



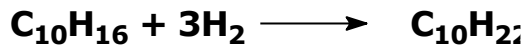
# **HIDROTRATAMENTO**

***Prof. Marcos Villela Barcza***

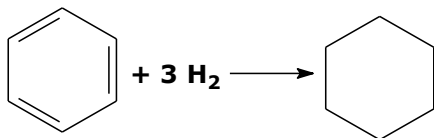
## HIDROTRATAMENTO

A hidrogenação é empregada especificamente para remoção de compostos de enxofre, nitrogênio, cloretos, saturação de olefinas, entre outras. As reações mais importantes são descritas a seguir:

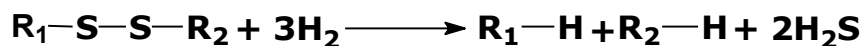
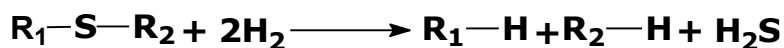
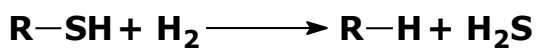
- Saturação de olefinas (HO):



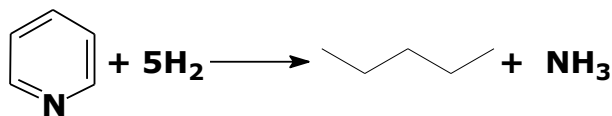
- Hidrodesaromatização (HDA):



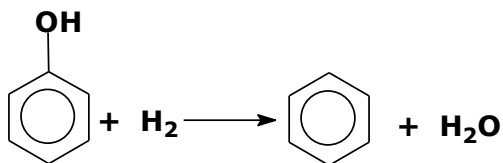
- Hidrodessulfurização (HDS):



- Hidrodesnitrogenação (HDN):



- Hidrodesoxigenação (HDO):



- Hidrodesmetalização (HDM): remoção de metais (Ni e V);

A facilidade de reação dos compostos que usualmente se deseja remover obedece à seguinte ordem:

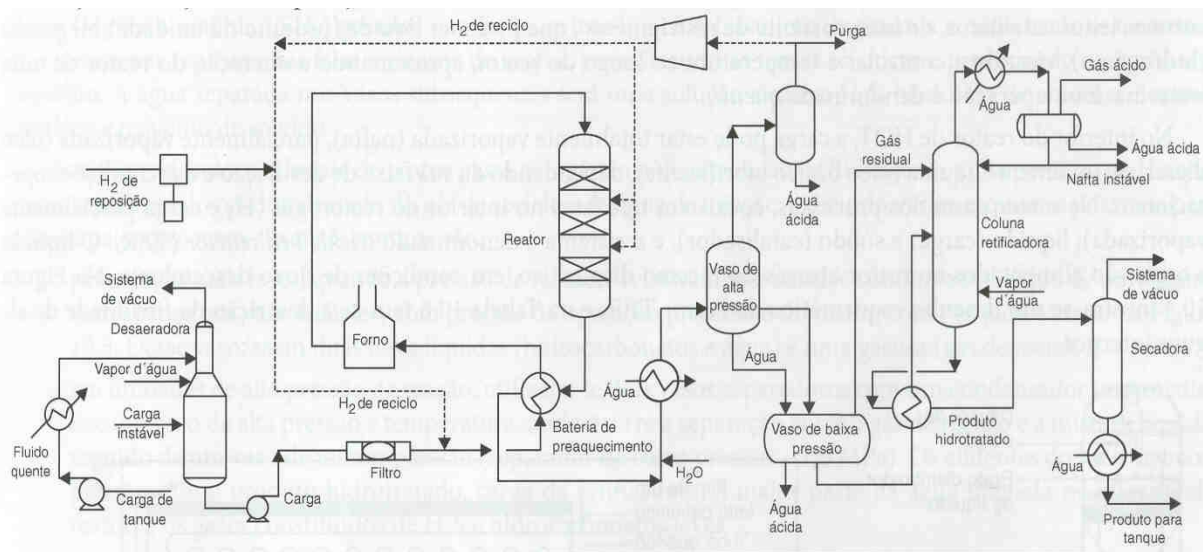
Saturação de olefinas > HDS >>> HDN > Hidrodesaromatização

**Dificuldade de reação**



Embora os processos de hidrotratamentos tenham aplicações diferentes, e sejam usados no tratamento dos mais diversos tipos de frações de petróleo, praticamente todas as unidades podem ser representadas por um fluxograma básico (Figura 01). A unidade pode ser dividida em duas seções: a seção de reação, alta pressão, e a seção de separação de gases e fracionamento, a baixa pressão. Unidades complexas podem ter mais de uma seção de reação e separação.

