

CARACTERIZAÇÃO DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO EM MISTURA DE PSEUDOCOMPONENTES E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO

Mateus Fernandes Monteiro; Mario Hermes Moura Neto; Diêgo Vinícius Fernandes Bezerra; Osvaldo Chiavone Filho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, mateusfmonteiro@gmail.com

Resumo: O querosene de aviação é produto da destilação fracionada do petróleo e sua temperatura de ebulição está entre 130 e 300°C. Quimicamente é composto por hidrocarbonetos com cadeias carbônicas contendo de 9 a 16 átomos. Existem também heteroátomos, dentre os quais se destaca o enxofre. Uma vez que a combustão desses compostos gera produtos altamente poluentes, sua remoção é fundamental para minimizar o impacto ambiental atrelado à combustão do querosene. Nesse contexto, o processo de hidrotratamento desponta como alternativa para a remoção do enxofre de derivados de petróleo, sendo sua simulação em estado estacionário de suma importância para indústria. Em razão de ser uma mistura complexa, há grande dificuldade em caracterizar o querosene por meio de métodos convencionais, analisando a quantidade de cada constituinte. Nesse cenário, métodos fundamentados na análise da destilação, se apresentam como alternativa. O ensaio ASTM D86 determina o intervalo de destilação do petróleo e de seus produtos por meio de uma destilação batelada simples. Convencionalmente são gerados pseudocomponentes, com o objetivo de representar o derivado de petróleo. Esses, são obtidos por métodos semi-empíricos e possuem propriedades individuais que não necessariamente correspondem a qualquer componente real. Assim, a obtenção das propriedades necessárias a utilização dos modelos termodinâmicos, como temperatura e pressão críticas é possível pela utilização de equações e correlações empíricas. Uma amostra de querosene de aviação foi caracterizada em 10 pseudocomponentes com finalidade de simular uma unidade de hidrodessulfurização com auxílio do software Aspen HYSYS, obtendo-se uma corrente de combustível com teor de enxofre consideravelmente menor.

Palavras-chave: Destilação, Querosene, Pseudocomponentes, Hidrodessulfurização.

INTRODUÇÃO

Os aviões modernos, dotados de motores à turbina utilizam o querosene de aviação (QAV) como combustível. Esse é obtido do fracionamento do petróleo em uma unidade de destilação atmosférica, na faixa de 130 a 300°C.

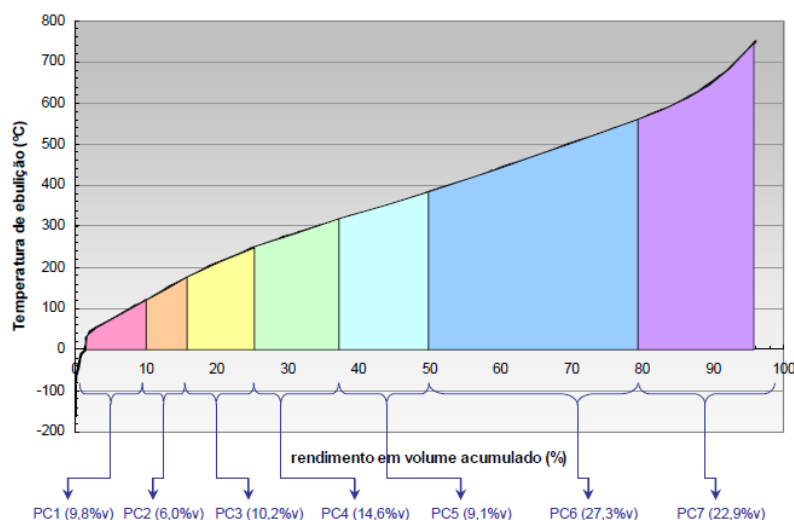
O QAV é constituído por hidrocarbonetos com 9 a 16 átomos de carbono, sendo os principais compostos: parafinas, naftênicos, aromáticos e olefinas (CAMOLESI, 2009). Em menores quantidades estão presentes no QAV compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, sendo a concentração desses relacionada com o petróleo de origem. As faixas típicas de participação dos hidrocarbonetos estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1- Frações de hidrocarbonetos presentes no QAV

