíduo da destilação à vácuo), torna necessário o emprego de processos que permitam converter o resíduo em destilados (ALMEIDA, 2000).

O hidroprocessamento (refino catalítico com hidrogênio) foi desenvolvido posteriormente em função dos seguintes fatores (ALMEIDA, 2000):

- baixo custo do hidrogênio da reforma catalítica (a partir do anos 50);

- os aumentos de preços do petróleo na década de 70;

- restrições ambientais.

<u>2.2.3 Composição.</u> Resíduos de petróleo e óleos pesados contêm um grande número de compostos com grande peso molecular, alta concentração de metais e numerosos grupos multifuncionais (FAN, 1989).

Os resíduos e óleos pesados podem ser divididos em três grupos principais em função de sua solubilidade (FAN, 1989):

- asfaltenos, insolúveis em n-heptano. São compostos com elevado peso molecular (podem chegar a 5000) formados por cadeias de aromáticos policíclicos e com diversos grupos funcionais. É o grupo mais difícil de reagir e compõe de 10 a 25% em peso do resíduo de petróleo;

- resinas, compõe de 25 a 40% em peso do resíduo. Óleos e resinas são separados em função da sua solubilidade em propano líquido;

- óleos, compõe de 35 a 55% em peso do resíduo de petróleo. É a fração que reage mais rapidamente.

2.3 Hidrotratamentos

Hidrotratamento é um grupo de processos na indústria de refino de petróleo e vem sendo usado há mais de 40 anos (GRANGE et al, 1997).

Existem três tipos de hidrotratamentos mais usados:

- hidrodessulfurização;
- hidrodesnitrogenação;
- hidrodesmetalização.

A remoção de heteroátomos é feita com hidrogênio a altas pressões por ser este um constituinte natural dos óleos, evitando com isto o acréscimo de um contaminante a mais, e a alta pressão evita a formação de coque. O fato de serem utilizadas altas pressões e temperaturas pode ser indício que os catalisadores envolvidos ainda não atingiram sua eficácia desejada, o que aumentaria a economicidade do processo barateando seus produtos finais.

2.4 Hidrodessulfurização (HDS)

<u>2.4.1 Definição</u>. Processo de remoção dos átomos de enxofre dos óleos crus ou resíduos através da adição de hidrogênio molecular a altas pressões parciais.

<u>2.4.2 Importância</u>. O processo de hidrodessulfurização é considerado o mais importante no tratamento do petróleo quando se busca a melhoria da qualidade de seus produtos finais, especialmente quanto à emissão de poluentes para a atmosfera e na diminuição da capacidade corrosiva dos produtos do refino.

A remoção do enxofre é parte vital do processamento que tenta transformar o óleo cru em produtos finais de alta qualidade, uma vez que seus efeitos são sempre nocivos. A presença de sulfurados em produtos finais do petróleo podem causar:

- compostos sulfurados em gasolina causam corrosão nos motores;

- mercaptanas causam corrosão em ligas que contém cobre e alteram a cor de alguns combustíveis líquidos;

- sulfetos, dissulfetos e os ácidos provenientes da combinação de seus óxidos com a água também são bastante corrosivos, além do óxidos venenosos que são expelidos no ar quando da queima do combustível;

- altos teores de sulfurados em óleos lubrificantes diminuem a resistência do óleo contra a oxidação e ainda aumentam a formação de depósitos de materiais sólidos;

- chuva ácida $(SO_2+1/2O_2+H_2O\rightarrow H_2SO_4)$ na queima do combustível.

Os petróleos podem trazer em si até 3,5% em peso de enxofre, enquanto que a legislação ambiental da união européia dita que para combustíveis o teor não deve ultrapassar a 0,05% em peso.

Tais fatores tornam a dessulfurização num grande deságio e um processo a ser ainda muito estudado.

A figura 2.1 apresenta esquema geral de uma refinaria, comumente encontrado na literatura. O hidrotratamento aparece recebendo uma alimentação do *coker* e do craqueamento catalítico, porém neste trabalho estamos trabalhando com uma alimentação constituída por resíduo de destilação a vácuo, assim sendo o reator de hidrodessulfurização deve-se situar no ponto 1, como indicado.



Figura 2.1 – Esquema de uma refinaria (SPEIGHT, 1999).

2.4.3 Formas de apresentação do enxofre. Os tipos de estruturas moleculares que guardam em si átomos de enxofre variam grandemente de acordo com a origem e idade dos petróleos. Quantidades de enxofre em sua forma elementar são comumente encontradas em óleos crus e reagem sem a presença de catalisador a temperaturas relativamente baixas,

enquanto que átomos ligados a compostos orgânicos normalmente requerem catalisadores em suas reações e que só ocorrem a temperaturas relativamente altas. Compostos inorgânicos como gás sulfidrico se fazem presente em vários petróleos. Óleos contendo mais de 1% de enxofre são freqüentemente acompanhados por gases sulfurosos contendo quantidades substanciais de H₂S que é um agente poluente bastante venenoso e que pode causar a morte por asfixia a altas concentrações.

Compostos que contém enxofre são talvez os mais importantes constituintes do petróleo logo após os hidrocarbonetos. Suas maiores concentrações estão nos resíduos e em outras frações pesadas. Os mais comuns são:

- mercaptanas (R₁- SH);
- sulfetos $(R_1$ -S- $R_2);$
- dissulfetos (R₁-S-S-R₂);
- polissulfetos (R₁-S_N-R₂);
- tiofenos;
- tiofenóis;
- benzotiofenos;
- benzotiofenóis e seus derivados de radicais alquila.

<u>2.4.4 Reações de hidrodessulfurização</u>. As reações de hidrodessulfurização podem ser representadas de forma geral pela fórmula que segue:

$$R-S \xrightarrow{H_2} R-H \qquad R=composto orgânico$$
$$\bigcup_{H_2S} H_2S$$

As reações de HDS dos organossulfurados são exotérmicas e essencialmente irreversíveis sob as condições utilizadas pela indústria para o processo (340-425°C e 55-170 atm). A retirada dos átomos de enxofre pode ocorrer tanto com a prioridade da

hidrogenação das duplas ligações dos anéis aromáticos da molécula que contém o heteroátomo, como pela remoção direta do átomo de enxofre por hidrogenólise, sendo este último caminho o que menos consome hidrogênio. O caminho que tem como prioridade a hidrogenação dos anéis possui restrições termodinâmicas, pois sua constante de equilíbrio é afetada desfavoravelmente pelas temperaturas usuais da HDS, enquanto que o caminho que leva à dessulfurização por hidrogenólise pode sofrer inibição a baixa pressões e altas temperaturas devido a baixas concentrações de equilíbrio das espécies produzidas nas reações intermediárias sob estas condições de processamento (ALMEIDA, 2000).

2.4.5 Cinética das reações de HDS. Experiências de HDS efetuadas com vários sulfurados orgânicos têm demonstrado que a cinética deste processo pode ser aproximada por uma cinética de primeira ordem, embora taxas de segunda ordem também sejam utilizadas.

Em trabalho desenvolvido por ALMEIDA (2000) foram ajustados sete modelos cinéticos das reações de hidrodessulfurização de resíduo de vácuo Marlim:

- modelo com 1 reação de 1ª ordem;
- modelo com 1 reação de nésima ordem;
- modelo com 2 reação de 1ª ordem;
- modelo com 2 reações paralelas de nésima ordem;
- modelo com 2 agrupamentos e 2 reações de 1ª ordem;
- modelo com 2 agrupamentos e 3 reações de 1ª ordem;
- modelo com 2 agrupamentos e 4 reações de 1ª ordem,3 catalíticas e 1 térmica;

Estes modelos foram obtidos a partir de dados experimentais na faixa de temperatura de 385 °C até 445 °C.

O modelo que teve melhor correlação com dados experimentais foi o modelo com 2 agrupamentos e 4 reações de 1^a ordem,3 catalíticas e 1 térmica.

O modelo cinético com 1 reação de 1ª ordem, apresentado abaixo, foi usado neste trabalho, devido à facilidade de manipulação matemática e o fato da correlação com dados experimentais ser suficientemente boa para este caso de otimização comparativa. A

utilização de um modelo mais sofisticado acarretaria em complicações desnecessárias, dificultaria o processamento computacional e a convergência do problema.

$$r_{R} = -k_{R} \cdot \eta_{s} \cdot W_{cat} \tag{2.3}$$

onde

$$k_{R} = exp\left[-2,19165 - 0,660303.10^{4}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$$
(2.4)

Nas equações (2.3) e (2.4) r_R é a taxa de reação, dada em min⁻¹, k_R é a constante da taxa, expressa em 1/min, e W_{cat} é a massa de catalisador dividida pela massa de óleo.

<u>2.4.6 Catalisador</u>. Muitos dos catalisadores utilizados no processo de hidrodessulfurização são formados por composições de vários metais de transição (ou seus sais) com um suporte sólido, onde um dos metais constituintes é o promotor do catalisador. Os materiais mais comumente usados como suporte são a alumina, sílica, sílica-alumina, *kieselgubr*, magnésia (ou outros óxidos metálicos), bem como as zeólitas (SPEIGHT, 1981).

Os catalisadores mais utilizados para HDS são:

- CoMo suportado em alumina;
- NiMo suportado em alumina.

2.4.7 Desativação do Catalisador. A desativação do catalisador utilizado em HDS é devida à perda da área superficial e pelo envenenamento dos sítios ativos. Produtos do coqueamento e de reações de hidrodesmetalização (HDM) formam depósitos na superficie do catalisador. Estes depósitos, conseqüentemente, podem impedir o acesso das moléculas reagentes aos sítios ativos pelo bloqueio dos poros. Tipicamente, os depósitos formados pelas reações de hidrodesmetalização bloqueiam os poros internos da estrutura enquanto os formados pelo coqueamento bloqueiam os poros superficiais (FAN, 1989).

A severidade do coqueamento é proporcional ao peso molecular ou o ponto de ebulição da alimentação e aos aromáticos contidos. Uma vez que para naftas o coqueamento é moderado a regeneração é necessária somente de 6-12 meses, enquanto para resíduos a desativação é severa (Richardson, 1992).

Nas refinarias brasileiras a regeneração do catalisador é feita num interlavo de 2 à 3 anos, chegando até 4 anos (comunicação pessoal, Dr Rafael de Almeida).

Para frações pesadas a formação excessiva de carbono resulta dos asfaltenos. Estas são moléculas grandes, muito mais complexas que compostos que contêm enxofre e nitrogênio (Richardson 1992).

O petróleo contém impurezas metálicas na forma de porfirinas com os seguintes níveis: Fe (0-150 ppm), Ni (0-50 ppm) e V (0-100 ppm). Quando a superficie de contato é semelhante à alumina e sílica-alumina, estas porfirinas adsorvem e depois decompõe-se para produzir um metal altamente disperso. Estes metais, ou óxidos correspondentes, bloqueiam os sítios superficiais e os poros, mas o principal prejuízo vem de suas atividades catalíticas. Entre os três o níquel é o pior, seguido do ferro e do vanádio (Richardson, 1992).

A pressão parcial de H_2 afeta a desativação do catalisador através da taxa relativa de deposição de metais e coque. Altas pressões de H_2 suprimem a formação de coque e aumentam a taxa das reações de HDM. Sob condições onde a taxa de desativação é controlada pela formação de coque, altas pressões parciais de H_2 podem reduzir a taxa de desativação. Entretanto, quando as reações de HDM controlam a desativação, um aumento na pressão parcial do H_2 faz aumentar a taxa de desmetalização (FAN, 1989).

A deposição de metais é lenta se comparada com a deposição de coque e contribui para a desativação durante a principal fase da vida do catalisador. Assim, a cinética de desativação do catalisador pode ser expressa somente em termos da extensão da deposição metálica no catalisador. Dautzenberg et al (1978 e 1982) propuseram um modelo, citado por FAN (1989), com dois parâmetros para poros, para descrever o comportamento da desativação catalítica devido à deposição metálica. O modelo assume cinética de ordem zero com o respectivo metal contido:

$$\frac{A_m}{A_{m0}} = I - t^* \tag{2.5}$$

17

$$\frac{C_m}{C_{m,max}} = 2.t^* - t^{*2}$$
(2.6)

Nas equações (2.5) e (2.6) t^{*} é um adimensional de tempo (0 para catalisador novo e 1 para catalisador gasto). A_m e A_{m0} são a atividade e a atividade inicial, respectivamente. C_m é o metal contido e C_{m,Max} é o metal que é capaz de ser contido. Os dois parâmetros deste modelo, A_m e A_{m,Max}, podem ser expressos em temos das dimensões do catalisador e das constantes físico-químicas do sistema reacional (FAN, 1989).

2.4.8 Formas de contato gás/líquido/sólido. São utilizados reatores trifásicos para por as cargas em contato, os quais são classificados industrialmente em duas categorias principais (RAMACHANDRAN, 1983):

- reatores de leito fixo, o catalisador sólido fica estático;

- reatores de lama, o catalisador sólido está suspenso e em movimento.

2.4.8.1 *Reator de leito fixo*. Neste tipo de reator as duas fases fluidas podem se mover pela parte estacionária do leito, as partículas de catalisador. Existem vários modos de operar um reator de leito fixo (RAMACHANDRAN, 1983):

- fluxo co-corrente descendente para gás e líquido, usualmente chamado reator de leito gotejante;

- fluxo contra-corrente, descendente para líquido e ascendente para o gás;

- fluxo co-corrente ascendente para gás e líquido, usualmente chamado reator de leito empacotado.

Estas operações são mostradas esquematicamente na figura 2.2.