**FIGURA 01** – FLUXOGRAMA BÁSICO DE UMA UNIDADE DE HIDROTRATAMENTO



O tanque de carga tem a função de homogeneizar a carga da unidade, principalmente no caso de processamento de frações oriundas de unidades diferentes. Os filtros de carga são muito importantes para retenção de partículas (corrosão de linhas e tanques), finos de catalisador (FCC), finos de coque (UCR) e produtos de degradação da própria carga, que obstruiriam o leito catalítico, causando maior perda de carga ( $\Delta P$ ).

A carga armazenada em tanque segue para a torre desaeradora, para remoção do oxigênio dissolvido, que pode levar a reações de polimerização de olefinas, se presentes na carga, e originar depósitos nos trocadores de calor subsequentes.

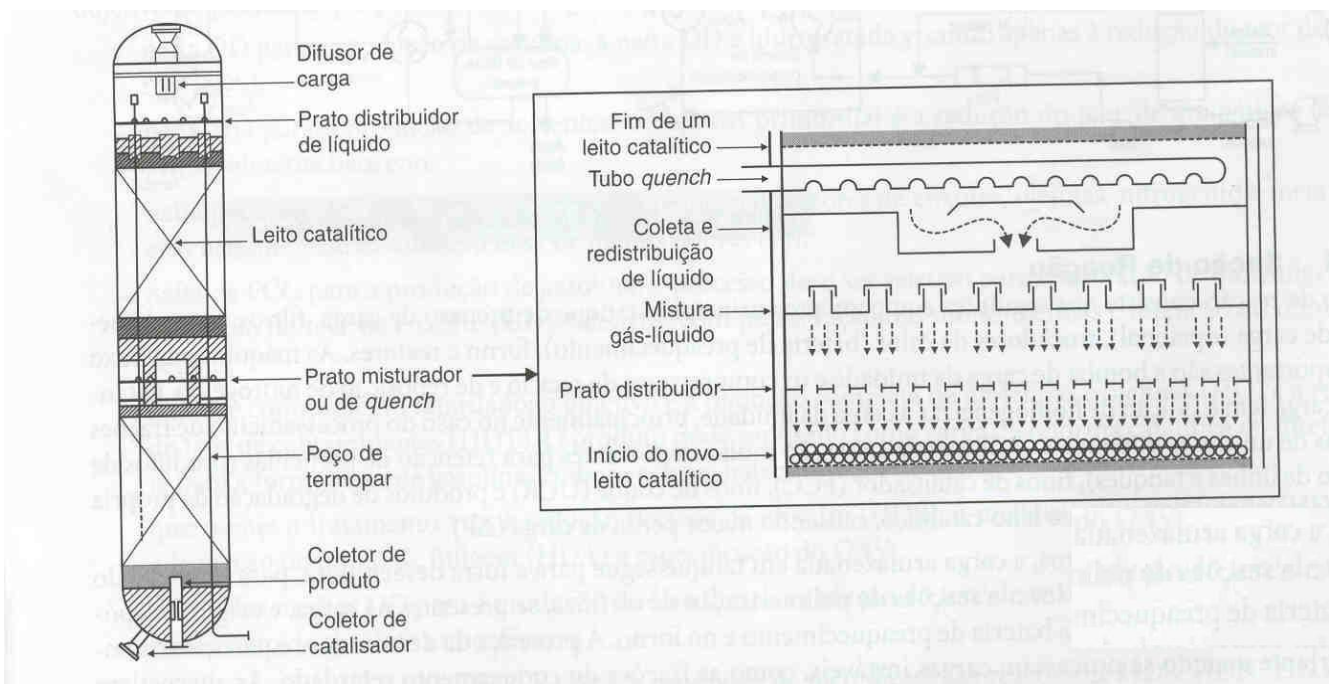
Depois de desareada, a carga oriunda de tanque é misturada com a carga instável, rica em olefinas, recebe a adição de hidrogênio, de reciclo e de reposição, e segue para a bateria de trocadores de preaquecimento, onde troca

de calor com o efluente do reator e, a seguir, alimenta o forno, onde alcança a temperatura de entrada do reator.