Tipos de hidrocarbonetos	% Volume
Parafinas (alcanos)	33 - 61
Naftênicos (cicloalcanos)	33 - 45
Aromáticos	12 - 25
Olefinas (alcenos)	0,5 - 5

A caracterização em pseudocomponentes é um método discreto para representação de uma mistura. Esse método tem a finalidade de reduzir as dimensões do modelo das misturas complexas tipicamente presentes na indústria do petróleo, em razão do elevado número de constituintes (Castells e Miquel, 1993). Esse conceito foi desenvolvido sob o nome de *Integral Method* (Katz e Brown, 1933). Os pseudocomponentes estão associados a cortes em diferentes faixas de pontos de ebulição, sendo cada uma dessas faixas teóricas atreladas a pelo menos um componente, conforme observado na Figura 1.

Figura 1- Método de estimação dos pseudocomponentes a partir da curva de destilação ASTM D-86



O método dos pseudocomponentes requer a obtenção de uma curva experimental de caracterização (ASTM), sendo a curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) a mais utilizada. Uma vez que o aparato experimental necessário para a aquisição desses dados é bastante robusto, frequentemente essa curva é substituída pela ASTM D-86. Existem correlações empíricas que se propõem a converter curvas ASTM D86 em curvas PEV (Daubert, 1994).

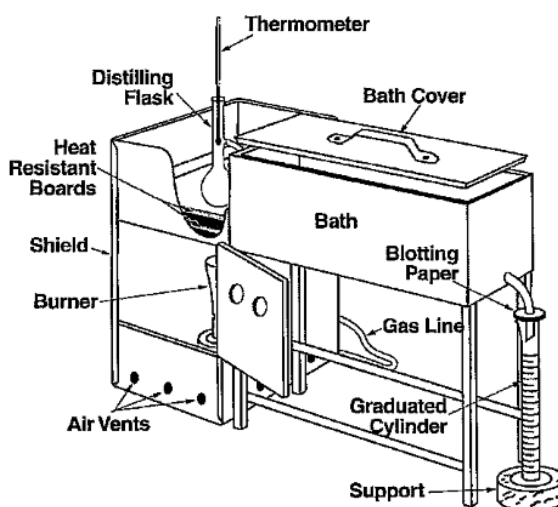
A utilização do processo de hidrotratamento é fundamental para a especificação de combustíveis, como o QAV. Esse processo tornou-se extremamente importante para atender à crescente demanda por combustíveis com baixo teor de impurezas. No hidrotratamento (HDR), a hidrodessulfurização (HDS) é um dos processos mais relevantes, uma vez que a queima dos compostos sulfurados gera produtos altamente danosos ao meio ambiente. Na amostra estudada, o enxofre apresenta-se sob a forma de compostos heterocíclicos condensados. O processo de remoção por método HDS utiliza catalisador comercial de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ estudados em uma faixa de pressão e temperatura de 35 a 100 atm 340 a 380°C respectivamente. As reações de organo-sulfurados são exotérmicas e irreversíveis dentro do processo de HDR.

Como forma de simplificar o processo de simulação, foi adotado o tiofeno como representante da classe de compostos sulfurados. Esse foi escolhido uma vez que o mecanismo reacional de HDS desse composto já foi elucidado previamente, bem como a cinética das reações catalíticas envolvidas. Foi adotado o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (DOUKEH, 2018). As constantes desse modelo foram inseridas no simulador Aspen HYSYS. Foi proposto um reator PFR leito fixo com alimentação composta de hidrogênio e querosene para simular as condições operacionais do processo.

METODOLOGIA

Uma amostra de 250mL de QAV destilada conforme norma ASTM D86, em aparato semelhante ao observado na Figura 2.

Figura 2- Esquema do aparato utilizado para destilação ASTM D86



Para tornar a caracterização em pseudocomponentes mais verosímil, foi obtida uma curva de densidade da amostra de QAV para temperaturas entre 15 e 70°C utilizando densímetro Anton Paar DMA 4500. O teor de enxofre presente na amostra do QAV foi quantificado por meio de fluorescência na região do ultravioleta, conforme norma ASTM D5453.