Figura 2.2 – Diagrama esquemático de reatores de leito fixo trifásicos (RAMACHANDRAN, 1983).

2.4.8.2 *Reator de lama*. Neste tipo de reator as partículas de catalisador estão suspensas. Dependendo do modo com que as partículas de catalisador estão suspensas é possível classificar estes reatores em três categorias (RAMACHANDRAN, 1983):

- reatores de lama agitados mecanicamente, as partículas de catalisador são postas em suspensão por agitação mecânica;

- reator de coluna de bolha, as partículas ficam em suspensão pela agitação induzida pelo gás. Geralmente as partículas usadas neste tipo de reator são pequenas;

- reator trifásico de leito fluidizado, aqui as partículas estão suspensas devido à combinação do movimento das bolhas e o fluxo de líquido co-corrente. Partículas relativamente grandes são utilizadas neste tipo de reator.

A figura 2.3 apresenta o diagrama esquemático dos reatores de lama trifásicos.



Figura 2.3 – Diagrama esquemático de reatores de lama trifásicos (RAMACHANDRAN, 1983).

2.4.9 Processos comerciais. Na literatura encontram-se referências sobre vários processos comerciais de HDS para óleos pesados e resíduos, entre eles os seguintes (SPEIGHT, 1981):

- Shell residual oil hydrodesulfurization, emprega um reator de leito fixo com fluxo descendente;

- H-OIL process, emprega um reator de leito fluidizado com sólido confinado;

- Gulf resid hydrodesulfurization process, emprega reator de leito fico com fluxo descendente;

- Unicracking hydrodesulfurization process (Union Oil Company), emprega reator de leito fixo com fluxo descendente;

- Exxon residfining process, emprega reator de leito fixo com fluxo descendente;

- LC-Fining process (C-E Lummus and Cities Service Research and Development Company), emprega reator de leito expandido;

- Chevron deasphalted oil hydrotreating process, emprega reator de leito fixo com fluxo descendente;

- RCD Unibon process (UOP), processo em dois estágios que emprega reatores de leito fixo com fluxo descendente.

<u>3. ESQUEMA DO PROCESSO</u>

O processo de hidrodessulfurização é essencialmente a reação do hidrogênio com uma alimentação predominantemente de hidrocarbonetos com organosulfurados para produzir hidrocarbonetos sem enxofre e H₂S. Em um processo muito simplificado (Figura 3.1), a alimentação é pressurizada um pouco a mais que o necessário para enviar ao reator, misturada com o gás recirculado e pré-aquecida à temperatura de entrada do reator. Em seguida a alimentação aquecida é introduzida no reator catalítico onde a temperatura esta na ordem de 290 a 455 °C e pressões na faixa de 150 a 3000 psi. Trocadores de calor são empregados para resfriar o efluente do reator e o produto líquido dessulfurizado é separado do gás de reciclo à uma pressão um tanto menor que a do reator. Gás sulfidrico e alguns gases (hidrocarbonetos leves) são separados do gás de reciclo, o qual é misturado com hidrogênio novo, comprimido e novamente misturado à alimentação (SPEIGHT, 1983).



Figura 3.1 – Esquema representativo do processo de hidrodessulfurização (SPEIGHT, 1981).

Neste trabalho o sistema operacional foi esquematizado conforme as figura 3.2 e 3.3, devido aos seguintes fatores:

- o objetivo é fazer uma otimização comparativa entre o sistema com reator de leito fixo e o sistema com reator de leito fluidizado, caso em que as semelhanças (separador, *scrubber*, compressor do reciclo) não interessam;

 foram considerados dois trocadores de calor, ao invés de um, para que se pudesse distinguir os custos provenientes do pré-tratamento (aquecimento e pressurização) do óleo e do hidrogênio.



Figura 3.2 – Sistema utilizado para o reator de leito fixo.



Figura 3.3 – Sistema utilizado para o reator de leito fluidizado.

O sistema operacional necessário para cada um dos dois reatores foi esquematizado e dimensionado baseando-se numa alimentação de 500 m³/dia (escolha arbitrária) para o reator de leito fluidizado e 544,776 m³/dia para o de leito fixo. Esta diferença entre as vazões se deve ao fato de que o reator de leito fluidizado não necessita de parada para troca de catalisador, a retirada e reposição deste seria feita continuamente, enquanto o reator de leito fixo precisa parar de produzir aproximadamente 1 mês por ano para tal propósito, segundo dados da literatura (KRESSMANN, 1998). Dessa forma foi considerado uma base de cálculo de 1 ano, no qual o total de alimentação deve ser 365 dia/ano x 500 m³/dia = 185000 m³/ano. Assim para operar durante um ano sem prejuízos de parada o sistema terá que trabalhar com 1850000 m³/ano durante 11 meses, o que rende uma alimentação diária de 544,776 m³/dia.

Como este é um trabalho comparativo, não sendo os resultados finais de custo próximos aos reais, e frente às dificuldades encontradas foram feitas as seguintes considerações:

- todos os equipamentos são confeccionados em aço-carbono, com exceção da bomba onde foi considerado o aço fundido como material de fabricação;

 o aquecimento do óleo é feito em trocador de calor, embora nas refinarias normalmente se utilizam fornos pra aquecer óleo quando a temperatura necessária é muito alta, como é o caso do HDS de resíduo de vácuo;

- os trocadores de calor são do tipo tubo fixo, folha ou tubo U, isto porque as constantes utilizadas para estimar o custo são as mesmas para os três tipos;

- para o aquecimento usa-se vapor a 800 K;

- para o resfriamento é utilizado água a 298,15 K;

- o catalisador utilizado é NiMo suportado em γ-alumina ;

- para o leito fixo é utilizado catalisador extrudado;

- a concentração de enxofre na entrada do sistema é considerada como 3,5 % p, por ser o valor médio encontrado para resíduo de vácuo (SPEIGHT, 1981);

- a bomba é do tipo centrífuga;

- o compressor do tipo pistão;

- a alimentação é o resíduo de destilação à vácuo e não de um produto final (como a gasolina ou diesel), o sistemas aqui apresentados se situam no ponto 1 da figura 2.1;

- foi utilizada uma cinética de primeira ordem, equações (2.3) e (2.4), devido à facilidade de manipulação matemática e o fato da correlação com dados experimentais ser suficientemente boa para o caso da otimização comparativa.

4. MODELAGEM

A modelagem foi feita através da construção de modelos determinísticos para os dois reatores, leito fixo e fluidizado, através de aproximações com modelos de reatores ideais, PFR e CSTR respectivamente. O uso de modelos simplificados para os reatores se deve a restrições de ordem computacional, porém os modelos são representativos o suficiente para este estudo. Devido à não linearidade, modelos mais complexos tornam-se consideravelmente mais dificeis de resolver.

A queda de pressão e os holdups foram calculados através de correlações obtidas da literatura. A taxa de reação é de primeira ordem e foi obtida por ALMEIDA (2000).

4.1 Hipóteses consideradas

Para modelar os reatores foram consideradas as seguintes hipóteses:

- foram utilizados modelos de reatores ideais com o objetivo de reduzir o tempo de processamento computacional, o qual poderia ser muito demorado com modelos mais sofisticados;

- o reator de leito fixo foi considerado um PFR, pois também possui fluxo empistonado e está mais próximo desse tipo de modelo de reator;

 o reator de leito fluidizado foi considerado de mistura perfeita e por isso modelado como um CSTR. Devido ao grau de mistura em seu interior, esse modelo ideal é o mais próximo;

- para efeitos práticos foi considerado que a temperatura fosse a mesma em todos os pontos do reator. Dos compostos sulfurados presentes no petróleo o tiofeno é o que tem maior calor de reação (Δ H°= -66,98 kcal/mol), desta forma pode se assumir que a reação de HDS é fracamente exotérmica, pois os outros compostos sulfurados tem um Δ H ainda

menor,. Além disso, o teor de enxofre é de no máximo 3,5 % p, o que não afeta a temperatura significativamente;

- foi considerado o coeficiente de transferência de massa também para o reator de leito fluidizado, modelado como um CSTR, uma vez que a agitação é devida à vazão e não a um agitador mecânico;

- não foi feito balanço de massa para o hidrogênio porque este é usado em excesso e a estequiometria da reação de HDS não é perfeitamente conhecida;

- o efeito do coqueamento (formação de coque) foi considerado pelo tempo da vida útil do catalisador. No caso do leito fixo, o catalisador é trocado uma vez por ano. No caso do leito fluidizado, existe entrada e remoção contínua de catalisador;

- não foram consideradas outras reações, embora elas com certeza estão ocorrendo (craqueamento, hidrogenação, hidrodesmetralização, etc.).

4.2 Reator de leito fixo

Para o reator de leito fixo em regime permanente temos:



Figura 4.1 – Esquema de um reator tubular para balanço diferencial.





Balanço de massa para o enxofre:

$$\dot{m}_{s}\big|_{z} = \dot{m}_{s}\big|_{z+\Delta z} + k_{t} \cdot \left(C_{oleo}^{s} - C_{sup}^{s}\right) \Delta A_{sup}$$

$$\tag{4.1}$$

por definição:

$$\varepsilon_{\delta leo} = \frac{V_{\delta leo}}{V_R} \tag{4.2}$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{V_{cat}}{V_R} \tag{4.3}$$

$$a_c = \frac{A_{sup}}{V_{cat}} \tag{4.4}$$

Substituindo as equações (4.2), (4.3) e (4.4) na equação (4.1):

$$\dot{m}_{\delta leo} \cdot \eta_s \Big|_z = \dot{m}_{\delta leo} \cdot \eta_s \Big|_{z+\Delta z} + k_t \cdot \left(C^s_{\delta leo} - C^s_{sup} \right) a_c \cdot \varepsilon_{cat} \cdot A_c \cdot \Delta z$$
(4.5)

onde $C_{\delta LEO}^{s}$ é a concentração de enxofre (kg/m³) no óleo, C_{sup}^{s} é a concentração de enxofre na superficie do catalisador e η_{s} é a % em peso de enxofre.

Considerando a reação de HDS:

$$\boldsymbol{k}_{t} \cdot \left(C_{\delta leo}^{s} - C_{sup}^{s} \right) \boldsymbol{A}_{sup} = \left(\boldsymbol{k}_{R} \cdot C_{sup}^{s} \cdot \boldsymbol{W}_{cat} \cdot \boldsymbol{\varphi} \right) \boldsymbol{V}_{\delta leo}$$

$$\tag{4.6}$$

e fazendo as manipulações matemáticas necessárias temos:

$$\eta_{s}|_{z} = \eta_{s}|_{z+\Delta z} + \frac{1}{\left[\frac{1}{k_{t} \cdot a_{c} \cdot \varepsilon_{s}} + \frac{1}{k_{R} \cdot W_{cat} \cdot \varepsilon_{oleo} \cdot \varphi}\right]} \cdot \frac{C_{oleo}^{s}}{\dot{m}_{oleo}} \cdot A_{c} \cdot \Delta z$$

$$(4.7)$$

onde

$$C_{\delta leo}^{s} = \eta_{s} \cdot \rho_{\delta leo} \tag{4.8}$$

e φ é o fator de efetividade, dado por:

$$\varphi = \frac{3}{\psi} [\operatorname{coth}(\psi) - I/\psi]$$
(4.9)

Considerando partículas de catalisador esféricas, ψ é definido como:

$$\psi = \frac{d_P}{2} \cdot \sqrt{\frac{k_R}{D_e} \cdot \frac{\rho_{pellet}}{\rho_{oleo}}}$$
(4.10)

Definindo

$$\boldsymbol{k}^{*} = \left[\frac{I}{\frac{I}{k_{t} \cdot a_{c} \cdot \varepsilon_{s}} + \frac{I}{k_{R} \cdot W_{cat} \cdot \varepsilon_{oileo} \varphi}}\right]$$
(4.11)

temos:

$$\frac{\eta_s|_{z+\Delta z} - \eta_s|_z}{\Delta z} = -k^* \cdot \frac{C_{oleo}^s}{\dot{m}_{oleo}} \cdot A_c$$
(4.12)

$$\frac{d\eta_s}{dZ} = -k^* \cdot \frac{A_c}{\dot{m}_{oleo}} \cdot \rho_{oleo} \cdot \eta_s \tag{4.13}$$

onde o coeficiente de transferência de massa do óleo para o catalisador (k_t) é dado pela correlação proposta por Colquhoun-Lee e Stepanek (1978)(RAMACHANDRAN, 1983):

$$k_{t} = \frac{D}{dp} \cdot 0,155 \cdot \left(\frac{\mu_{\acute{o}leo}}{\rho_{\acute{o}leo} \cdot D}\right)^{1/3} \cdot \left[\frac{e_{\acute{o}leo} \cdot dp^{4} \cdot \rho_{\acute{o}leo}}{\epsilon_{\acute{o}leo} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{H_{2}}}{\varepsilon_{\acute{o}leo}} \left(\frac{\mu_{H_{2}}}{\rho_{\acute{o}leo}} \left(\frac{\mu_{H_{2}}}{\mu_{\acute{o}leo}}\right)^{3} - 1\right) + 1\right)\right]$$
(4.14)

onde $e_{\delta leo}$ é a energia dissipada por unidade de volume do reator, que é definida por:

$$e_{\delta leo} = \mu_{\delta leo} \cdot \delta_{gl} \tag{4.15}$$

Na equação acima δ_{gl} é o gradiente de pressão friccional por unidade de altura da coluna, dado pela correlação de Turpin e Huntington (1967) (RAMACHANDRAN, 1983):

$$\delta_{gl} = \frac{2f_{gl}u_{H_2}^2 \rho_{H_2}}{dpe}$$
(4.16)

onde f_{gl} é um fator de fricção bifásico (gás-líquido) para escoamento em meio poroso (sólido).