Uma vez que a carga e o hidrogênio já estejam na temperatura de reação, os reagentes são alimentados no topo do reator, e, a medida que fluem através do leito catalítico, as reações vão ocorrendo, elevando a temperatura da mistura. O leito catalítico fixo é comumente subdividido em diversas seções entre as quais são interpostos sistemas de redistribuição de fluxos e corrente de resfriamento, que pode ser líquida (produto da unidade) ou gasosa (hidrogênio), visando controlar a temperatura ao longo do reator. Essa operação é denominada *quench*.

No interior do reator de hidrotratamento, a carga pode estar completamente vaporizada (nafta), parcialmente vaporizada (óleo diesel) ou totalmente líquida (óleo básico lubrificante), dependendo da sua faixa de destilação e das condições operacionais. Na maior parte dos processos, coexistem três fases no interior do reator: gás ( $H_2$  e carga parcialmente vaporizada); líquido (carga) e sólido (catalisador), reator utilizado é do tipo leito fixo. O líquido e o gás são alimentados ao reator através do mesmo dispositivo, em fluxo descendente. A Figura 02 mostra desenho esquemático do reator com o detalhe do prato *quench*.

**FIGURA 02** – DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM REATOR *TRICKLE-BED* E DETALHE DO *QUENCH*



Os catalisadores mais utilizados são constituídos por um suporte (alumina, alumina-sílica e alumina-zeólita), no qual são depositados óxidos de molibdênio ou de tungstênio (10% a 30%) e óxidos de um metal promotor, níquel ou cobalto (3% a 8%).

A escolha do material ativo, molibdênio ou tungstênio, e de seu promotor, níquel ou cobalto, depende da função desejada para o processo. Na Tabela 01, são mostrados pares de metais ordenados quanto à adequação para cada tipo de reação.

**TABELA 01** – ORDEM DE ADEQUAÇÃO DA FASE ATIVA X REAÇÃO DESEJADA

<b>Reação desejada</b>	<b>Pares de metais</b>
Hidrogenação de aromáticos/olefinas	NiW>NiMo>CoMo>CoW
Hidrodessulfurização (HDS)	CoMo>NiMo>NiW>CoW
Hidrodesnitrogenação (HDN)	NiMo≈NiW>CoMo>CoW

Processos de hidrotratamento podem empregar dois estágios, catalisador convencional no primeiro, para remoção de enxofre e nitrogênio, e de metais nobres (platina/paládio) no segundo estágio, para maior conversão de aromáticos, por exemplo, obtenção de óleo diesel com maior número de cetano.

Na Figura 03, são apresentados alguns formatos de catalisadores utilizados em hidrotratamento.

**FIGURA 03** – FORMATOS USADOS EM CATALISADORES DE HIDROTRATAMENTO



Posteriormente ao reator, é feita a separação entre os produtos da reação e o excesso de hidrogênio adicionado à carga, que será reciclado, e a purificação do produto hidrotratado, ou seja, a separação dos contaminantes ( $H_2S$ ,  $NH_3$  e água) e das frações leves geradas.

A corrente efluente do reator é resfriada, trocando calor com a carga da unidade, podendo em alguns casos haver um resfriamento complementar. Nesta etapa, antes que a temperatura do efluente atinge valores abaixo de  $120^{\circ}C$ , é feita uma injeção de água, com o objetivo de solubilizar o gás sulfídrico e a amônia

gerados na reação, evitando que o bissulfeto de amônia e outros sais se formem e precipitem nas regiões mais frias, prejudicando as trocas térmicas e provocando corrosão.

Uma vez resfriado, o efluente passa pelo sistema de separação de hidrogênio a alta pressão, onde ocorrerá a separação do produto tratado do gás de reciclo e da água de injeção.

A mistura líquida efluente do separador de baixa pressão é enviada para a torre retificadora, onde ocorre a remoção final de H<sub>2</sub>S e dos produtos leves, por meio de uma corrente de vapor de água de retificação ou pelo uso de um refeedor. O efluente de fundo da torre, produto hidrotratado, é enviado a uma secadora a vácuo para posterior armazenamento.

A Figura 04 mostra desenho esquemático de reatores de hidrotratamento de nafta, querosene de aviação (QAV) e óleo diesel. Para nafta e QAV há semelhanças entre eles, somente as dimensões não são iguais. Já o reator para hidrotratamento do óleo diesel apresenta diferenças estruturais significativas.

**FIGURA 04 – DESENHO ESQUEMÁTICO DE REATORES DE HIDROTRATAMENTO**