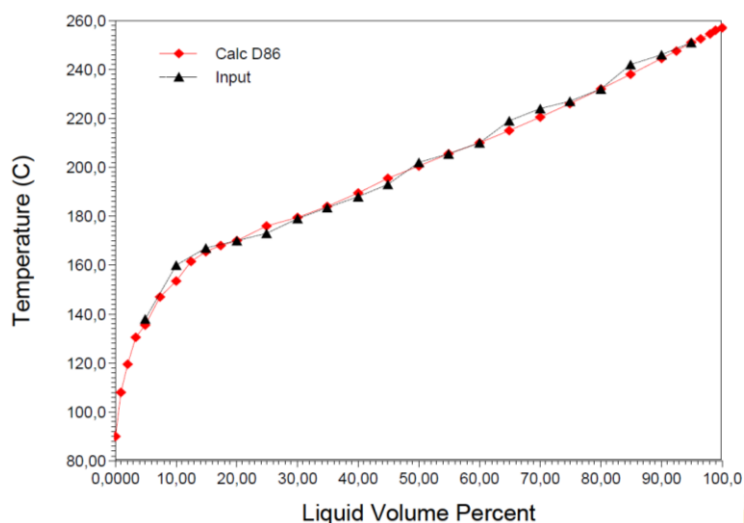
Com base nesses dados experimentais foi possível realizar a caracterização do QAV em pseudocomponentes. Essa caracterização permitiu a retratar as características físico-químicas desse combustível por meio da estimação das propriedades dos pseudocomponentes. Essa representação da mistura permitiu a simulação do processo de HDS.

Para a estimação dos dados PVT utilizou-se a Equação de Estado Lee Kesler, uma vez que essa se adequa com elevada acurácia a misturas não polares como o caso do QAV (Lee e Kesler, 1975). Ademais, esse modelo termodinâmico não implica grandes erros em regiões de elevadas pressões, condição na qual ocorre as reações de HDS. Como regra de mistura foi adotado Plocker e Knaap (1978), para a estimação das propriedades pseudocríticas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

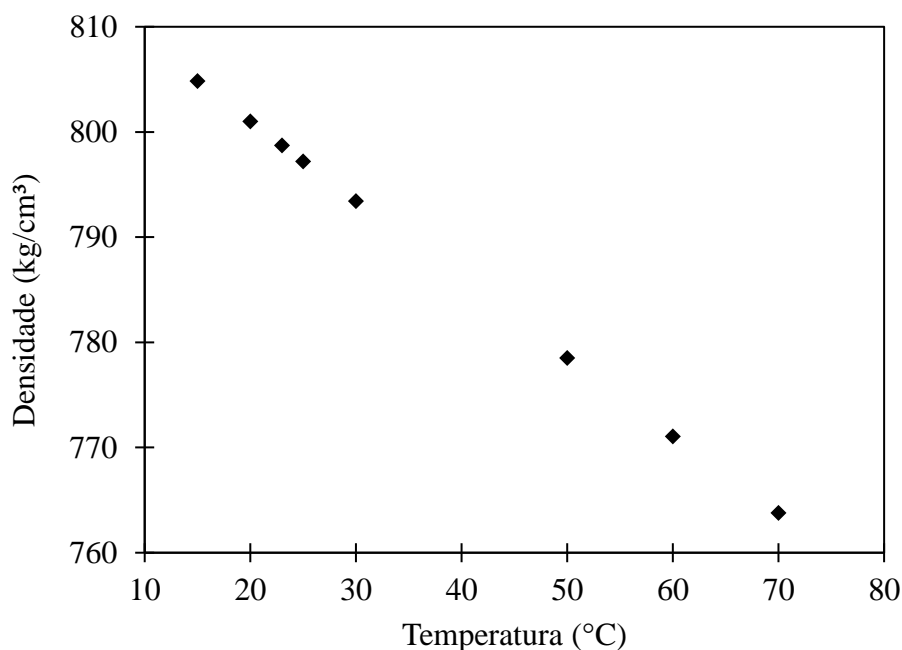
Na caracterização da amostra o ponto inicial de ebulição foi de 132°C e ao final da curva, com 95% do volume destilado, foi de 251°C. No Gráfico 1 é vista a curva experimental de destilação, em preto, e a curva estimada por meio dos pseudocomponentes, em vermelho.