$$\ln(f_{gl}) = 8 - 1.12 \cdot \ln(\bar{z}) - 0.0769 \cdot [\ln(\bar{z})]^2 + 0.0152 \cdot [\ln(\bar{z})]^3$$
(4.17)

válido para $0,3 < \overline{z} < 500$, sendo

$$\overline{z} = \frac{Re_{H2}^{1,167}}{Re_{okeo}^{0,769}}$$
(4.18)

Este gradiente também é utilizado para calcular a queda de pressão no reator:

$$\frac{dP}{dZ} = \frac{-2f_{gl}u_{H_2}^2 \rho_{H_2}}{dpe}$$
(4.19)

onde

$$dpe = \frac{2}{3} \cdot \frac{dp.\varepsilon_B}{1 - \varepsilon_B} \tag{4.20}$$

<u>31</u>

Para o cálculo dos holdups foi utilizada a correlação de Achwal e Stepanek (1976) (RAMACHANDRAN, 1983):

$$\frac{\varepsilon_{H_2}}{\varepsilon_B} = 2 \cdot \left\{ I + \left[I + 72, 3. \mu_{bleo}^{-0,229} \left(\frac{\mu_{bleo}}{\mu_{H_2}} \right)^{0.423} \right]^{1/2} \right\}^{-1}$$
(4.21)

$$\varepsilon_{H_2} + \varepsilon_{oleo} = \varepsilon_B \tag{4.22}$$

$$\varepsilon_{H_2} + \varepsilon_{oleo} + \varepsilon_{cat} = I \tag{4.23}$$

4.3 Reator de leito fluidizado

Balanço de massa para o enxofre:

$$\dot{m}_{s}^{i} = \dot{m}_{s}^{f} + k_{i} \cdot \left(C_{oleo}^{s} - C_{sup}^{s} \right) A_{sup}$$
(4.24)

onde

$$\dot{\boldsymbol{m}}_{\boldsymbol{s}}^{i} = \dot{\boldsymbol{m}}_{oleo}.\boldsymbol{\eta}_{\boldsymbol{s}}^{i} \tag{4.25}$$

 $\dot{m}_s^f = \dot{m}_{oleo}.\eta_s^f \tag{4.26}$

Substituindo as equações (4.2), (4.3), (4.4), (4.25) e (4.26) na equação (4.24) temos:

$$\dot{m}_{\delta leo}.\eta_s^i = \dot{m}_{\delta leo}.\eta_s^f + k_t \left(C_{\delta leo}^s - C_{sup}^s \right) a_c.\varepsilon_{cat}.V_R$$
(4.27)

Sendo

$$k_t \cdot \left(C_{\acute{o}leo}^s - C_{sup}^s\right) A_{sup} = \left(k_R \cdot C_{sup}^s \cdot W_{cat}\right) V_{\acute{o}leo}$$

$$\tag{4.28}$$

temos que

$$C_{sup}^{s} = \frac{k_{t} \cdot a_{c} \cdot \varepsilon_{cat}}{\left(k_{t} \cdot a_{c} \cdot \varepsilon_{cat} + k_{R} \cdot W_{cat} \cdot \varepsilon_{oleo}\right)} \cdot C_{oleo}^{s}$$

$$(4.29)$$

Substituindo a equação (4.29) na equação (4.27) e fazendo as manipulações matemáticas necessárias temo:

$$\dot{m}_{\delta leo} \cdot \eta_s^i = \dot{m}_{\delta leo} \cdot \eta_s^f + \frac{1}{\left[\frac{1}{k_t \cdot a_c \cdot \varepsilon_{cat}} + \frac{1}{k_R \cdot W_{cat} \cdot \varepsilon_{\delta leo}}\right]} \cdot C_{\delta leo}^s \cdot V_R$$
(4.30)

onde k_t é predito pela correlação de Calderbank (1967) (RAMACHANDRAN, 1983):

$$\boldsymbol{k}_{t} = 0,31. \frac{\left[\frac{\left(\rho_{cat} - \rho_{\delta leo}\right) \mu_{\delta leo} \cdot g}{\rho_{\delta leo}^{2}}\right]^{\frac{1}{3}}}{\left(\frac{\mu_{\delta leo}}{\rho_{\delta leo} \cdot D}\right)^{\frac{2}{3}}}$$
(4.31)

4. Modelagem

Como

$$C^s_{\phi leo} = \eta^f_s . \rho_{\phi leo} \tag{4.32}$$

e utilizando a definição abaixo:

$$k^{**} = \left[\frac{1}{\frac{1}{k_t \cdot a_c \cdot \varepsilon_s} + \frac{1}{k_R \cdot W_{cat} \cdot \varepsilon_{oleo}}}\right]$$
(4.33)

a equação (4.29) fica:

$$\dot{m}_{\delta leo}.\eta_s^i = \dot{m}_{\delta leo}.\eta_s^f + k^{**}.\eta_s^f.V_R.\rho_{\delta leo}$$
(4.34)

Definindo

$$\tau_{oleo} = \frac{V_R}{\left(\dot{m}_{oleo}/\rho_{oleo}\right)} = \frac{V_R \rho_{oleo}}{\dot{m}_{oleo}}$$
(4.35)

temos:

$$\eta_s = \frac{\eta_s^i}{\left(1 + k^{**} \tau_{oleo}\right)} \tag{4.36}$$

A velocidade mínima de fluidização é calculada pela correlação proposta por Leva (1959) (RAMACHANDRAN, 1983):

$$u_{nf} = \frac{0.729.dp^{1.82} [\rho_{\delta leo} (\rho_{cat} - \rho_{\delta leo})]^{0.94}}{\rho_{\delta leo} .\mu_{\delta leo}}$$
(4.37)

Em condições de estado estacionário com velocidades de gás e líquido baixas ou moderadas, o gradiente vertical total de pressão (gradiente estático de pressão) pode ser facilmente obtido por (FAN, 1989):

$$-\frac{dP}{dZ} = \left(\varepsilon_{cat} \cdot \rho_{cat} + \varepsilon_{oleo} \cdot \rho_{oleo} + \varepsilon_{H_2} \cdot \rho_{H_2}\right)g$$
(4.38)

Os holdups são calculados pela correlação de Kim et al (1975) (RAMACHANDRAN, 1983):

$$\varepsilon_{\delta leo} = I,504. (F_{r\delta leo})^{0.234} . (F_{rH_2})^{-0.086} . (Re_{\delta leo})^{-0.082} . (We)^{0.092}$$
(4.39)

onde

$$F_{_{rH_2}} = \frac{u_{_{H_2}}^2}{dp.g}$$
(4.40)

$$F_{r\dot{o}leo} = \frac{u_{H_2}^2}{dp.g}$$
(4.41)

$$We = \frac{u_{H_2} \cdot \mu_{oleo}}{\rho_{oleo} \cdot S_T}$$
(4.42)

$$\varepsilon_{H_2} + \varepsilon_{\delta leo} = 1, 4.F_{r\delta leo}^{0.17}.We^{0.078}$$
(4.43)

$$\varepsilon_{H_2} + \varepsilon_{oleo} + \varepsilon_{cat} = I \tag{4.44}$$

A expansão do leito fluidizado está relacionada ao holdup do líquido na condição líquido-sólido, ɛ_{óleo,ng}, como:

4. Modelagem

$$\frac{L_o}{L_{ng}} = \frac{I - \varepsilon_{\dot{o}leo,ng}}{I - \varepsilon_{\dot{o}leo,mf}}$$
(4.45)

<u>35</u>

onde L_0 é a altura inicial do leito, L_{ng} é a altura do leito expandido e $\varepsilon_{\delta leo,mf}$ é o holdup do óleo nas condições de fluidização.

O holdup do líquido na condição líquido-sólido, $\varepsilon_{oleo,ng}$, é encontrado pela correlação de Kim (1975) (RAMACHANDRAN, 1983):

$$\varepsilon_{\dot{o}leo,ng} = 1,353.F_{\dot{o}leo}^{0,206}.Re_{\dot{o}leo}^{-0,1}$$

$$\tag{4.46}$$

5. CUSTOS

Todas as formas de estimativa de custo de processos industriais podem ser classificados em um dos quatro tipos (GARY, 1984):

- estimativa "rule-of-thumb" (princípios básicos);

- estimativa pelas curvas de custo;
- estimativa pelo fator do maior equipamento;
- estimativa definitiva.

A estimativa "*rule-of-thumb*" (princípios básicos) é, em muitos casos, somente uma aproximação da ordem de magnitude do custo. Estas estimativas são simplesmente o custo fixo por unidade de alimentação ou produto. Muitas suposições são implícitas nestes valores e o desvio médio do que ocorre na prática pode frequentemente ser mais do que 50% (GARY, 1984).

A método de estimativa por curvas de custo corrige a maior deficiência da estimativa "*rule-of-thumb*" porque reflete o significativo efeito do tamanho ou capacidade do equipamento na função custo. Estas curvas indicam os custos de processos ou plantas similares em função da sua capacidade por uma equação que segue a forma (GARY, 1984):

$$\left(\frac{CustoA}{CustoB}\right) = \left(\frac{CapacidadeA}{CapacidadeB}\right)^{x}$$
(5.1)

Existem curvas de estimativa de custo para plantas e processos bem como equipamentos individuais, como considerado neste trabalho. Estas curvas podem ser aproximadas por equações, de forma que podem ser manipuladas matematicamente.

O método de estimativa por curvas de custo, se cuidadosamente usadas e propriamente ajustadas para condições de construção locais, podem predizer custos atuais com erro menor que 25%. Mesmo em circunstancias incomuns este erro não ultrapassa 50% (GARY, 1984).

As estimativas pelo fator do maior equipamento são feitas aplicando multiplicadores aos custos de todo o equipamento principal requerido para a planta ou processo. Diferentes fatores são aplicados para diferentes tipos de equipamentos, bombas, compressores, trocadores de calor, etc. (GARY, 1984).

A estimativa de custo definitiva é a que mais tempo consome e a mais dificil de ser feita, em compensação é a mais exata. Este tipo de estimativa requer o detalhamento das correntes e desenho preliminar das construções da planta a ser instalada. Modelos de escala são as vezes usados. Todos os materiais e equipamentos são listados juntamente com seus preços. O número de horas e homens necessários a cada construção são estimados. Custos indiretos de produção como aluguel de guindastes, custos com ferramentas, supervisão, etc. também devem ser estimados (GARY, 1984).

5.1 Obtenção da função custo

As funções custo dos sistemas são constituídas pelos custos de compra dos equipamentos, custos operacionais e de insumos. No entanto observaram-se apenas os itens diferentes em cada sistema, ou que variam de forma particular, visto ser este um problema comparativo, não interessando as semelhanças. Desta forma temos:

Custo total = custo total do reator + custo total do compressor + custo total da bomba + custo total do trocador de calor do óleo + custo total do trocador de calor do H₂ + custo com energia (base de cálculo de 10 ano) + custo com vapor (base de cálculo de 10 ano) + custo com água de refrigeração (base de cálculo de 10 ano) + custo de troca de catalisador (já incluído nos itens anteriores) (5.2)

Como se observa na equação (5.2) o custo total é o custo de compra dos equipamentos mais o custo operacional de 10 anos.

Nos processos industrias após 10 anos, aproximadamente, o investimento inicial (equipamentos, instalações, etc) deve ser refeito. Por isso, este é o período considerado como base de cálculo, a fim de se poder comparar os custos de investimento com custos operacionais.

Como o objetivo deste trabalho é fazer uma otimização comparativa a estimativa de custo foi feita utilizando equações que representam as curvas de custo, mesmo sendo esta forma pouco exata.

Foram utilizadas as estimativas de custo citadas por TURTON (1998), onde o custo de compra dos equipamentos, C_P, assumindo como pressão operacional 1 bar e material de construção o aço-carbono, é a seguinte:

$$\log_{10}C_{p} = K_{1} + K_{2}\log_{10}A + K_{3}(\log_{10}A)^{2}$$
(5.3)

onde A é a capacidade ou o parâmetro de tamanho do equipamento e K_1 , K_2 e K_3 são constantes específicas para cada tipo de equipamento. O fator de pressão, F_p , tem a forma geral:

$$\log_{10}F_{p} = c_{1} + C_{2}\log_{10}P + C_{3}(\log_{10}P)^{2}$$
(5.4)

As unidades de pressão, P, são em bar gauge ou barg (1 bar= 0,0 barg).

O fator de material, F_M , depende do material com que são feitos os equipamentos.

O custo total dos equipamentos é uma função do custo total e dos fatores de material e pressão:

$$C_{BM} = C_{P} \left(B_{1} + B_{2} \cdot F_{M} \cdot F_{P} \right)$$
(5.5)

onde B_1 e B_2 são constantes específicas de cada equipamento.

5.2 Constantes para estimativa de custo

Para cada equipamento existem constantes específicas para serem utilizadas nas estimativas de custo. Nos itens que seguem constam as tabelas com as constantes que podem ser utilizadas e suas variantes.

5.2.1 Reator (vasos de processo). O parâmetro de capacidade é a altura, ou comprimento, em metros. Os fatores de pressão tanto para vasos verticais como horizontais é dade pela seguinte correlação:

$$F_{P} = 0.5146 + 0.6838 \cdot \log_{10}P + 0.2970 \cdot (\log_{10}P)^{2} + 0.0235 \cdot (\log_{10}P)^{6} + 0.0020 \cdot (\log_{10}P)^{8}$$
(5.6)

para 3,7 < P < 400 barg

$$F_P = 1,00$$
 para -0,5 < P < 3,7 barg

 $F_P = 1,25$ para P < -0,5 barg

5. Custos

Diâmetro (m)		Orientação vertical					Orienta		Horizontal e vertical		
	K1	K ₂	K 3	L _{min} (m)	L _{max} (m)	K1	K ₂	K 3	L _{min} (m)	L _{max} (m)	P _{max} (barg)
0,3	3,3392	0,5538	0,2851	1,2	16	2,9202	0,5056	0,1261	1,0	20	400
0,5	3,4746	0,5893	0,2053	1,5	20	3,1032	0,5782	0,0632	1,5	25	400
1,0	3,6237	0,5262	0,2146	2,5	30	3,3592	0,5905	0,1106	2,2	30	400
1,5	3,7559	0,6361	0,1069	3,0	41	3,1404	0,8141	- 0,0046	3,5	36	400
2,0	3,9484	0,4623	0,1717	4,0	45	3,7599	0,3683	0,1954	4,5	40	400
2,5	4,0547	0,4620	0,1558	5,0	50	3,6780	0,7120	0,0430	5,5	42	400
3,0	4,1110	0,6094	0,0490	6,0	50	3,7718	0,7159	0,0470	6,5	50	400
4,0	4,3919	0,2859	0,1842	7,0	50	4,1551	0,2238	0,2499	8,0	52	400

Tabela 5.1 –	Coeficientes de estimativa de cu	to para reatores (vasos de proces	sos)
--------------	----------------------------------	-----------------------------------	------

Tabela 5.2 – Coeficientes para a equação (5.5) para reatores

	B ₁	B ₂
Horizontal	1,62	1,47
Vertical	2,50	1,72

Tabela 5.3 – Fato	res de material	para reatores
-------------------	-----------------	---------------

Horizontal	Horizontal e vertical						
Material de construção	F _M						
CS	1,0						
SS clad	2,5						
SS	4,0						
Ni clad	4,5						
Ni	9,8						
Ti clad	4,9						
Ti	10,6						

5.2.2 Trocador de calor. O parâmetro de capacidade é a área de troca térmica, em metros quadrados.

5. Custos

Tabela 5.4 – C	coefficientes de	e estimativa (de custo	para trocad	lores d	e calor
----------------	------------------	----------------	----------	-------------	---------	---------

Tipo de trocador	K1	K ₂	K 3	C ₁	C ₂	C ₃	B ₁	B ₂	A _{min} (m ²)	A _{max} (m ²)	P _{max} (barg)
Double pipe	3,0238	0,0603	0	6,4945 ¹	-6,6786	1,7442	0,74	1,21	0,2	10	300
Multiple pipe	2,1138	0,9658	0	6,4945 ¹	6,6786	1,7442	0,74	1,21	10	75	300
Fixed tube, sheet or U- tube	3,2138	0,2688	0,07961	- 0,06499 ²	0,05025	0,01474	1,80	1,50	4	900	140
Floating head	3,4338	0,1445	0,10790	- 0,06499 ²	0,05025	0,01474	1,80	1,50	10	900	140
Bayonet	3,5238	0,1916	0,09474	- 0,06499²	0,05025	0,01474	1,80	1,50	10	900	140
Kettle reboiler	3,5638	0,1906	0,11070	- 0,06499 ²	0,05025	0,01474	1,80	1,50	10	100	140
Scraped wall	3,7438	0,9270	0	6,4945 ¹	-6,6786	1,7442	0,74	1,21	2	20	300
Teflon tube	3,5738	0,4548	0	0	0	0	1,80	1,50	7	75	15
Air cooler	3,6418	0,4053	0	-0,06154	0,0473	0	1,53	1,27	3,5	2.104	250
Spiral tube	3,4088	0,6000	0,09944	-0,4045 ³	0,1859	0	0,74	1,21	0,1	45	400
Spiral plate	3,6788	0,4412	0	0	0	0	1,53	1,27	2	200	19
Flat plate	3,5828	0,4242	0	0	0	0	1,53	1,27	15	1500	19

¹ Fatores de pressão são dados para 100 < P < 300 barg, para 40 < P < 100 use $C_1 = 0,6209$, $C_2 = -0,9274$, $C_3 = 0,3369$, para P < 40 $C_1 = C_2 = C_3 = 0$.

² Fatores de pressão dados para quando a casco ou a casco e o tubo estão > 10 barg use C_1 = -0,04139, C_2 = 0,04139, C_3 =0.

³ Fator de pressão são dados para quando a casco ou casco e tubo estão > 10 barg use C_1 = - 0,21150, C_2 = 0,09717, C_3 =0.

Tabela 5.5 – Fatores de material para trocadores de calor

Tipo de troc	ador	Fatores de material, F_M								
		Casco-CS	CS	Cu	CS	SS	CS	Ni	CS	Ti
		Tubo-CS	Cu	Cu	SS	SS	Ni	Ni	Ti	Ti
Double pipe		1,00	1,25	1,60	1,70	3,00	2,80	3,80	7,20	12,00
Multiple p	ipe	1,00	1,25	1,60	1,70	3,00	2,80	3,80	7,20	12,00
Fixed tube, sheet	or U-tube	1,00	1,25	1,60	1,70	3,00	2,80	3,80	7,20	12,00
Floating he	ead	1,00	1,25	1,60	1,70	3,00	2, 8 0	3,80	7,20	12,00
Bayonet		1,00	1,25	1,60	1,70	3,00	2,80	3,80	7,20	12,00
Kettle rebo	Kettle reboiler		1,25	1,60	1,70	3,00	2,80	3,80	7,20	12,00
Spiral tul)e	1,00	1,25	1,60	1,70	3,00	2,80	3,80	7,20	12,00
Teflon tube exc	hanger	Flat and	l spiral pla	ıte			Air	· coole	r	
Material do casco	F _M	Material en	a contato	F _M		Mate	rial de	o tubo		F _M
		com o nu proce	100 00 SSO							
CS	1,00	CS		1,00)	CS				1,00
Cu	1,20	Cu		1,20)	Al			1,50	
SS	1,30	SS		2,30)	SS			3,00	
Ni	1,40	Ni		2,80)				-	
Ti	3,30	Ti		7,20						-

5. Custos

5.2.3 Bombas (com energia). O parâmetro de capacidade é a potência de eixo (kW). O fator de pressão é calculado pela equação abaixo:

$$F_{P} = C_{1} + C_{2} \cdot \log_{10} P + C_{5} \cdot (\log_{10} P)^{2}$$
(5.7)

 Tabela 5.6 - Coeficientes para estimativa de custo para bombas (com energia)

Tipo de bomba	K1	\mathbf{K}_2	К3	Potência mínima (kW)	Potêi máxi (kV	ncia ima V)	P _{max} (barg)
Pistão	3,9412	0,4170	0,091441	0,01	28	0	1.200
Deslocamento positivo	3,6949	0,3590	0,05577	0,01	14	0	350
Centrífuga	3,5793	0,3208	0,02850	0,01 25		0	350
Tipo de bomba	C ₁	C ₂	C ₃	B ₁			B ₂
Pistão	0,3120	0,6320	0,0560	1,80			1,51
Deslocamento positivo	0,0231	0,7154	0,2615	1,80			1,51
Centrífuga	0,1682	0,3477	0,4841	1,80			1,51

Tipo de	F _{BM}									
bomba	Fe fundido	Aço fundido	Liga de Cu	SS	Liga de Ni	Ti				
Pistão	1,0	1,4	1,3	1,9	3,5	5,7				
Deslocamento positivo	1,0	1,4	1,3	2,0	4,0	9,0				
Centrífuga	1,0	1,8	-	2,4	5,0					

Tabela 5.7- Fatores de materia	il para bombas (com ener	gia)
--------------------------------	--------------------------	------

<u>5.2.4 Compressores (sem energia).</u> O parâmetro de capacidade é a potência necessária (kW). O C_{BM} (custo direto+custo indireto) é calculado pela equação abaixo:

$$C_{BM} = C_P \cdot F_{BM} \tag{5.8}$$

Tabela 5.8 – Coeficientes para estimativa de custo de compressores (sem energia)

Tipo de compressor	K1	K ₂	K3	Potência mínima (kW)	Potência máxima (kW)
Centrífugo	2,9945	0,9542	0	50	8.000
Axial	2,9945	0,9542	0	50	8.000
Rotatório	3,5116	0,6009	0	50	1100
Pistão	2,9945	0,9542	0	50	8.000

Tipo de compressor	F _{BM}		
	CS	SS	Liga Ni
Centrífugo	2,5	6,3	13,0
Axial	3,5	8,8	18,0
Rotatório	2,2	5,5	11,0
Pistão	2,9	7,3	15,0

Tabela 5.9 – F_{BM} para compressores (sem energia)

5.2.5 Energia para compressores. O parâmetro de capacidade é a potência necessária (kW) ao compressor. O C_{BM} (custo direto+custo indireto) é calculado pela equação 5.8 dada anteriormente.

Tipo de energia	Kı	K 2	K3	Potência min. (kW)	Potência max. (kW)	F _{BM}
Elétrica-explosion proof	2,3006	1,0947	-0,10160	3	6.000	1,5
Elétrica-totalmente incluído	2,1774	1,0351	-0,08443	3	6.000	1,5
Elétrica-open/drip proof	2,1206	0,9545	-0,06614	3	6.000	1,5
Turbina à gás	3,4171	0,6112	0	10	15.000	3,5
Turbina à vapor	3,7222	0,4401	0	100	15.000	3,5
Motor de combustão interna	2,6693	0,8074	0	7	15.000	2,5

5.3 Estimativa de tamanho e/ou capacidade dos equipamentos

Como foi apresentado no item 5.1, os custos são estimados por correlações obtidas da literatura, as quais se baseiam no tamanho ou capacidade do equipamento. Segue abaixo as equações utilizadas para estimar o tamanho ou capacidade dos equipamentos principais.

A altura do reator é o parâmetro que define sua estimativa de custo, onde

$$L = \frac{\left[\left(\tau_{oleo} \cdot Q_{oleo} + \tau_{H_2} \cdot Q_{H_2}\right)\left(I + \varepsilon_{cat}\right)\right]}{A_T}$$
(5.9)

Para o compressor a potência requerida é o parâmetro que define seu custo e é dado por (DOUGLAS, 1988):

$$P_{comp.} = \frac{I}{\omega} \left(\frac{3,03.10^{-5}}{\gamma} \right) P_{in} Q_{in} \left[\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\gamma} - I \right]$$
(5.10)

onde

$$\gamma = \frac{\left[\frac{C_P}{C_V} - I\right]}{\frac{C_P}{C_V}}$$
(5.11)

Para a bomba o parâmetro de tamanho ou capacidade necessária para estimar o custo também é a potência requerida, dada por:





$$P_{bomba} = \frac{\Delta H}{\omega} \cdot \dot{m}_{oleo}$$
(5.12)

onde

$$\Delta H = H_b - H_a \tag{5.13}$$

$$H = \frac{P}{\rho} + \frac{g.Z}{g_c} + \frac{\alpha v^2}{2.g_c}$$
(5.14)

Substituindo as equações (5.13) e (5.14) na equação (5.12) e fazendo as manipulações necessárias temos:

$$P_{bomba} = \frac{Q}{\omega} [P_b - P_a]$$
(5.15)

Para os trocadores de calor a área de troca térmica é o parâmetro necessário para estimar seu custo, e foi obtido utilizando-se da equação de transferência de calor por condução:

$$q = \dot{m} \cdot C_P \cdot (T_{out} - T_{in}) = U \cdot A_T \cdot \Delta T$$
(5.16)

6. OTIMIZAÇÃO

As três classes principais de modelos de otimização com restrições são conhecidas como modelos lineares, inteiros e não-lineares. Estes tipos de modelos têm muito em comum. Eles têm a mesma estrutura geral de otimização com restrições.

O modelo de programação linear (LP) é o mais simples dos três. Como o nome indica, um modelo de programação linear consiste de expressões lineares, função objetivo e restrições. Por este motivo existe uma maior disponibilidade de algoritmos poderosos para sua solução, o que torna os modelos de programação linear mais comuns (BISSCHOP, 1999).

Problemas de otimização com restrições no qual as variáveis devem apresentar valores inteiros são conhecidos como problemas de programação inteiro puro (*pure integer programming*). Problemas de otimização restritos, no qual somente algumas das variáveis assumem valores inteiros, são chamados problemas de programação misto inteiro (*mixed integer programming*). Se tanto a função objetivo quanto todas as restrições são lineares o termo programa linear (misto) inteiro (*(mixed)integer linear programming*) pode ser aplicado (BISSCHOP, 1999).

Um problema de programação não-linear (NLP) consiste em uma função objetivo algébrica sujeita a um conjunto de restrições algébricas e limites simples. O termo "algébrico" é usado para indicar que operadores para adição, subtração, divisão, multiplicação, exponenciação, etc. são aplicados às variáveis. Operadores diferenciais e integrais não são considerados. Restrições algébricas consistem de equações e/ou desigualdades. Os limites simples são limites superiores e/ou inferiores das variáveis. As variáveis podem assumir um valor entre estes limites. Se nenhum limite simples for indicado para uma variável particular seu valor pode variar entre menos infinito e mais infinito (BISSCHOP, 1999).

Quando se encontra a solução ótima de um problema não linear esta pode não ser a melhor ao longo de todo intervalo da função, e sim a melhor apenas entre alguns pontos vizinhos. Os termos ótimo global e local são utilizados para fazer esta distinção. Na

situação específica em que um problema de programação não linear tem somente uma solução ótima esta distinção pode ser ignorada. As condições sob as quais um problema tem somente uma solução ótima não é fácil de ser verificada para a maioria dos problemas reais (BISSCHOP, 1999).