Gráfico 1 – Curva de destilação ASTM D86 do QAV: (1) experimental (input) e (2) calculado considerando 10 pseudocomponentes



De forma complementar as informações sobre o QAV em estudo, seu teor de enxofre foi quantificado por meio da fluorescência na região do ultravioleta, sendo o valor obtido de 207,21 ppm. Ademais, a densidade da amostra foi medida para temperaturas entre 15 e 70°C, sendo os valores obtidos informados no Gráfico 2.

Gráfico 2 – Curva experimental de densidade do QAV



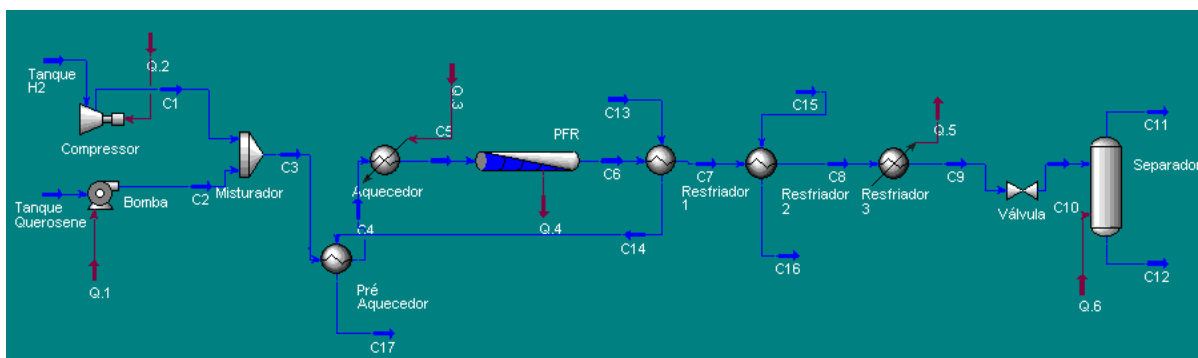
A partir da curva de destilação ASTM D86 a amostra de QAV foi caracterizada em 10 pseudocomponentes apresentados na Tabela 2. Para isso, foi utilizado o software ASPEN HYSYS. Dados de densidade, pressão e temperatura crítica, fator acêntrico e peso molecular, viscosidade e Fator de Caracterização de Watson também foram determinados para cada pseudocomponente. Além disso, pode-se observar o ponto normal de ebulição (NBP, °C) na própria nomenclatura dos compostos, com 52°C para o mais volátil (NBP52) e 264°C para o menos volátil (NBP264). A representação do QAV por uma mistura de 10 pseudocomponentes permitiu estabelecer uma carga para o processo de HDS.

Tabela 2 – Propriedades dos pseudocomponentes

Pseudo Comp.	Densidade $kg.m^{-3}$	Pc kPa	Tc $^{\circ}C$	Fator acêntrico	Peso molecular $kg.kmol^{-1}$	Viscosidade cP	Fator Watson
NBP52	661,6	3137	218,5	0,243830	74,56	0,25705	12,640
NBP77	684,4	2990	247,2	0,292380	81,77	0,27055	12,528
NBP99	721,8	2950	277,8	0,299218	96,84	0,36209	12,119
NBP124	742,1	2739	305,9	0,335118	108,3	0,44381	12,048
NBP151	768,7	2580	337,3	0,367803	127,4	0,61340	11,888
NBP171	782,0	2427	359,2	0,400883	140,1	0,74211	11,873
NBP198	796,7	2243	385,8	0,445635	157,3	0,97798	11,878
NBP217	806,9	2114	405,3	0,480918	172,0	1,2316	11,887
NBP241	818,7	1970	428,2	0,525001	192,0	1,6590	11,901
NBP264	828,9	1836	449,8	0,570702	212,3	2,2143	11,928

Para assegurar a presença de um componente sulfurado nessa corrente foi adicionado tiofeno, representante de todos os compostos que contêm enxofre. O processo de remoção desse contaminante do QAV foi simulado no software Aspen HYSYS. Os principais equipamentos utilizados nesse processo são reator de fluxo pistonado com leito fixo e separador bifásico líquido-gás. Como equipamentos secundários, para atingir as condições de operação do reator e separador, foram utilizados bomba, compressor, trocador de calor casco e tubos, aquecedor e resfriador elétrico, conforme visto na Figura 3.