Embora não seja dificil construir uma variedade grande de problemas de otimização não lineares, resolvê-los não é tão simples. Isto ocorre porque a teoria da programação não linear é menos desenvolvida que a teoria da programação linear e porque os algoritmos de solução nem sempre são capazes de resolver os problemas a eles submetidos. Pode-se notar, entretanto, que problemas nos quais os termos não lineares aparecem unicamente na função objetivo são geralmente mais fáceis de resolver do que aqueles onde os termos não lineares ocorrem nas restrições. Modelos não lineares com variáveis inteiras são ainda mais difíceis de resolver (BISSCHOP, 1999).

Devido à natureza das equações que compõem o modelo proposto neste trabalho ele é classificado como não linear. De modo geral, este problema de otimização pode ser visualizado da seguinte forma:

Minimizar	custo total, equação (5.2)
Restrições	$\begin{cases} modelos dos sistemas, equações (4.1) a (4.42) \\ T \leq T_{max} (evitar coqueamento) \\ T \geq T_{min} (mínima para que a reação ocorra) \\ C_s^{saída} \leq C_s^{permitida} \end{cases}$
Parâmetros	Tabela 6.1 (79 parâmetros)
Variáveis	Tabela 6.2 (23 variáveis)

Tabela 6.1 - Parâmetros

Símbolo	Nome
a _c	Área superficial específica do catalisador, m ² /kg
A _c	Área de seção transversal do reator, m ²
A _{sup}	Área superficial de todas as partículas de catalisador, m^2
C _{BM} (reator)	Custo total reator, adimensional
C _P (bomba, compressor, reator)	Custo de compra, adimensional
Cp (água, H ₂ , óleo, vapor)	Capacidade calorífica à pressão constante, J/K.kg
Cv (água, H ₂ , óleo, vapor)	Capacidade calorífica à volume constante, J/K.kg
C _{1, 2, 3}	Constantes para estimativa de custo, aimensional
D	Coeficiente de difusão do enxofre na fase líquida, m ² /s
dP	Diâmentro da partícula de catalisador, m
dpe	Diâmetro equivalente das partículas de catalisador, m
El	Energia dissipada por unidade de volume do reator de leito fixo
f _{gi}	Fator de fricção para fluxos líquido-gás em reator de leito fixo, adimensional
F _m (todos os equipamentos)	Fator de material, adimensional
F _P (reator, trocador óleo)	Fator de pressão, adimensional
g	Aceleração da gravidade, m/s ²

K _{1, 2, 3}	Constantes para estimativa de custo, aimensional
k _t	Coeficiente de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, m/s
L ₀	Altura inicial do reator de leito fluidizado, m
L _{ng}	Altura do reator considerando somente sólido- líquido (não gás), m
L	Altura do reator,m
m _{óleo}	Vazão mássica, kg/s
P (entrada bomba)	Pressão, bar
P (entrada compressor)	Pressão, bar
P (reator)	Pressão, bar
P (saída bomba)	Pressão, bar
P (saída compressor)	Pressão, bar
Preço água	Preço por unidade de massa, \$/kg
Preço vapor	Preço por unidade de massa, \$/kg
Pt (bomba)	Potência requerida pela bomba, kW
Pt (compressor)	Potência requerida pelo compressor, kW
Re H2, óleo	Número de Reynolds, adimensional
ST	Tensão superficial, N/m
T (H ₂ entrada e saída compressor)	Temperatura, K
T (H ₂ O entrada e saída trocador de calor)	Temperatura, K
T (vapor entrada e saída trocador de calor)	Temperatura, K
T (óleo entrada trocador)	Temperatura, K

6. Otimização

T _{base} de cálculo	Tempo, s
T _R	Temperatura de referência, K
U (trocador óleo e H ₂)	Coeficiente global de troca térmica, J/K.s.m ²
U _{óleo, gás}	Velocidade, m/s
V _{reator}	Volume, m ³
W _{cat}	Massa de catalisador/massa de óleo
ε cat., óleo, H2	Holdup, adimensional
ε _в	Porosidade do leito, adimensional
ρ cat., óleo, H2	Densidade, kg/m ³
μ óleo, H2	Viscosidade, kg/m.s
η_{s}^{i}	Concentração inicial de enxofre, % em peso
τ _{óleo, H2}	Tempo de residência, s
δ_{gl}	Gradiente de pressão friccional por unidade de altura da coluna

Tabela 6.2 – Variáveis

Símbolo	Nome
A_T (trocador de calor H_2 e óleo)	Área de troca térmica, m ²
Custo total do sistema	adimensional
C_{BM} (água, bomba, compressor, trocador de calor H ₂ e óleo, vapor)	Custo total, custo direto + custo indireto, adimensional
C_P (trocador de calor H_2 e óleo)	Custo de compra, adimensional
F _m	Fator de material, adimensional
F _P (bomba, trocador de calor H ₂)	Fator de pressão, adimensional

<u>55</u>
k _R	Constante da taxa de reação segundo ALMEIDA (2000)
m (água e vapor)	Vazão mássica, kg/s
P(trocador de calor H ₂)	Pressão, bar
T(H ₂ entrada e saída do trocador)	Temperatura, K
T(óleo saída do trocador)	Temperatura, K
T _{reator}	Temperatura, K
ηs	Concentração final de enxofre, % em peso

6.1 Resolução de problemas não lineares

De uma forma geral, as principais famílias de métodos empregados na resolução de problemas de otimização não lineares sujeitos a restrições pertencem aos seguintes grupos (ALBUQUERQUE, 2002):

- métodos que aplicam o conceito de Função Penalidade. Nestes métodos um termo de penalidade é adicionado à função objetivo pra qualquer violação das restrições de igualdade e desigualdade. O problema restrito é transformado em um problema irrestrito ou em uma seqüência de subproblemas irrestritos. Uma seqüência de pontos inviáveis é criada e, quando o parâmetro de penalidade é grande o bastante, os pontos gerados aproximam-se da solução ótima exteriormente à região de viabilidade do problema;

- Métodos que aplicam Funções de Barreira. Semelhantemente aos métodos que aplicam funções de penalidade, estes métodos transformam o problema em um problema irrestrito ou em uma seqüência de subproblemas irrestritos por meio da introdução de uma função de barreira (penalidade anterior), a qual evita que os pontos gerados deixem a região de viabilidade do problema. Desta forma, uma solução ótima do problema restrito é gerada no limite da seqüência de pontos factíveis;

- métodos que aplicam Projeção do Gradiente. Estes métodos procuram melhorar a busca de direções viáveis para o problema projetando o gradiente da função objetivo no espaço de nulidade dos gradientes gerados pelas restrições de igualdade e pelas restrições

6. Otimização

ativas de desigualdade. No caso de problemas não lineares, correções normalmente são introduzidas para direcioná-lo à região de viabilidade do problema;

- métodos baseados em Programação Linear Sucessiva (SLP). Estes métodos são adaptados à resolução de problemas com restrições lineares. Em cada iteração, o problema de programação não linear é linearizado em torno de um ponto e uma seqüência de problemas de programação linear é formulada aproximando-se a função objetivo e restrições não lineares pelas respectivas séries de Taylor de primeira ordem. Em vista disso, métodos para solução de problemas de programação linear são empregados na resolução de cada iterativa do problema não linear;

- métodos baseados em Programação Quadrática Sucessiva (SQP). Estes métodos buscam melhorar a velocidade de convergência dos métodos de SLP empregando-se uma aproximação de segunda ordem ao problema original. A cada iteração o problema não linear é transformado em subproblemas mais simples de programação quadrática e métodos como o de Newton são aplicados para a resolução direta das condições de otimalidade do problema original;

- métodos baseados no conceito de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG). Nestas metodologias, o problema com restrições é transformado num problema sem restrições equivalente através do emprego de técnicas baseadas no conceito de gradiente reduzido, o qual é empregado para linearizar a função objetivo e as restrições não-lineares do problema original. Em função das restrições existentes, o problema original tem sua dimensionalidade reduzida a um subconjunto independente de variáveis, onde a direção de busca e o gradiente são expressos em termos das variáveis independentes do problema.

6.2 Software

A princípio os modelos dos reatores seriam resolvidos utilizando-se métodos numéricos (linguagem Fortran) e *softwares* de modelagem (gPROMS). A otimização seria feita utilizando-se os modelos desenvolvidos e um *software* de otimização (AIMMS). Porém, após estudos feitos sobre todos estes *softwares*, verificou-se que o AIMMS (*Advanced Integrated Multidimensional Modeling Software*) seria capaz de simular e otimizar sozinho além de ter a entrada e saída de dados melhor e mais fácil.

Desta forma o AIMMS foi o único *software* utilizado neste trabalho, uma vez que não se necessitou dos demais. O *solver* utilizado foi o CONOPT, citado no item 6.2.1.

O AIMMS é um ambiente completamente desenvolvido para fácil criação de aplicações *Analytic Decision Support* (ADS) completamente funcionais, prontas para serem usadas por usuários finais (BISSCHOP, 1999). É feito para rodar de duas formas, atendendo dois grupos principais:

- "modeladores" (desenvolvedores de aplicações);

- "usuários finais" (decision makers).

Analytic Decision Support (ADS) são geralmente sistemas de decisões iterativas com forte ênfase interna a técnicas computacionais avançadas. Eles tipicamente (BISSCHOP, 1999):

- representam a realidade complexa e em larga escala;

- organizam e usam grande quantidade de dados multidimensionais interrelacionados com informações corporativas ou de mercado;

- usam manipulações aritméticas avançadas e/ou ferramentas de otimização para encontrar a solução;

- aplicam técnicas analíticas ou realizam experimentos what-if (o que/qual se) para avaliar as conseqüências de tomar uma decisão sob vários cenários;

- aplicam técnicas avançadas de visualização para prover uma melhor idéia da solução e/ou problema complexo;

- são tópicos para permante mudança de realidade ou alguma nova idéia.

Como já comentado no capítulo 4, foram construídos modelos idealizados de reatores com o objetivo de reduzir o tempo computacional, o que realmente se verificou na prática. O AIMMS, utilizando-se do *solver* CONOPT resolveu o problema de otimização em fração de segundos.

<u>6.2.1 Solver.</u> CONOPT é um algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) em base FORTRAN especificamente projetado para grandes problemas de programação não-linear expresso da seguinte forma (BISSCHOP, 1999):

Minimizar ou maximizar: f(x); Sujeito a:

 $\mathbf{G}(\mathbf{x}) = \mathbf{b};$

 $l \leq x \leq u;$

onde

x é o vetor das variáveis;

I e u são os vetores com os limites superiores e inferiores;

b é o vetor com os termos independentes das equações;

f é uma função diferenciável (não linear);

G é o vetor de funções não lineares diferenciáveis.

O CONOPT foi projetado para modelos grandes e esparsos. Isto significa que as dimensões de \mathbf{x} e de \mathbf{g} podem ser grandes. Modelos com mais de 10.000 equações e variáveis podem ser resolvidos com sucesso. Os componentes usados para construir o CONOPT foram selecionados sob a suposição de um modelo escasso, por exemplo, aquele em que a função em \mathbf{g} depende somente de uma pequena fração das variáveis. O CONOPT pode também ser usado para modelos densos, mas a performance do algoritmo se deteriora significativamente (BISSCHOP, 1999).

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram feitos sete estudos de caso. Em cada um deles foram variados um ou mais parâmetros importantes, como os limites de temperatura, os holdups, o diâmetro do reator, etc., de forma a verificar sua influência nos sistemas.

No estudo de caso 1 foi imposta uma larga faixa de temperatura (298,15 K< T < 1200,15 K) e uma concentração final de enxofre menor ou igual a 0,5 % p.

No estudo de caso 2 foi imposta uma faixa de temperatura menor para ambos os reatores.

No estudo de caso 3 foi variado o tempo de residência do óleo no reator de forma a verificar sua influência nos sistemas.

No estudo de caso 4 foi verificada a influência dos holdups para o sistema com reator de leito fluidizado.

No estudo de caso 5 o limite inferior de temperatura foi reduzido e seus efeitos observados.

No estudo de caso 6 foram feitas algumas variações no diâmetro dos reatores.

No estudo de caso 7 foi verificada a influência da temperatura no custo total.

Alguns dos dados de entrada utilizados, como as propriedades físicas, são valores aproximados, utilizados na falta de valores mais específicos. Da mesma forma, as equações para estimativa de custo, como citado no capítulo 5, não são as mais precisas que existem.

A vazão volumétrica de hidrogênio utilizada é uma média dos valores comumente encontrados na literatura, sendo 199,5 vezes a vazão volumétrica de óleo.

7.1 Estudo de caso 1

Como o processo que esta sendo considerado é de hidrotratamento de resíduo de destilação à vácuo, e não de um produto final (como a gasolina ou o diesel), foi imposta uma concentração final de enxofre menor ou igual a 0,5 % p e deixado a temperatura restrita à faixa de 298,15 até 1200,15 K. Os parâmetros importantes de entrada utilizados neste estudo de caso são apresentados na Tabela 7.1.

	Leito fixo	Leito fluidizado
Concentração inicial de S [% p]	3,5	3,5
Concentração final máxima de S [% p]	0,5	0,5
Diâmetro da partícula de catalisador [m]	0,01	0,0001
Diâmetro do reator [m]	3,0	3,0
Holdups	São calculados	São calculados
Pressão H ₂ na entrada do sistema [bar]	1,0	1,0
Pressão óleo na entrada do sistema [bar]	1,0	1,0
Pressão de operação do reator [bar]	110,0	110,0
Temperatura mínima reator [K]	298,15	298,15
Temperatura máxima reator [K]	1200,15	1200,15
Temperatura do H ₂ na entrada do sistema [K]	298,15	298,15
Temperatura do óleo na entrada do sistema [K]	393,15	393,15
Tempo de residência para óleo [s]	300,0	300,0
Vazão volumétrica de óleo [m ³ /s]	0,006313	0,005787

Tabela 7.1 – Condições de entrada dos sistemas para o estudo de caso 1

Os resultados obtidos nestas condições são apresentados na Tabela 7.2 e nas Figuras 7.1 e 7.2.



Figura 7.1 – Resultados obtidos para o reator de leito fixo sob as condições apresentadas na tabela 7.1.



Figura 7.2 – Resultados obtidos para o reator de leito fluidizado sob as condições apresentadas na tabela 7.1.

7. Resultados e Discussão

Tabela 7.2 – Resultados para concentração final de enxofre imposta como menor ou igual a 0,5 % p e a temperatura entre 298,15 e 1200,15 K

	Leito fixo	Leito fluidizado
Altura reator [m]	8,98	15,97
Concentração final de enxofre [% p]	0,500	0,500
Custo bomba total [adimensional]	195.451,65	191.803,49
Custo compressor total [adimensional]	165,01	153,12
Custo água de refrigeração [adimensional]	1.685.716,42	930.529,12
Custo vapor total [adimensional]	6.002.271,13	13.768.332,50
Custo total trocador óleo [adimensional]	26.720,18	42.030,93
Custo total trocador H2 [adimensional]	4.902,49	4.325,20
Custo total reator [adimensional]	643.981,18	971.880,60
Holdup catalisador [adimensional]	0,60	0,73
Holdup óleo [adimensional]	0,37	0,26
Holdup H2 [adimensional]	0,03	0,01
Queda de pressão [bar]	0,06	2,94
Temperatura do reator [K]	560,41	811,69
Massa cat./Massa de óleo	5,58	9,53
Custo total do sistema [adimensional]	8.559.208,06	15.909.054,96

Estes resultados chamam atenção porque apresentam uma conversão alta para o reator de leito fixo em uma temperatura ótima baixa, se comparada com dados da literatura. Isto pode ter acontecido porque a taxa de reação aplicada pode não ser válida para a ampla faixa de temperatura utilizada ou então porque a relação massa de catalisador sobre massa de óleo (W_{cat}) é pequena, menor que a utilizada no reator CSTR onde os resultados experimentais para o seu ajuste foram obtidos.

Em contrapartida, o reator de leito fluidizado necessita de uma temperatura maior, superior às máximas encontradas na literatura, para se obter a concentração final de enxofre imposta. Quando se exige do sistema uma conversão maior, a temperatura sobe absurdamente, o que pode deixar o processo inviável devido ao coqueamento do catalisador.

7. Resultados e Discussão

O valor do *holdup* do catalisador obtido para o reator de leito fluidizado é bastante grande se comparado com dados da literatura; chegaria à 0,4 segundo FAN (1989), o que leva a crer que é irreal o valor de 0,73 da Tabela 7.2.

Para verificar estes resultados e a validade da taxa de reação foi feito o estudo de caso 2, onde foram realizadas outras simulações aplicando uma faixa de temperatura próxima à utilizada para obtenção da taxa de reação.

<u>7.2 – Estudo de caso 2</u>

Neste caso foram mantidos todos os dados de entrada do caso anterior, somente a restrição da temperatura foi modificada, como se pode observar na Tabela 7.3, a fim de garantir a validade da taxa de reação. O objetivo foi ficar mais próximo da faixa de validade da taxa de reação.

	Leito fixo	Leito fluidizado
Concentração inicial de S [% p]	3,5	3,5
Concentração final máxima de S [% p]	0,5	0,5
Diâmetro da partícula de catalisador [m]	0,01	0,0001
Diâmetro do reator [m]	3,0	3,0
Holdups	São calculados	São calculados
Pressão H ₂ na entrada do sistema [bar]	1,0	1,0
Pressão óleo na entrada do sistema [bar]	1,0	1,0
Pressão de operação do reator [bar]	110,0	110,0
Temperatura mínima reator [K]	623,15	623,15
Temperatura máxima reator [K]	850,15	850,15
Temperatura do H2 na entrada do sistema [K]	` 298,15	298,15
Temperatura do óleo na entrada do sistema [K]	393,15	393,15
Tempo de residência para óleo [s]	300,0	300,0
Vazão volumétrica de óleo [m ³ /s]	0,006313	0,005787

Tabela 7.3 – Condições de entrada dos sistemas para o estudo de caso 2

Os resultados obtidos nestas condições são apresentados na Tabela 7.4.

7. Resultados e Discussão

Tabela 7.4 – Resultados para concentração final de enxofre imposta como menor ou igual a 0,5 % p, o limite inferior igual à 623,15 K e o superior igual à 850,15 K para ambos os reatores.

	Leito fixo	Leito fluidizado
Altura reator [m]	8,98	15,97
Concentração final de enxofre [% p]	0,005974	0,50
Custo bomba total [adimensional]	195.451,65	191.803,49
Custo compressor total [adimensional]	165,01	153,12
Custo água de refrigeração [adimensional]	1.512.180,37	930.529,12
Custo vapor total [adimensional]	8.253.908,85	13.768.332,50
Custo total trocador óleo [adimensional]	31.613,63	42.030,93
Custo total trocador H2 [adimensional]	4.783,88	4.325,20
Custo total reator [adimensional]	643.981,18	971.880,60
Holdup catalisador [adimensional]	0,60	0,73
Holdup óleo [adimensional]	0,37	0,26
Holdup H2 [adimensional]	0,03	0,01
Queda de pressão [bar]	0,06	2,94
Temperatura do reator [K]	623,15	811,69
Massa cat./Massa de óleo	5,58	9,53
Custo total do sistema [adimensional]	10.642.084,57	15.909.054,96

A partir destes resultados podemos ver que o sistema com reator de leito fixo ainda se apresenta como o mais eficiente, o que é um indício de que a taxa de reação também pode ser válida para um faixa maior de temperatura, visto que o comportamento dos sistemas seguiu a tendência observada no caso 1. É verificado também que o fator que mais influencia a função custo é a temperatura.

O sistema apresenta o mesmo comportamento que na faixa de temperatura maior e o *holdup* do catalisador para o reator de leito fluidizado continuaram com valores iguais ao estudo de caso 1.

7.3 – Estudo de caso 3

Para verificar a influência do tempo de residência do óleo no reator foram feitas outras simulações onde este parâmetro foi variado. O limite inferior de temperatura ficou restrito ao utilizado no estudo de caso 2 (para garantir a validade da taxa de reação) e a concentração final de enxofre menor ou igual a 0,5 % p, sendo que os resultados são apresentados na Tabela 7.6 e 7.7.

	Leito fixo	Leito fluidizado
Concentração inicial de S [% p]	3,5	3,5
Concentração final máxima de S [% p]	0,5	0,5
Diâmetro da partícula de catalisador [m]	0,01	0,0001
Diâmetro do reator [m]	3,0	3,0
Holdups	São calculados	São calculados
Pressão H ₂ na entrada do sistema [bar]	1,0	1,0
Pressão óleo na entrada do sistema [bar]	1,0	1,0
Pressão de operação do reator [bar]	110,0	110,0
Temperatura mínima reator [K]	623,15	623,15
Temperatura máxima reator [K]	900,15	900,15
Temperatura do H ₂ na entrada do sistema [K]	298,15	298,15
Temperatura do óleo na entrada do sistema [K]	393,15	393,15
Tempo de residência para óleo [s]	vários	vários
Vazão volumétrica de óleo [m ³ /s]	0,006313	0,005787

Tabela 7.5 – Condições de entrada dos sistemas para o estudo de caso 3.

7. Resultados e Discussão

	200 [s]	300 [s]	400 [s]	500 [s]	
Altura reator [m]	5,99	8,98	11,97	14,97	
Concentração final de enxofre [% p]	0,049988760	0,005974128	0,000713965	0,000085326	
Custo bomba total [adimensional]	195.424,45	195.451,65	195.478,85	195.506,04	
Custo compressor total [adimens.]	165,00	165,01	165,02	165,03	
Custo água de refrig. [adimensional]	1.511.998,90	1.512.180,37	1.512.361,81	1.512.543,23	
Custo vapor total [adimensional]	8.253.908,85	8.253.908,85	8.253.908,85	8.253.908,85	
Custo total trocador óleo [adimens.]	31.613,63	31.613,63	31.613,63	31.613,63	
Custo total trocador H ₂ [adimens.]	4.783,88	4.783,88	4.783,88	4.783,88	
Custo total reator [adimensional]	485.995,22	643.981,18	789.673,53	927.266,76	
Holdup catalisador [adimensional]	0,60	0,60	0,60	0,60	
Holdup óleo [adimensional]	0,37	0,37	0,37	0,37	
Holdup H2 [adimensional]	0,03	0,03	0,03	0,03	
Queda de pressão [bar]	0,04	0,06	0,08	0,11	
Temperatura do reator [K]	623,15	623,15	623,15	623,15	
Massa cat./Massa de óleo	5,58	5,58	5,58	5,58	
Custo total do sistema [adimens.]	10.483.889,92	10.642.084,57	10.787.985,57	10.925.787,43	

Tabela 7.6 – Resultados da variação do tempo de residência para o reator de leito fixo.

Valores que coincidem em simulações diferentes indicam que uma restrição esta barrando alguns cálculos. Neste estudo de caso a temperatura mínima é a restrição que esta limitando os resultados que dela dependem.

7. Resultados e Discussão

	200 [s]	300 [s]	400 [s]	500 [s]
Altura reator [m]	10,64	15,97	21,29	26,61
Concentração final de enxofre [% p]	0,500000000	0,500000000	0,500000000	0,500000000
Custo bomba total [adimensional]	190.604,32	191.803,49	192.999,58	194.192,62
Custo compressor total [adimens.]	152,62	153,12	153,62	154,12
Custo água de refrig. [adimensional]	815.008,50	930.529,12	1.008.341,18	1.067.117,37
Custo vapor total [adimensional]	15.169.013,10	13.768.332,50	12.856.319,10	12.190.703,12
Custo total trocador óleo [adimens.]	44.450,33	42.030,93	40.415,24	39.213,64
Custo total trocador H ₂ [adimens.]	4.223,48	4.325,20	4.389,66	4.436,19
Custo total reator [adimensional]	726.203,20	971.880,60	1.200.184,03	1.417.029,49
Holdup catalisador [adimens.]	0,73	0,73	0,73	0,73
Holdup óleo [adimensional]	0,26	0,26	0,26	0,26
Holdup H2 [adimensional]	0,01	0,01	0,01	0,01
Queda de pressão [bar]	1,96	2,94	3,92	4,90
Temperatura do reator [K]	854,26	811,69	783,96	763,73
Massa cat./Massa de óleo	9,53	9,53	9,53	9,53
Custo total do sistema [adimens.]	16.949.655,55	15.909.054,96	15.302.802,42	14.912.846,56

Tabela 7.7 – Resultados da variação do tempo de residência para o reator de leito fluidizado.



Figura 7.3 – Resultados obtidos para o reator de leito fixo variando o tempo de residência do óleo.



Figura 7.4 – Resultados obtidos para o reator de leito fluidizado variando o tempo de residência do óleo.

O aumento do tempo de residência do óleo para o reator de leito fluidizado faz com que a concentração final de enxofre imposta seja atingida em temperaturas menores, o que causa redução dos custos.

No reator de leito fixo o aumento do tempo de residência do óleo faz com que sejam alcançadas conversões maiores à mesma temperatura e uma elevação no custo total, devido ao aumento na altura do reator.

Para as condições de entrada utilizadas neste estudo de caso, o aumento no tempo de residência seria vantajoso para o reator de leito fluidizado porque este sistema atinge a conversão imposta à uma temperatura menor, o que reduz o custo total, porém deve-se observar que ocorre automaticamente um aumento no tamanho do reator, o que pode torná-lo inviável.

Para o sistema com reator de leito fixo a grande vantagem do aumento do tempo de residência do óleo esta na alta conversão alcançada na temperatura mínima imposta e a reduzida elevação no custo.

7.4 Estudo de caso 4

Este estudo foi feito porque nos quatro primeiros estudos de caso os holdups, para ambos os sistemas, são calculados por correlações obtidas da literatura e apresentaram valores coerentes para o caso do reator de leito fixo, porém os resultados encontrados para o reator de leito fluidizado divergem da literatura.

Assim sendo, foi imposto o valor de 0,4 para o holdup do catalisador no reator de leito fluidizado, valor comumente encontrado na literatura, a fim de verificar sua influência. Os holdups do óleo e do hidrogênio são calculados e em seguida normatizados, apresentando os seguintes valores 0,55 e 0,05, respectivamente.

,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	Leito fluidizado
Concentração inicial de S [% p]	3,5
Concentração final máxima de S [% p]	0,5
Diâmetro da partícula de catalisador [m]	0,0001
Diâmetro do reator [m]	3,0
Holdups catalisador [adimensional]	0,40
Holdups óleo [adimensional]	0,55
Holdups H2 [adimensional]	0,05
Pressão H ₂ na entrada do sistema [bar]	1,0
Pressão óleo na entrada do sistema [bar]	1,0
Pressão de operação do reator [bar]	110,0
Temperatura mínima reator [K]	623,15
Temperatura máxima reator [K]	1200,15
Temperatura do H ₂ na entrada do sistema [K]	298,15
Temperatura do óleo na entrada do sistema [K]	393,15
Tempo de residência para óleo [s]	300,0
Vazão volumétrica de óleo [m ³ /s]	0,005787

*

Tabela	7.8-	Condições	de	entrada d	os	sistemas	para	0	estudo	de	caso	4.
--------	------	-----------	----	-----------	----	----------	------	---	--------	----	------	----

Tabela 7.9 – Resultados obtidos com o holdup do catalisador fixado para o reator de leito fluidizado.