Figura 3 - Esquema do aparato utilizado para destilação ASTM D86



As condições ideais para a reação foram determinadas em 200 bar e 470°C e para o separador líquido-gás foram 10 bar e 20°C. Nas condições descritas, o tiofeno reagiu em totalidade com o gás hidrogênio, conforme Reação 1, permanecendo constante a composição dos pseudocomponentes. O ácido sulfídrico formado permanece na fase gasosa, condição adequada para permitir a separação da fase líquida, composta somente por hidrocarbonetos, e da fase gás que além do H₂S contém hidrocarbonetos residuais em baixa concentração.



Então, no processo de separação de fases já é possível extrair uma corrente líquida livre de enxofre. Essa é aditivada para adequar o querosene às normas da ANP para utilização comercial e industrial. Já a corrente gasosa segue para um outro processo de separação, visando recuperar o hidrogênio não reagido, para reinserção na planta, e aproveitar o H₂S como produto, aumentando a rentabilidade do processo de refino. A composição das correntes de saída do separador líquido-gás pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição molar das correntes líquida e gasosa do separador bifásico

Componente	Fração molar Corrente líquida	Fração molar Corrente gasosa
NBP52	0,0057	0,0049
NBP77	0,0207	0,0038
NBP99	0,0442	0,0025
NBP124	0,0592	0,0008
NBP151	0,0750	0,0002
NBP171	0,0826	0,0001
NBP198	0,0907	0
NBP217	0,0963	0
NBP241	0,1027	0
NBP264	0,4229	0
TIOFENO	0	0
N-BUTANO	0	0,0001
H ₂ S	0	0,0001
H ₂	0	0,9873

CONCLUSÕES

Por razões ambientais remover os componentes sulfurados é de suma importância no processo de refino. Logo, buscar vias que além de removê-los de forma eficiente aumentem a rentabilidade global do refino vem sendo estudadas com frequência. Nesse cenário a simulação se apresenta como alternativa de baixo custo para determinar as condições ótimas de operação. Com a metodologia proposta foi possível remover todo o enxofre presente na corrente líquida, adequando o querosene as normas da ANP para QAV. O enxofre foi removido sob a forma de H₂S, produto com valor agregado e de separação facilitada, por ser um gás nas condições de projeto. A unidade proposta é de alta rentabilidade, uma vez que o querosene isento de enxofre apresenta maior valor comercial. Ademais, o H₂S removido também é um produto comercializado pela refinaria.

REFERÊNCIAS

- CAMONLESI, V.J. Caracterização do Querosene através da espectroscopia de infravermelho próximo, 2009.
- DAUBERT, T. E. Petroleum fraction distillation interconversions. *Hydrocarbon Processing*, Houston, v. 73, n. 9, p. 75-78, 1994.
- DOUKEH, R.; BOMBOS, M. *et al.* Kinetics of thiophene hydrodesulfurization over a supported Mo-Co-Ni catalyst. *Comptes Rendus Chimie*, 2018.
- KATZ, D. L.; BROWN, G. G. Vapor pressure and vaporization of the petroleum fractions. *Industrial and Engineering Chemistry*, Washington, v.25, n. 12, p. 1373-1384, 1993.
- LEE, B.L.; KESLER MG. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal* 1975, 21:510-527.
- MIQUEL, J.; CASTELL, F. Easy characterization of petroleum fractions. *Hydrocarbon Processing*, Houston, v. 72, n. 12, p. 101-105, 1993.
- PLOCKER U, KNAPP H, Calculation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria from a Corresponding-States Correlation with Emphasis on Asymmetric Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev* 1978; 17:324-332.