	Reator de leito fluidizado 12,94 12,94 12,94 12,94 12,94 0,50 0,40 0,30 0,20 0,1 190.240,59 190.240,59 190.240,59 190.240,59 190.240,59 190.240,59 152,46 152,46 152,46 152,46 152,46 152,46 757.517,96 679.451,19 573.963,64 413.220,82 93.591,5 15.885.097,18 16.898.016,86 18.266.722,23 20.352.367,28 24.499.565,5 45.661,08 47.346,42 49.577,38 52.886,37 59.196,2 4.170,01 4.093,76 3.984,67 3.801,90 3.374,5 835.037,47 835.037,47 835.037,47 835.037,47 835.037,47 835.037,47 835.037,47 835.037,47 0,40 0,40 0,40 0,40 0,55 0,55 0,55 0,55 0,05 0,05 0,05 0,50 0,05 0,05 0,05 0,0 0,05					
Altura reator [m]	12,94	12,94	12,94	12,94	12,94	
Concentração final de						
enxofre [% p]	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	
Custo bomba total						
[adimensional]	190.240,59	190.240,59	190.240,59	190.240,59	190.240,59	
Custo compressor total						
[adimensional]	152,46	152,46	152,46	152,46	152,46	
Custo água de refrig.						
[adimensional]	757.517,96	679.451,19	573.963,64	413.220,82	93.591,95	
Custo vapor total						
[adimensional]	15.885.097,18	16.898.016,86	18.266.722,23	20.352.367,28	24.499.565,51	
Custo total trocador óleo						
[adimensional]	45.661,08	47.346,42	49.577,38	52.886,37	59.196,29	
Custo total trocador H ₂						
[adimensional]	4.170,01	4.093,76	3.984,67	3.801,90	3.374,84	
Custo total reator						
[adimensional]	835.037,47	835.037,47	835.037,47	835.037,47	835.037,47	
Holdup catalisador						
[adimensional]	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	
Holdup óleo [adimens.]	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	
Holdup H2 [adimens.]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
Queda de pressão [bar]	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	
Temperatura do reator [K]	876,03	906,82	948,43	1.011,83	1.137,90	
Massa cat./Massa de óleo	2,49	2,49	2,49	2,49	2,49	
Custo total [adimens.]	17.717.876,75	18.654.338,75	19.919.678,44	21.847.706,88	25.681.159,10	



Figura 7.5 – Resultados obtidos para o sistema com reator de leito fluidizado considerando os holup's do catalisador, do óleo e do hidrogênio como sendo 0,4, 0,55 e 0,05, respectivamente.

Comparando o gráfico da Figura 7.5 com o da Figura 7.2 se verifica que a redução do holdup do catalisador para o reator de leito fluidizado faz com que o reator necessite uma temperatura maior para atingir a mesma concentração final de enxofre, o que aumenta o custo final devido ao maior gasto com energia.

Como já verificado no estudo de caso 2 e se confirma neste, quando se exige do reator de leito fluidizado uma conversão maior a temperatura atinge valores altíssimos, impraticáveis devido ao coqueamento. Este problema poderia ser resolvido, ou pelo menos amenizado, aumentando-se o tempo de residência do óleo, porém isto leva à um tamanho de reator muito grande.

Através da Tabela 7.10 e da Figura 7.6 a seguir se pode verificar mais claramente a influência do holdup do catalisador sobre a temperatura do reator, e conseqüentemente sobre o custo total.

Tabela	7.10 -	Resultados	obtidos	para o	o sistema	com	reator	de leito	fluidizado	variando	0
holdup	do catal	lisador.									

	Reator de leito fluidizado					
Altura reator [m]	12,94	12,48	12,02	11,56	11,09	
Concentração final de		**************************************				
enxofre [% p]	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	
Custo bomba total						
[adimensional]	190.240,59	190.043,47	189.845,84	189.667,36	189.489,11	
Custo compressor total		·····				
[adimensional]	152,46	152,38	152,30	152,22	152,15	
Custo água de refrig.		······································			L	
[adimensional]	757.517,96	716.212,46	666.882,44	606.179,70	527.820,53	
Custo vapor total						
[adimensional]	15.885.097,18	16.404.843,79	17.028.656,32	17.801.596,40	18.803.641,07	
Custo total trocador óleo		······································				
[adimensional]	45.661,08	46.529,70	47.561,58	48.824,89	50.439,16	
Custo total trocador H ₂		······································				
[adimensional]	4.170,01	4.130,38	4.081,66	4.019,49	3,935,26	
Custo total reator						
[adimensional]	835.037,47	813.526,82	791.837,08	769.958,54	747.880,54	
Holdup catalisador					//////////////////////////////////////	
[adimensional]	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	
Holdup óleo [adimens.]	0,55	0,60	0,64	0,69	0,73	
Holdup H2 [adimens.]	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	
Queda de pressão [bar]	1,66	1,50	1,34	1,20	1,05	
Temperatura do reator [K]	876,03	891,83	910,79	934,29	964,75	
Massa cat./Massa de óleo	2,49	2,00	1,61	1,24	0,94	
Custo total [adimens.]	17.717.876,75	18.175.439,00	18.729.017,23	19.420.398,60	20.323.357,81	

É verificado um considerável aumento na temperatura quando o holdup do catalisador é reduzido. Este aumento ocorre para compensar a redução da relação massa de catalisador/massa de óleo e dessa forma atingir a concentração final de enxofre imposta.

Deve-se observar que as temperaturas que o reator de leito fluidizado atingiu neste estudo de caso, e que constam na Tabela 7.10, são perigosas para o reator, pois acima dos 623,15 K o coqueamento é severo e pode ocorrer a parada do reator ou a queda na conversão.



Figura 7.6 – *Holdup* do catalisador versus custo total do sistema para o reator de leito fluidizado.

7.5 Estudo de caso 5

Neste estudo de caso o limite mínimo de temperatura do reator foi reduzido de 623,15 K para 573,15 K, para observar como a conversão e os custos se comportam em uma temperatura menor, que é interessante para tentar reduzir o coqueamento.

	Leito fixo	Leito fluidizado
Concentração inicial de S [% p]	3,5	3,5
Concentração final máxima de S [% p]	0,5	0,5
Diâmetro da partícula de catalisador [m]	0,01	0,0001
Diâmetro do reator [m]	2.0	2.0
Holdups catalisador [adimensional]	Calculado	0,4
Holdups óleo [adimensional]	Calculado	0,55
Holdups H ₂ [adimensional]	Calculado	0,05
Pressão H2 na entrada do sistema [bar]	1,0	1,0
Pressão óleo na entrada do sistema [bar]	1,0	1,0
Pressão de operação do reator [bar]	110,0	110,0
Temperatura mínima reator [K]	573,15	573,15
Temperatura máxima reator [K]	1200,15	1200,15
Temperatura do H ₂ na entrada do sistema [K]	298,15	298,15
Temperatura do óleo na entrada do sistema [K]	393,15	393,15
Tempo de residência para óleo [s]	300,0	300,0
Vazão volumétrica de óleo [m ³ /s]	0,006313	0,005787

Tabela	7.11 -	Condições	de enti	rada d	os s	sistemas	рага о	estudo	de	caso	5.

	Reator de	leito fixo	Reator de leito fluidizado		
Temperatura mínima reator [K]	623,15	573,15	623,15	573,15	
Altura reator [m]	8,98	8,98	12,94	12,94	
Concentração final de enxofre [% p]	0,01	0,28	0,50	0,50	
Custo bomba total [adimensional]	195.451,65	195.451,65	190.240,59	190.240,59	
Custo compressor total [adimens.]	165,01	165,01	152,46	152,46	
Custo água de refrig. [adimensional]	1.512.180,37	1.650.471,09	757.517,96	757.517,96	
Custo vapor total [adimensional]	8.253.908,85	6.459.580,84	15.885.097,18	15.885.097,18	
Custo total trocador óleo [adimens.]	31.613,63	27.759,00	45.661,08	45.661,08	
Custo total trocador H ₂ [adimens.]	4.783,88	4.878,88	4.170,01	4.170,01	
Custo total reator [adimensional]	643.981,18	643.981,18	835.037,47	835.037,47	
Holdup catalisador [adimensional]	0,60	0,60	0,40	0,40	
Holdup óleo [adimensional]	0,37	0,37	0,55	0,55	
Holdup H2 [adimensional]	0,03	0,03	0,05	0,05	
Queda de pressão [bar]	0,06	0,06	1,66	1,66	
Temperatura do reator [K]	623,15	573,15	876,03	876,03	
Massa cat./Massa de óleo	5,58	5,58	2,49	2,49	
Custo total do sistema [adimensional]	10.642.084,57	8.982.287,65	17.717.876,75	17.717.876,75	

Tabela 7.12 – Tabela comparativa entre os resultados obtidos com limite inferior de temperatura igual à 623,15 K e 573,15 K.

A redução do limite inferior da temperatura do reator influencia o custo do sistema com reator de leito fixo, pois este apresenta uma conversão muito boa, de forma que a temperatura ótima é igual ao limite inferior, ou seja, o custo com energia diminui e conseqüentemente reduz o custo total.

Para o reator de leito fluidizado os resultados permanecem inalterados, isto ocorre porque a restrição da concentração final de enxofre não foi alterada e nesta condição a temperatura de operação ótima, é igual e esta contida nos dois intervalos de temperatura testados.

7.	Resi	ıltad	OS (e D	iscu	ssão

7.6 Estudo de caso 6

Neste estudo de caso são feitas várias simulações impondo diferentes valores para o diâmetro dos reatores, para verificar quais as dimensões mais coerentes.

	Leito fixo	Leito fluidizado
Concentração inicial de S [% p]	3,5	3,5
Concentração final máxima de S [% p]	0,5	0,5
Diâmetro da partícula de catalisador [m]	0,01	0,0001
Diâmetro do reator [m]	Dado	Dado
Holdups catalisador [adimensional]	Calculado	0,4
Holdups óleo [adimensional]	Calculado	0,55
Holdups H ₂ [adimensional]	Calculado	0,05
Pressão H ₂ na entrada do sistema [bar]	1,0	1,0
Pressão óleo na entrada do sistema [bar]	1,0	1,0
Pressão de operação do reator [bar]	110,0	110,0
Temperatura mínima reator [K]	623,15	623,15
Temperatura máxima reator [K]	1200,15	1200,15
Temperatura do H ₂ na entrada do sistema [K]	298,15	298,15
Temperatura do óleo na entrada do sistema [K]	393,15	393,15
Tempo de residência para óleo [s]	300,0	300,0
Vazão volumétrica de óleo [m ³ /s]	0,006313	0,005787

Tabela 7.13 – Condições de entrada dos sistemas para o estudo de caso 6.

Tabela 7.14 – Valores encontrados variando o diâmetro	do reator	para o leito fixo.
--	-----------	--------------------

Diâmetro do reator [m]	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00
Altura reator [m]	35,92	20,20	12,93	8,98	5,05
Conc. final de S [% p]	0,005974128	0,005974128	0,005974128	0,005974128	0,005974128
Custo bomba tot. [adimensional]	195.696,38	195.553,63	195.487,55	195.451,65	195.415,95
Custo compressor [adimensional]	165,12	165,06	165,03	165,01	164,99
Custo H ₂ O refrig. [adimensional]	1.513.812,47	1.512.860,65	1.512.419,87	1.512.180,37	1.511.942,19
Custo vapor total [adimensional]	8.253.908,85	8.253.908,85	8.253.908,85	8.253.908,85	8.253.908,85
Custo trocador óleo [adimensional]	31.613,63	31.613,63	31.613,63	31.613,63	31.613,63
Custo trocador H ₂ [adimensional]	4.784,48	4.784,13	4.784,13	4.783,88	4.783,88
Custo total reator [adimensional]	1.192.245,26	825.175,61	681.590,72	643.981,18	571.028,14
Holdup catalisador [adimensional]	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Holdup óleo [adimensional]	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
Holdup H2 [adimensional]	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Queda de pressão [bar]	0,25	0,14	0,09	0,06	0,04
Temperatura reator [K]	623,15	623,15	623,15	623,15	623,15
Massa cat./Massa de óleo	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58
Custo total do sistema [adimensional]	11.192.226,17	10.824.061,56	10.679.969,78	10.642.084,57	10.568.857,63

Diâmetro do reator [m]	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00
Altura reator [m]	51,77	29,12	18,64	12,94	7,28
Conc. final de S [% p]	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Custo bomba tot. [adimensional]	196.319,18	192.782,91	191.137,07	190.240,59	189.347,47
Custo compressor [adimensional]	155,01	153,53	152,84	152,46	152,09
Custo H ₂ O refrig. [adimensional]	795.647,91	773.549,48	763.185,02	757.517,96	751.856,90
Custo vapor total [adimensional]	15.885.097,18	15.885.097,18	15.885.097,18	15.885.097,18	15.885.097,18
Custo trocador óleo [adimensional]	45.661,08	45.661,08	45.661,08	45.661,08	45.661,08
Custo trocador H ₂ [adimensional]	4.197,12	4.181,54	4.174,11	4.170,01	4.165,89
Custo total reator [adimensional]	1.709.482,82	1.162.689,95	924.296,41	835.037,47	704.440,59
Holdup catalisador [adimensional]	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Holdup óleo [adimensional]	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Holdup H2 [adimensional]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Queda de pressão [bar]	6,66	3,74	2,40	1,66	0,94
Temperatura reator [K]	876,03	876,03	876,03	876,03	876,03
Massa cat./Massa de óleo	2,49	2,49	2,49	2,49	2,49
Custo total do sistema [adimensional]	18.636.560,30	18.064.115,68	17.813.703,72	17.717.876,75	17.580.721,19

Tabela 7.15 – Valores encontrados variando o diâmetro do reator para o leito fluidizado.

O diâmetro do reator afeta diretamente a altura deste e, por consequência, o custo sofre uma ligeira variação, uma vez que o custo do reator é baseado na sua altura. O diâmetro de 3 m parece o mais conveniente tanto para o reator de leito fixo como o de leito fluidizado. Nas Figuras 7.7 e 7.8 a seguir se observa a influência do diâmetro do reator no custo total.



Figura 7.7 – Diâmetro do reator versus custo total para o leito fixo.



Figura 7.8 – Diâmetro do reator versus custo total para o leito fluidizado.

7.7 Estudo de caso 7

Através dos resultados obtidos nos estudos de caso anteriores se pode verificar que a temperatura é o fator que mais influencia o custo total. Neste estudo de caso são apresentados gráficos que demonstram a influência da temperatura do reator no custo total.

Nas Figuras 7.9 e 7.10 se pode verificar a influência da temperatura nos sistemas.



Figura 7.9 – Influência da temperatura na função custo total para o reator de leito fixo.



Figura 7.10 – Influência da temperatura na função custo total para o reator de leito fluidizado.

Não estão sendo considerados custos com insumos porque o único item deste tipo que seria diferente para os sistemas, e portanto incluso na função custo total, é o custo com catalisador. Porém, ocorre que para o reator de leito fluidizado este é retirado e reposto continuamente e a vazão com que isto ocorre não é conhecida, ou seja, não foi possível mensurá-la. Desta forma foi considerado que a quantidade de catalisador utilizada no reator de leito fluidizado em 1 ano é equivalente à quantidade trocada no leito fixo no mesmo período.

7.8 Discussão e considerações finais

A vantagem do reator de leito fluidizado é evitar o entupimento devido ao coqueamento, mas tem um maior custo de energia devido à maior temperatura necessária.

A vantagem do reator de leito fixo é obter maiores conversões em temperaturas mais baixas, o que reduz o custo total.

A veracidade desses resultados depende de testar na prática o sistema para verificar se a taxa de reação usada permanece válida.

Este estudo foi restrito apenas à reação de hidrodessulfurização, embora outras ocorram paralelamente.

Por falta de dados muitas das propriedades físicas e químicas foram aproximadas por valores similares encontrados na literatura.

No processo de otimização o tempo computacional gasto pode ser bastante grande, por isso foram feitas algumas simplificações que limitaram este estudo:

- foram utilizados modelos de reatores ideais;

- a estimativa de custo foi feita com base em equações simples, que não garantem exatidão nos resultados.

As limitações apresentadas acima fazem com que os resultados numéricos não sejam bons, porém, como este é um estudo comparativo, isto não afetou o objetivo do trabalho.

7.9 Dificuldades encontradas

Este trabalho se constituiu num problema de otimização não-linear, tipo que requer muito tempo de processamento computacional e apresenta dificuldades de convergência.

O tempo de processamento computacional foi resolvido utilizando-se modelos simples, como já citado no capítulo 4. Para tentar minimizar os problemas de convergência foi utilizado o *solver* disponível mais adequado, mesmo assim algumas variáveis tiveram que ser fixadas, transformadas em parâmetros, para que o programa funcionasse.

Um exemplo é o tempo de residência do óleo no reator, a princípio ele deveria ser uma variável a ser calculada, porém ocorria um erro cíclico, o programa não convergia com tantas variáveis "soltas", então foi necessário fixar o seu valor. Para compensar esta manipulação foi feito um estudo de caso específico para verificar a influência deste parâmetro no sistema. Um problema de otimização não-linear como este requer várias manipulações (matemáticas e de programação) e atenção especial com todos os resultados, isto para fazer com que o programa funcione e que um mínimo global seja garantido.

8. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

8.1 Conclusão

Sendo este um processo de hidrotratamento de resíduo de vácuo, e não de produto final, foi imposta uma concentração final de enxofre de 0,5% em peso à temperatura limitada entre 298,15 e 1200,15 K (estudo de caso 1). Nesta condição foi encontrado, através da simulação e otimização comparativa, que o tipo de reator mais adequado é o de leito fixo, porque o custo total deste representa apenas 50 a 60% do custo total do reator de leito fluidizado, e que as temperaturas ótimas de operação são 560,41 e 811,69 K respectivamente.

Os resultados também indicam uma maior eficiência do leito fixo, como se pode observar nas Figuras 7.1 e 7.2, uma vez que aplicada uma variação na temperatura de aproximadamente 80 K a concentração final de enxofre no reator de leito fixo tendeu a zero, enquanto chegou apenas a 0,2 % em peso no reator de leito fluidizado.

O custo total do reator de leito fluidizado é consideravelmente superior devido principalmente a este necessitar uma temperatura de operação maior que a necessária ao reator de leito fixo.

Mesmo quando é exigido do sistema uma menor concentração final de enxofre o aumento ocasionado no custo total é menor no reator de leito fixo que no de leito fluidizado.

A temperatura encontrada como ótima para o reator de leito fixo (560,41 K) esta abaixo da faixa de temperatura usualmente encontrada na literatura. Isto pode ter ocorrido porque a taxa de reação usada foi obtida na faixa de 623,45 até 723,15 K, ou seja, ela pode não ter validade fora desse intervalo abrangendo temperaturas baixas.

Para garantir a validade da taxa de reação foram feitas simulações limitando a temperatura do reator para faixa utilizada na obtenção da taxa (estudo de caso 2). A partir dos resultados (tabela 7.4) se confirma a alta conversão apresentada pelo reator de leito

fixo, se comparada com o leito fluidizado, e a grande influência da temperatura na função custo, de tal forma que se pode dizer que ela é o fator determinante.

Elevando o tempo de residência do óleo no sistema com reator de leito fixo (estudo de caso 3) se consegue uma concentração final de enxofre consideravelmente menor à mesma temperatura (temperatura mínima imposta) e a um custo total um pouco maior. O aumento da função custo é devido ao aumento no tamanho do reator e da conseqüente queda de pressão.

Para o sistema com reator de leito fluidizado a variação do tempo de residência do óleo é de grande relevância, pois com o aumento deste se atinge a conversão desejada em temperaturas menores, o que conseqüentemente reduz os custos.

O diâmetro do reator é proporcional a altura deste e, por conseqüência, o custo sofre uma ligeira variação, uma vez que o custo do reator é baseado na sua altura. O diâmetro de 3 m parece o mais conveniente tanto para o reator de leito fixo como o de leito fluidizado.

Outra vantagem do leito fixo é que este pára de produzir um mês por ano para a troca de catalisador, oportunidade esta em que se podem fazer inspeções de rotina, reparos, manutenção, etc., além da troca de catalisador, o que faz com que o sistema tenha uma vida útil maior e que paradas acidentais decorrentes de problemas operacionais sejam evitadas.

No caso do reator de leito fluidizado esta parada para manutenção não esta prevista no período de um ano, utilizado como base de cálculo, porém a uma determinada época ela deverá ser feita e se não for planejada corretamente e com antecedência podem ocorrer acidentes, paradas por problemas operacionais e redução da eficiência do reator, uma vez que o catalisador não consegue ser completamente trocado durante a operação.

A adição e retirada contínua de catalisador trás uma desvantagem para o reator de leito fluidizado, ocorre que o produto sai misturado com o catalisador, necessitando assim de mais um equipamento na planta para fazer esta separação.

Neste trabalho pode-se concluir que o reator de leito fixo é o mais adequado para o processo de hidrodessulfurização, porque apresentou uma eficiência maior que o reator leito fluidizado em temperaturas mais baixas e a um custo menor. Além disso, os produtos obtidos do resíduo que foi processado em um reator de leito fixo não necessitariam passar por outro hidrotratamento para retirar mais enxofre, devido à alta conversão apresentada.

Entretanto, é importante observar que no caso de formação de coque o reator de leito fixo pode entupir facilmente. Além disso, como nesse estudo não se verificou a influência da entalpia da reação, o reator de leito fixo pode estar sujeito à ocorrência de pontos quentes.

8.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como o processo de otimização pelo software AIMMS se deu de forma rápida, inferior à 1 segundo, para modelos ideais de reatores seria interessante que em trabalhos futuros fossem utilizados modelos mais sofisticados, de forma a encontrar uma conversão mais próxima da realidade.

Como em paralelo com a reação de hidrodessulfurização estão ocorrendo outras reações como de hidrodesmetalização, hidrodenitrogenação, coqueamento, etc., poderiam ser otimizados sistemas considerando todas estas reações, importante para se ter uma noção mais próxima da realidade sobre a composição do produto final e o tempo efetivo para desativação do catalisador.

Outra possibilidade é o estudo de integração energética, pois observa-se que os custos com energia são a principal limitação do reator de leito expandido. Além disso, pode-se incluir o efeito da entalpia de reação no balanço de energia.

Outra possibilidade a ser estudada é o uso de outras configurações de reatores. Por exemplo, 2 ou 3 reatores de leito expandido em série, com tempo de residência total igual ao de um único reator. Dessa forma a conversão do leito expandido se aproximará da alta conversão do leito fixo, que foi uma das vantagens encontradas neste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S. C. N. de. Modelagem e simulação de reator de leito expandido aplicado ao hidroprocessamento de óleos pesados. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 1995. Dissertação de Mestrado.
- ALBUQUERQUE, E. L. de. Projeto otimizado de uma unidade de "air stripping" para remover VOC's clorados de águas residuárias.Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 2001. Dissertação de Mestrado.
- ALMEIDA, R. M. de. Cinética das reações de hidroconversão de resíduo de vácuo do petróleo Marlim. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 2000. Tese (Doutorado).
- BISSCHOP, J.; ROELOFS, M. AIMMS: The user's guide. Paragon Decision Technology B.V. Netherlands. 1999.
- BISSCHOP, J. AIMMS: Optimization modeling. Paragon Decision Technology B.V. Netherlands. 1999.
- BISSCHOP, J.; ROELOFS, M. AIMMS: The language reference. Paragon Decision Technology B.V. Netherlands. 1999.
- CARBONELL, M. M. Modelagem fluidodinâmica e simulação de reatro fluidizado trifásico aplicado ao processo de hidroconversão de óleos pesados. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 1996. Dissertação de Mestrado.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. Chemical Engineering. Vol 1. 5 th Rev. ed.Butterworth-Heinemann Ltd.USA. 1996.
- DOUGLAS, J. M. Conceptual Design of Chemical Processes. McGraw-Hill, Inc. USA. 1988.
- EDGARD, T. F, HIMMELBLAU, D. M. Optimization of chemical process. McGraw-Hill. USA. 1989.
- FAN, L. S. Gas-liquid-solid fluidization engineering. Butterworth Publishers. USA. 1989.

- GARY, J. H., HANDWERK, G. E. Petroleum Refining-Technology and Economics. 3rd ed. Marcel Dekker, Inc. USA.1994.
- GRANGE, P. G., VANHAEREN, X. Hydrotreatment catalyst, an old story with new challenges. Catalysis Today, 36, p. 375-391. 1997.
- GRAY. M. R. Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils. Marcel Dekker, Inc. USA. 1994.
- HUGHES, R. Deactivation of Catalysts. Academic Press. Salford-UK. 1984.
- KRESSMANN, S., MOREL, F., HARLÉ, V., KASZTELAN, S. Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading. *Catalysis Today*, 43, p. 203-215. 1998.
- McCABE, W.L.; SMITH, J. C. And HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 5th ed. McGraw-Hill. USA. 1993.
- OBALLA, M. C., SHIH, S. S. Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and distillates: Proceedings of the AIChE Spring National Meeting. Houston, Texas. Marcel Dekker, Inc. 1993.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Perry's Chemical Egineers' Handbook. 6th ed. McGraw-Hill. USA. 1984.
- PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. Chemical Engineers Series. 4th ed. McGraw-Hill. USA. 1991.
- RAMACHANDRAN, P. A., CHAUDHARI, R. V. Three-phase Catalytic Reactors. Topics in chemical engineering. Vol 2. Gordon and Breach Science Publishers. 1983.
- RANNEY, M. W. Desulfurization of Petroleum. Noyes Data Corporation. USA. 1975.
- RICHARDSON, J. T. Principles of Catalyst development. 2nd ed. USA. 1992.
- SEIDER, M. S.; SEADER, J. D. and LEWIN, D. R. Process Design Principles: synthesis, analysis, and evaluation. 1st ed., John Wiley & Sons. 1999.
- SHAH, Y. T. Gas-Liquid-Solid Reactor Design. 1st ed. McGraw-Hill. USA. 1979.
- SINNOTT, R. K. Chemical Engineering Design. Coulson & Richardson's Chemical Engineering. Vol 6. 2th ed., Revise Butterworth Heinemann Ltd. Great Britain, 1993.
- SPEIGHT, J. G. The Desulfurization of Heavy oils and residua. Chemical Industries. V4. Marcel Dekker, Inc. USA. 1981.
- SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Techology of Petroleum. 3nd ed. Marcel Dekker, INC. USA. 1999.
- TRIMM, D. L. Design of Industrial Catalysts. Elsevier Scientific Publishing Company. 1980.
- TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. Analysis, Synthesis an Design of Chemical Process. Prentice Hall Inc. USA. 1998.